

## Obtención de hexaferrita de bario anisotrópica a partir de un residuo siderúrgico<sup>(\*)</sup>

B. Aragón\*, O. Arés\*\*, O. Montesino\*, J. Dufour\*\*\*, C. Hart\*\*, J. Balmaseda\*\*\*\*, A. Formoso\*\*\*\*\* y A. Cores\*\*\*\*\*

### Resumen

Se describe la obtención de imanes permanentes anisotrópicos de hexaferrita de bario tipo M, a partir de la cascarilla de laminación, un residuo de la industria siderúrgica. Se diseñó y construyó una instalación para el escalado industrial. Se describen las características, tanto del polvo de ferrita como de los compactos resultantes de los procesos de prensado y sinterización. En las diferentes etapas se controlaron parámetros como tiempo de molienda y temperatura. Las muestras se caracterizaron estructural y magnéticamente. La difracción de rayos X y la espectroscopía Mössbauer se utilizaron para la determinación de las fases presentes, mientras que la microscopía electrónica de barrido permitió estimar el tamaño promedio de partícula. La respuesta magnética de los imanes obtenidos se midió con un magnetómetro vibracional. Con este trabajo se demuestra que el óxido férrico producido a partir de la cascarilla de laminación de la industria siderúrgica cubana, puede utilizarse para la obtención de material anisotrópico. Se proponen, además, los parámetros tecnológicos iniciales del proceso.

### Palabras clave

Hexaferrita de bario. Cascarilla de laminación. Anisotropía.

## Obtention of anisotropic barium hexaferrite from a siderurgical waste

### Abstract

We report the production of anisotropic permanent magnets of barium hexaferrite using rolling scale (siderurgical waste) as starting material. A facility was designed and constructed and further tested for the industrial production of the anisotropic permanent magnets. The characteristics of both the ferrite powder and the compacts resulting of pressing and sintering processes are described. In different stages parameters as grinding time and temperature were controlled. The samples were structurally and magnetically characterized. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were used for phase identification, while scanning electron microscopy allowed the determination of the average grain size. The magnetic behavior was also measured. This work proves that the ferric oxide produced from rolling scale of the national siderurgical industry can be used to obtain anisotropic material. Initial technological parameters of the process are proposed.

### Keywords

Barium hexaferrite. Rolling scale. Anisotropy.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los imanes permanentes a base de hexaferrita de bario tipo M (BaM) aún constituyen el grueso de la producción mundial de imanes permanentes, a pesar de la llegada de materiales de mejores propiedades magnéticas<sup>[1 y 2]</sup>. La preponderancia de los imanes permanentes de BaM se explica por su bajo coste de producción, junto a la disponibilidad y ba-

jo precio de los materiales de partida. Debido a sus incentivos económicos, los trabajos dirigidos al mejoramiento de las propiedades de este material se intensifican. Dos líneas fundamentales de investigación se desarrollan, hoy en día: por un lado, se buscan nuevas propiedades de la hexaferrita a partir de la reducción del tamaño de partícula a escala nanométrica<sup>[3]</sup>, mientras que, por otro, se sigue la

(\*) Trabajo recibido el día 5 de diciembre de 2000 y aceptado en su forma final el día 9 de enero de 2002.

(\*) Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), Avda. 51, 23611, Ciudad de La Habana, Cuba.

(\*\*) Instituto de Materiales Reactivos (IMRE), Zapata y G. Vedado, Ciudad de La Habana, 10300, Cuba.

(\*\*\*) Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid.

(\*\*\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC), Avda. 25, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

(\*\*\*\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040, Madrid.

vía más tradicional de mejorar el proceso productivo de la cerámica BaM convencional.

En el Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), está establecida, desde hace varios años, la producción de *imanes isotrópicos* de hexaferrita de bario utilizando óxido férrico obtenido a partir de un desecho de la industria siderúrgica cubana, la cascarilla de laminación<sup>[4 y 5]</sup>. Estos imanes se utilizan, posteriormente, en la fabricación de diferentes dispositivos de tratamiento magnético y se comercializan en la agroindustria azucarera, el turismo y otras instituciones nacionales y extranjeras<sup>[6]</sup>.

