

00523  
16

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE FERRITAS DE NIQUEL - ZINC POR EL METODO  
DE CERAMICA TRADICIONAL Y COPRECIPITACION  
DOPADAS CON  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Y  $\text{SiO}_2$

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C A**  
P R E S E N T A :  
MARIA DEL PILAR ROMAN GUERRERO

MEXICO, D. F.,

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2003

1



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

**PROFESORES:**

**Presidente: Raymundo Cea Olivares**

**Vocal: Juventino García Alejandre**

**Secretario: Ma. Inés Rosales Vázquez**

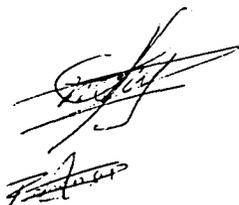
**1er. Suplente: Jorge Morgado Moreno**

**2do. Suplente: Verónica García Montalvo**

**Sitio donde se desarrolló el tema: *Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Laboratorio de propiedades eléctricas y  
magnéticas, Ciudad Universitaria.  
Universidad Nacional Autónoma de México.***

**Asesor del tema: Dra. Ma Inés Rosales Vázquez**

**Sustentante: María del Pilar Román Guerrero**

Handwritten signatures of the jury members, including the president and the assessor.

## ***Dedicatoria***

Con gran cariño y respeto

A mi esposo Eduardo Abraham y a nuestra hija Angela por haberme tenido la paciencia y darme el apoyo para lleva cabo esté trabajo hasta el final.

A mi mamá, Sra. Celia Guerrero Carmona por su apoyo y dedicación para llegar a concluir este trabajó.

A mi bebe que está por nacer.

## ***Agradecimientos***

Con gran agradecimiento y profundo respeto ...

- A la Dra. Ma. Inés Rosales Vázquez, por su atención y asesoría para la realización de este trabajo.
- Al Dr. Raúl A. Valenzuela M., por sus asesorías y críticas que me ha brindado para el desarrollo de este trabajo.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones.
- Al CONACyT por el apoyo económico a través del proyecto 33632U.

## **Índice de Contenidos**

Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice de figuras.....	viii
Índice de tablas.....	xi
Resumen.....	xii
Capítulo 1 Introducción.....	1
Capítulo 2 Antecedentes.....	4
2.1 Materiales magnéticos.....	4
2.1.1 Orígenes del magnetismo en los materiales.....	4
2.1.2 Clasificación de los materiales magnéticos.....	8
2.1.3 Estructura cristalina de espínela.....	10
2.2 Cerámicas.....	13
2.2.1 Tipos de cerámicas.....	13
2.2.1.1 Clasificación de acuerdo a su composición.....	13
2.2.1.2 Clasificación de acuerdo a sus minerales.....	14
2.2.1.3 Clasificación por técnica de moldeado.....	15
2.2.1.4 Métodos adicionales de clasificación de cerámicas.....	15
2.2.2 Procesos de producción de cerámicas.....	15
2.2.2.1 Preparado de los materiales.....	15
2.2.2.2 Moldeado de las piezas cerámicas.....	17
2.2.2.3 Procesado térmico de las piezas cerámicas.....	18
2.2.2.4 Acabado de las piezas cerámicas.....	20

2.3	Cerámicas con propiedades magnéticas.....	21
2.3.1	Ferrita, un material óxido magnético.....	21
2.3.1.1	El origen del magnetismo.....	21
2.3.1.2	Tipos de ferritas.....	22
2.3.2	Ferrita suave.....	23
2.3.3	Ferrita dura.....	24
2.3.4	Ferrita semidura.....	25
Capítulo 3	Técnica experimental.....	27
3.1	Preparación de muestras por el método de cerámica tradicional.....	27
3.1.1	Mezclado y/o molienda de la materia prima.....	28
3.1.2	Calcinación.....	28
3.1.3	Dopado.....	28
3.1.4	Plastificación.....	28
3.1.5	Secado.....	28
3.1.6	Molienda.....	28
3.1.7	Moldeado o prensado.....	29
3.1.8	Sinterización.....	29
3.2	Preparación de las muestras por el método de coprecipitación.....	30
3.2.1	Disolución acuosa de cationes $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ y $Fe^{3+}$ .....	30
3.2.2	Disolución acuosa del agente precipitante.....	31
3.2.3	Velocidad de disolución de cationes.....	31
3.2.4	Filtrado del precipitado formado.....	32
3.2.5	Secado.....	32
3.2.6	Calcinación.....	32
3.2.7	Molienda.....	33
3.2.8	Dopado.....	33
3.2.9	Moldeado y prensado.....	33
3.2.10	Sinterización.....	33
3.3	Evaluación fisicoquímica.....	34
3.3.1	Densidad.....	34
3.3.2	Tamaño de grano.....	35

3.3.3	Difracción de rayos X.....	35
3.3.4	Temperatura de Curie.....	36
3.4	Caracterización por espectroscopía de inductancias.....	37
Capítulo 4	Resultados.....	39
4.1	Resultados de la evaluación fisicoquímica.....	39
4.1.1	Resultados de la evaluación de densidad.....	39
4.1.2	Resultados de la evaluación de tamaño de grano.....	44
4.1.3	Difracción de rayos X.....	49
4.1.4	Resultados de la determinación de temperatura de Curie.....	51
4.2	Resultados de la caracterización por espectroscopía de inductancias.....	58
Capítulo 5	Discusión y análisis.....	69
5.1	Análisis de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional.....	69
5.2	Análisis de las muestras preparadas por coprecipitación.....	76
5.3	Comparación de propiedades de las muestras obtenidas por método de cerámica tradicional y por el método de coprecipitación.....	81
5.3.1	Densidad.....	81
5.3.2	Temperatura de Curie.....	82
5.3.3	Permeabilidad inicial.....	83
5.3.4	Frecuencia de relajamiento.....	84
Capítulo 6	Conclusiones.....	86

## **Índice de Figuras**

Figura 2.1 Campo magnético de una corriente eléctrica.....	4
Figura 2.2 Inducción magnética de un elemento de corriente.....	6
Figura 2.3 Toroide de material magnético con embobinado.....	7
Figura 2.4 Estructura cristalina de espinela ( $AB_2O_4$ ).....	12
Figura 2.5 Diagrama de los diferentes mecanismos de sinterizado.....	20
Figura 3.1 Dispositivo para obtener la temperatura de Curie.....	36
Figura 4.1 Densidad en función del tiempo de sinterizado para las diferentes adiciones de $Bi_2O_3$ .....	41
Figura 4.2 Densidad vs % $Bi_2O_3$ y $SiO_2$ , para la composición $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ .....	43
Figura 4.3 Densidad vs % $Bi_2O_3$ y $SiO_2$ , para la composición $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ .....	43
Figura 4.4 Micrografía de ferrita sin aditivo, sinterizada durante 12 hr a 2000 aumentos....	45
Figura 4.5 Micrografía de ferrita con 0.5% $Bi_2O_3$ sinterizada durante 12 hr a 2000 aumentos.....	45
Figura 4.6 Micrografía de ferrita sin aditivo sinterizada durante 36 horas a 2000 aumentos.....	46
Figura 4.7 Micrografía de ferrita con 0.5 % de $Bi_2O_3$ sinterizada por 36 hr a 2000 aumentos.....	46
Figura 4.8 Micrografía de ferrita, $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , sin aditivo a 6000 aumentos.....	48
Figura 4.9 Micrografía de ferrita, $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , con 0.5% de $Bi_2O_3$ a 6000 aumentos.....	48
Figura 4.10 Micrografía de ferrita, $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , con 0.5% $SiO_2$ a 6000 aumentos.....	49
Figura 4.11 Difractograma de rayos X para $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ .....	50
Figura 4.12 Difractograma de rayos X para $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ .....	50
Figura 4.13 Permeabilidad inicial vs temperatura, 12 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $Bi_2O_3$ .....	53
Figura 4.14 Permeabilidad inicial vs temperatura, 24 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $Bi_2O_3$ .....	53
Figura 4.15 Permeabilidad inicial vs temperatura,	

36 hr de sinterizado diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	54
Figura 4.16 Permeabilidad inicial vs temperatura. Composición $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , con diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	56
Figura 4.17 Permeabilidad inicial vs temperatura. Composición $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con diferentes adiciones de $\text{SiO}_2$ .....	56
Figura 4.18 Permeabilidad vs temperatura. Composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	57
Figura 4.19 Permeabilidad vs temperatura. Composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con diferentes adiciones de $\text{SiO}_2$ .....	57
Figura 4.20 Permeabilidad real vs frecuencia para 12 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	60
Figura 4.21 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia para 12 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	60
Figura 4.22 Permeabilidad real vs frecuencia para 24 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	61
Figura 4.23 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia para 24 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	61
Figura 4.24 Permeabilidad real vs frecuencia, 36 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	62
Figura 4.25 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia, 36 hr de sinterizado y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	62
Figura 4.26 Permeabilidad real vs frecuencia para la composición $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	65
Figura 4.27 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia para la composición $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	65
Figura 4.28 Permeabilidad real vs frecuencia para la composición $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{SiO}_2$ .....	66
Figura 4.29 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia para la composición $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{SiO}_2$ .....	66
Figura 4.30 Permeabilidad real vs frecuencia para la composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	67

Figura 4.31 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia. Composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , diferentes adiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	67
Figura 4.32 Permeabilidad real vs frecuencia. Composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{SiO}_2$ .....	68
Figura 4.33 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia. Composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y diferentes adiciones de $\text{SiO}_2$ .....	68
Figura 5.1 Variación de la densidad con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para 12, 24 y 36 hr de sinterizado.....	70
Figura 5.2 Variación de tamaño de grano por el método de cerámica tradicional a 12 y 36 hr de sinterizado.....	71
Figura 5.3 Variación de temperatura de Curie con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ a 12, 24 y 36 hr de sinterizado.....	72
Figura 5.4 Comportamiento de la permeabilidad con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para 12, 24 y 36 hr de sinterizado.....	73
Figura 5.5 Comportamiento de $f_r$ con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para 12, 24 y 36 hr de sinterizado.....	74
Figura 5.6 $\mu_i$ y $f_r$ en función del tamaño de grano para 12 hr de sinterizado.....	75
Figura 5.7 $\mu_i$ y $f_r$ en función del tamaño de grano para 36 hr de sinterizado.....	75
Figura 5.8 Variación de la densidad con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2$ para las composiciones: $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	76
Figura 5.9 Variación del tamaño para las muestras con 0.5% de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2$ .....	78
Figura 5.10 Variación de la temperatura de Curie con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2$ .....	78
Figura 5.11 Comportamiento de la permeabilidad con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2$ .....	80
Figura 5.12 Comportamiento de la $f_r$ con el contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2$ .....	80
Figura 5.13 Densidad en función del % $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para ambos métodos de obtención.....	82
Figura 5.14 Temperatura de Curie en función del % $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para ambos métodos de obtención.....	83
Figura 5.15 Permeabilidad inicial en función del % $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para ambos métodos de obtención.....	84
Figura 5.16 Frecuencia de relajamiento en función del % $\text{Bi}_2\text{O}_3$ para ambos métodos de obtención.....	85

## ***Índice de Tablas***

Tabla 2.1 Clasificación de Cerámicas.....	14
Tabla 2.2 Tipos de ferritas.....	23
Tabla 3.1 Condiciones de sinterizado para las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional.....	29
Tabla 3.2 Cantidad de reactivo adicionado para preparar 20 gr de ferrita para ambas composiciones.....	31
Tabla 3.3 Cantidad de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ necesario para lograr la precipitación de los cationes.....	31
Tabla 3.4 Ciclo de sinterizado para las muestra preparadas por coprecipitación.....	34
Tabla 4.1 Densidad de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional.....	40
Tabla 4.2 Densidad de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación.....	42
Tabla 4.3 Tamaño de grano para las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional.....	44
Tabla 4.4 Tamaño de grano para las muestras preparadas por el método de coprecipitación.....	47
Tabla 4.5 Temperatura de Curie para las muestra preparadas por el método de cerámica tradicional de composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	52
Tabla 4.6 Temperatura de Curie para las muestras preparadas por el método de coprecipitación. Composición $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	55
Tabla 4.7 Principales propiedades magnéticas de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional para la composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	59
Tabla 4.8 Principales propiedades magnéticas de las muestras preparadas por el método de coprecipitación para la composición $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	64
Tabla 5.1 Resultados para la comparación de propiedades de muestras preparadas por ambos métodos. Composición $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	81

## **Resumen:**

### **Objetivos.**

Sintetizar ferritas del tipo Ni – Zn mediante dos técnicas de preparación: por cerámica tradicional y por coprecipitación de carbonatos precursores de óxidos mezclados, empleando dos diferentes estequiometrías.

Evaluar las permeabilidades magnéticas de los materiales en función de la frecuencia a temperatura ambiente.

Determinar el tamaño de grano promedio de las ferritas obtenidas por ambos métodos de síntesis, así como su densidad, temperatura de Curie y caracterización de la fase cristalina presente mediante difracción de rayos X.

### **Hipótesis:**

Se espera permeabilidades magnéticas mayores para las ferritas obtenidas de tamaños de grano mayores. La frecuencia de relajamiento mostrará un comportamiento inverso respecto de la permeabilidad magnética.

Se espera obtener tamaños de partícula mayores para las muestras preparadas con el método de cerámica tradicional y mucho menores para las muestras preparadas con el método de coprecipitación de precursores de óxidos mezclados.

El uso de aditivos, óxido de bismuto y óxido de silicio, modificaran los valores de permeabilidad magnética de los materiales y por tanto de frecuencia de relajamiento; ya que el óxido de bismuto podrá fomentar el incremento en tamaño de grano mientras que el óxido de silicio limitará el crecimiento de grano en las muestras.

Las ferritas de estequiometría  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  manifestará permeabilidades magnéticas elevadas, y la ferrita de estequiometría  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  manifestará permeabilidades magnéticas bajas.

## **Resumen**

Se sintetizaron ferritas de níquel zinc por el método de cerámica tradicional y por el método de coprecipitación, se emplearon dos diferentes estequiometrías y diferentes proporciones de óxido de bismuto y óxido de silicio como dopantes, con el propósito de realizar un análisis de las propiedades magnéticas y poderlas relacionar con su microestructura granular y así establecer relaciones y diferencias entre ambas técnicas y la influencia en propiedades que causa el uso de los dopantes indicados.

Los materiales magnéticos obtenidos a partir de precursores de óxidos mezclados reflejan la naturaleza dimensional de este tipo de óxidos, manifestando propiedades magnéticas dependientes del menor tamaño de grano.

En el método de cerámica tradicional se sintetizó una sola composición con diferentes proporciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y por el método de coprecipitación se sintetizaron dos composiciones con diferentes proporciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

Con el primer método se emplearon diferentes tiempos y una temperatura de sinterizado, con el segundo método se empleó un solo tiempo y temperatura de sinterizado.

La caracterización incluyó la determinación de propiedades fisicoquímicas en las muestras preparadas por ambos métodos, como son: densidad de la pieza cerámica, tamaño de grano, caracterización de la fase cristalina presente por difracción de rayos X y temperatura de Curie.

El comportamiento de la inductancia del material en función de la frecuencia se estableció mediante espectroscopía de inductancias en dos intervalos de 5 Hz a 13 MHz y de 30 KHz a 200 MHz, a temperatura ambiente.

El trabajo se ha estructurado en seis capítulos los cuales son:

**Capítulo 1.-** Se presenta el planteamiento del problema motivo de esta tesis, recurriendo a descripciones simples referentes a los materiales cerámicos magnéticos.

**Capítulo 2.-** Se incluyen los antecedentes que considero útiles para el entendimiento de esta tesis.

**Capítulo 3.-** Se describen los métodos y condiciones empleadas para la preparación de las muestras.

**Capítulo 4 .-** Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y de la espectroscopía de inductancias en las muestras obtenidas por ambas técnicas.

**Capítulo 5.-** Se hace una discusión y análisis detallado de los resultados, realizando la comparación de las propiedades magnéticas de las muestras preparadas por ambos métodos.

**Capítulo 6.-** Se presentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo y las recomendaciones para futuras investigaciones.

## Capítulo 1 Introducción

El entendimiento de los fenómenos electromagnéticos y en especial del magnetismo y de la inducción electromagnética son de los logros científicos que más han revolucionado la técnica actual en áreas como la generación de energía eléctrica, el uso de transformadores de corriente, los medios de transporte, los electrodomésticos, las telecomunicaciones inalámbricas, los medios de entretenimiento y aún los métodos de diagnóstico médico.

Las manifestaciones de magnetismo en diversos tipos de materiales como algunos metales y sus aleaciones y ciertos óxidos magnéticos, abren nuevos campos de investigación en materiales magnéticos.

Los materiales magnéticos van a la vanguardia en el desarrollo tecnológico, y en especial, en el ahorro de energía y la eficiencia.

El avance de la tecnología en la industria eléctrica y electrónica plantea la necesidad de elaborar materiales magnéticos que posean las propiedades que demanda cada aplicación particular.

Las ferritas<sup>(1)</sup> son materiales magnéticos con alta resistividad eléctrica, pertenecientes al grupo de fórmula química:  $(MO)(Fe_2O_3)$ , donde M es un metal divalente, tal como el hierro (Fe), manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), zinc (Zn), cadmio (Cd), etcétera. De especial interés resulta la ferrita de zinc, ya que tiene la propiedad de poder formar disoluciones con las ferritas de otros metales, dando lugar a una amplia gama de este tipo de materiales magnéticos.

La propiedad magnética que hace especiales a las ferritas es la de ser materiales *ferrimagnéticos*, en las que se presenta una estructura cristalina con dos subredes de cationes. Estos cationes con momento magnético no nulo presentes en cada subred cristalina autoimponen un orden en el material.

Los materiales magnéticos suaves presentan permeabilidades magnéticas elevadas, lo que los hace útiles como núcleos de transformadores o de bobinas de inductancia. Las ferritas con estructura de espinela se comportan como materiales magnéticos suaves, y son usadas para estos fines. Llamaremos a este tipo de ferritas simplemente como *ferritas suaves*.

Las ferritas suaves poseen altas resistividades eléctricas que van comúnmente de 1 a  $10^4 \Omega m^{-1}$  en comparación con la resistividad eléctrica del hierro que es de  $10^{-7} \Omega m^{-1}$ .

Tal resistividad eléctrica de las ferritas reduce la existencia de corrientes parásitas inducidas en el material, lo que les permite ser usadas a alta frecuencia como materiales de núcleos de inductores o transformadores, en los que se tendrán bajas pérdidas de energía en el material.

Las piezas de ferrita son materiales cerámicos formadas por sóluciones sólidas de óxidos metálicos con tamaño de grano pequeño, moldeadas a presión y sometidas a un proceso térmico de sinterizado en el que adquieren cohesión, dureza y alta densidad.

Comúnmente las ferritas se preparan por el método de cerámica tradicional o metalurgia de polvos<sup>[2]</sup>, en el que están involucrados procesos de mezclado, molienda, calcinado, plastificado, prensado o moldeado y sinterizado.

Sin embargo, existen otros métodos que permiten obtener ferritas con ciertas propiedades magnéticas, principalmente relacionadas con un tamaño de grano menor, algunos de estos métodos de obtención son:

Los métodos de tratamiento hidrotérmico<sup>[3]</sup>, en los que se parte comúnmente de los hidróxidos precipitados de los cationes deseados y se les somete a calentamiento y presión en medio básico por un intervalo de tiempo, dándose la formación de la ferrita con tamaño de partícula muy reducido.

Métodos por vía húmeda por complejación<sup>[4]</sup>, que comprende los métodos de precursor de citrato<sup>[5]</sup>, el de sol-gel<sup>[6]</sup> y el de sol-gel auto-combustión<sup>[7]</sup>, en los que están involucrados procesos de complejación de los cationes presentes en una solución, a los cuales, una vez lograda cierta fase precursora, se les procesa térmicamente para obtener de ellos la ferrita deseada o la mezcla de óxidos deseada con tamaños de grano muy reducido.

Los métodos por vía húmeda por coprecipitación<sup>[8]</sup>, En los que se precipitan carbonatos, oxalatos u otras sales no solubles de los cationes en el estado de oxidación adecuado para la formación del precipitado deseado. El anión debe descomponerse térmicamente y permitir la formación de óxidos mezclados.

