

## PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE HEMATITAS PURAS SOMETIDAS A ALEAMIENTO MECÁNICO EN AIRE

L. C. Sánchez<sup>1</sup>, F. Perez<sup>2</sup>, J. D. Arboleda<sup>1</sup>, C. Saragovi<sup>3</sup>, C. Barrero<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia.

<sup>2</sup> Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín-Colombia.

<sup>3</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires-Argentina

(Recibido 29 de Sep.2005; Aceptado 20 de Mar. 2006; Publicado 16 de Jun. 2006)

### RESUMEN

Se llevó a cabo tratamiento mecanicoquímico de polvo de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) en aire y en un líquido dispersante (etanol), utilizando un molino planetario de bolas. Se investigó la influencia de la atmósfera y la duración del tiempo de molienda en la transformación de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Medidas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer revelan transformación parcial de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maghemita) para tiempos prolongados de molienda en aire, mientras que solo fase de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue obtenida para la molienda en etanol. Parámetros de red y tamaños de granos han sido calculados de los patrones DRX para los diferentes tiempos y condiciones de molienda.

**Palabras clave:** Oxido de Hierros, Hematitas, Aleamiento Mecánico.

### ABSTRACT

The mechanochemical treatment of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) powder in air and a dispersing liquid (ethanol), using a planetary ball mill was performed. The influence of the atmosphere and the milling time in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation was investigated. X ray diffraction (XRD) and Mössbauer measurements showed partial transformation from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) for prolonged milling time in air, while only one  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was obtained for the milling using ethanol. Lattice parameters and particles size has been calculated from the XRD patterns for the different times and milling conditions.

**Keywords:** Iron Oxides, Hematites, Mechanical alloying.

### 1. Introducción

Durante los últimos años la investigación de materiales magnéticos preparados artificialmente se ha incrementado en forma dramática. Este progreso se debe al avance de las técnicas de elaboración y caracterización de los materiales. La hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es un óxido de hierro fascinante, el cual ha sido tema de intensa investigación durante mucho tiempo [1,2]. El aleamiento mecánico de óxidos de hierro para la obtención de estos en forma nanoparticulada ha tomado gran importancia en las últimas décadas debido a que ofrece nuevas alternativas de aplicaciones en sistemas de almacenamiento magnético. Recientemente, propiedades estructurales y magnéticas de óxidos de hierro nanoparticulados han sido investigadas mediante técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Mossbauer [3-6]. En este trabajo la atención ha sido puesta en las condiciones de producción de nanoparticulas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las circunstancias

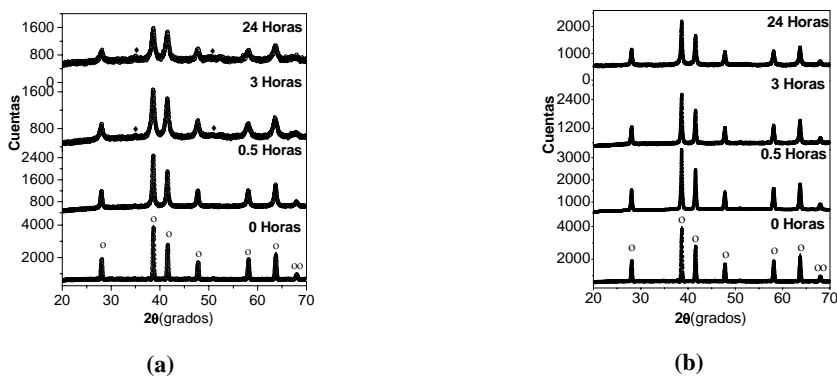
bajo las cuales son inducidas transformaciones en los procesos de molienda. Además de un análisis y discusión de los aspectos cristalográficos de los productos obtenidos de la molienda.

## 2. Procedimiento Experimental

Como material precursor se utilizó polvo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Merck) con un tamaño promedio aproximado de  $4\ \mu\text{m}$  y 99.9% de pureza. El tratamiento mecanicoquímico fue llevado a cabo en un molino planetario de bolas, Fritsch Pulverisette 5. Se utilizaron 2 jarros de acero inoxidable de  $250\ \text{cm}^3$ , con 10 bolas de acero inoxidable de 12mm de diámetro. En todos los experimentos, la relación de masa bolas-polvo fue de 20:1, con masa del polvo de 3.5 g. La velocidad de rotación del disco de soporte se fijó a 390 rpm. Diferentes tiempos de molienda se consideraron (0.5, 1, 3, 6, 12, 18 y 24 horas), el polvo fue molido en aire (molienda en seco) y en aire con líquido dispersante (10 mL de etanol, Merck) a presión atmosférica bajo condiciones cerradas, los jarros para la molienda en seco fueron abiertos durante 2 minutos después de cada hora de molienda. La estructura cristalográfica de los productos fue investigada por difracción de rayos X (XRD) usando un tubo de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda=1.78897\ \text{\AA}$ ). Se llevo a cabo análisis Rietveld de los datos utilizando el programa MAUD<sup>[7]</sup>.