Una vía práctica de mejorar las propiedades de los imanes permanentes, para una amplia variedad de aplicaciones, consiste en la obtención de piezas con textura cristalina que muestren, por tanto, un comportamiento anisotrópico<sup>[7]</sup>. Este comportamiento permite un producto mejor, en cuanto a densidad de energía, sin variar la composición del material. A partir del mercado creciente que tienen estos dispositivos y con el interés de bajar sus costes por el incremento en la fuerza magnética de los imanes, se decidió trabajar, a partir del mismo desecho del laminado, en el establecimiento de la tecnología de obtención de imanes anisotrópicos de hexaferrita de bario. La introducción de este material permite la reducción de la cantidad de materia prima empleada, del tamaño y el peso de los mencionados dispositivos, además de la diversificación de la gama de productos a ofertar.

La obtención de una buena textura cristalina a partir de la orientación de las partículas en campo magnético depende, críticamente, de los parámetros de la tecnología utilizada durante la obtención del material y, en particular, del tamaño de grano y, por tanto, de las temperaturas de tratamiento térmico y del tiempo de molienda.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La anisotropía en imanes permanentes de hexaferrita de bario se obtiene prensando los polvos en húmedo, bajo la acción de un campo magnético. Para realizar este proceso, es necesario disponer de un dispositivo acoplado a la prensa, que genere el campo magnético necesario para lograr la orientación de las partículas. Las partículas se encuentran en un medio líquido para facilitar los grados de libertad necesarios para que se orienten. Durante el prensado, el líquido presente junto al material debe extraerse, hasta obtenerse un compacto en verde factible de ser sinterizado.

Se diseñó y construyó un molde que cumpliera con los requisitos necesarios para que resultara con las propiedades mecánicas y magnéticas adecuadas y se pusieron a punto los sistemas de prensado bajo campo magnético y de vacío. El dispositivo diseñado para crear el campo magnético fue adaptado a una prensa semi-automática de 62 t.

La preparación del polvo de ferrita se realizó utilizando un molino de bolas de acero y hornos que alcanzan una temperatura de 1.400 °C.

Para la caracterización de los polvos, compactos en verde y muestras sinterizadas, se realizaron patrones de difracción de rayos X, espectros de Mössbauer y microscopía electrónica de barrido. Las muestras finales se caracterizaron magnéticamente.

En el caso de las propiedades magnéticas, las mediciones fueron realizadas en un magnetómetro VSM, mod. 30001, Oxford Instruments, con un campo máximo de 16 kOe. Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro de aceleración constante, MosTec MS-1101E, con una fuente de <sup>57</sup>Co en matriz de Rh, en régimen de transmisión con la muestra móvil. Como patrón se utilizó el hierro metálico y para el análisis cuantitativo las muestras se mezclaron con MgO a razón de 15 mg/cm<sup>2</sup>. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un equipo Phillips con radiación K $\alpha$  de Cu. La microscopía de barrido se realizó en un microscopio electrónico Philips, utilizando como señal los electrones secundarios.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Obtención del óxido férrico

La figura 1 muestra el esquema general de obtención del imán permanente a partir de la cascarilla de laminación. El óxido férrico que se utiliza en la segunda etapa del proceso se obtiene a partir de cascarilla de laminación de una empresa siderúrgica, por un proceso de tostación oxidante. La composición química del material resultante después de la tostación se muestra en la tabla I.

### 3.2. Obtención del polvo de ferrita de bario

La ferrita se obtiene mezclando, estequiométricamente, óxido férrico con carbonato de bario, precociendo la mezcla y, posteriormente, moliéndola. En el caso isotrópico, la temperatura de este proceso está alrededor de los 1.200 °C.