Una vez formado el precursor de la mezcla de óxidos, obtenido por cualquiera de estos métodos, se somete a procesos de calcinación, mezclado, dopado, prensado o moldeado y sinterizado para obtener la ferrita deseada con tamaño de partícula apropiado.

La preparación de muestras, para este trabajo se realizó por el método de cerámica tradicional y el método de coprecipitación.

Se obtuvieron ferritas del tipo Ni-Zn con dos estequiometrías diferentes, una composición de alta permeabilidad magnética y baja frecuencia de relajamiento,  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , y otra de baja permeabilidad magnética y alta frecuencia de relajamiento,  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Se usaron diferentes proporciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , como dopantes para las composiciones indicadas.

Por el método de cerámica tradicional se obtuvieron ferritas de una misma composición,  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , procesadas con tres diferentes tiempos de sinterizado. También se obtuvieron ferritas con la misma composición y cuatro diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se procesaron bajo las mismas condiciones.

Por el método de coprecipitación se obtuvieron ferritas con dos diferentes composiciones  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , se usaron cuatro diferentes adiciones de óxido de bismuto y de óxido de silicio como dopantes, fueron procesadas en idénticas condiciones.

Las muestras obtenidas se caracterizaron en sus propiedades fisicoquímicas, como determinación de densidad después del sinterizado, evaluación de tamaño de grano, determinación de la fase cristalina presente, temperatura de Curie y comportamiento en frecuencia.

El análisis de la inductancia en función de la frecuencia se realizó mediante espectroscopía de inductancias en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz y de 30 KHz a 200 MHz para las muestras obtenidas por ambos métodos.

Como era de esperarse en las ferritas obtenidas por el método de coprecipitación se obtuvieron tamaños de grano más pequeños que en las ferritas obtenidas por el método de cerámica tradicional, manifestando en consecuencia las propiedades magnéticas correspondientes a esa diferencia en tamaño de grano.

## Capítulo 2 Antecedentes

En este capítulo presento conceptos y modelos que resultan útiles para el entendimiento y estudio de los óxidos magnéticos y sus propiedades, en especial de las ferritas suaves, así como sobre materiales cerámicos en general.

Sobre el tema en general recomiendo la revisión de las referencias [9], [10], [11], [12], y; [26], específicamente sobre el tema de propiedades magnéticas recomiendo la revisión de las referencias [13], [14], [15], [16], [17], [25] y [26]. Para el tema de cristalografía es recomendable la referencia [18].

El orden en que presento estos antecedentes es como sigue: Origen del magnetismo en los materiales, conceptos básicos del magnetismo, materiales cerámicos y ferritas.

### 2.1 Materiales magnéticos

#### 2.1.1 Orígenes del magnetismo en los materiales

Una espira de alambre por la que circula una corriente eléctrica se comporta como un imán de barra o dipolo magnético con momento magnético  $p_m$ . El origen del magnetismo en los materiales reside en corrientes eléctricas asociadas con el movimiento de los electrones de cada átomo. El momento magnético total del material es la suma vectorial de todos los momentos magnéticos individuales de los átomos.

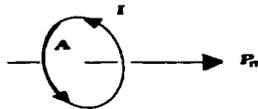


Figura 2.1 Campo magnético de una corriente eléctrica

Tanto el movimiento orbital como el de giro efectivo del electrón tienen asociado un momento angular cuantizado. La relación entre el momento dipolar magnético,  $p_m$ , y el momento angular,  $L$ , de una partícula de masa  $m$  y carga  $Q$  en movimiento, es la siguiente:

$$p_m = \gamma L \quad (2.1)$$

En la cual

$$\gamma = \frac{Q}{2m} \quad (2.2)$$

es la relación giro magnética.

Hay una unidad de momento magnético, correspondiente a la unidad cuántica de momento angular, en términos de la cual se mide el momento del electrón orbitando o girando en su mismo eje. Esta unidad es el magnetón de Bohr.

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar \quad (2.3)$$

que tiene un valor de:  $\mu_B = 9.724 \times 10^{-24} (\text{Ampere metro}^2)$  .

Así, una vez que es conocido el momento angular total de un átomo, ion o molécula, también es conocido su momento magnético. La mayoría de los átomos en estado libre poseen momento angular neto, por lo que también poseen momento angular magnético, pero cuando los átomos se combinan para formar moléculas o compuestos, los electrones interactúan de manera tal que el momento angular total es casi siempre cercano a cero.

Excepciones son varios de los átomos de los elementos de las tres series de transición, los cuales presentan momento magnético resultante debido a que pueden presentar capas de orbitales de electrones parcialmente completas.

Hay dos contribuciones principales en el momento magnético de un átomo, la de los electrones orbitando y la de sus espines o giros propios. Existe también un momento magnético nuclear, pero su contribución es del orden de  $10^{-3}$  magnetón de Bohr, se suele despreciar su contribución.

### ***Magnetización en la materia desde el punto de vista macroscópico***

La inducción magnética,  $\mathbf{B}$  , es el campo magnético vectorial que determina la magnitud y dirección de la fuerza actuando sobre un elemento de corriente  $I d\mathbf{l}$  , es medida en *teslas*. La inducción magnética en un punto  $P$  puede ser calculada para cualquier sistema de corrientes en el vacío, como la suma vectorial de los elementos de inducción magnética  $d\mathbf{B}$  , que surge de los elementos de corriente  $I d\mathbf{l}$  como se muestra en la figura 2.2.

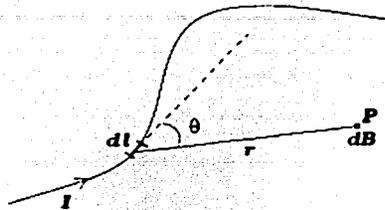


Figura 2.2 Inducción magnética de un elemento de corriente

$$d\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{I d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^3} \right) \quad (2.8)$$

en el que  $\mu_0$  es llamado la *permeabilidad magnética del vacío*, cuyo valor es de:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \left( \frac{\text{Henry}}{\text{metro}} \right) .$$

Hay un vector de campo adicional, la intensidad de campo magnético,  $\mathbf{H}$ , medida en *Ampère por metro*

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \quad (2.9)$$

$\mathbf{B}$  depende del medio en las proximidades del alambre (vacío en el presente caso), mientras que  $\mathbf{H}$  depende sólo de la corriente eléctrica.

Consideremos la magnetización de un toroide con embobinado con sección transversal  $A$  y circunferencia media de perímetro  $l$ . No hay rupturas en el toroide, por lo que no se presentan polos libres y campos desmagnetizantes consecuentes,  $\mathbf{H}$  en el material sólo debe depender de las corrientes reales. El material se magnetiza, entienda por ello que el material adquiere momento magnético por unidad de volumen o *magnetización*,  $\mathbf{M}$ , el momento magnético por unidad de elemento de volumen surge debido a corrientes microscópicas en el material.

Aplicando el teorema circuital de Ampère,  $\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I_{total}$ , a la trayectoria punteada de la figura 2.3 (a) alrededor del embobinado en un material no magnético, da

$\mathbf{B} = \mu_0 n I$ , donde  $I$  es la corriente y  $n$  el número de vueltas por unidad de longitud de embobinado.

Si el embobinado esta hecho sobre un material magnético entonces, debido a que ahora está envuelta la magnetización del material:

$$\mathbf{B} = \mu_0 n I + \mu_0 I_a \quad (2.10)$$

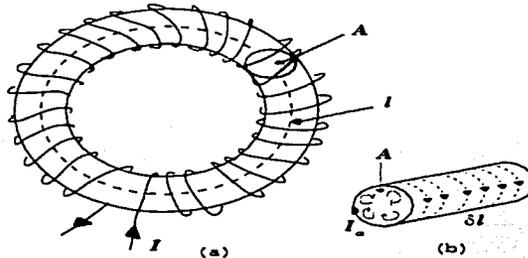


Figura 2.3 Toroide de material magnético con embobinado

mas aún, de la figura 2.3 (b), debido a que  $I_a \delta l A = M \delta l A$ , sigue que

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.11)$$

si la magnetización se supone ser directamente proporcional al campo magnetizante:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (2.12)$$

donde el coeficiente  $\chi_m$  es llamado *susceptibilidad magnética del material*, la inducción magnética en el medio material será:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi_m \mathbf{H}) \quad (2.13)$$

Podemos escribir la ecuación anterior como:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H} \quad (2.14)$$

ó

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (2.15)$$

siendo  $\mu_r$  :

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (2.16)$$

la *permeabilidad magnética relativa del material*.

Finalmente, podemos escribir la relación entre el vector de inducción magnética y el campo magnético como:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.17)$$

donde

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (2.18)$$

Es la *permeabilidad magnética del material*, una cantidad adimensional.

### 2.1.2 Clasificación de los materiales magnéticos

Existen varios tipos de materiales magnéticos, que se clasifican de acuerdo a sus valores de susceptibilidad magnética,  $\chi_m$  . La mayoría de los materiales son *diamagnéticos*, es decir, tienen susceptibilidad magnética negativa y muy pequeña, del orden de  $10^{-6}$  .

Ejemplos de materiales diamagnéticos son los gases nobles, el hidrógeno, la mayoría de los no metales y muchas sustancias orgánicas. En este tipo de materiales el movimiento de electrónico es tal que produce momento magnético nulo. Cuando este tipo de materiales se expone a un campo magnetizante, se induce en ellos una magnetización pequeña en sentido opuesto al campo magnetizante, nada considerable para usos prácticos.

Los materiales *paramagnéticos* son aquellos en los cuales los átomos tienen momento magnético permanente ya sea por el movimiento orbital de sus electrones o por su espín electrónico. Un campo magnetizante aplicado tiende a orientar los momentos magnéticos induciendo un campo magnético resultante en la dirección del campo aplicado. La susceptibilidad de este tipo de materiales es positiva pero pequeña del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  .

Un hecho importante manifestado por muchos materiales paramagnéticos es que obedecen la ley de Curie  $\chi_m \propto \frac{1}{T}$  , reflejando el efecto de ordenamiento del campo

magnético aplicado en oposición al efecto desordenante de la energía térmica. Los materiales con propiedades paramagnéticas más marcadas son: los compuestos de metales de transición o de iones de tierras raras, los materiales ferromagnéticos y las ferritas por abajo de su temperatura de Curie.

Los materiales ferromagnéticos se magnetizan espontáneamente al estar a temperaturas por debajo de su temperatura o punto de Curie. La magnetización espontánea no resulta aparente en materiales que no hayan sido expuestos a un campo magnetizante, debido a la formación de volúmenes pequeños en el seno del material, conocido como dominios y que muestran una dirección de magnetización propia y aleatoria. En su estado de mínima energía, estos dominios se rearreglan de manera tal que su magnetización se cancela. Cuando es aplicado un campo magnetizante, los dominios en los que la magnetización es más próxima a ser paralela al campo crece a expensas de los dominios más próximos a mostrar magnetización antiparalela al campo aplicado. Dado que la magnetización espontánea puede ser mayor en varios órdenes de magnitud respecto al campo aplicado, la permeabilidad magnética de los materiales ferromagnéticos suele ser elevada.

Cuando se retira el campo magnetizante aplicado, se mantiene parte del alineamiento de dominios inducido por el campo magnetizante, de manera tal que el material parece ser un magneto o imán en el sentido común de la palabra. La relación global entre magnitud del campo y magnetización da origen a la curva de magnetización del material, o curva de histéresis.

La magnetización espontánea se da por el alineamiento de momentos magnéticos debidos al giro propio o de espín de los electrones en los arreglos de átomos, los cuales se hallan no compensados por el mismo tipo de momentos en sentidos opuestos. Esto causado por fuerzas de intercambio muy intensas, de origen cuántico. Es un fenómeno relativamente raro, confinado a elementos como el hierro, el cobalto, el níquel y el gadolinio y a ciertas aleaciones. Se conocen pocos óxidos ferromagnéticos, un caso particular, es el óxido de cromo, usado como medio de grabación en cintas magnéticas.

En un material *antiferromagnético*, los estados de giro propio o de espín no compensado de los electrones en el material se asocian con la presencia de otros cationes vecinos, causando un efecto de auto orientación por debajo de una temperatura conocida como punto

de Néel, de manera tal que sus magnetizaciones se cancelan entre sí y la magnetización total resulta ser cero.

Son materiales antiferromagnéticos el manganeso metálico, el cromo y muchos óxidos de metales de transición. La susceptibilidad magnética de estos materiales es positiva y pequeña, excepto cuando la temperatura del material se halla próxima a la temperatura de Néel, en la cual se pierde el acoplamiento ferrimagnético del material, comportándose como uno paramagnético.

Finalmente, entre los materiales magnéticos con propiedades importantes están los materiales *ferrimagnéticos*. En este tipo de materiales se da un acoplamiento antiferromagnético entre cationes que ocupan sitios cristalográficos diferentes, la magnetización de una subred de sitios es antiparalela a la de la otra subred. Es posible que este tipo de materiales presenten magnetización espontánea, debido a que las magnetizaciones que manifiestan ambas subredes pueden ser de diferente magnitud.

La magnetización de los materiales ferrimagnéticos va disminuyendo a partir de 0 °K, hasta que estrictamente hablando resulta ser cero en su punto de Néel, que para estos materiales es llamado comúnmente Temperatura o punto de Curie, debido a la similitud de comportamiento magnético de los materiales ferrimagnéticos y paramagnéticos.

### **2.1.3 Estructura cristalina de espinela**

La estructura de espinela ideal está formada por un arreglo compacto de iones de oxígeno, en donde un octavo de los sitios tetraédricos y la mitad de los sitios octaédricos se encuentran ocupados por los cationes.

Los sitios coordinados de manera tetraédrica se denominan sitios A y los coordinados de manera octaédrica se denominan sitios B.

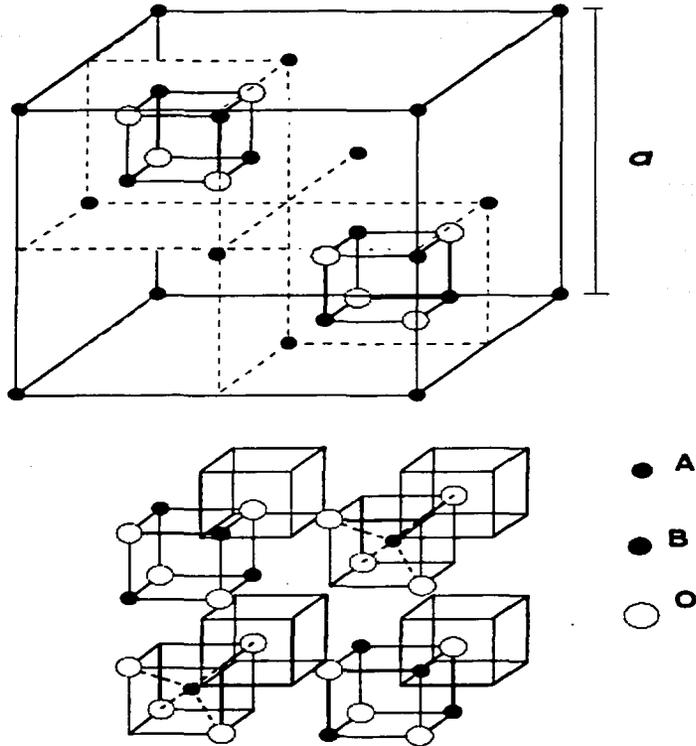
Una manera sencilla de explicar la estructura es a través de la celda unitaria, puede describirse considerando los sitios A como el origen y dividiéndola en 8 cúbitos de lado  $\frac{a}{2}$  para mostrar el arreglo de los sitios A y B, donde  $a$  es el parámetro de red.

## Capítulo 2 Antecedentes

La celda contiene 8 unidades fórmula,  $AFe_2O_4$ , con 64 sitios A, 32 sitios B y 32 iones de oxígeno, los átomos de oxígeno tienen un número de coordinación de 4, formado por 3 cationes B y un catión A.

Los iones trivalentes están rodeados por 6 átomos de oxígeno y localizados en las posiciones octaédricas y los cationes divalentes están rodeados simétricamente por 4 átomos de oxígeno.

En una distribución normal de cationes en la espinela, los cationes trivalentes ocupan los sitios octaédricos y los cationes divalentes ocupan los sitios tetraédricos, la cual se describe como:  $(A^{2+})\{B^{3+}\}O_4$ , en donde  $(A^{2+})$  tiene una ocupación de sitios tetraédricos y  $\{B^{3+}\}$  sitios octaédricos.



*Estructura tipo espinela.*

**A = sitios tetraédricos**

**○ = oxígeno**

**B = sitios octaédricos**

**$a$  = parámetro de red.**

**Figura 2.4 Estructura cristalina de espinela ( $AB_2O_4$ )**

## **2.2 Cerámicas**

Cerámica se refiere a un material no metálico el cual, después de ser procesado a altas temperaturas adquiere propiedades distintivas, puede incluir sustancias inorgánicas no metálicas las cuales hayan recibido un procesamiento a altas temperaturas en el curso de su manufactura. Más ampliamente, cerámica se refiere al arte o técnica de producir artículos a partir de cualquier clase de sustancia inorgánica no metálica sometida a alta temperatura, ya sea durante su manufactura o su uso. Alta temperatura significa aquí una superior a la del escasamente rojo visible, es decir por arriba de 540 °C aproximadamente. Típicamente, pero no exclusivamente, una cerámica es un óxido, boruro, carburo, o nitruro, o una mezcla o compuesto de ese tipo de materiales; los cuales influyen en las propiedades y estructuras de estos materiales.

Esta definición intenta incluir todos los productos cerámicos, cuya morfología corresponda a materiales policristalinos, cristales sencillos y materiales amorfos, ya sea en forma de objetos moldeados, granos, películas o fibras.

La concepción tradicional que tenemos de un producto cerámico es la de una pieza con las características de ser duro, incombustible, resistente a la corrosión y frágil. Cerámica técnica es un término que intenta incluir todas la cerámicas de uso tecnológico, en las que se aprovechen las propiedades de los materiales así producidos, como el ser dieléctricos, aislantes térmicos, magnéticos, semiconductores, resistentes química o mecánicamente, etc.

### **2.2.1 Tipos de cerámicas**

Hay muchas aproximaciones para clasificar a las cerámicas. Pueden ser agrupadas de acuerdo a su composición, su contenido mineral, el método de procesamiento en su producción, sus propiedades, sus usos etc.

#### **2.2.1.1 Clasificación de acuerdo a su composición**

De acuerdo a su composición, una cerámica puede contener una gran variedad de óxidos, de los cuales los compuestos ternarios y cuaternarios son los más comunes.

También se encuentran carburos y nitruros en la composición de cerámicas. Una referencia simple a los tipos de cerámicas según su composición, se da en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Clasificación de Cerámicas

<b>Componente principal de la cerámica</b>	<b>Casos de composición</b>
Óxidos	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$
Compuestos binarios	$\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{HfO}_2$ , $\text{ThO}_2$ , $\text{BeO}$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,
Compuestos terciarios	$\text{MgSiO}_3$ , $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ , $\text{Ca}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , $\text{FeTiO}_3$ , $\text{CaTiO}_3$ , $3\text{Y}_2\text{O}_3$ , $5\text{Fe}_2\text{O}_2$ ( $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{24}$ ), $\text{BaO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ (fenacita) $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (merwinita), $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_3$ (akermanita), $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$ (berilo), 2 $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (cordierita), $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (eucryptita),
Compuestos cuaternarios	$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gelenita), $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (grossuralita), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (nefelita), 3 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (piropo), $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (pseudomene)
Carburos	$\text{SiC}$ , $\text{WC}$ , $\text{TiC}$ , $\text{TaC}$ , $\text{ZrC}$ , $\text{B}_4\text{C}$
Nitruros	$\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{BN}$ , $\text{TiN}$ , $\text{ZrN}$ , $\text{AlN}$
Oxinitruros	Sialon

### **2.2.1.2 Clasificación de acuerdo a sus minerales**

Una explicación detallada de los minerales en las cerámicas sale del alcance del objetivo de este capítulo, sin embargo, los minerales más comúnmente usados en cerámica son: *corindón, mulita, cristobalita, tridimita, cuarzo, condierita, granate de itrio y hierro, apatita, akermanita, anortita, fenacita, perovsquita, espinela y circonio.*

### **2.2.1.3 Clasificación por técnica de moldeado**

Las cerámicas pueden ser moldeadas por diferentes técnicas, como son: (a) a mano, (b) por prensado en dado, que generalmente es un prensado mecánico en húmedo o en seco, (c) por prensado isostático, empleando un molde plástico y un sistema hidrostático para aplicar presión, (d) por vaciado, que comprende un vaciado por escurrimiento simple, con vibración y/o vacío, (e) por extrusión o inyección en molde y (f) por laminación o formación de

### **2.2.1.4 Métodos adicionales de clasificación de cerámicas**

Se pueden clasificar a los materiales cerámicos de acuerdo con el tipo de sinterizado al cual se han de someter para ser producidos, al método de calentamiento, a su tecnología de producción, a sus propiedades o a sus usos. Más adelante se revisará el proceso de sinterización, mediante el cual se logra obtener un sólido densificado a partir de una mezcla de sustancias precursoras de un material cerámico.