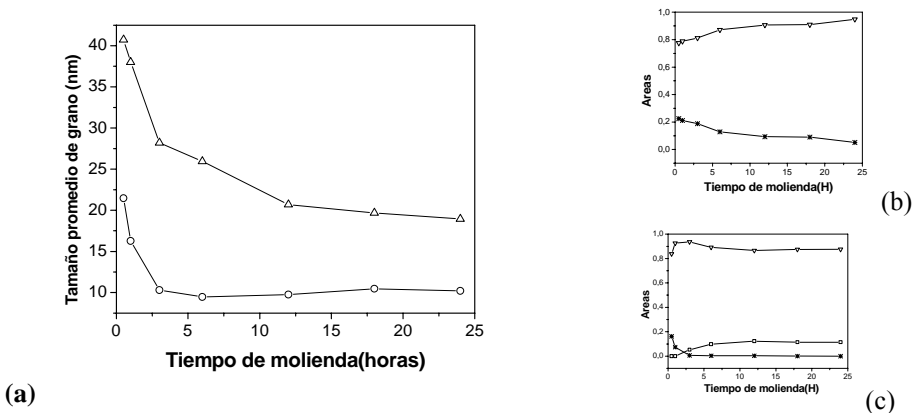
## 3. Resultados y discusiones

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de las muestras molidas en aire y etanol/aire durante 0, 0.5, 3, y 24 H. El mejor ajuste se obtuvo introduciendo dos fases para la hematita, una micrométrica que proviene del precursor y otra nanométrica que corresponde al polvo efectivamente molido. Como primera observación el color de las muestras fue cambiando a café oscuro con el incremento del tiempo de molienda en aire, mientras que en la molienda etanol/aire el color permaneció independiente del tiempo de molienda. Los patrones de difracción del material precursor molido, evidenciaron solo la presencia de hematita hasta 1 H para la muestra molida en aire, Fig 1(a). Sin embargo, nuevos picos de difracción en las posiciones  $35.092^\circ$  (220) y  $50.674^\circ$  (400) de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fueron observados, coexistiendo con la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para los tiempos de molienda desde 3 H hasta 24 H.



**Figura No.1.** Patrones XRD y ajustes Rietveld de polvo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  molido en (a) aire y (b) etanol/aire para varios tiempos; (O)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; ( $\blacklozenge$ )  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

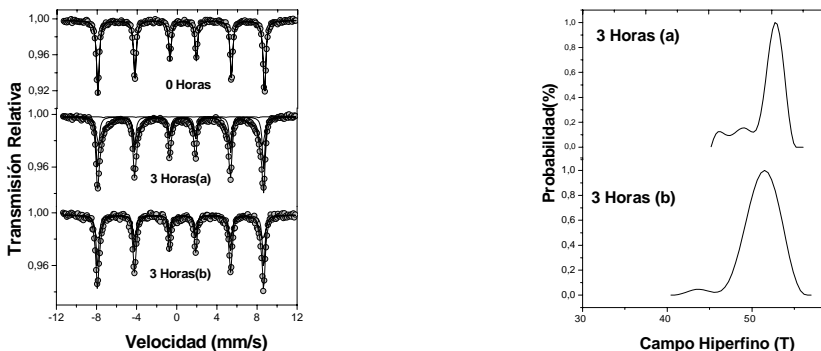
Adicionalmente para la molienda de 3 H hasta 24 H se detectó  $\alpha$ -Fe con un área relativa no mayor al 2% proveniente de los jarros y bolas. Para el caso de la molienda en etanol/aire solo fueron detectadas líneas característica de fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contrario a lo obtenido en trabajos anteriores [6-8], Fig 1 (b). Un ensanchamiento de las líneas puede ser apreciado con respecto a la muestra precursora, indicando la presencia de tamaños de granos nanométricos [3]. En la Fig 2(a) se observa que el tamaño promedio de grano para la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la molienda en aire, fue decreciendo gradualmente desde 21 nm hasta 10 nm para tiempos de molienda entre 0.5 H y 24 H, mientras que para la molienda en etanol/aire, decrece desde 41 nm hasta 19 nm.



