



## Estudio Magnético y de Estructura Hiperfina de una Aleación Mecánica Obtenida a Partir de un Mineral de Fe

H. A. Fonseca<sup>1</sup> W. A. Pacheco-Serrano<sup>1</sup>, C. Ortiz<sup>1</sup>, A. M. Barragán<sup>2</sup>, J. Restrepo<sup>2</sup>,  
A. Rosales-Rivera<sup>3</sup>, D. Coral<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UPTC, Escuela de Física, Tunja – Boyacá

<sup>2</sup>Grupo de Estado Sólido. Instituto de Física. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín

<sup>3</sup>Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Manizales – Caldas

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

### Resumen

Se estudian las propiedades magnéticas, estructurales e hiperfinas de una muestra de mineral de hierro proveniente de la región del Uvo-Paz del Río-Boyacá (5.98° N, 72.72° W). El mineral se caracterizó tanto en su estado natural como después de haber sido sometido a molienda mecánica para diferentes tiempos de molienda. Las técnicas empleadas fueron espectroscopía Mössbauer, magnetometría de muestra vibrante y difracción de rayos X. Este trabajo ilustra la complejidad de los minerales de hierro y el efecto de la molienda mecánica sobre las propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas.

**Palabras claves:** Minerales de hierro, molienda mecánica, materiales nanoestructurados.

### Abstract

The magnetic, hyperfine and structural properties of an iron ore sample from Uvo - Paz del Río -Boyacá (5.98° N, 72.72° W) are studied. The ore was characterized both in its natural state as well as after mechanical milling for different milling times. Mössbauer Spectroscopy, vibrating sample magnetometry and X-ray diffraction (XRD) were employed for characterization. This work illustrates the complexity of the iron ores and the effect of milling upon the magnetic, structural and hyperfine properties.

**Keywords:** Iron ores, mechanical milling, and nanostructured materials.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

### 1. Introducción

Los óxidos como la hematita, maghemita, magnetita y los oxihidróxidos como la goethita, son minerales de Fe que se encuentran con gran abundancia en la naturaleza. Estos minerales, dada su amplia aplicación tecnológica en casi todas las ramas de la ciencia [1,2,3], han despertado un gran interés en el mundo de los nanomateriales donde los efectos de tamaño dan lugar a nuevas propiedades magnéticas y estructurales además de la influencia en la estequiometría. Por esta razón, la molienda mecánica de alta energía se ha convertido en una herramienta útil en la producción de este tipo de materiales dada la significativa reducción de tamaño

de grano. Las propiedades estructurales, magnéticas y de estructura hiperfina están intrínsecamente relacionadas con el tamaño de grano [4]. Lo anterior nos ha motivado a estudiar dichas propiedades en un mineral natural de hierro sometido al proceso de molienda mecánica. También se comparan dichas propiedades con las del mineral en su estado natural.

### 2. Procedimiento Experimental

El proceso de molienda se realizó en un molino planetario de bolas Fritsch-Pulverisett 5. Durante la molienda se mantuvo una relación de masa bolas-polvo ~ 10:1 con una masa

de polvo de 4.85 g. La molienda se realizó en aire con una velocidad de rotación de 390 rpm para tiempos de molienda de 0.5, 1, 3, 6 y 12 horas. La estructura cristalográfica del mineral y las fases presentes fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) usando radiación  $K\alpha$  del Cu de 1,5406 Å. También se hizo el ajuste Rietveld usando el programa FullProf. La estructura hiperfina se determinó por medio de espectroscopia Mössbauer (EM) a temperatura ambiente. Los espectros se ajustaron usando el programa NORMOS-DISTR considerando distribuciones de campo hiperfino y presencia de sitios cristalinos ordenados. Adicionalmente se utilizó la técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV) a temperatura ambiente con un campo de  $\pm 6$  kOe con variaciones del campo en pasos de 0.2 kOe para obtención de ciclos de histéresis.