### **2.2.2 Procesos de producción de cerámicas**

Los productos cerámicos se obtienen por diversas técnicas, que involucran varias etapas o procesos básicos y puede resumirse en cuatro pasos: preparado del cuerpo, moldeado, sinterizado y acabado. Como un listado de pasos, el proceso no parece complicado, sin embargo, cada una de las etapas de proceso presenta altos niveles de exigencia tecnológica en el control de parámetros o variables.

### **2.2.2.1 Preparado de los materiales**

El preparado del cuerpo cerámico requiere tamaños de partícula del orden micrométrico o aún nanométrico, por lo que la molienda y el mezclado son etapas cruciales en la preparación del cuerpo. Un cuerpo cerámico moldeado no posee elasticidad alguna, por lo que se requiere del uso de agentes ligantes o de otro tipo de ayuda para el moldeado. Durante el sinterizado, el cuerpo moldeado comúnmente se ablanda y densifica, reduciendo sus dimensiones. Estos cambios dimensionales del producto puede que no sean uniformes generándose así deformidades en la piezas. La etapa de acabado también representa dificultades técnicas, dado que el cuerpo sinterizado presenta elevada dureza y gran fragilidad.

Un material cerámico de alta calidad es en general un cuerpo de alta densidad, con una microestructura homogénea. Nada es más esencial para satisfacer esta condición que la selección y control de calidad de los materiales iniciales. Los cuerpos cerámicos se forman de constituyentes auxiliares los cuales asisten el sinterizado de los componentes principales, como capas entre las fronteras de los granos.

Para producir un cuerpo sinterizado con alta densidad, es recomendable utilizar materiales en forma de polvos finos. Los compuestos auxiliares deben mezclarse perfectamente con los compuestos principales involucrados en el proceso.

El método más común para producir un material precursor de una cerámica, es convertir los agregados en los que se halla la materia prima en polvos finos mediante una pulverización y una clasificación mecánica.

Se usan molinos de bolas con paredes cerámicas, con los cuales es posible alcanzar tamaños de partícula de dimensiones micrométricas o menores. Una condición crítica es lograr un tamaño de partícula homogéneo del material pulverizado. También la distribución de tamaño de partícula tiene una marcada influencia en las condiciones de sinterización del cuerpo formado.

Cuando se requiere de mejorar el desempeño de materiales cerámicos, comúnmente es necesario emplear materiales con mayor pureza y con tamaños de partícula ultra finos. Para

cumplir esas exigencias, los materiales pueden ser obtenidos recurriendo a una gran variedad de métodos de síntesis de materiales precursores de cerámicas.

Durante el mezclado de los componentes, se requiere algunas veces del uso de desfloculantes que impidan la agregación del material sobre todo cuando las partículas tienen un tamaño inferior a un micra. Es común llevar a cabo el proceso de mezclado en molinos de bolas, agregando en el proceso agua o algún otro solvente orgánico, si es el caso que el agua modifique las propiedades químicas de los componentes.

Una vez realizado el mezclado, los componentes son puestos a secar y se les acondiciona para el proceso de moldeado. Este acondicionamiento puede consistir en añadir una pequeña cantidad de aditivos que ayuden a dar consistencia al cuerpo moldeado, o que sirvan como lubricantes que faciliten el proceso de acomodamiento de las partículas durante el moldeado. Comúnmente se añade una sustancia orgánica que se quema sin dejar residuos durante una etapa previa a la sinterización del cuerpo moldeado, un ejemplo de este tipo de aditivo es el alcohol polivinílico (PVA).

### **2.2.2.2 Moldeado de las piezas cerámicas**

El proceso de moldeado consiste en poner los componentes de la cerámica ya mezclados y acondicionados en la cavidad de un molde y someterlo a presión, ya sea usando una prensa uniaxial o por prensado isostático, en el que el molde es una cavidad de elastómero, el cual se pone en una cámara de fluido a presión.

Una desventaja de usar algún aditivo para dar consistencia a la pieza moldeada, es que puede fomentar la cohesión de gránulos que no se desintegren adecuadamente durante el proceso de calentamiento y sinterizado.

El moldeado isostático tiene como ventaja el hecho de que la presión se ejerce por igual en todas direcciones. El prensado unidireccional causa gran fricción entre las partículas del material y las paredes del molde, afectando la forma en que se redistribuye la presión en el resto del material, generando a su vez variaciones en la densidad de la pieza prensada.

Hay otras técnicas para el moldeado de piezas del material cerámico, tales como la extrusión de perfiles continuos, la inyección del material en moldes, la formación de películas y el moldeado del material por "*slip casting*". En este último una suspensión del material se

introduce en un molde hecho de un material que tiene la capacidad de absorber el agente dispersante, comúnmente agua, y conformar una capa de material. El proceso se suspende hasta que la capa formada sea del espesor deseado.

### **2.2.2.3 Procesado térmico de las piezas cerámicas**

El procesado térmico de cerámicas consiste en aumentar gradualmente la temperatura de la pieza moldeada, primero para eliminar los posibles aditivos de ayuda para el moldeado, y segundo para obtener un material consolidado, denso y endurecido. A este fenómeno se le llama "sinterizado".

El procesado térmico de materiales cerámicos requiere de calor, el cual se suministra a la pieza moldeada por un horno. Los hornos usados pueden ser para un proceso por lotes o continuo.

El sinterizado puede llevarse a cabo por diversos mecanismos, dependiendo del fenómeno que tiene lugar para lograr el densificado de la pieza. Puede ocurrir un sinterizado con reacción cuando los componentes del cuerpo moldeado reaccionan entre sí para formar otro compuesto, el cual va integrando al cuerpo moldeado. Este mecanismo es común en el sinterizado de piezas de nitruro de silicio, en el que se usa silicio como materia prima. El proceso de sinterizado se realiza bajo presión en atmósfera de nitrógeno, finalmente se produce una pieza de nitruro de silicio por reacción del gas de la atmósfera y el cuerpo moldeado.

*Sinterización* se define como el proceso para obtener un material denso y duro mediante el calentamiento de un polvo compactado durante cierto tiempo a una temperatura lo suficientemente alta para promover la difusión de los componentes del polvo, pero claramente menor que la temperatura de fusión del componente principal del polvo.

La fuerza conductora del proceso de sinterización es la reducción en energía libre superficial del polvo, parte de esta energía es transformada en energía interfacial (de fronteras de grano) en el cuerpo policristalino resultante. Una contribución importante al entendimiento del fenómeno de sinterización ha sido el reconocimiento del papel de las superficies y las interfaces, las cuales determinan no solamente la fuerza conductora microscópica, sino también el mecanismo de difusión macroscópico.

## Capítulo 2 Antecedentes

Existen varios mecanismos de sinterizado, dependiendo de las fases presentes, las posibilidades incluyen: *En fase líquida, en flujo viscoso, en estado sólido y por reacción.*

*En el sinterizado en fase líquida*, una fracción pequeña del material funde a la temperatura de sinterización. La densificación se promueve por la presencia de líquido que va llenando poros y fronteras de granos. En este mecanismo de sinterizado, el rearrreglo de grano se facilita por la presencia del líquido. Por este método se producen materiales cerámicos tales como aislantes de alúmina y cerámicos refractarios.

*En el sinterizado por flujo viscoso* cerca del 20% del sólido inicial funde a la temperatura de sinterización y la densificación del material ocurre por la cristalización de esta fase (o su vitrificación si es que esta fase se vuelve un vidrio) durante el enfriamiento. Las porcelanas se preparan por este método.

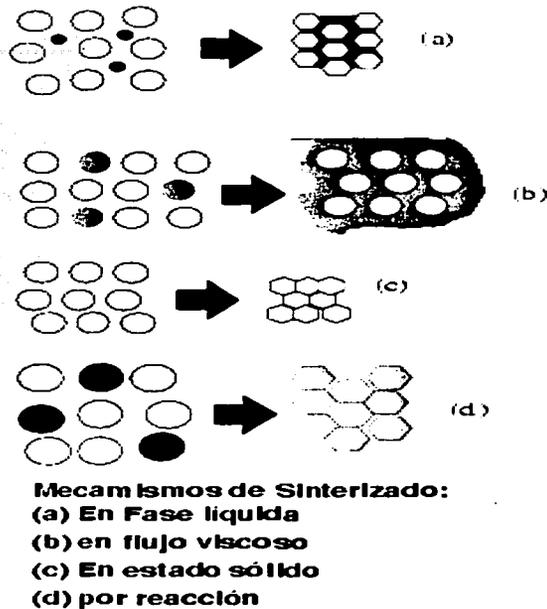
*En el sinterizado en estado sólido* el material está en fase sólida durante todo el proceso.

*Sinterización por reacción* refiere a reacción química y densificación simultánea en una muestra en un solo tratamiento térmico, en este proceso la reducción de energía libre debida a la reacción es una fuerza conductora adicional.

Este método de sinterización presenta ventajas en cuanto a economía de energía usada para la sinterización. La sinterización por reacción puede dar lugar a una orientación preferencial de granos, lo cual puede llevar a tener efectos importantes en las propiedades del cuerpo sinterizado.

En la figura 2.5 se muestran los diferentes mecanismos de sinterizado.

En el modelo más simple para representar la eliminación de porosidad en un sólido, se asume que la difusión en volumen tiene lugar en los defectos del cristal y en particular en las vacancias. Los poros actúan como fuentes de vacancias y las fronteras de los granos actúan como atractores de vacancias.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.5 Diagrama de los diferentes mecanismos de sinterizado

#### 2.2.2.4 Acabado de las piezas cerámicas

El acabado de piezas cerámicas se hace mediante maquinado con el fin de incrementar la precisión dimensional de las piezas sinterizadas y por pulido para mejorar la regularidad de las superficies. El maquinado se realiza con piezas de diamante y el pulido con polvos abrasivos en ceras.

## **2.3 Cerámicas con propiedades magnéticas**

De acuerdo con la tradición, el poder de la piedra imán de atraer al hierro fue descubierto aproximadamente en el año 600 a. c. Este evento fue el primero en que se reconoció un material cerámico con propiedades magnéticas. La piedra imán, también conocida como magnetita, tiene la fórmula  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los óxidos magnéticos que involucran el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como constituyente principal son llamados *ferritas*.

La investigación científica sobre ferritas empezó en la primera mitad del siglo XX, los trabajos de dos científicos japoneses (K. Yogoro y T. Takeshi <sup>[19]</sup>), tomaron la iniciativa en la investigación sería orientada a la aplicación industrial de ferritas. Sus investigaciones llevaron a la creación de ferritas de cobre y ferritas de cobalto desde 1932, dando lugar a la primera aplicación comercial de ferritas.

Subsecuentemente, J. L. Snoek y sus colegas en la empresa N. V. Philips publicaron investigaciones fundamentales en ferritas (Snoek, 1947)<sup>[20]</sup> y L. Néel en Francia publicó su teoría sobre ferrimagnetismo (Néel, 1948)<sup>[21]</sup>. Estas publicaciones pusieron a las ferritas en las corrientes principales de la investigación mundial sobre materiales magnéticos, estableciendo a las ferritas como un material magnético básico, posición que mantienen hasta hoy en día.

### **2.3.1 Ferrita, un material óxido magnético**

#### **2.3.1.1 El origen del magnetismo**

Los átomos se caracterizan por el movimiento orbital de sus electrones alrededor del núcleo atómico.

Como demuestra la teoría del electromagnetismo, todo circuito por que pase una corriente genera externamente un campo magnético. El electrón mismo gira sobre un eje propio cuando viaja en su orbital, induciendo magnetismo equivalente al de un circuito con corriente. El átomo actúa entonces sobre el exterior como una combinación aparente de dos tipos de imanes pequeños.

Las cerámicas tienen una forma cristalina compleja, de manera que dependiendo del tipo de átomos y de iones que la forman y de la estructura cristalina externamente pueden mostrar un magnetismo complejo.

Una ferrita es un cristal iónico formado por aniones oxígeno y cationes metálicos, principalmente de hierro. La forma más común de estructura cristalina de una ferrita es la de espinela, donde los cationes metálicos se hallan interactuando para generar magnetización externa.

En este caso, los iones oxígeno, que actúan como esqueleto del cristal, desempeñan una función importante en el alineamiento de espín de los electrones de los iones metálicos. Es preferible un catión con un gran momento magnético de espín como los del grupo de metales de transición, por ejemplo el cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, los cuales tienen orbitales  $3d$ . Los cristales como un todo manifiestan un magnetismo fuerte.

### **2.3.1.2 Tipos de ferritas**

Ferrita es un nombre dado a óxidos magnéticos que tienen óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como componente principal. Se sabe que existe un gran número de este tipo de compuestos con estructura de espinela y también con otras estructuras, como la hexagonal, granate y orthoferrita.

La tabla 2.2 presenta los tipos de ferritas simples y sus características básicas.

**Tabla 2.2** Tipos de ferritas

<b>Composición</b>	<b>Magnetización de Saturación (Gauss)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>Tipo de magnetismo</b>	<b>Estructura cristalina</b>
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.2	300	Ferrimagnetismo	Espinela
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	585	Ferrimagnetismo	Espinela
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.4	590	Ferrimagnetismo	Espinela
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	520	Ferrimagnetismo	Espinela
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.7	455	Ferrimagnetismo	Espinela
BaO(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	4	450	Ferrimagnetismo	Hexagonal
SrO(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	4	443	Ferrimagnetismo	Hexagonal
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14	440	Ferrimagnetismo	Espinela
Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	3.9	670	Ferrimagnetismo	Espinela
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	575	Ferrimagnetismo	Espinela
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	17	287	Ferrimagnetismo	Granate
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			Antiferromagnetismo	Espinela

La ferrita de zinc, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en particular, forma soluciones sólidas con otras ferritas con estructura de espinela, causando un incremento en la magnetización de saturación.

Las principales ferritas de espinela en solución sólida, son las de manganeso zinc, las de níquel zinc y las de cobre zinc. Estas ferritas, junto con las de bario y estroncio, con estructura hexagonal forman la corriente principal en materiales magnéticos para aplicaciones en electrónica.

### 2.3.2 Ferrita suave

Un ferrita suave se usa principalmente en núcleos de transformadores. Comúnmente una ferrita posee alta resistencia eléctrica específica. Las ondas electromagnéticas penetran en este tipo de materiales, manteniendo una relación de dependencia hasta la banda de

frecuencias de alta frecuencia. Las ferritas de esta clase poseen una permeabilidad magnética inicial  $\mu_0$  constante sobre una amplia banda de frecuencia. Hay un límite superior para esas frecuencias. La frecuencia límite  $f_0$ , se obtiene, de manera aproximada, por la relación:

$$f_0 = \frac{1000}{\mu_i} \text{ (MHz)} \quad (2.19)$$

En la región próxima a  $f_0$ , la permeabilidad magnética decae bruscamente y las pérdidas magnéticas incrementan súbitamente. Estas pérdidas magnéticas incluyen pérdidas residuales y pérdidas por corrientes parásitas.

Las características están derivadas de las propiedades físicas básicas de la ferrita; por lo que los núcleos magnéticos hechos de este tipo de ferritas (bobinas, transformadores) deben ser usados a frecuencias menores que  $f_0$ .

En los materiales magnéticos usados como núcleos son deseables una alta permeabilidad magnética y bajas pérdidas.

Hay diferentes factores de los que depende la permeabilidad magnética de una ferrita, entre los que podemos mencionar la homogeneidad, que esta relacionada con la alta pureza de los componentes del material. Las impurezas darán lugar a posible anisotropía en el material, baja magnetización, evitaran un sinterizado adecuado.

El sinterizado ideal es aquel que da lugar a un material de alta densidad y depende de factores como la rapidez de calentamiento, el tiempo de sinterizado y la rapidez del enfriamiento, así como de la atmósfera presente en el proceso. La rapidez de calentamiento debe definirse tomando en cuenta si se usaron aditivos para el moldeado de la pieza, dando tiempo para que el aditivo usado se queme y evapore sin dejar residuo. La densidad del material sinterizado dependerá de la temperatura y del tiempo de sinterizado, así como de la rapidez de enfriamiento del material.

### **2.3.3 Ferrita dura**

Es el caso de materiales usados como magnetos o imanes permanentes (*ferritas duras*). Una fuerte magnetización se mantiene después de que el campo magnetizante se ha removido; la magnetización residual es estable aún cuando se les aplique un campo

desmagnetizante de intensidad considerable. Estas son las características principales que definen a un material nombrado con el término magnético duro.

Entre los materiales más importantes para imanes permanentes están la ferrita de bario ( $\text{BaO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ) y la de estroncio ( $\text{SrO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ), conocidas también como ferritas tipo M. Ellas tienen gran fuerza coercitiva, comparadas con los materiales metálicos usados como imanes permanentes. Adicionalmente, tienen propiedades distintivas como bajo peso específico bajo costo ya que no requieren níquel o cobalto en sus formulaciones.

Comparada con la ferrita magnética suave, la ferrita magnética dura es débil en cuanto a sensibilidad estructural, sus propiedades magnéticas se hallan poco influenciadas por la presencia de impurezas y por las condiciones del procesado térmico. Para obtener gran fuerza coercitiva con alta densidad, es esencial que el sinterizado proceda a baja temperatura, controlando el crecimiento del tamaño de grano.

Algunas formulaciones recomiendan el uso de óxido de silicio o de óxido de bismuto para cumplir ese fin.

El método de producción de una ferrita dura no es muy diferente al de una ferrita suave. Se usan algunas estrategias específicas, como el prensado en presencia de un campo magnético para el caso de la producción de un magneto anisotrópico. El método de prensado en húmedo ante un campo magnético mejora las características de este tipo de magnetos.

#### **2.3.4 Ferrita semidura**

Una ferrita magnética semidura posee propiedades entre la ferrita magnética suave y la dura, es comparativamente fácil de magnetizar, puede retener magnetización y puede producir cambio en el flujo magnético.

La aplicación típica de este tipo de ferritas es como memorias en equipo de cómputo electrónico, en el que se usa un toroide ultra pequeño.

En general para núcleos de memorias las ferritas de manganeso magnesio así como las ferritas de litio son de gran aplicación por sus características de gran rapidez de respuesta. En aplicaciones donde se requiere del uso de una memoria confiable no volátil, que no se pierda aún cuando la fuente de poder se ha desconectado. Aunque en años recientes se han dado grandes cambios en el desarrollo de memorias permanentes con semiconductores.

## Capítulo 2 Antecedentes

Los materiales para el grabado magnético de información requieren de las mismas características necesarias en los toroides de memorias magnéticas. Los materiales magnéticos usados en película para grabado magnético son diferentes de los cuerpos sinterizados que se han descrito, porque el material en polvo en sí es el material con las propiedades magnéticas deseadas para la aplicación.

El material en polvo para el grabado magnético debe ser estable, poseer alta fuerza coercitiva, y poseer un tamaño de partícula tan fino, como para poder ser puesto en una pintura o recubrimiento.

En 1951 M. Camuras<sup>[22]</sup> descubrió una forma acicular, o de aguja, de la hematita, la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , esta, así como la magnetita, pertenece al grupo de cristal tipo espinela. En términos de fuerza coercitiva presenta algunos problemas con algo de anisotropía cristalina. Cuando se hacen formas aciculares largas y finas, es posible añadir una anisotropía de forma.

Se logran mayores densidades de grabado magnético usando  $\text{CrO}_2$  acicular, absorbido en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## Capítulo 3 Técnica experimental

En este capítulo, sobre el desarrollo experimental, se describirán en forma general los dos diferentes métodos empleados en la preparación de muestras, así como las diferentes técnicas de caracterización de los materiales obtenidos.