**Figura No.2.** (a) Tamaño promedio de grano de la fase de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para varios tiempos de molienda en (O) aire y en ( $\Delta$ ) Etanol/aire; (b) y (c) Áreas de las fases: ( $\nabla$ ) nanométrica de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (\*) micrométrica de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de ( $\square$ )  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Fig. 2 (b) y 2 (c) se observan las áreas de las fases de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ambas moliendas, se nota un aumento gradual de la fase nanométrica de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras que la fase micrométrica decrece [4], para el caso de la molienda en aire se nota el aumento de la fase de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados anteriores de las moliendas en aire y etanol/aire indican preservación de la fórmula molecular, solo presencia de iones Fe<sup>3+</sup> (iones presentes en la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lo cual descartaría la reducción a Fe<sup>2+</sup> (iones presentes en la Magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [5]; luego la transformación de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la molienda en aire se explica debido a la mayor energía entregada al polvo por el molino, contrario a la molienda en etanol/aire donde el etanol evita el contacto directo entre el polvo y los elementos del molino. La Fig. 3 muestra los espectros Mössbauer de la muestra precursora y la muestra molida durante 3 H en aire y etanol/aire. El mejor ajuste se obtuvo introduciendo para todas las muestras una distribución de campos hiperfinos que da cuenta de los ensanchamientos de las líneas y una componente cristalina bien definida proveniente de la muestra precursora. Los parámetros dejados fijos de la componente cristalina son: campo hiperfino de 51.5 T, desdoblamiento cuadrupolar de -0.20 mm/s y desvío isomérico de 0.38 mm/s relativos al  $\alpha$ -Fe, los cuales claramente corresponden a la hematita precursora. Para la muestra molida durante 3 H en aire se introdujeron adicionalmente dos sextetos y un doblete, un sexteto debido a la presencia de una pequeña cantidad de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con campo hiperfino alrededor de 49 T, desdoblamiento cuadrupolar de 0.0 mm/s y desvío isomérico

co de 0.32 mm/s relativos al  $\alpha$ -Fe y el otro sexteto asociado al hierro proveniente de las bolas y jarros. El doblete es debido a la presencia de hematita superparamagnética<sup>[4]</sup>, la cual posee partículas de tamaños de grano del orden de 8 nm, asociados con los resultados del refinamiento Rietveld, los cuales evidencian una distribución de tamaños de grano centrada en 10 nm aproximadamente.



**Figura No.3.** Espectros Mössbauer para la muestra precursora y tiempo de molienda de 3 H en (a) aire y (b) etanol/aire. Se muestran sus componentes.

#### 4. Conclusiones

Cambios estructurales significativos ocurren durante el tratamiento mecánico de polvo de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya sea en aire o en etanol/aire. En aire se obtuvo transformación parcial (aprox. 12%) del material precursor a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo a refinamiento Rietveld, esto puede ser explicado como un cambio cristalográfico relativo a la energía mecánica ejercida sobre la muestra para reducir el tamaño de partícula. Para etanol/aire solo nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron obtenidas, constituyendo este un método eficaz para la síntesis de nanopartículas de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los campos magnéticos hiperfinos de las partículas magnéticas pequeñas dependen de los tamaños de partículas y los ensanchamientos de las líneas pueden ser explicadas mediante distribución de tamaños de partículas.

Los autores agradecen al CODI- Universidad de Antioquia (proyecto Sostenibilidad Grupo de Estado Sólido 2005-2006), a COLCIENCIAS (a través de los proyectos CIAM-2005 y Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, contrato RC-043 de 2005).

#### Referencias

- [1] C.A. Barrero, J. Arpe, E. Sileo, L.C. Sánchez, R. Zysler, and C. Saragovi, *Physica B* 354 (2004) 27.
- [2] C. Saragovi, J. Arpe, E. Sileo, R. Zysler, L.C. Sanchez and C.A. Barrero, *Physics and Chemistry of Minerals* 31 (2004) 625.
- [3] S. J. Stewart, R.A. Borzi, E.D. Cabanillas, G. Punte and R. Mercader, *J. Magn. Magn. Materials* 260 (2003) 447.
- [4] R.A. Borzi, S.J. Stewart, G. Punte, R. Mercader, M. Vasquez-Mansilla, R.D. Zysler, and E.D. Cabanillas, *J. Magn. Magn. Materials* 205 (1999) 234.
- [5] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, J. M. Greneche, *Mater. Lett* 47 (2001) 150.
- [6] S. Bid, A. Banerjee, S. Kumar, S. K. Pradhan, Udayan De, and D. Banerjee, *J. Alloys Comp.* 326 (2001) 292.
- [7] The MAUD program, <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
- [8] M. Zdujic, C. Jovalekic, Lj. Karanovic, M. Mitric, D Poleti and D. Skala, *Mater. Sci. Eng. A245*, (1998) 109.