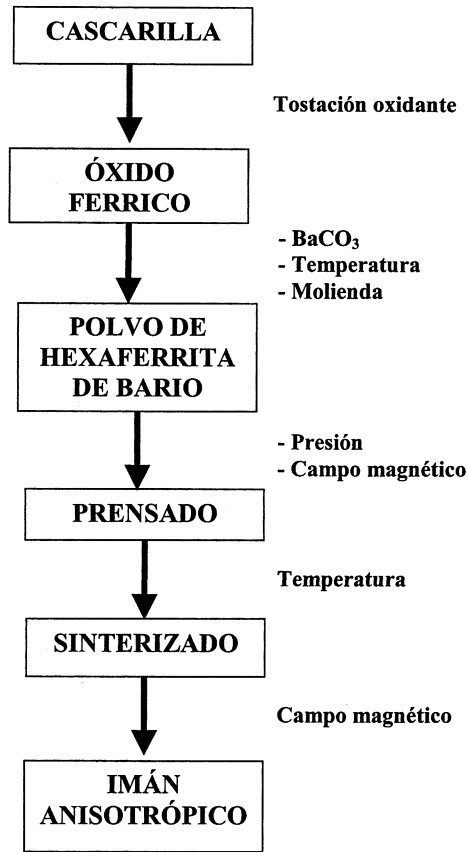


Figura 1. Esquema general del proceso.

Figure 1. General layout of the process.

Para la obtención de la anisotropía magnética, es imprescindible garantizar en el polvo un tamaño de partícula en el orden de la micra. Se realizaron múltiples pruebas en la planta piloto y en el laboratorio con el fin de definir estos parámetros.

Finalmente, la muestra precocida a 1.300 °C y sometida a una molienda de 15 h, presentó los mejores resultados.

El espectro Mössbauer de la muestra óptima se puede ver en la figura 2. El espectro obtenido se ajustó, con ayuda de un programa comercial de ajuste de espectros Mössbauer, tomando las líneas como superposición de curvas gaussianas y realizando el ajuste por mínimos cuadrados. El ajuste óptimo se obtuvo con cinco subspectros característicos que corresponden a las diferentes posicio-

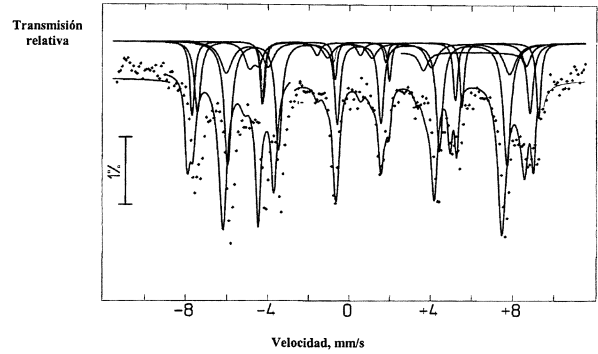


Figura 2. Espectro Mössbauer del polvo de hexaferrita de bario.

Figure 2. Mössbauer spectra of barium hexaferrite powder.

nes ocupadas por el hierro en la estructura del BaM<sup>[8]</sup>. Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla II: corrimiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ), campo magnético efectivo ( $H$ ) y área relativa ( $A$ ).

La figura 3 presenta el patrón de difracción de polvos después de la molienda. En el patrón, las únicas reflexiones identificadas fueron las del BaM (Grupo espacial. # 194, Sistema cristalino hexagonal,  $a = 0,588$  nm,  $c = 2.320$  nm<sup>[9]</sup>). El trío de reflexiones más intensas para el BaM, la (110), la (114) y la (107) aparecen señaladas en la propia figura.

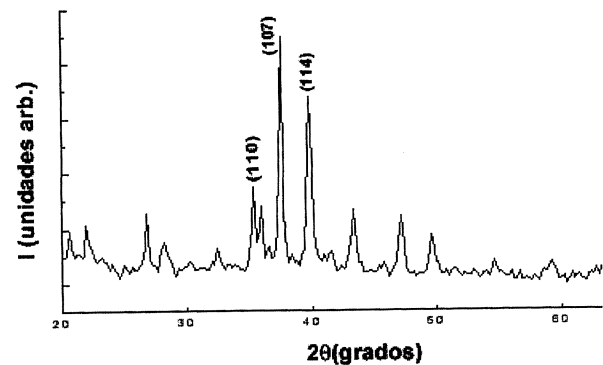


Figura 3. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra precocida y molida. Sólo presenta reflexiones de BaM.

Figure 3. X-ray diffraction pattern of the sample preheated and milled. Only BaM reflexions could be identified.