Como se ha mencionado con anterioridad, los métodos de obtención usados son: el método de cerámica tradicional y el método de coprecipitación de carbonatos precursores de óxidos mezclados, que por simplicidad llamaremos de aquí en adelante a este último simplemente como *método de coprecipitación*. De modo general, se tratarán los siguientes puntos:

- (1) Preparación de muestras.
- (2) Evaluación fisicoquímica.
- (3) Caracterización por Espectroscopia de Inductancias.

### 3.1 Preparación de muestras por el método de cerámica tradicional

Para realizar este estudio se seleccionó una composición de ferrita de níquel-zinc, con la siguiente estequiometría:  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

La materia prima empleada en la preparación de estos materiales fue grado reactivo (Aldrich) con la siguiente pureza: NiO, 99.9%; ZnO, 99.9% y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  99.9%.

El proceso de formación de las muestras cerámicas<sup>(12)</sup> consiste en las siguientes etapas: (a) Mezclado y/o Molienda de la materia prima en húmedo, (b) Calcinación, (c) Plastificación, (d) Molienda en seco, (e) Dopado, (f) Moldeado o prensado y (g) Sinterización.

En la preparación de las muestras, fue necesario procesar tres lotes de una misma composición, fijando una sola temperatura de tratamiento térmico con diferentes tiempos de permanencia y diferentes proporciones de óxido de bismuto como dopante. Estos procesos se describen con detalle a continuación.

### **3.1.1 Mezclado y/o molienda de la materia prima**

La molienda se logró utilizando un molino vibratorio marca Fritsch, para obtener la distribución del tamaño de partícula requerida y producir un polvo reactivo, que fácilmente se densifica en las etapas posteriores del proceso.

La molienda se realizó en húmedo con alcohol etílico y se procesaron tres cargas de materia prima con la composición estequiométrica. El tiempo de molienda fue de 8 horas.

### **3.1.2 Calcinación**

La calcinación consistió en un tratamiento térmico a 800°C en una mufla digital programable marca Thermolyne, durante cuatro horas de permanencia, lo que permitió lograr parcialmente la fase cristalina de ferrita.

El material calcinado se molió con un mortero de ágata en seco para lograr obtener un polvo más homogéneo.

### **3.1.3 Dopado**

En este punto el material se separó en pequeños lotes para realizar diferentes adiciones de óxido de bismuto con concentraciones de 0%, 0.1%, 0.3% y 0.5% en peso.

### **3.1.4 Plastificación**

Para lograr el fácil manejo de las piezas prensadas previo a la sinterización, se empleó un aditivo plastificante. La mezcla estequiométrica de la materia prima se plastificó con el 1% en peso de alcohol polivinílico (PVA), empleando una solución acuosa al 10% de PVA.

### **3.1.5 Secado**

El material plastificado se secó en una estufa de laboratorio a 65 °C durante 2 horas.

### **3.1.6 Molienda**

El material plastificado se molió nuevamente, en seco, hasta lograr una mezcla homogénea utilizando con un mortero de ágata para eliminar la presencia de aglomerados.

### 3.1.7 Moldeado o prensado

El material obtenido en la etapa anterior se compactó en forma toroidal (anular) empleando una presión de 2 ton/cm<sup>2</sup> mantenida durante 1 minuto, con la finalidad de lograr el máximo empaquetamiento de partículas y la mayor homogeneidad, obteniéndose así las muestras toroidales con diferentes adiciones de óxido de bismuto.

### 3.1.8 Sinterización

La sinterización de las piezas prensadas se realizó en una mufla digital programable marca Thermolyne, en atmósfera de aire, con el propósito de obtener un material denso y duro empleando una temperatura lo suficientemente alta para promover la difusión de los componentes del polvo.

En la tabla 3.1 se describe el ciclo de sinterización empleado. La temperatura de tratamiento fue de 1200 °C, con tiempos de permanencia de 12, 24 ó 36 horas.

Cada una de las muestras con diferente contenido de óxido de bismuto se sinterizaron de acuerdo con los tres tiempos de tratamiento térmico indicado, con el propósito de obtener diferencias en el tamaño de grano de las piezas terminadas.

Durante el calentamiento y enfriamiento se controló la velocidad de cambio de la temperatura, para evitar que las piezas se dañaran o agrietaran.

**Tabla 3.1** Condiciones de sinterizado para las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional

<b>Intervalo de temperaturas</b>	<b>Rapidez de calentamiento</b>
T.amb → 250°C	3 °C/min
250°C → 250°C	30 min
250°C → 1200°C	12, 24 ó 36 hr
1200° → 400° C	3 °C/min
400°C → T.amb	3 °C/min

Durante el calentamiento a la temperatura de 250 °C se realizó una permanencia de 30 minutos para lograr la evaporación del plastificante (PVA) y evitar que las piezas se dañaran por una brusca evaporación del mismo<sup>[13]</sup>.

### **3.2 Preparación de las muestras por el método de coprecipitación.**

Para la síntesis de muestras empleando el método de coprecipitación, se seleccionaron dos composiciones de ferrita de níquel-zinc (Ni-Zn) con la siguiente estequiometría  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,

La materia prima empleada en la preparación de estos materiales fue también grado reactivo  $\text{ZnCl}_2$  98% (Fluka),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  98% (Lancaster),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  99% (Prolabo) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  98.9% (Prolabo).

El proceso de síntesis de las muestras consiste en las siguientes etapas<sup>[14]</sup>: (a) Disolución acuosa de los cationes  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  según las cantidades estequiométricas, (b) Disolución acuosa del agente precipitante (carbonato de sodio), (c) Adición regulada de la disolución de los cationes al agente precipitante, (d) Filtrado del precipitado obtenido, (e) Secado del precipitado formado de la reacción, (f) Calcinación, (g) Molienda, (h) Dopado, (i) Moldeado o Prensado y (j) Sinterizado.

En ambas composiciones se utilizó óxido de bismuto y óxido de silicio como dopantes en diferentes proporciones. Estos procesos se describen a continuación.

#### **3.2.1 Disolución acuosa de cationes $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$**

La disolución acuosa de los cationes se realizó en un vaso de precipitados de 1000 mL con 150 mL de agua destilada, calentando la solución durante 10 min, en una parrilla eléctrica con agitación magnética marca Thermolyne Cimarec 2, para lograr su fácil disolución.

En la Tabla 3.2 se muestran las cantidades estequiométricas en gramos requeridos para preparar 20 gr de cada composición de ferrita.

**Tabla 3.2** Cantidad de reactivo adicionado para preparar 20 gr de ferrita para ambas composiciones

Reactivo	Cantidad de reactivo (gr)	
	$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$	$Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	8.7	4.62
$ZnCl_2$	4.02	7.42
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9.80 H_2O$	70.07	70.66

### 3.2.2 Disolución acuosa del agente precipitante

La disolución acuosa del  $Na_2CO_3$  se realizó en un vaso de precipitados de 500 mL, con 200 mL de agua destilada en una parrilla eléctrica con agitación magnética marca Thermolyne, con calentamiento durante 10 min a una temperatura de 40 - 50 °C.

En la tabla 3.3 se muestra la cantidad requerida de  $Na_2CO_3$  en gramos para lograr la precipitación simultánea completa de los tres cationes para 20 gramos de ferrita, considerando un exceso del 5% en peso para ambas composiciones.

**Tabla 3.3** Cantidad de  $Na_2CO_3$  necesario para lograr la precipitación de los cationes

Composición	Gramos requeridos de $Na_2CO_3$ con exceso de 5% en peso
$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$	37.60
$Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$	37.29

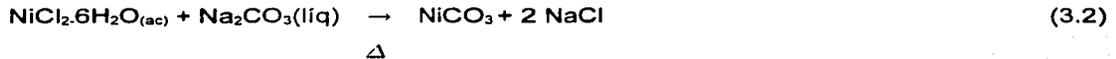
### 3.2.3 Velocidad de disolución de cationes

Una vez obtenidas las disoluciones de los cationes y del agente precipitante por separado, la solución de cationes se colocó en una bureta de 30 mL, con el propósito de regular la velocidad de adición de éstos a la solución de  $Na_2CO_3$ . Esta velocidad de adición fue de aproximadamente 5 mL cada 20 seg, hasta terminar la disolución, para obtener la mayor cantidad y homogeneidad del precipitado formado.

El precipitado se mantuvo con agitación constante y lenta a una temperatura de 60-80 °C durante una hora. El pH de la solución se mantuvo entre 9 y 11.

Las reacciones involucradas en la obtención de los carbonatos de los cationes presentes se muestran en las reacciones 3.1 a 3.3.

**Reacciones involucradas en la precipitación**



**3.2.4 Filtrado del precipitado formado**

El precipitado obtenido del proceso anterior fue de color café rojizo de aspecto homogéneo, el cual se lavó con 500 mL de agua destilada a temperatura ambiente con el propósito de eliminar las sales solubles formadas durante la reacción. Posteriormente se filtró en vacío para poder separar el precipitado de la solución donde se formó.

**3.2.5 Secado**

El secado se realizó a una temperatura de 40 °C durante 24 hr, en una estufa de laboratorio para poder eliminar el agua de lavado.

**3.2.6 Calcinación**

La calcinación consistió en un tratamiento térmico en una mufla digital programable marca Thermolyne a 800 °C durante tres hr en atmósfera de aire, lo que permitió descomponer los carbonatos a óxidos y formar parcialmente la fase cristalina de ferrita. Después de este proceso se obtuvieron los óxidos de los metales correspondientes, estas reacciones se muestran en las ecuaciones 3.4 a 3.6

**Reacciones involucradas en la obtención de óxidos.**



$\Delta$



$\Delta$



$\Delta$

### **3.2.7 Molienda**

El material calcinado se molió con un mortero de ágata durante 30 min, con el propósito de lograr un polvo de aspecto homogéneo y fácil de manejar. En estos polvos no fue necesaria la adición de plastificantes debido a la fácil compactación que ofrece el material.

### **3.2.8 Dopado**

Después de la molienda se realizaron por separado diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  con concentraciones de 0%, 0.1%, 0.3% y 0.5% en peso respectivamente a varios lotes de los óxidos en polvo previamente calcinados.

### **3.2.9 Moldeado y prensado.**

El material dopado se compactó en forma toroidal (anular) empleando una presión de 2 ton/cm<sup>2</sup> mantenida durante un minuto, para lograr un mayor empaquetamiento de las muestras.

### **3.2.10 Sinterización**

La sinterización de las piezas moldeadas se realizó en atmósfera de aire, la temperatura de tratamiento y tiempo de permanencia fue de 1000 °C durante 24 hr respectivamente, con la finalidad de obtener diferencias y correlaciones entre las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas por el método de cerámica tradicional y las coprecipitadas. En la tabla 3.4 se describen las condiciones de sinterizado.

**Tabla 3.4** Ciclo de sinterizado para las muestra preparadas por coprecipitación

<b>Intervalo de temperaturas</b>	<b>Rapidez de calentamiento</b>
T. amb → 250 °C	3°C/min
250°C → 1000°C	3°C/min
1000°C → 1000°C	24 hr
1000°C → 400°C	3°C/min
400 °C → T.amb	3°C/min

### 3.3 Evaluación fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de las muestras obtenidas por ambos métodos, de obtención comprendió las siguientes evaluaciones: densidad de las piezas después del sinterizado, tamaño de grano promedio de las piezas sinterizadas, identificación de la fase cristalina presente por difracción de rayos X y temperatura de Curie.

#### 3.3.1 Densidad

La densidad de las muestras moldeadas, después del sinterizado se determinó con una balanza densímetro marca Mettler Toledo, modelo AB 104 – s. Esta técnica se basa en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{A}{A - B(D_0 - D_L)} + D_L \quad (3.4)$$

donde:

$D$  = densidad de la muestra.

$A$  = peso de la muestra en aire.

$B$  = peso de la muestra en el líquido auxiliar

$D_0$  = densidad del líquido auxiliar.

$D_L$  = densidad del aire, 0.0012 g/cm<sup>3</sup>.

La densidad también se calculó mediante la relación masa/volumen considerando las dimensiones de cada muestra.

### **3.3.2 Tamaño de grano**

En la realización de esta evaluación se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Leica Cambridge Stereoscan modelo 440. Las muestras fueron fracturadas y limpiadas con alcohol etílico en un baño de ultrasonido marca Fisher Scientific FS 30, durante 30 min, para poder eliminar grasa e impurezas.

La determinación de tamaño de grano se realizó directamente en las micrografías obtenidas, mediante un análisis estadístico que implica establecer el número de fronteras o límites de grano que cruzan una distancia determinada entre cualquiera dos puntos de la micrografía. El tamaño de grano promedio se establece entonces dividiendo dicha distancia entre el número de fronteras de grano.

Para las piezas obtenidas por el método de cerámica tradicional, se analizaron tamaño de grano de las muestras con 0% y 0.5% en peso de óxido de bismuto sinterizadas a 12 y 36 hr de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Para las piezas obtenidas por el método de coprecipitación se analizó el tamaño de grano de las muestras con 0% y 0.5% en peso de óxido de bismuto y de óxido de silicio con composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , con la finalidad de realizar una comparación del tamaño de grano entre ambos métodos y poderlas relacionar con las diferentes propiedades magnéticas.

### **3.3.3 Difracción de rayos X**

En la caracterización del polvo calcinado mediante difracción de rayos X, se empleó un difractómetro Siemens D – 5000, con el propósito de identificar la fase cristalina presente.

Se caracterizaron también polvos de ferrita sinterizada de las muestras obtenidas por ambos métodos. Para ello se molió en mortero de ágata una pequeña cantidad de material ya sinterizado de cada composición de ferrita y de cada método de síntesis, usando muestras sin adición de dopante.

### 3.3.4 Temperatura de Curie

Para evaluar la temperatura de Curie de las muestras sinterizadas, se empleó el dispositivo mostrado en la Figura 3.1.

Las muestras se embobinaron con alambre magneto de cobre calibre 25 en forma de transformador, es decir, con dos embobinados, un primario y un secundario con 10 y 5 espiras respectivamente.

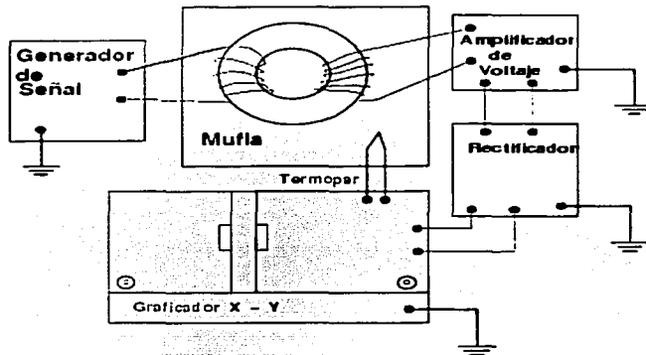


Figura 3.1 Dispositivo para obtener la temperatura de Curie

El dispositivo conocido como *permeabímetro* consiste de un *generador de funciones* (HP 3312A), mediante el cual se alimenta al embobinado primario de la muestra una corriente AC con frecuencia de 2 KHz.

Como consecuencia de la naturaleza magnética de las muestras se induce en el embobinado secundario un voltaje que después de pasar por un *convertidor logarítmico* (Philips PM- 5161) se registra en el eje Y de un graficador XY.

La temperatura de la muestra se registra mediante un termopar, cuya señal se alimenta al eje X del mismo graficador.

El voltaje,  $V_s$ , en el embobinado secundario está directamente relacionado con la permeabilidad  $\mu$  del material, mediante la relación:

$$V_s = K \mu \quad (3.5)$$

donde  $K$  es una constante

Se obtiene entonces la variación de la permeabilidad  $\mu$  en función de la temperatura. A la temperatura de Curie la inducción o permeabilidad cae bruscamente desde su valor máximo hasta prácticamente cero. Esta caída nos permite establecer la temperatura de Curie, que corresponde a la temperatura de transición de la fase ferrimagnética a una fase paramagnética.

### 3.4 Caracterización por espectroscopía de inductancias

La técnica de espectroscopía de inductancias nos permite conocer el comportamiento de estas muestras magnéticas en función de la frecuencia. Propiedades como inductancia o permeabilidad en función de la frecuencia, así como la frecuencia de relajamiento las podemos establecer mediante esta técnica.

Las muestras toroidales obtenidas tanto por el método de cerámica tradicional como por coprecipitación fueron embobinadas con 10 espiras de un embobinado de baja inductancia usando alambre magneto de cobre calibre 25. Las muestras, a través del embobinado, se conectaron a las terminales de medición de un analizador de impedancias HP 4192 A, controlado por una computadora personal. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, a 94 diferentes frecuencias en el intervalo de 5 Hz a 13 MHz.

Adicionalmente, las muestras que lo requerían, por tener una frecuencia de relajamiento superior o en las proximidades de 10 – 13 MHz, se caracterizaron usando un analizador de redes de alta frecuencia marca Agilent 8753 ES a 400 diferentes frecuencias en el intervalo de 30 KHz a 200 MHz.

En ambos casos se registraron los valores de la impedancia real e imaginaria ( $Z'$  y  $Z''$ , respectivamente) en función de la frecuencia.

La inductancia  $L$  se calculó a partir de la impedancia  $Z$  mediante las ecuaciones (3.6) y (3.7) para la inductancia real e imaginaria, respectivamente:

$$L' = \frac{Z''}{2\pi f} \quad (3.6)$$

$$L'' = \frac{Z'}{2\pi f} \quad (3.7)$$

donde:

- $L'$  = inductancia real
- $L''$  = inductancia imaginaria
- $Z'$  = impedancia real
- $Z''$  = impedancia imaginaria
- $f$  = frecuencia

Por otra parte, la permeabilidad se determinó a partir de la inductancia mediante la ecuación (3.8).

$$\mu = \frac{L \times 10^3}{2 N^2 h \log_e \left( \frac{D_e}{D_i} \right)} = L G \quad (3.8)$$

donde:

- $L$  = inductancia en micro Henries
- $N$  = número de espiras
- $h$  = espesor o altura de la muestra en cm
- $D_e$  = diámetro externo en cm
- $D_i$  = diámetro interno en cm
- $G$  = factor geométrico, característico de cada muestra

De las gráficas obtenidas de permeabilidad real en función de la frecuencia, se obtuvo la permeabilidad inicial de las muestras a un frecuencia de 10 KHz, donde la permeabilidad real es constante.

Por otra parte, de las gráficas de permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia se obtuvo la frecuencia de relajamiento, que corresponde al máximo de dicha curva.

## Capítulo 4 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones realizadas en las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional y por el método de coprecipitación.

Se prepararon 12 muestras toroidales con diferente adición de óxido de bismuto para cada tiempo de sinterizado con una sola composición de ferrita por el método de cerámica tradicional y 16 muestras toroidales obtenidas por el método de coprecipitación con diferentes adiciones de óxido de bismuto y óxido de silicio basadas en dos composiciones de ferrita diferentes y sinterizadas con idéntico tratamiento térmico.

### 4.1 Resultados de la evaluación fisicoquímica

Los resultados de esta caracterización incluyen: densidad de las muestras sinterizadas, tamaño de grano promedio, análisis de la fase cristalina presente y temperatura de Curie.

#### 4.1.1 Resultados de la evaluación de densidad

Como se señaló en la sección 3.3.1, la densidad se evaluó mediante dos diferentes técnicas. La primera usando una balanza densímetro y la segunda mediante la relación masa/volumen.

En la Tabla 4.1 se presentan los valores de densidad que se obtuvieron mediante la técnica de la balanza densímetro, en las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  que se sintetizaron por la técnica de cerámica tradicional. Estas muestras, como se ha señalado, se sinterizaron con diferentes tiempos de permanencia a la temperatura de tratamiento de 1200 °C

La tabla también indica el contenido de dopante (óxido de bismuto, en este caso) y el tiempo de sinterización de cada una de las muestras.

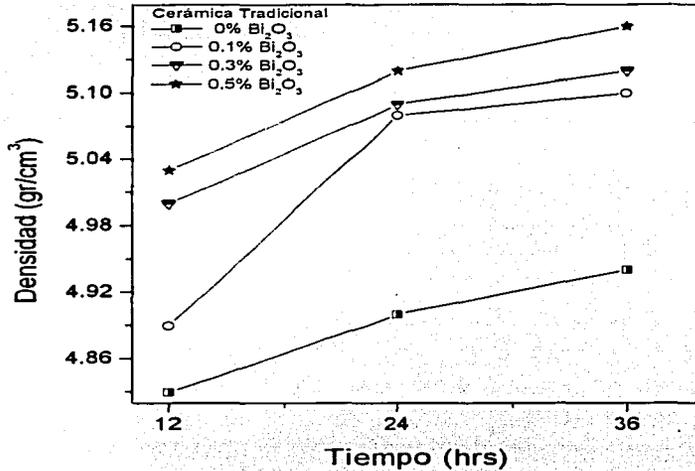
**Tabla 4.1** Densidad de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de sinterizado (hr)</b>	<b>Densidad (gr/cm<sup>3</sup>) densímetro</b>
0% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.83
0.1% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.89
0.3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	5.00
0.5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	5.03
0% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	4.90
0.1% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	5.08
0.3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	5.09
0.5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	5.12
0% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	4.94
0.1% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	5.10
0.3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	5.12
0.5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	5.16

En la figura 4.1 se muestra claramente el efecto del tiempo de sinterización y del contenido de óxido de bismuto en la densidad. Observamos que al incrementar el tiempo de tratamiento de 12 a 24 hr la densidad aumenta marcadamente para después incrementarse más lentamente con un tiempo de sinterizado de 36 hr. Un comportamiento similar se muestra en el caso de la cantidad de óxido de bismuto adicionado. La densidad se incrementa bruscamente cuando el material se dopa con 0.1% de óxido de bismuto, muestra que el cambio en densidades se hace más suave a mayor niveles de dopante.

Cuando comparamos los valores de esta densidad con aquellos obtenidos mediante la relación masa/volumen, observamos que estos últimos son menores en un 10–17% en promedio.

Asumimos que esto se debe a que en la técnica de la balanza densímetro que involucra inmersión de la pieza, se elimina la porosidad abierta de las superficies y la influencia de irregularidades geométricas, haciendo más precisa la determinación de densidad.



**Figura 4.1** Densidad en función del tiempo de sinterizado para las diferentes adiciones de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los valores de densidad obtenidos por el método de la balanza densímetro en las muestras preparadas por coprecipitación se presentan en la tabla 4.2. Estas muestras, como se ha mencionado, se sinterizaron a 1000 °C durante 24 hr y corresponden a dos diferentes composiciones. La tabla indica también el contenido y tipo de dopante adicionado en cada pieza.

**Tabla 4.2** Densidad de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación

Muestra	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	
	$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$	$Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$
0 % Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.85	4.84
0.1% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.87	4.87
0.3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.89	4.9
0.5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	4.92
0% SiO <sub>2</sub>	4.67	4.76
0.1% SiO <sub>2</sub>	4.8	4.8
0.3% SiO <sub>2</sub>	4.87	4.85
0.5% SiO <sub>2</sub>	4.91	4.88

En la figura 4.2 se muestra gráficamente los resultados presentados en la tabla 4.2, de la composición  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ . Observamos que la densidad es mayor en las muestras dopadas con óxido de bismuto respecto a los valores de las muestras dopadas con óxido de silicio. Los valores de densidad se incrementan bruscamente cuando el material se dopa con el 0.1% de ambos dopantes, mientras que el cambio en densidades se hace más suave a mayores niveles de dopante.

Cuando comparamos los valores de esta densidad con aquellas obtenidas mediante la relación masa / volumen, observamos nuevamente que estas últimas son menores en un 13 – 19 % en promedio.

En la figura 4.3, para la composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  observamos el mismo efecto de las muestras anteriores, sólo que el aumento en la densidad es más brusco cuando el material se dopa con 0.1%, 0.3% y 0.5% de ambos dopantes. Las muestras dopadas con óxido de bismuto presentan nuevamente mayores valores de densidad con respecto a las muestras dopadas con óxido de silicio.

Cuando comparamos los valores de esta densidad con aquellas obtenidas mediante la relación masa/volumen, observamos que estas últimas son menores en un 12–18%.

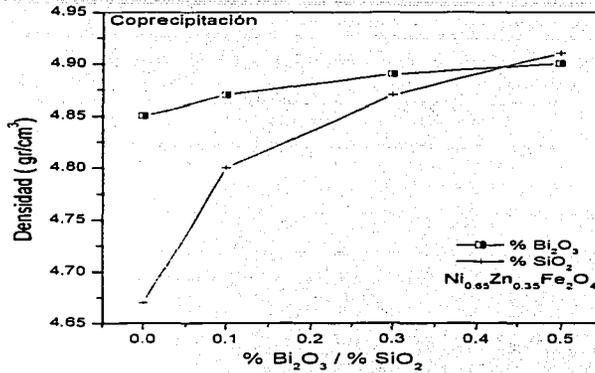


Figura 4.2 Densidad vs % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, para la composición Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

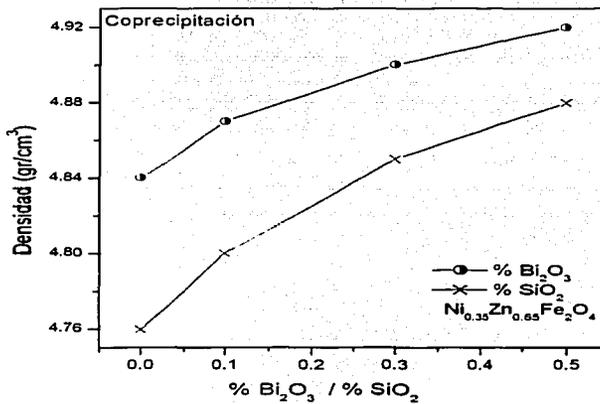


Figura 4.3 Densidad vs % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, para la composición Ni<sub>0.35</sub>Zn<sub>0.65</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 4.1.2 Resultados de la evaluación de tamaño de grano

Como se ha señalado en la sección 3.3.2, el tamaño de grano promedio se evaluó mediante un análisis estadístico del número de fronteras de grano que cruzan una distancia determinada.

En la tabla 4.3 se presentan los valores de tamaño de grano promedio que se calcularon directamente de las micrografías de las muestras obtenidas por el método de cerámica tradicional y que se sinterizaron a la temperatura de 1200 °C.

La tabla también indica la composición de las muestras, el contenido de dopante (óxido de bismuto) y el tiempo de sinterización de cada muestra.

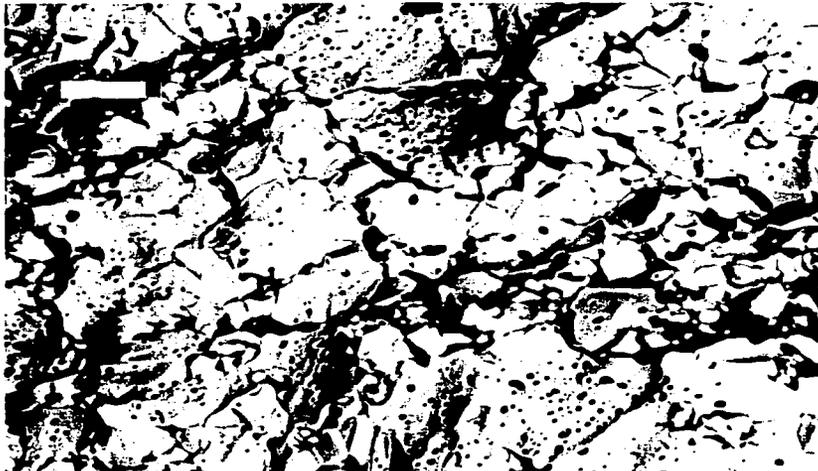
**Tabla 4.3** *Tamaño de grano para las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional*

Muestra	Tamaño de grano
$Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$	(micras)
0% $Bi_2O_3$ 12 hr sinterizado	10.1
0.5% $Bi_2O_3$ 12 hr sinterizado	14.2
0% $Bi_2O_3$ 36 hr sinterizado	14.5
0.5% $Bi_2O_3$ 36 hr sinterizado	17.5

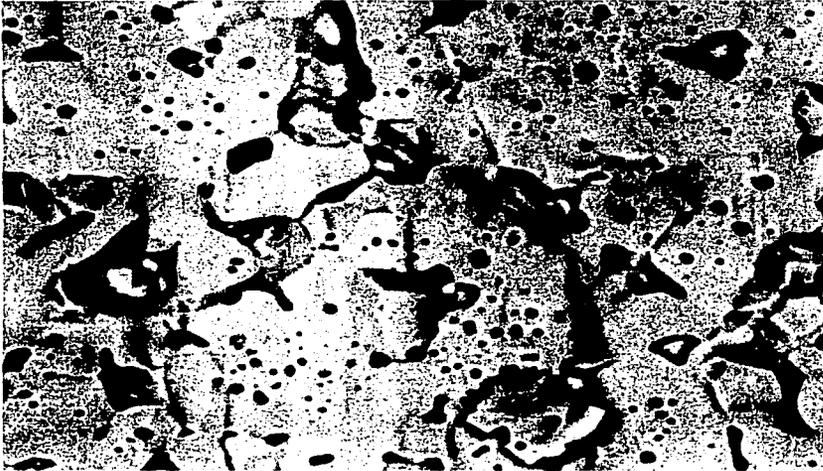
En las figuras 4.4 a 4.7 se muestran las micrografías de las muestras obtenidas por el método de cerámica tradicional de composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , sinterizadas a 1200 °C durante 12 y 36 hr y con 0% y 0.5% en peso de aditivo.



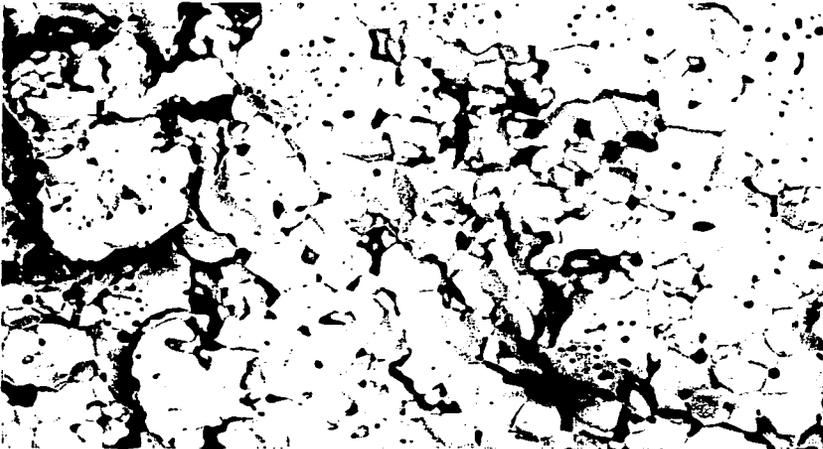
**Figura 4.4.** Micrografía de ferrita sin aditivo, sinterizada durante 12 hr a 2000 aumentos



**Figura 4.5** Micrografía de ferrita con 0.5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizada durante 12 hr a 2000 aumentos



**Figura 4.6** Micrografía de ferrita sin aditivo sinterizada durante 36 horas a 2000 aumentos



**Figura 4.7** Micrografía de ferrita con 0.5 % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sinterizada por 36 hr a 2000 aumentos

#### Capítulo 4 Resultados

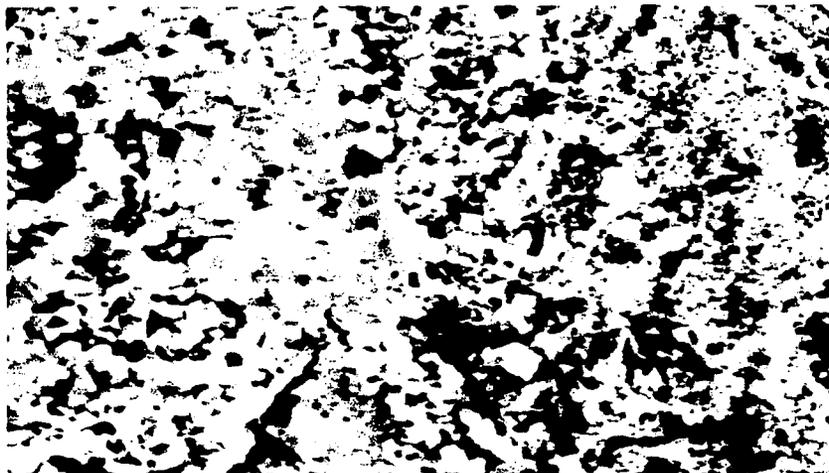
En las micrografías anteriores observamos que las muestras dopadas con el 0.5% de aditivo, figuras 4.5 y 4.7 presenta una estructura granular más definida y con poca porosidad intragranular, en cambio para las muestras sin aditivo se presenta una estructura menos definida y con mayor porosidad, como se aprecia en las micrografías 4.4 y 4.6

En la tabla 4.4 se presentan los valores de tamaño de grano promedio que se obtuvieron directamente de las micrografías de las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  preparadas por el método de coprecipitación, esta tabla también señala la cantidad de dopantes adicionados. Estas muestras se sinterizaron a 1000 °C durante 24 hr.

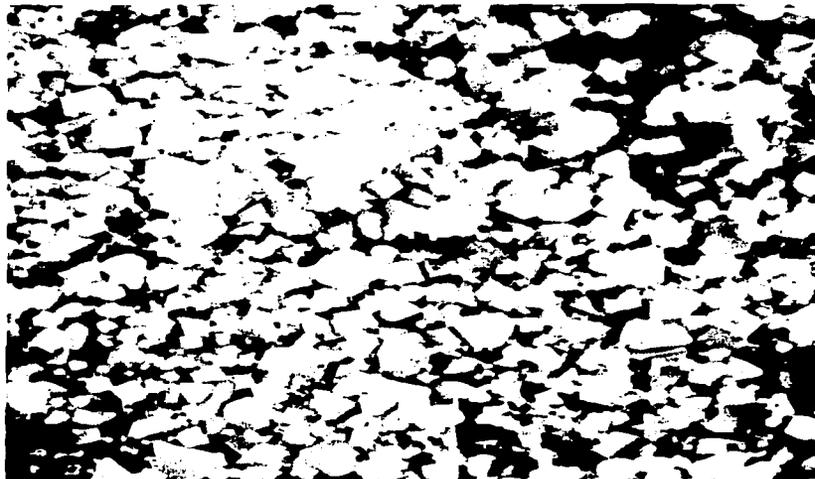
**Tabla 4.4** *Tamaño de grano para las muestras preparadas por el método de coprecipitación*

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de grano</b>
<b><math>\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>(micras)</b>
0.0% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.6
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1.5
0.5% $\text{SiO}_2$	1.0

En las Figuras 4.8 se observa que la muestra sin aditivo presenta un tamaño de grano promedio más pequeño con respecto a las muestras con aditivos figuras 4.9 y 4.10. En la micrografía 4.9 se observa un tamaño de grano promedio mayor con la muestra dopada con 0.5% en peso de óxido de bismuto, respecto a la micrografía de la figura 4.10, que corresponde a la muestra con 0.5% de óxido de silicio, en la que se observa un menor crecimiento de grano. En ambas muestras no se observa la presencia de porosidad.

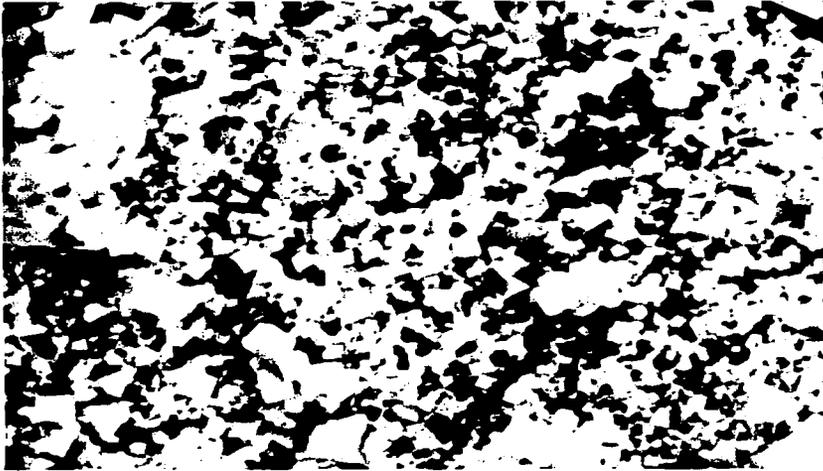


**Figura 4.8** Micrografía de ferrita,  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , sin aditivo a 6000 aumentos



**Figura 4.9** Micrografía de ferrita,  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , con 0.5% de  $Bi_2O_3$  a 6000 aumentos

TESIS CON  
PÁGINA DE ORIGEN



*Figura 4.10 Micrografía de ferrita,  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , con 0.5%  $SiO_2$  a 6000 aumentos*

### **4.1.3 Difracción de rayos X**

Se obtuvieron difractogramas de rayos X de las muestras de ferrita ya sinterizadas para ambas composiciones y métodos de preparación, sólo para las muestras sin dopantes. Para ello se hizo la molienda de fragmentos de material en mortero de ágata. Las dos composiciones de ferrita presentan la misma fase con estructura de espinela, con solo pequeñas diferencias en las intensidades relativas de difracción como se indica en las Figuras 4.11 y 4.12. Para la composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ , el difractograma fue similar para ambos métodos de síntesis. Para la composición  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ , obtenida por el método de coprecipitación, se observa la presencia de la ferrita formada con una pequeña porción de materia prima sin reaccionar en el difractograma de la figura 4.12

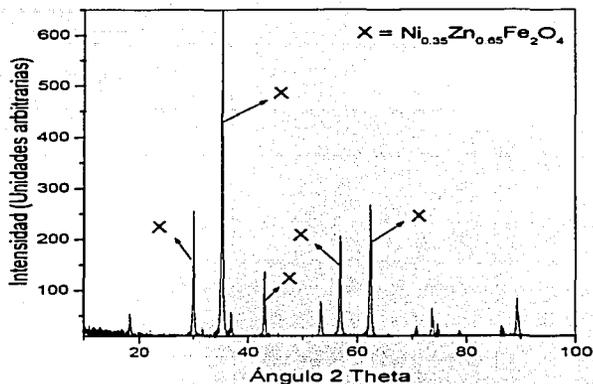


Figura 4.11 Difractograma de rayos X para Ni<sub>0.35</sub>Zn<sub>0.65</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

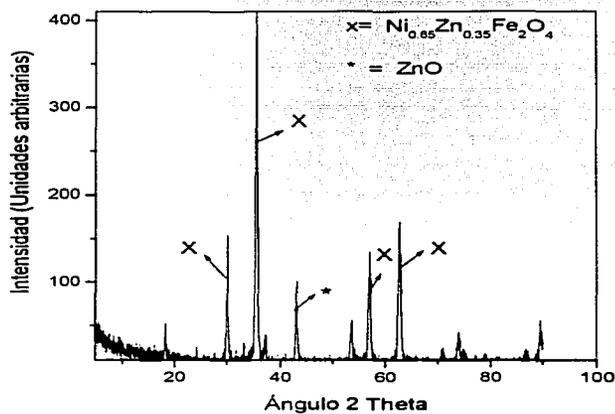


Figura 4.12 Difractograma de rayos X para Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 4.1.4 Resultados de la determinación de temperatura de Curie

De acuerdo con el principio del permeabilómetro <sup>[23]</sup>, el voltaje de salida de la muestra  $V_s$  es directamente proporcional, al igual que la inductancia, a la permeabilidad del material  $V_s = A\mu$ , afectado por una constante es posible convertir estos valores de voltaje a permeabilidad, para poder así obtener las gráficas de  $\mu$  en función de la temperatura.

En la tabla 4.5 se presentan los valores de temperatura de Curie ( $T_c$ ) de las muestras de composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$

Estas muestras, como se ha señalado, se sinterizaron con diferentes tiempos de permanencia a la temperatura de tratamiento de 1200 °C. Esta tabla también indica el contenido de dopante (óxido de bismuto) y el tiempo de sinterización de cada una de las muestras

En las figuras 4.13 a 4.15 se observa que la temperatura de Curie al igual que la densidad aumenta más bruscamente cuando el material se dopa con el 0.1% en peso de óxido de bismuto, mientras que el cambio en Temperatura de Curie se hace más suave a mayores niveles de dopante.