Tabla I. Análisis químico del óxido férrico, % en masa

Table I. Chemical analysis of ferric oxide, % mass

Si	P	Cr	Mn	Cu	Ni	Mo	Ca	Pb	Zn	K	Sr	Ba
0,027	0,014	0,092	0,45	0,18	0,022	0,011	0,098	0,027	0,0022	<0,0005	0,048	1,3

**Tabla II.** Parámetros Mössbauer de los polvos de hexaferrita de bario

*Table II. Mössbauer parameters of barium hexaferrite powder*

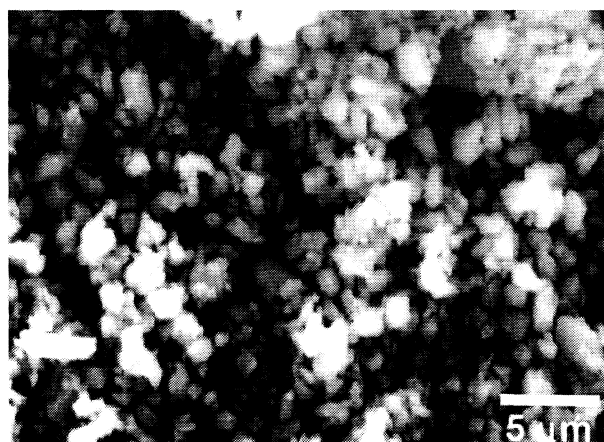
Subespectro	$\delta$ , mm/s	$\Delta$ , mm/s	H, T	A, %
1	$0,350 \pm 0,001$	$0,381 \pm 0,007$	$41,2 \pm 0,1$	42,4
2	$0,275 \pm 0,004$	$0,195 \pm 0,001$	$49,1 \pm 0,6$	16,1
3	$0,376 \pm 0,008$	$0,150 \pm 0,005$	$51,0 \pm 0,9$	15,1
4	$0,330 \pm 0,006$	$2,32 \pm 0,02$	$40,8 \pm 0,4$	9,8
5	$0,360 \pm 0,007$	$0,050 \pm 0,003$	$41,8 \pm 0,3$	16,6

En la figura 4 se observa una microestructura típica después de una molienda moderada. Las partículas observadas están formadas por un núcleo cristalino mayor y rodeadas por partículas más pequeñas, probablemente algunas de material espurio, adheridas por atracción química o magnética. Como puede observarse, el tamaño de partícula promedio es del orden de un micrón.

### 3.3. Obtención del compacto

La textura cristalina que resulta en el comportamiento anisotrópico, se logra durante el prensado, por orientación de las partículas de BaM bajo la acción de un campo magnético.

El polvo se mezcla, inicialmente, con agua. Esto otorga suficiente libertad a las partículas, de manera que puedan rotar en la dirección del campo magnético aplicado, lo que propicia la disminución de la fricción entre ellas y con los elementos del molde. El molde es, por tanto, más complejo de lo habi-



**Figura 4.** Imagen por microscopía electrónica de barrido del polvo de hexaferrita de bario.

*Figure 4. Scanning electron microscopy of barium hexaferrite powder.*

tual, ya que se hace necesario extraer el líquido de la mezcla, al mismo tiempo que el polvo es prensado.

Para diseñar y construir el molde (Fig. 5) se tuvo en cuenta la combinación necesaria de acero no ferromagnético y ferromagnético, para que las líneas de fuerza del campo atravesaran la muestra. Este molde permite elaborar discos con un diámetro y una altura de 20 y 10 mm, respectivamente.

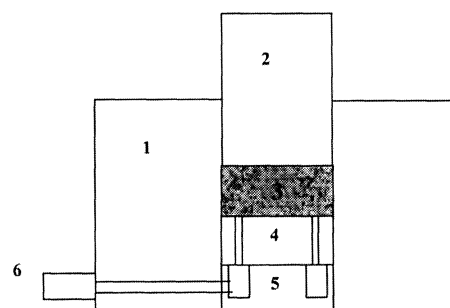
En la figura 6 se presenta el esquema general del sistema de prensado bajo campo magnético. Las partes componentes se describen en el pie de la misma. La mezcla se coloca en el molde 5 y éste, encima y en el centro de la bobina 3. Simultáneamente, se comienza el prensado con el punzón de la prensa 1, la aplicación del campo magnético generado por la bobina y la extracción del agua de la mezcla con ayuda del sistema de vacío 8.