**Tabla 4.5** Temperatura de Curie para las muestra preparadas por el método de cerámica tradicional de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Muestra	Sinterizado ( $\mu_i$ ) (hr)	$T_c$ °C
0% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12	187.4
0.1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12	450.5
0.3% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12	584.1
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12	591.7
0% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24	232
0.1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24	546.7
0.3% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24	685.7
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24	697.6
0% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36	382.4
0.1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36	703.7
0.3% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36	751.4
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36	802.2

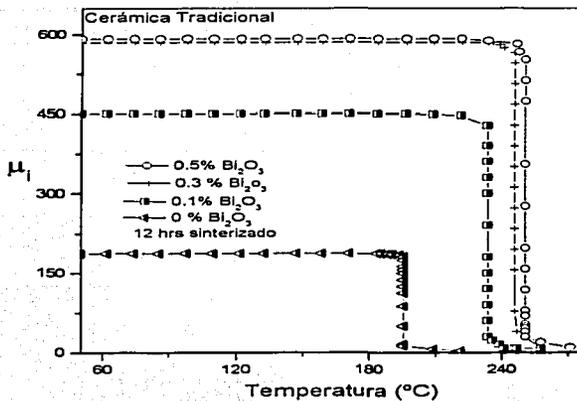


Figura 4.13 Permeabilidade inicial vs temperatura, 12 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

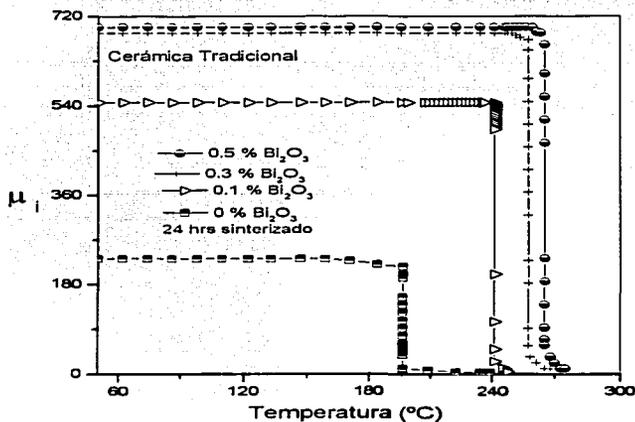


Figura 4.14 Permeabilidade inicial vs temperatura, 24 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

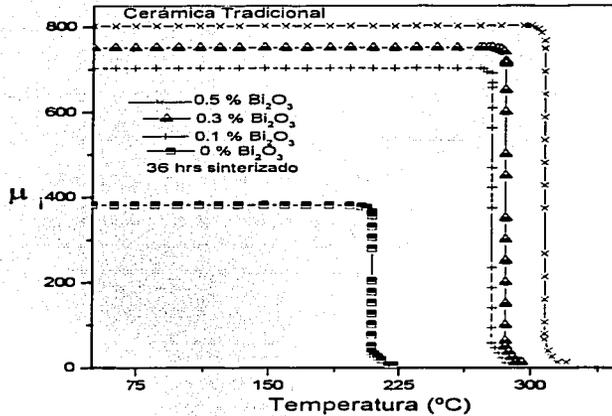


Figura 4.15 Permeabilidad inicial vs temperatura, 36 hr de sinterizado diferentes adiciones de  $Bi_2O_3$

En la tabla 4.6 se presentan los valores de temperatura de Curie de las muestras de composición  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  y  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  que se sintetizaron por el método de coprecipitación. Estas muestras como se ha señalado se sinterizaron a 1000 °C durante 24 hr.

En la tabla se indica también el contenido de dopantes (en este caso se utilizó óxido de bismuto y óxido de silicio) y la permeabilidad inicial de cada muestra.

**Tabla 4.6** Temperatura de Curie para las muestras preparadas por el método de coprecipitación. Composición  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Muestra	Temperatura de Curie (°C)	
	$Ni_{0.65}Zn_{0.35}$	$Ni_{0.35}Zn_{0.65}$
0% $Bi_2O_3$	166	199
0.1% $Bi_2O_3$	189	205
0.3% $Bi_2O_3$	194	211
0.5% $Bi_2O_3$	196	222
0% $SiO_2$	166	200
0.1% $SiO_2$	156	192
0.3% $SiO_2$	150	183
0.5% $SiO_2$	147	171

Los resultados de la tabla anterior se muestran gráficamente en las figuras 4.16 a 4.19. Se observa que la temperatura de Curie es más elevada para las muestras de composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  que las de composición  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  con cualquiera de los dopantes, y siendo ésta aún mayor en las muestras dopadas con óxido de bismuto, para ambas composiciones.

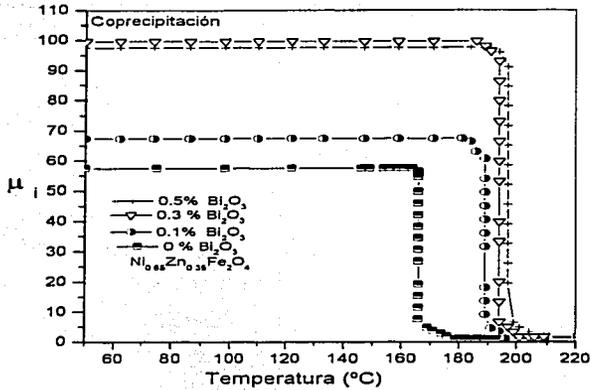


Figura 4.16 Permeabilidade inicial vs temperatura. Composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , con diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

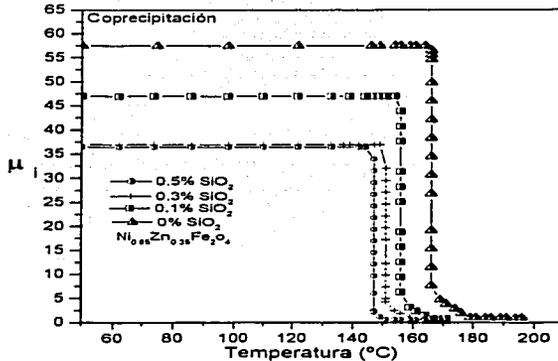
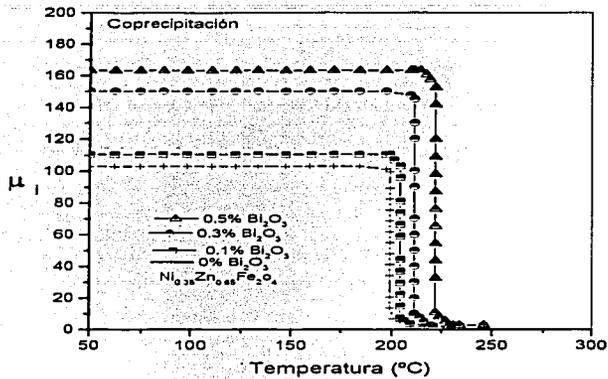
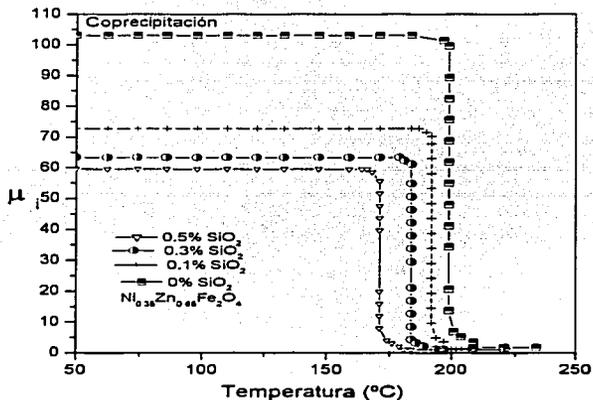


Figura 4.17 Permeabilidade inicial vs temperatura. Composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , con diferentes adiciones de  $\text{SiO}_2$



**Figura 4.18** Permeabilidad vs temperatura. Composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$



**Figura 4.19** Permeabilidad vs temperatura. Composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con diferentes adiciones de  $\text{SiO}_2$

## **4.2 Resultados de la caracterización por espectroscopía de inductancias**

La caracterización por espectroscopía de inductancias de las muestras preparadas por ambos métodos se realizó a temperatura ambiente, el voltaje de prueba fue constante e igual a 0.01 V .

Uno de los sistemas de medición (HP 4192A), operado a través de una computadora personal, evaluó automáticamente la impedancia real e imaginaria de las muestras a 94 diferentes frecuencias puntuales en el intervalo de 5 Hz hasta 13 MHz, a través de un programa previamente desarrollado para tal efecto.

El otro sistema de medición utilizado (analizador de redes Agilent 8753ES), que sigue el mismo principio de operación y también operado a través de una computadora, evaluó automáticamente la impedancia real e imaginaria a 400 diferentes frecuencias en el intervalo de 30 KHz hasta 200 MHz.

En ambos sistemas de medición, a partir de los valores de impedancia se establecieron los de inductancia y a partir de estos últimos se calcularon los valores de permeabilidad, para cada una de los diferentes frecuencias consideradas.

En este análisis se separaron los valores reales e imaginarios tanto de la inductancia como de la permeabilidad, de acuerdo con las ecuaciones (3.6) a (3.8); estableciendo el comportamiento de la permeabilidad real e imaginaria como función de la frecuencia.

En la tabla 4.7 se presentan los valores de permeabilidad inicial ( $\mu_i$ ) y de frecuencia de relajamiento para las muestras de composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  que se sintetizaron por el método de cerámica tradicional, en esta tabla también se indica el contenido de dopante (óxido de bismuto) y el tiempo de sinterización de cada muestra.

**Tabla 4.7** Principales propiedades magnéticas de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional para la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Muestra	Sinterizado 1200 °C	$\mu_i$ ( a 1 KHz)	$f_r$ (MHz)
0 % $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12 hr	187.4	3.45
0.1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12 hr	450.5	3.19
0.3% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12 hr	584.1	2.58
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	12 hr	591.7	2.55
0 % $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24 hr	232	3.32
0.1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24 hr	546.7	2.72
0.3% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24 hr	685.7	2.2
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	24 hr	697.6	2.1
0 % $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36 hr	382.4	2.6
0.1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36 hr	703.7	2.21
0.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36 h	751.4	2.1
0.5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	36 hr	802.2	2.08

En las Figuras 4.22 a 4.24 se observa que la permeabilidad real ( $\mu'$ ) en función de la frecuencia (f), prácticamente permanece constante, hasta que a cierto valor empieza a disminuir. El punto en el que ocurre el cambio de pendiente de dicha caída se conoce como frecuencia de relajamiento ( $f_r$ ), ésta se observa más claramente en la curva de permeabilidad imaginaria ( $\mu''$ ) en función de la frecuencia, corresponde al valor máximo de esta curva.

La permeabilidad inicial aumenta más bruscamente cuando el material se dopa con el 0.1% en peso de óxido de bismuto, mientras que el cambio en la permeabilidad se hace más suave a mayores niveles de dopante. En las gráficas de permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia, la ( $f_r$ ) disminuye bruscamente cuando el material se dopa con el 0.1% en peso de óxido de bismuto, y este cambio en ( $f_r$ ) es más suave a mayores niveles de dopante.

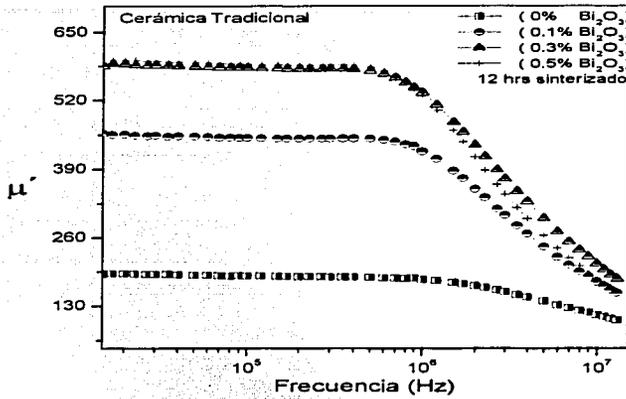
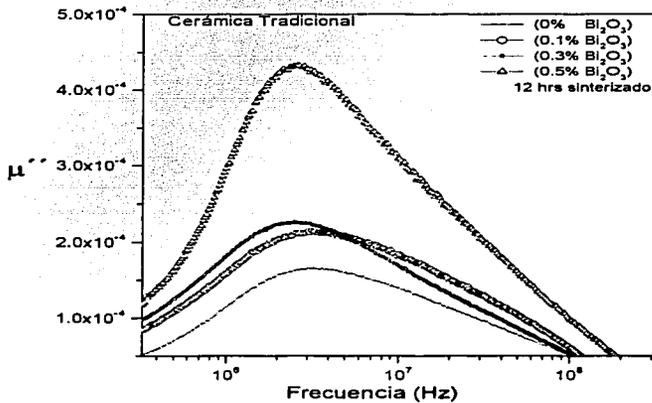


Figura 4.20 Permeabilidade real vs frecuencia para 12 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$



TESIS CCN  
FILA DE ORIGEN

Figura 4.21 Permeabilidade imaginaria vs frecuencia para 12 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

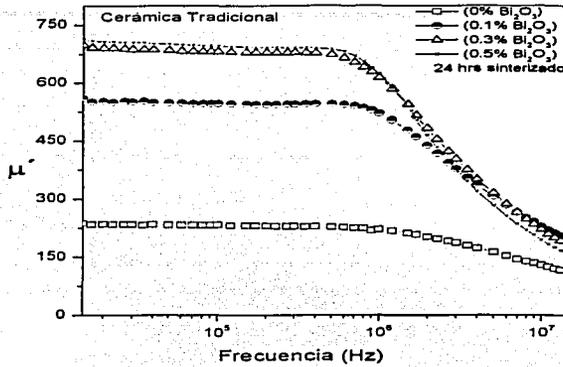


Figura 4.22 Permeabilidade real vs frecuencia para 24 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

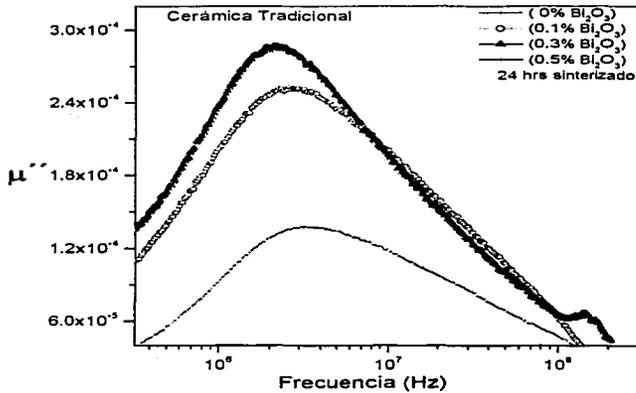


Figura 4.23 Permeabilidade imaginaria vs frecuencia para 24 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

TESIS CON  
FALSA ORIGEN

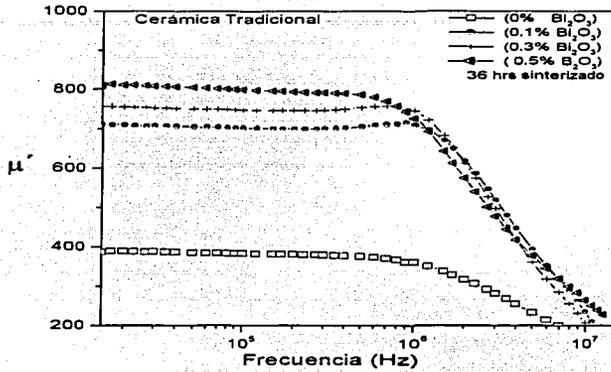


Figura 4.24 Permeabilidade real vs frecuencia, 36 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

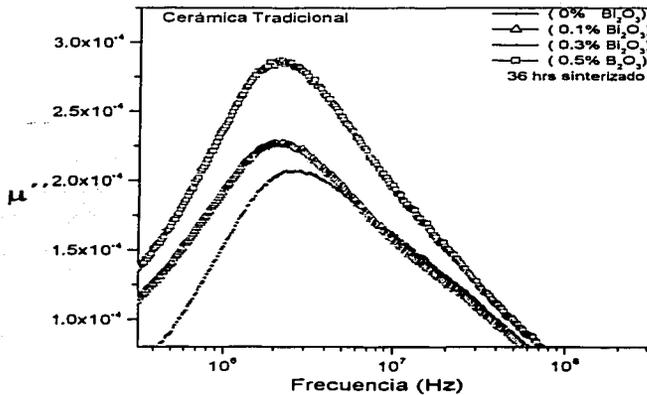


Figura 4.25 Permeabilidade imaginaria vs frecuencia, 36 hr de sinterizado y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

#### Capítulo 4 Resultados

En la tabla 4.8 se señalan los valores de las principales propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación. Las propiedades magnéticas evaluadas, que definen la calidad del material, son: permeabilidad inicial, frecuencia de relajamiento, la cantidad y el tipo de dopante empleado.

La información de la Tabla 4.8 se muestra gráficamente en las figuras 4.26 a 4.33 en las que se observa el comportamiento de permeabilidad real e imaginaria de las muestras para las composiciones:  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  sinterizadas a 1000 °C durante 24 horas.

Las figuras 4.26 y 4.28 muestran el comportamiento de la permeabilidad real en función de la frecuencia para las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopadas con diferentes proporciones de óxido de bismuto y óxido de silicio respectivamente. En estas gráficas se observa que la permeabilidad inicial se incrementa con el contenido de óxido de bismuto y disminuye cuando se aumenta el contenido de óxido de silicio.

Las figuras 4.27 y 4.29 muestran el comportamiento de la permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia, para las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , en las que el valor de frecuencia de relajamiento tiene un comportamiento inverso respecto a la permeabilidad.

Las muestras dopadas con óxido de bismuto, son las que presentan menores frecuencias de relajamiento respecto a las muestras dopadas con óxido de silicio, es decir, la frecuencia de relajamiento aumenta a medida que aumenta el contenido de óxido de silicio y disminuye con el contenido de óxido de bismuto.

En las figuras 4.30 a 4.33 se presenta el mismo comportamiento para la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Se puede observar que, simplemente por la diferencia en composición ( $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), genera una diferencia en los valores de permeabilidad inicial y de frecuencia de relajamiento.

Capítulo 4 Resultados

**Tabla 4.8** Principales propiedades magnéticas de las muestras preparadas por el método de coprecipitación para la composición  $Ni_x Zn_{1-x} Fe_2O_4$ .

Muestra	$F_r$ (MHz)		$\mu_i$ (a 1 KHz)	
	$Ni_{0.65}Zn_{0.35}$	$Ni_{0.35}Zn_{0.65}$	$Ni_{0.65}Zn_{0.35}$	$Ni_{0.35}Zn_{0.65}$
	0 % $Bi_2O_3$	124.1	8.1	57.5
0.1 % $Bi_2O_3$	103.6	7.3	67.4	110.5
0.3 % $Bi_2O_3$	71.2	6.6	97.6	150.1
0.5 % $Bi_2O_3$	68.3	3	99.6	163.4
0% $SiO_2$	124.1	8.1	57.5	103.1
0.1% $SiO_2$	167.2	70.3	47	72.7
0.3% $SiO_2$	186	103.8	38	63.3
0.5% $SiO_2$	187	119.4	36.4	59.6

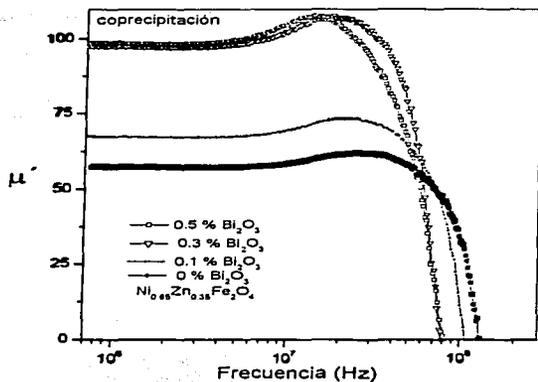


Figura 4.26 Permeabilidad real vs frecuencia para la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

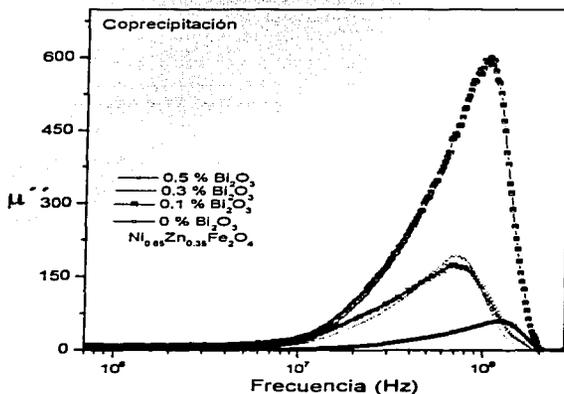


Figura 4.27 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia para la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

TESIS CON  
PIA A 15 ORIGEN

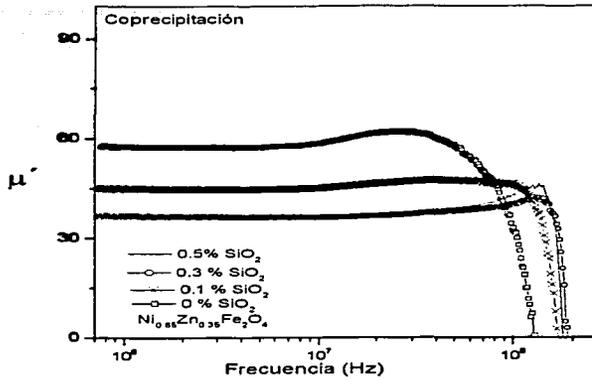


Figura 4.28 Permeabilidad real vs frecuencia para la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y diferentes adiciones de  $\text{SiO}_2$

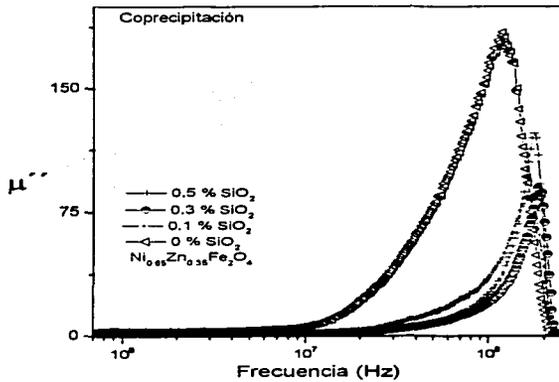


Figura 4.29 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia para la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y diferentes adiciones de  $\text{SiO}_2$

TESIS CON  
FALLA LE ORIGEN

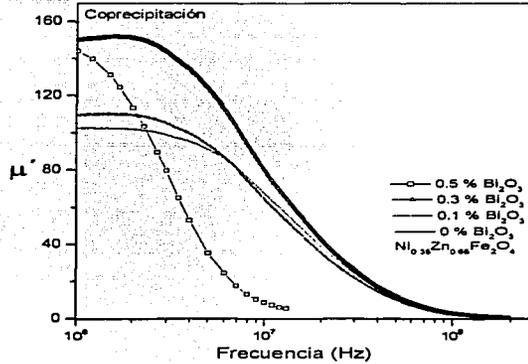
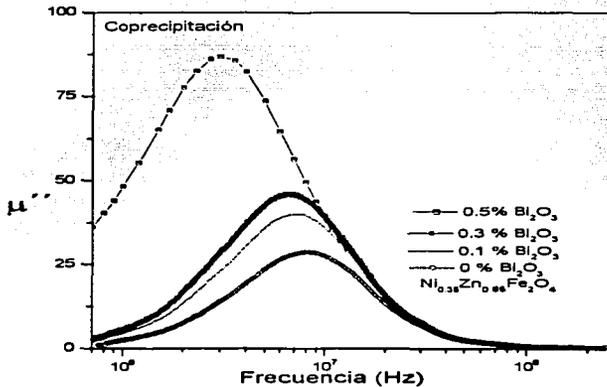


Figura 4.30 Permeabilidad real vs frecuencia para la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.31 Permeabilidad imaginaria vs frecuencia. Composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , diferentes adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

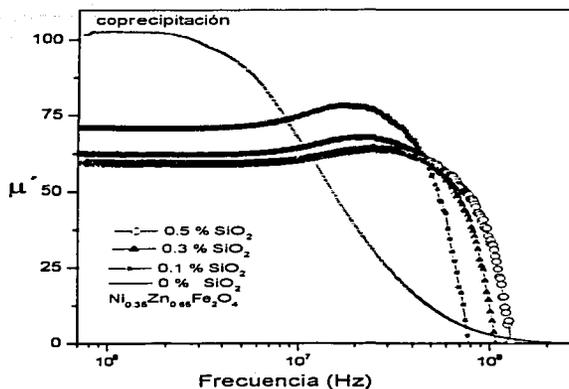


Figura 4.32 Permeabilidade real vs frecuencia. Composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  y diferentes adiciones de  $SiO_2$

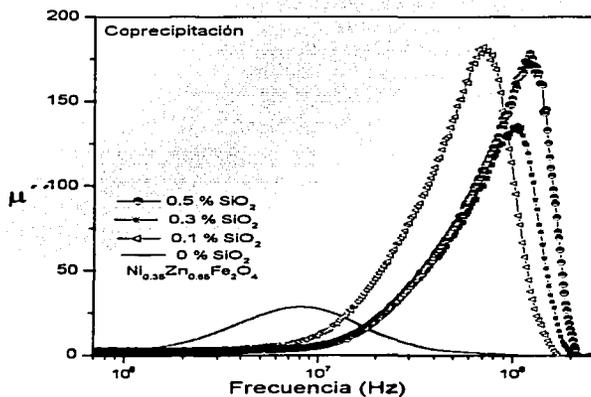


Figura 4.33 Permeabilidade imaginaria vs frecuencia. Composición  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  y diferentes adiciones de  $SiO_2$

## **Capítulo 5 *Discusión y análisis.***

En este capítulo se presenta la discusión y el análisis de propiedades de las muestras preparadas por la técnica de cerámica tradicional y por la técnica de coprecipitación. Se establecen relaciones entre las propiedades manifestadas por los materiales con su composición y su microestructura.

Para la comparación de las técnicas sólo se consideró una composición estequiométrica de ferrita y un sólo dopante, ya que en la síntesis por cerámica tradicional sólo se utilizó un dopante y una sola estequiometría.

El análisis se ha estructurado en los siguientes puntos:

- 1.- Evaluación fisicoquímica, que comprende: tamaño de grano, densidad y temperatura de Curie.
- 2.- Caracterización por espectroscopía de inductancias.

### **5.1 *Análisis de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional***

Por la técnica de cerámica tradicional se preparó la siguiente composición base:  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a la cual se hicieron diversos dopajes con óxido de bismuto: 0%, 0.1%, 0.3% y 0.5% en peso. Estas muestras se prepararon en condiciones idénticas, excepto por los tres diferentes tiempos de sinterización empleados de 12, 24 y 36 hr.

En la figura 5.1 se muestra la variación de la densidad con el contenido de óxido de bismuto para los diferentes tiempos de tratamiento, se observa que esta propiedad se incrementa al aumentar el contenido de dopante y el tiempo de sinterización.

Este aumento en densidades se debe a que el óxido de bismuto actúa como fúndente o facilitador del sinterizado, promoviendo la difusión y el crecimiento de grano en las piezas sinterizadas.

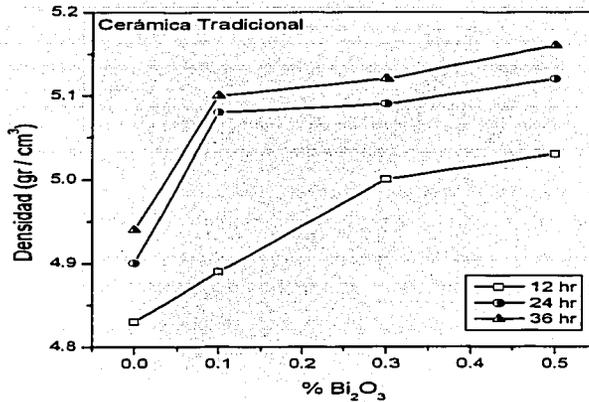


Figura 5.1 Variación de la densidad con el contenido de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 12, 24 y 36 hr de sinterizado

En la figura 5.2 se muestra la variación del tamaño de grano de las muestras dopadas con el 0% y 0.5% en peso de óxido de bismuto sinterizadas a dos diferentes tiempos, 12 y 36 hr. Se observa que el tamaño de grano se incrementa con el incremento en el tiempo de sinterizado, siendo el tamaño de grano mayor cuando el material se dopa con el 0.5% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tal efecto se debe a que el óxido de bismuto, que actúa como fúndente en la sinterización, ayuda al crecimiento de granos en la muestra, aumentando así su tamaño.

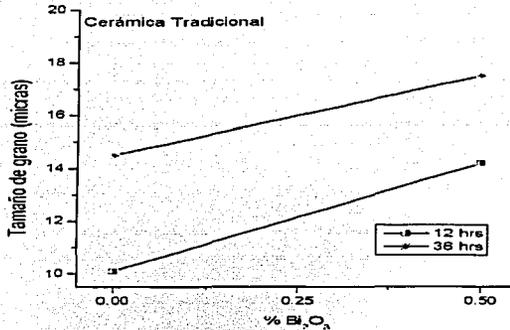
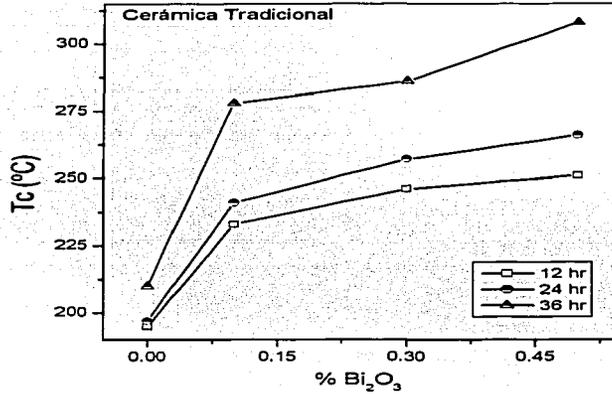


Figura 5.2 Variación de tamaño de grano por el método de cerámica tradicional a 12 y 36 hr de sinterizado

En la figura 5.3 se muestra la variación de la temperatura de Curie con el contenido de óxido de bismuto para los diferentes tiempos de tratamiento. Esta figura muestra que la temperatura de Curie se incrementa sistemáticamente al aumentar el contenido de dopante, lográndose el mayor incremento a bajos niveles de dopaje. De igual forma la temperatura de Curie se incrementa al aumentar el tiempo de sinterización.

Este incremento de la temperatura de Curie con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y el tiempo de sinterizado debe estar asociado con una mayor homogeneidad de la muestra promovida por estos dos factores.

La modificación de la temperatura de Curie causado por el incremento en la concentración de óxido de bismuto como dopante indica la posibilidad de que este material pase a formar parte de la estructura del material.

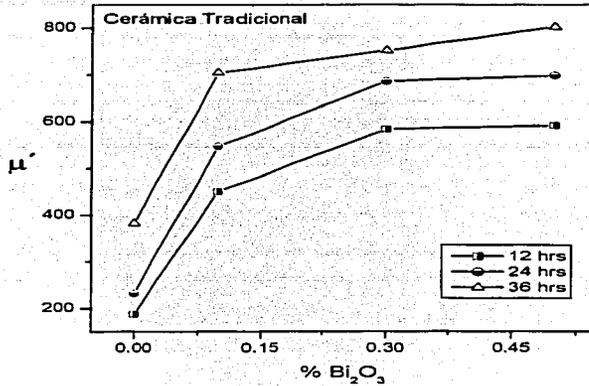


**Figura 5.3** Variación de temperatura de Curie con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a 12, 24 y 36 hr de sinterizado

La figura 5.4 muestra el comportamiento de la permeabilidad inicial en función del contenido de óxido de bismuto para los diferentes tiempos de tratamiento térmico o sinterización. Este comportamiento es muy regular. La permeabilidad inicial se incrementa a medida que aumenta el contenido de óxido de bismuto para cada una de los diferentes tiempos de sinterizado.

En general, la permeabilidad inicial también se incrementa con el aumento del tiempo de sinterizado, independientemente del contenido de dopante.

El aumento de la permeabilidad magnética que se da con el incremento en el tiempo de sinterizado es consecuencia del crecimiento del tamaño de grano provocado por este factor, el cual se ve mejorado además por la adición de óxido de bismuto como dopante.



**Figura 5.4** Comportamiento de la permeabilidad con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para 12, 24 y 36 hr de sinterizado

En la figura 5.5 se muestra el comportamiento de la frecuencia de relajamiento, la cual presenta un comportamiento inverso respecto de la permeabilidad. A medida que el contenido de óxido de bismuto se incrementa, la frecuencia de relajamiento decae sistemáticamente. Esta también disminuye de manera general a medida que se incrementa el tiempo de sinterización, independientemente del grado de dopaje.

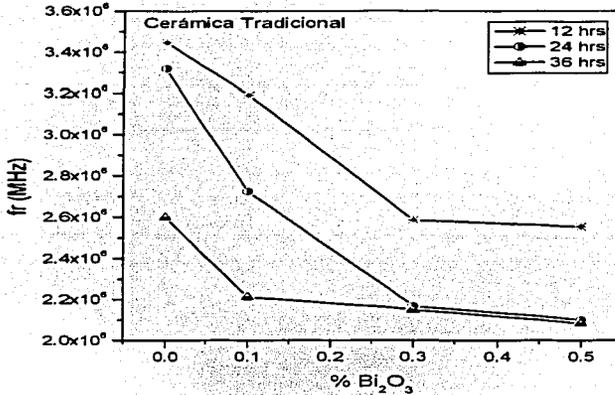


Figura 5.5 Comportamiento de  $f_r$  con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para 12, 24 y 36 hr de sinterizado

En las figuras 5.6 y 5.7 se observa el comportamiento de  $\mu_i$  y  $f_r$  en función del tamaño de grano para 12 y 36 hrs de sinterizado en donde la frecuencia de relajamiento disminuye y la permeabilidad inicial aumenta con el incremento de tamaño de grano, ya sea que este se de por el mayor tiempo de sinterizado o por el incremento en la adición de dopante.

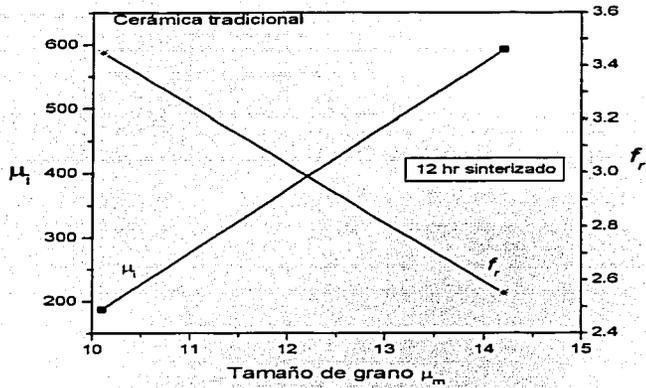


Figura 5.6  $\mu_i$  ,  $f_r$  en función del tamaño de grano para 12 hr de sinterizado

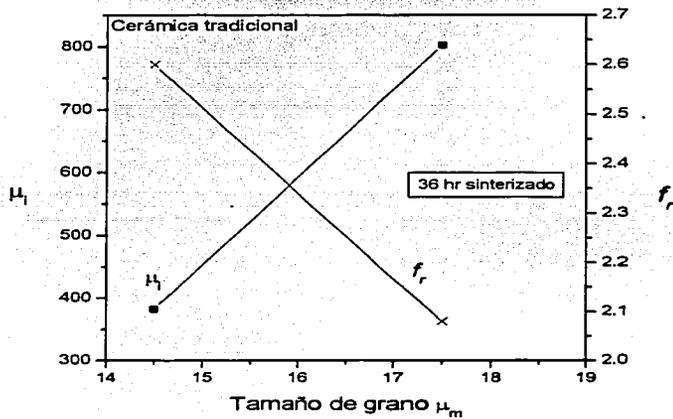


Figura 5.7  $\mu_i$  ,  $f_r$  en función del tamaño de grano para 36 hr de sinterizado

## 5.2 Análisis de las muestras preparadas por coprecipitación

En la figura 5.8 se muestra el comportamiento de la densidad de las muestras preparadas para ambas composiciones de ferrita. En ausencia de dopantes, la densidad tiene valores más elevados para la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Como se observa en ambas composiciones, la densidad se incrementa con el aumento de cualquiera de los dos dopantes ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ).

Tal efecto se debe a que tanto el óxido de bismuto como el óxido de silicio que actúan como fundentes en la sinterización facilitan la definición en la muestra.

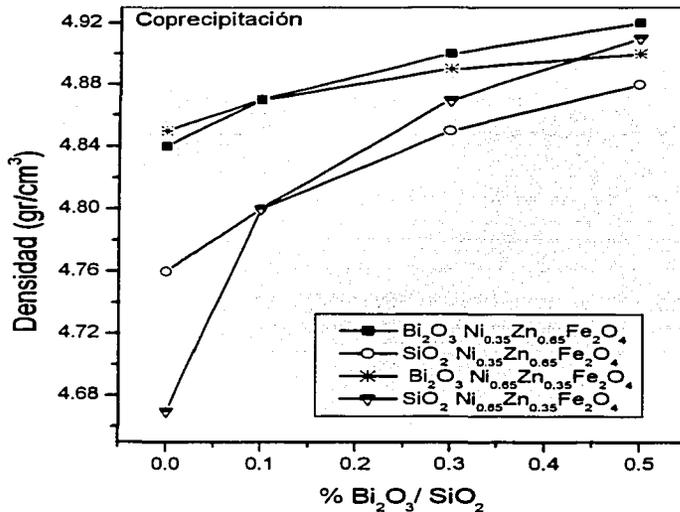


Figura 5.8 Variación de la densidad con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para las composiciones:  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$

En la figura 5.9 se muestra la variación del tamaño grano con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para la composición de ferrita  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . En esta figura se observa que el tamaño de grano de la muestra que contiene el 0.5% de óxido de bismuto, es marcadamente mayor que el que presenta la muestra con el mismo nivel de dopaje de  $\text{SiO}_2$ .

Tal diferencia en tamaño de grano se debe a que el óxido de bismuto actuando como fúndente promueve la formación y crecimiento de granos en el material. Sin embargo el óxido de silicio no solo actúa como fúndente, ya que se ha sugerido la posibilidad de que se formen silicatos en la superficie de los granos durante la sinterización, y que ello provoque un impedimento para el crecimiento de grano<sup>[24]</sup>.

En la figura 5.10 se muestra el comportamiento de la temperatura de Curie para ambas composiciones de ferrita. Como se puede observar, en ausencia de aditivos, la temperatura de Curie tiene valores más elevados para la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

En esta figura se muestra que la temperatura de Curie aumenta con el incremento de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , pero disminuye al incrementarse el contenido de  $\text{SiO}_2$ . Esta diferencia de comportamiento en temperatura de Curie entre ambos dopantes podemos explicarla de la siguiente manera.

Hemos señalado que el efecto del óxido de bismuto es promover la homogeneidad de la fase ferrimagnética al facilitar el crecimiento del grano, mientras que el óxido de silicio limita parcialmente el crecimiento de grano y, limitando tal vez la homogeneidad de la fase ferrimagnética. Aunque no fue realizado el estudio por difracción de rayos X, la posible presencia de silicatos<sup>[25]</sup> en las muestras dopadas con  $\text{SiO}_2$  estarían limitando también el crecimiento de grano y a su vez actuando como impurezas en la fase magnética.

La modificación de la temperatura de Curie causado por el incremento en la concentración de dopantes indica la posibilidad de que que estos materiales pasen a formar parte de la estructura del material, el óxido de bismuto promoviendo la homogeneidad de la fase ferrimagnética; el óxido de silicio formando silicatos en la superficie del grano, limitando el crecimiento de estos.