El campo magnético creado en la cavidad del molde tiene un valor de 5.000-8.000 Gauss, en el espacio creado entre éste y la parte inferior del punzón de empuje de la prensa. La presión que se aplica en el compacto es de 2 Kg/cm<sup>2</sup>. El proceso de prensado (5-6 min), se aplica, simultáneamente, con la extracción por vacío mecánico en la cámara del molde.

### 3.4. Obtención del sinterizado

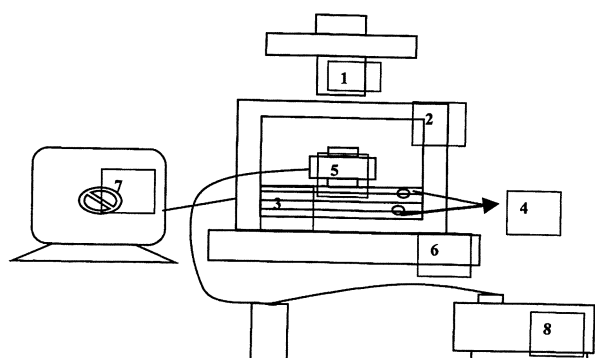
La temperatura de sinterización se optimizó para lograr los valores más altos de campo coercitivo.

Para 1.300 °C de temperatura de sinterización, la muestra se observó a simple vista con tamaños de grano superiores a 0,1 mm y valores bajos de coercitividad. Sin embargo, para 1.220 °C se obtuvieron lazos de histéresis con anisotropía bien pronunciada



**Figura 5.** Esquema del molde diseñado para el prensado. 1: Matriz; 2: Punzón superior; 3: Mezcla de ferrita y agua; 4: Punzón inferior con taladros; 5: Soporte ranurado; 6: Toma de vacío.

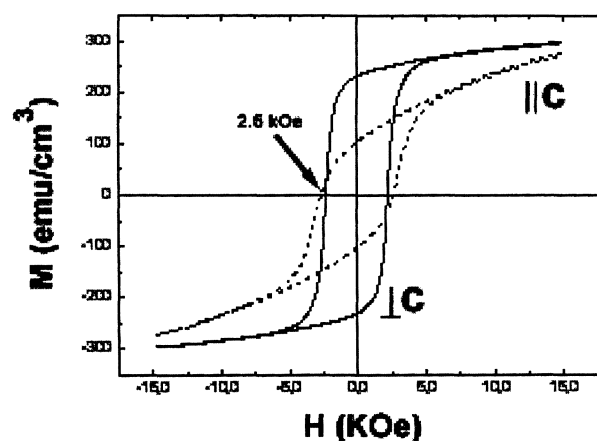
*Figure 5. Mould scheme designed for pressing 1: Die; 2: Upper punch; 3: Ferrite and water mixture; 4: Lower punch with drills; 5: Gougine support; and 6: Void intake.*



**Figura 6.** Esquema del sistema de prensado bajo campo magnético. 1: Punzón de empuje de la prensa; 2: Soporte de la bobina; 3: Bobina de inducción del campo magnético; 4: Tomas de entrada y salida del agua de refrigeración; 5: Molde; 6: Mesa de la prensa; 7: Fuente de corriente continua (20 A); 8: Trampa y bomba de vacío.

Figure 6. Pressing system scheme in a magnetic field 1: Chasing punch of press; 2: Coil support; 3: Induction coil of magnetic field; 4: Inlet and outlet intake of cooling water; 5: Mould; 6: Table of press; 7: Direct current power (20 A); 8: Trap and vacuum pump.