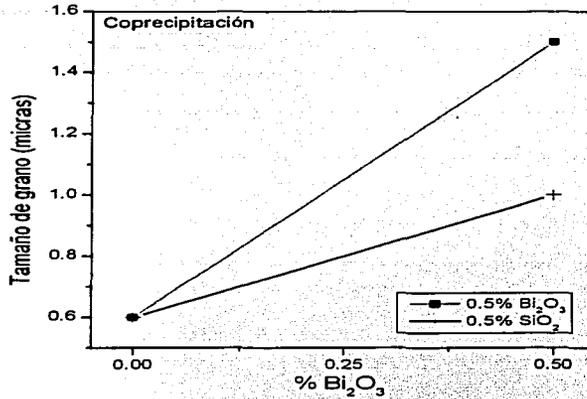


Figura 5.9 Variación del tamaño para las muestras con 0.5% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$

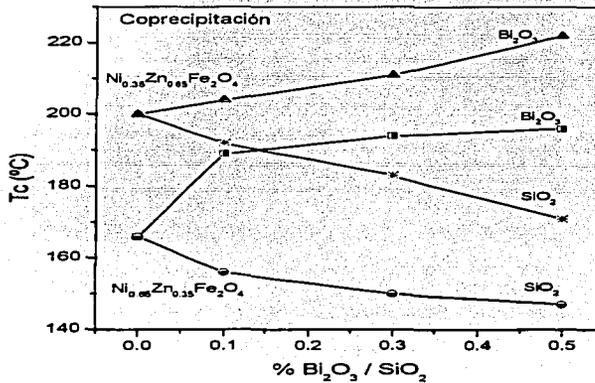


Figura 5.10 Variación de la temperatura de Curie con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$

La figura 5.11 muestra la permeabilidad inicial de las muestras con composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en función del contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

Se puede observar que por la diferencia en composiciones entre  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  existe una variación en los valores de permeabilidad de las muestras sin aditivo.

La permeabilidad de las muestras con composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  es menor que en las de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Los valores de permeabilidad, para ambas composiciones, se incrementan con el contenido de óxido de bismuto y disminuyen cuando se aumenta el contenido de óxido de silicio.

Esta diferencia de comportamiento en la permeabilidad magnética para cada composición de ferrita entre ambos dopantes se debe a que el óxido de bismuto promueve el crecimiento del grano, mientras que el óxido de silicio lo limita parcialmente.

El comportamiento de la frecuencia de relajamiento, al igual que en el caso de las muestras preparadas a través del proceso cerámico, es inverso al de la permeabilidad. En ausencia de dopantes el valor de la frecuencia de relajamiento es mayor para la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . A medida que aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$ , y disminuye a medida que aumenta el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  la frecuencia de relajamiento se incrementa en ambas composiciones.

Como puede observarse en la figura 5.12, el óxido de silicio aumenta marcadamente la frecuencia de relajamiento en ambas composiciones. En el caso de la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , la frecuencia va de 124 MHz a 187 MHz para un contenido de 0 y 0.5%  $\text{SiO}_2$ , respectivamente. En el caso de la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , este efecto es mucho más drástico. La frecuencia de relajamiento cambia de 8 MHz a 119 MHz para un incremento de 0.5% de óxido de silicio.

En el caso del óxido de bismuto para la composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , la frecuencia de relajamiento va de 124 MHz a 68.3 MHz para un contenido de 0 a 0.5% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Para el caso de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  este efecto cambia de 8 MHz a 3 MHz para un incremento de 0 a 0.5 % en peso de óxido de bismuto.

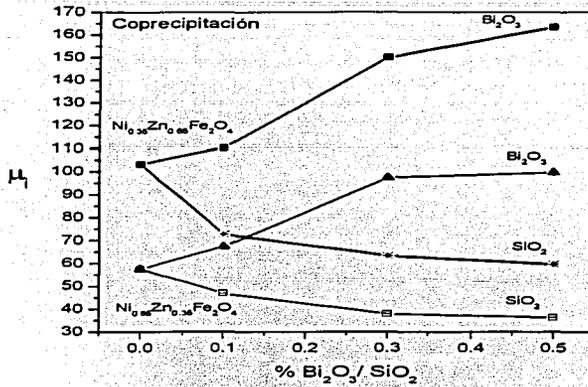


Figura 5.11 Comportamiento de la permeabilidad con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$

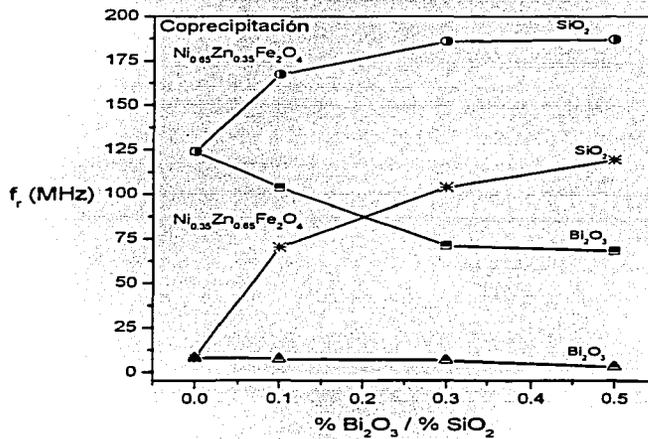


Figura 5.12 Comportamiento de la  $f_r$  con el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$

### 5.3 Comparación de propiedades de las muestras obtenidas por método de cerámica tradicional y por el método de coprecipitación.

Esta comparación para ambos métodos se realizó a partir de las muestras de la misma composición,  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , y con los mismos porcentajes de óxido de bismuto (0%, 0.1%, 0.3% y 0.5% en peso) sinterizadas durante 24 horas.

En la tabla 5.1 se describen los resultados de las muestras sintetizadas por ambos métodos, que comprenden tamaño de grano, densidad, temperatura de Curie, permeabilidad inicial y frecuencia de relajamiento.

**Tabla 5.1** Resultados para la comparación de propiedades de muestras preparadas por ambos métodos. Composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Propiedad	Método de preparación							
	Cerámica Tradicional				Coprecipitación			
% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.00	0.10	0.30	0.50	0.00	0.10	0.30	0.50
$\rho$ ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )	4.90	5.08	5.09	5.12	4.80	4.87	4.90	4.92
$T_c$ (°C)	197	241	257	266	200	204	211	222
$\mu_i$	232	547	686	698	103	111	150	163
$f_r$ (MHz)	3.32	2.72	2.20	2.10	8.10	7.30	6.60	3.00

#### 5.3.1 Densidad

La densidad de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional fue mayor que la de las muestras preparadas por el método de coprecipitación. Este efecto se puede deber al hecho de que las muestras sintetizadas por el método de cerámica tradicional se sinterizaron a 1200 °C, mientras que las coprecipitadas se sinterizaron a

1000 °C. La mayor temperatura de sinterizado favorece el incremento del tamaño de grano, como se logro estimar en las densidades de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional sometidas a diferentes tiempos de sinterización. Este comportamiento se observa gráficamente en la figura 5.13 de densidad en función del % de óxido de bismuto. El menor tamaño de partícula de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación, implica la necesidad de tiempos de sinterizado mas prolongados con respecto a los que requiere un material de mayor tamaño de partícula. Para alcanzar un mismo tamaño de grano por sinterizado, el tiempo requerido es menor para muestras con tamaño de partícula mayor que para aquellos que presentan un menor tamaño de partícula: Así, las densidades de las muestras preparadas por cerámica tradicional, que tienen mayor tamaño de partícula, resulta ser mayores que las de las muestras obtenidas por coprecipitación. En ambas técnicas el dopante favorece el incremento de la densidad, actuando como unidor de granos en el material.

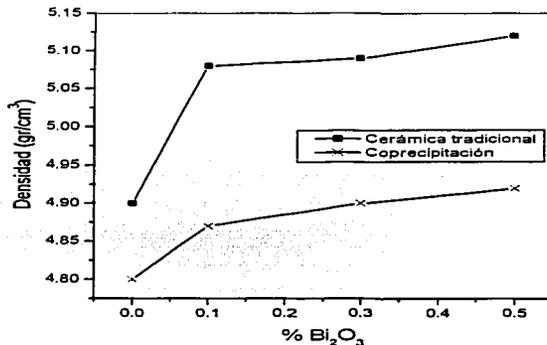


Figura 5.13 Densidad en función del % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ambos métodos de obtención

### 5.3.2 Temperatura de Curie

Las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional presentaron una temperatura de Curie mayor respecto a las muestras preparadas por coprecipitación. Tal efecto se debe a la mayor homogeneidad de la fase ferrimagnética logrado por cerámica

tradicional, la cual se ve favorecida por el uso de óxido de bismuto como dopante, que permite un crecimiento en el tamaño de grano y mejora la homogeneidad de la fase ferrimagnética. Tal efecto se observa en la figura 5.14.

En las muestras preparadas por coprecipitación la menor homogeneidad de la fase ferrimagnética es debida al menor tamaño de grano.

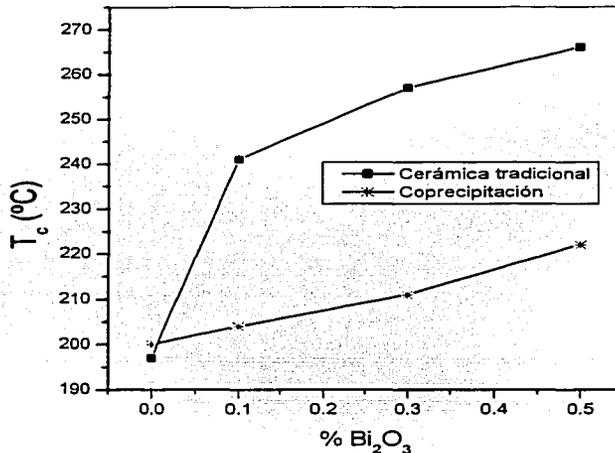
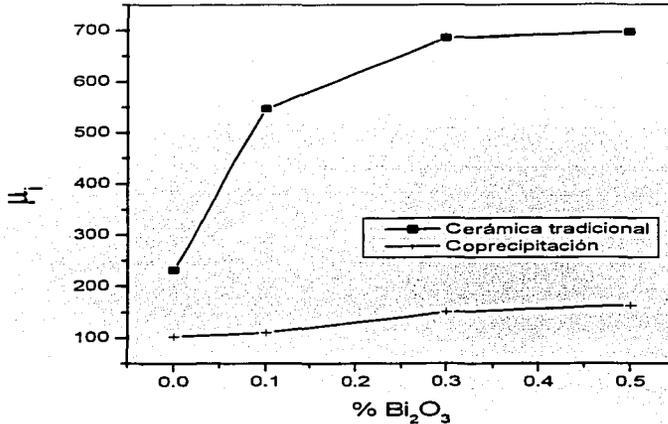


Figura 5.14 Temperatura de Curie en función del % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ambos métodos de obtención

### 5.3.3 Permeabilidad inicial

La permeabilidad inicial de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional fue mayor que la permeabilidad inicial de las muestras obtenidas por coprecipitación, como se muestra en la figura 5.15. Esta diferencia se debe al mayor tamaño de grano presente en las muestras obtenidas por cerámica tradicional con respecto al tamaño de grano de las muestras obtenidas por coprecipitación.

El uso del óxido de bismuto favorece el incremento en la permeabilidad magnética inicial, como consecuencia del mayor crecimiento del grano.



**Figura 5.15** Permeabilidad inicial en función del %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para ambos métodos de obtención

### 5.3.4 *Frecuencia de relajamiento*

La frecuencia de relajamiento de las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional fueron menores que la frecuencia de relajamiento de las muestras sintetizadas por coprecipitación, ello se puede apreciar en la figura 5.17. Esta diferencia se debe al mayor tamaño de grano de las muestras preparadas por cerámica tradicional.

El uso del óxido de bismuto disminuyó el valor de la frecuencia de relajamiento, como consecuencia del mayor crecimiento de grano.

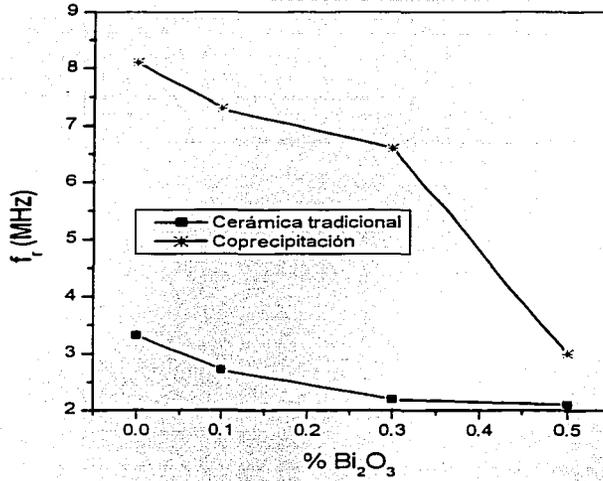


Figura 5.16 frecuencia de relajamiento en función del %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para ambos métodos de obtención

## Capítulo 6 Conclusiones

En las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional de composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  se determinó: densidad, tamaño de grano promedio, difracción de rayos X y la variación de la permeabilidad con la temperatura para establecer la temperatura de Curie.

Los valores de permeabilidad inicial, densidad y temperatura de Curie, se incrementan con el contenido de óxido de bismuto, así como también con el tiempo de sinterización, es decir con el tamaño de grano, mientras que la frecuencia de relajamiento disminuye a medida que aumenta el contenido de óxido de bismuto y con el tiempo de sinterizado, es decir, es inversamente proporcional al tamaño de grano.

En el caso de las ferritas preparadas por el método de coprecipitación con dos estequiometrías diferentes, se determinaron: densidad, tamaño de grano promedio, difracción de rayos X a la ferrita en polvo y temperatura de Curie.

Para la composición  $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , los valores de permeabilidad inicial, densidad y temperatura de Curie se incrementan con el contenido de óxido de bismuto y disminuyen con el contenido de óxido de silicio, es decir con el tamaño de grano; la frecuencia de relajamiento disminuye a medida que aumenta el contenido de óxido de bismuto y aumenta su valor con las diferentes cantidades de óxido de silicio.

Para las muestras de composición  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  se observó que los valores de permeabilidad inicial, densidad y temperatura de Curie aumentan con las diferentes cantidades de óxido de bismuto y disminuyen con las diferentes proporciones de óxido de silicio; mientras que la frecuencia de relajamiento aumenta marcadamente con las diferentes adiciones de óxido de silicio y disminuye con las diferentes adiciones de óxido de bismuto.

Para las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional y por el método de coprecipitación bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico y las mismas proporciones de óxido de bismuto para una sola estequiometría, se determinaron: densidad, temperatura de Curie, permeabilidad inicial y frecuencia de relajamiento. Las propiedades de densidad, temperatura de Curie y permeabilidad inicial aumentaron con las diferentes cantidades de óxido de bismuto en ambos métodos, siendo aún mayor el valor para las muestras preparadas por el método de cerámica tradicional que por coprecipitación,

mientras que la frecuencia de relajamiento disminuyo con las diferentes adiciones de óxido de bismuto para ambos métodos, siendo mayor el valor para las muestras preparadas por el método de coprecipitación.

Las ventajas que presenta el método de coprecipitación para obtener ferritas de tamaño de grano pequeño, son: formación de ferrita en una sola fase, mínimo de impurezas por el método de proceso, composición uniforme y repetible, menores tiempos de proceso, menores temperaturas de sinterización, obtención de tamaño de grano pequeño para la síntesis de ferritas suaves con altas frecuencias de relajamiento.

Las ventajas que presenta el método de cerámica tradicional son: la fácil disponibilidad de óxidos metálicos y su bajo costo, con la adecuada molienda y mezclado se obtienen ferritas suaves con tamaño de grano del orden de micras, resultando adecuadas para ferritas suaves de alta permeabilidad magnética.

### **Recomendaciones**

Para mejorar las propiedades de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación, recomiendo:

Incrementar la presión del moldeado, ello mejoraría la densidad y la permeabilidad magnética inicial.

Incrementar el tiempo de permanencia de sinterizado, ello incrementaría los valores de densidad y de permeabilidad inicial.

Para mejorar las propiedades de las muestras obtenidas por el método de cerámica tradicional, recomiendo: Incrementar el tiempo de molienda y mezclado de las materias primas, ello mejoraría aún más la densidad y frecuencia de relajamiento de las muestras.

Se sugiere el uso de óxido de bismuto para aumentar la permeabilidad inicial, densidad, tamaño de grano y la temperatura de Curie, mientras que para obtener mayor valor en frecuencia de relajamiento es factible el uso del óxido de silicio como limitador de crecimiento de grano. Es de interés investigar que efectos tendría el uso combinado de ambos dopantes en las propiedades de las ferritas suaves estudiadas, en especial en la permeabilidad magnética inicial y en la frecuencia de relajamiento.

## **Bibliografía**

- 1.- Mneyá, M.G. ; "Nuevas profesiones del imán"; Editorial mir Moscú (1985).
- 2.- Rosales, M. I; "Propiedades magnéticas de ferritas suaves en función de la frecuencia"; Tesis F.Q. UNAM: México, Junio 1997.
- 3.- Ckander, V. et. al.; "Effect of preparation conditions on formation of nanophase, Ni-Zn Ferrites"; *Journal of Magnetism and magnetic materials*, **260** No. (2003) 88 – 194.
- 4.- Pechini, Maggio P.; United States Patent. No. 3,330,697.1967.
- 5.- Verma, A., T. C. Goel, R. G. Mendiratta, R. G. Gupta; "High resistivity nickel – zinc ferrites by the citrate precursor method"; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **192** (1999) , 271 – 276.
- 6.- Albuquerque, Adriana S., José D. Ardisson, Waldemar A.A. Macedo; "A study of nanocrystalline Ni – Zn ferrite – SiO<sub>2</sub> synthesized by sol – gel"; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **192** (1999), 277 – 280.
- 7.- Zhenxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li, Zhilun Gui; "Effects of MnO<sub>2</sub> on the electromagnetic properties of NiCuZn ferrites prepared by sol – gel auto-combustion"; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **233** (2001), 224 – 229.
- 8.- DeGuire, M., et .al.; United States Patent. No. 5,298,654. mar. 29, 1994.
- 9.- Valenzuela, Raúl; "Magnetic Ceramics"; Cambridge University Press; Cambridge, Gran Bretaña, Reino Unido (1994).
- 10.- Moulson , D. J. y L. M Herbert; "Electroceramics"; Chapman and Hall; Londres, Gran Bretaña, Reino Unido (1990).
- 11.- Somiya, Shigeyuki (Editor); "Advanced Technical Ceramics". Academic Press; Estados Unidos de America (1989).
- 12.- Craik, A. J. (Editor) ; "Magnetic Oxides"; Wiley Interscience; Londres, Gran Bretaña, Reino Unido (1975).
- 13.- Jiles, David; "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials"; Chapman and Hall; Londres, Gran Bretaña, Reino Unido (1991).
- 14.- Martin, D. H.; "Magnetism in Solids"; Ilife Books, Londres, Gran Bretaña, Reino Unido (1967).

## Bibliografía

- 15.-** *Mc Currie, R.A.* ; "Ferromagnetic Materials Structure and Properties"; Academic Press; Londres, Gran Bretaña, Reino Unido (1994)
- 16.-** *Craik, Derek*; "Magnetism, Principles and Applications"; John Wiley and Sons; Sussex, Inglaterra, Reino Unido (1995).
- 17.-** *Crangle, J.*; "The magnetic properties of solids"; Edward Arnold Publishers; Londres, Gran Bretaña, Reino Unido (1977).
- 18.-** *Hammond, Christopher*; "The basics of cristallography and diffraction" Second edition, International Union of Crystallography, Oxford University Press; Gran Bretaña, Reino Unido (2001).
- 19.-** *Kato, Yogoro y Takei, Takeshi.* (1932) Japan Patent 98,844.
- 20.-** *Shoek, J. L.*; "New developments in ferromagnetic materials"; Elsevier. New York. (1947).
- 21.-** *Néel, L.*; "Magnetic Properties of Ferrites. Ferrimagnetism and Antiferromagnetism"; Annales de physique, 3.(12) 137 -198 (1948).
- 22.-***Camuras, M.* (1951).Japanese patent Showa 26 – 776.
- 23.-** *Cedillo, E., J. Ocampo, V. Rivera y R. Valenzuela*; "An apparatus for the measurement of initial magnetic permeability a function of temperature"; J. Phys. E: Sci. Instrum. 13, 1980. pp 383 – 386.
- 24.-** *Verma, A., et al*; "Magnetic properties of nickel – zinc ferrites....."; J. Mag. Mag. Mat., 209 (1999) 19 – 23.
- 25** *Treble, R. S., D. J. Craik*; "Magnetic Materials"; Wiley – interscience, London, England (1969).
- 26** *Craik, Derek J.*; "Electricity, relativity and magnetism, a unified text"; John Wiley and Sons, Chinchester, England (1999).