(Fig. 7). El lazo de histéresis para un campo magnético externo aplicado, perpendicular a la dirección de fácil magnetización, muestra una curva de desmagnetización, pronunciadamente, cuadrada. Los valores de remanencia y coercitividad obtenidos son altos y la relación entre la magnetización de saturación ( $M_s$ ) y la de remanencia ( $M_r$ ) es mucho mayor que 0,5, lo que constituye una evidencia directa del grado de textura cristalina obtenida. La curva co-



**Figura 7.** Curvas de histéresis  $M$  vs  $H$  para campo aplicado  $H$  en dos direcciones perpendiculares. ( $T_{\text{ sint. }} = 1.220 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  $\parallel C$ :  $H$  en la dirección de fácil magnetización.  $\perp C$ :  $H$  en la dirección de difícil magnetización.

Figure 7. Hysteresis curves  $M$  vs  $H$  for different directions of the applied field  $H$ . ( $T_{\text{ sint. }} = 1220 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  $\parallel C$ :  $H$  pointing in the easy magnetization direction.  $\perp C$ :  $H$  pointing in the direction of hard magnetization.

respondiente a un campo aplicado en la dirección de fácil magnetización muestra, aún, un área apreciable bajo la curva, en el cuadrante de desmagnetización, lo que indica la presencia de una fracción de partículas orientadas desfavorablemente.

A partir de estos resultados, se prepararon una serie de probetas con el objetivo de ajustar los parámetros tecnológicos propuestos durante el trabajo de investigación, lográndose repetibilidad en los resultados. La energía magnética de los imanes isotrópicos es superada en 1,3-1,7 veces por los imanes anisotrópicos obtenidos.

#### 4. DISCUSIÓN

La utilización de un producto de desecho industrial como material de partida para la obtención de imanes anisotrópicos presupone varios retos. Por una parte, el material industrial puede estar plagado de impurezas que vayan en detrimento de las propiedades magnéticas intrínsecas del material procesado. También puede hacer más difícil, en su etapa de escalado, el cálculo de la esquiometría apropiada, debido a la variabilidad de la composición química del desecho. La presencia de impurezas no ferromagnéticas en el producto final disminuiría el valor de la magnetización y, por tanto, iría en detrimento del producto de densidad de energía. Por otro lado, la presencia de impurezas no magnéticas en forma de partículas de tamaño comparable al de las partículas de hexaferritas, podría impedir la rotación mecánica de los granos de BaM por aumento de la fricción. Varios autores se han planteado la obtención de ferritas BaM con propiedades prefijadas<sup>[10-12]</sup>.

La tabla I muestra que, si bien la amplia mayoría del material de partida es óxido de hierro (>97 %), hay presencia de impurezas que pudieran formar compuestos, tanto ferromagnéticos como no-ferromagnéticos. La obtención de una buena anisotropía, puede dañarse severamente por la presencia de fases ferromagnéticas más blandas que el BaM. Sin embargo, el espectro Mössbauer confirma que la fase magnética con presencia de hierro que se obtiene es, exclusivamente (dentro de los límites de sensibilidad del espectro), la hexaferrita de bario. Tal conclusión se basa en el ajuste que se realiza en base a 5 sextetos, correspondiente a los cinco centros cristalográficos de la estructura magnetoplumbita del BaM. Más aún, los valores hallados dentro de los límites del ajuste corresponden a otros valores similares conocidos para la misma fase cristalina<sup>[3]</sup>. Este resultado no excluye la

incorporación de impurezas dentro de la estructura del BaM.

Por su parte, el patrón de difracción obtenido muestra que no hay otras fases presentes por encima del 5 % del total del material. En particular, la presencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grupo espacial. # 167, Sist. cristalino Trigonal, a = 0,504 nm, c = 1,377 nm<sup>[13]</sup>), que debería resultar en la impureza más probable, hubiera sido identificada por una reflexión entre los máximos de difracción correspondiente a los planos (114) y (107) que, sin embargo, no se aprecia. Las curvas de histéresis obtenidas apuntan, también, a la no presencia de otras fases magnéticas, pues no se observa más de un punto de inflexión en la curva de desmagnetización.

El otro punto crítico en la obtención del imán anisotrópico es durante el prensado donde, de hecho, ocurre la orientación de las partículas para lograr el comportamiento anisotrópico.

La obtención de un tamaño de partícula apropiado es esencial para que la rotación mecánica sea efectiva. Un tamaño de partícula muy grande produce los efectos contrarios a la orientación de las partículas. Si el tamaño de grano es muy grande, las partículas de BaM no serán entonces monodominio y, dado el carácter uniaxial de la hexaferrita, la presencia de dos o más dominios con pared de dominio de 180° anularía cualquier momento magnético efectivo. Para la hexaferrita de bario, el tamaño crítico está alrededor de 1  $\mu$ m. Por otro lado, un tamaño de partícula muy pequeño, ocasiona un cambio de morfología, de plaquetas hexagonales a partículas más redondeadas de diámetro pequeño, que pueden resultar con un momento de inercia demasiado grande para efectuar una rotación efectiva.

El tiempo de molienda se optimizó de acuerdo a este criterio, buscando una buena cuadratura de la curva de desmagnetización, que produjo un producto de densidad de energía de 1,5 a 1,7 veces mayor que la muestra isotrópica. La microscopía electrónica mostró un tamaño de partícula óptima algo menor de 1  $\mu$ m. Resulta significativo destacar que las posibles impurezas, aparecen como partículas mucho menores que no deben afectar la rotación de las partículas de BaM.

## 5. CONCLUSIONES

- Se diseñaron y construyeron los elementos y sistemas necesarios para realizar el prensado de imanes anisotrópicos en una planta piloto y se definieron los parámetros para el proceso de conformación.

- Se optimizaron los parámetros del proceso de sinterización, de acuerdo a los resultados de las mediciones magnéticas y teniendo en cuenta que el óxido férrico utilizado proviene de un residuo siderúrgico.
- El óxido férrico producido, a partir de la cascarrilla de laminación de una empresa siderúrgica, puede utilizarse para la obtención de imanes anisotrópicos de hexaferrita de bario.

## Agradecimientos

Agradecemos a Marilyn Alfaro, del Centro de Investigaciones Metalúrgicas, Cuba, su apoyo y participación durante la realización de todo el trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] E. LACROIX, P. GERARD, G. MAREST, M. DUPUY, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4.770.
- [2] M. MATSUOKA, M. NAOE, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 4.040.
- [3] R. MARTÍNEZ GARCÍA, E. REGUERA RUIZ, E. ESTÉVEZ RAMS, R. MARTÍNEZ SÁNCHEZ, *J. Magn. Magn. Mat.* 223 (2000) 133-137
- [4] B. ARAGÓN, C. DÍAZ, N. SUÁREZ, J. BREGADO y C. GONZÁLEZ, *Memorias de SAM'95*, Córdoba, Argentina, 1995, pp. 19-22.
- [5] B. ARAGÓN, C. DÍAZ, N. SUÁREZ, E. DE ARMAS, S. DÍAZ, J. BALMASEDA y G. INFANTE, *Memorias del IV Congreso Internacional de Materiales y XIX Encuentro de Investigación Metalúrgica*, Saltillo, Coahuila, México, 1997, pp. 64-71.
- [6] B. ARAGÓN, C. DÍAZ, N. SUÁREZ y E. DE ARMAS, *NURT-97, International Symposium on Nuclear and Related Techniques in Agriculture, Industry, Health and Environment*, La Habana, Cuba, 1997.
- [7] S. CHIKAZUMI, *Physics of Magnetism*, John Wiley and Sons, 1964.
- [8] F. LECCABUE, O. ARÉS y J.L. SÁNCHEZ, *Phys. Status Solidi A*, 105 (1988) 285-291.
- [9] H. KOJIMA, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Cap. 5, North Holland Pub. Co., 1982.
- [10] J. DUFOUR, R. LATORRE, C. NEGRO, E.M. ALCALÁ, A. FORMOSO y F. LÓPEZ MATEOS, *J. Magn. Magn. Mater.* 172 (1997) 308-316.
- [11] J. DUFOUR, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1995.
- [12] J. DUFOUR, C. NEGRO, R. LATORRE, F. LÓPEZ MATEOS y A. FORMOSO, *Rev. Metal. Madrid* 31 (1995) 111-119.
- [13] R.C. EVANS, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Univ. Cambridge, 1966.