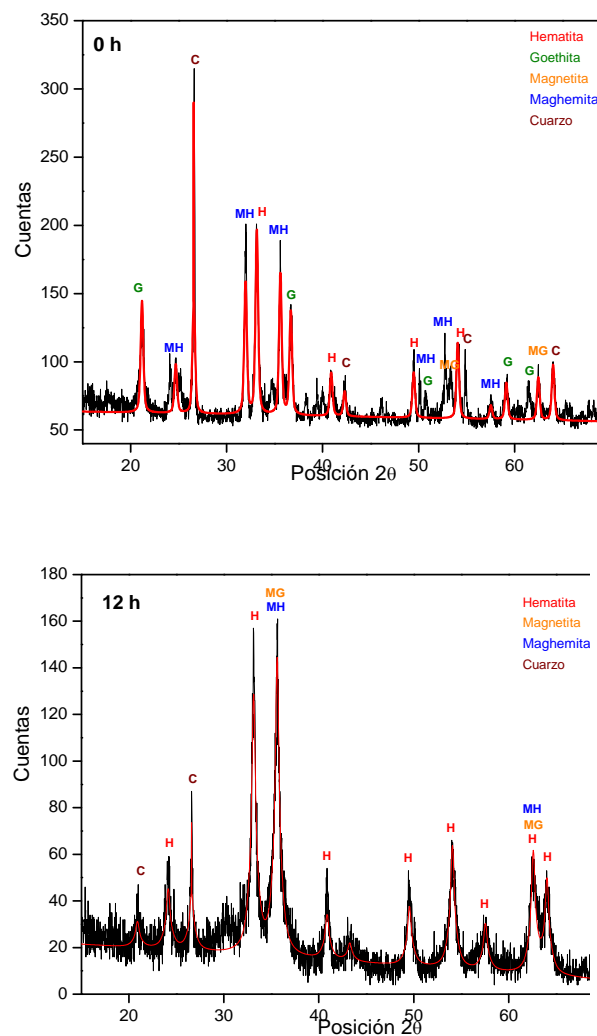
### 3. Resultados y Discusión

De los análisis DRX para la muestra antes del proceso de molienda, se observaron las siguientes fases: hematita (22%), goethita (20%), maghemita estequiométrica (17%), magnetita (5%) y cuarzo (36%) (Fig.1). A 12 horas de molienda no aparece registro de la goethita. Las demás fases se mantienen.

En los patrones de difracción se observa cómo después de la molienda mecánica se inducen transformaciones de fase e importantes cambios estructurales: la intensidad relativa de los picos del cuarzo cristalino registrados a 0 h disminuye en gran medida en el difractograma a 12 h de molienda, hecho que corresponde a un proceso de amorfización del cuarzo. A su vez es notorio el ensanchamiento de los picos de difracción a 12 h de molienda respecto a los picos del material precursor. Este hecho se atribuye a la reducción del tamaño de grano [4]. Para estimar el tamaño de grano, se utilizó la ecuación de Scherrer [5] por medio de la ecuación:

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad (1)$$

Donde  $B$  es el ancho a mitad de altura del pico más representativo. Así, graficando  $B \cos \theta$  vs.  $\sin \theta$ , se obtiene una recta con  $\eta$  como pendiente y  $0.9\lambda/d$  el intercepto. El valor medio ponderado del tamaño de grano ( $d$ ) encontrado es del orden de 10 nm. Estos tamaños de grano al parecer favorecen la transformación hematita - maghemita [6,7]. Por espectroscopia Mössbauer, el mejor ajuste para el mineral sin moler se obtuvo considerando una distribución de campo hiperfino que da cuenta de cierto grado de desorden inicial y cinco sitios cristalinos: tres sextetos y dos dobletes (Fig.2). Los parámetros hiperfinos se listan en la Tabla No. 1.



**Fig.1** Análisis DRX para el mineral de hierro antes de la molienda (0 h) y a 12 h de molienda.

La componente restante corresponde a una distribución de campo hiperfino que indica la presencia de desorden estructural asociado a fronteras de grano. Las Figs. 3 y 4 muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado para el mineral antes de moler y a 12 horas de molienda. Los resultados revelan disminución del campo coercitivo con el tiempo de molienda además de la tendencia hacia un comportamiento carente de histéresis. Éste quizás pueda atribuirse al carácter superparamagnético de granos nanométricos. Al comparar con los resultados Mössbauer, dichos granos se corresponderían en su mayoría con el doblete predominante (32.8 %) de hematita superparamagnética. Resultados similares se han reportado para hematita con granos de 8 nm [3] además de un aumento en la susceptibilidad.

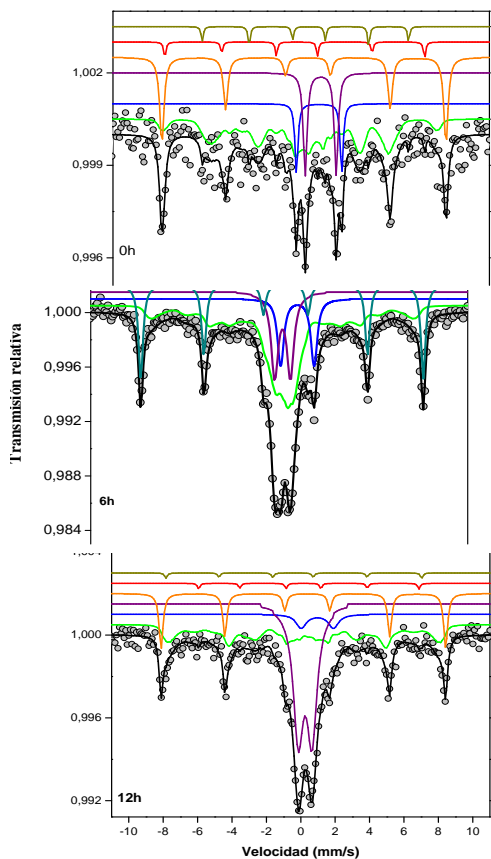


Fig.2a Espectros Mössbauer para el mineral de hierro.

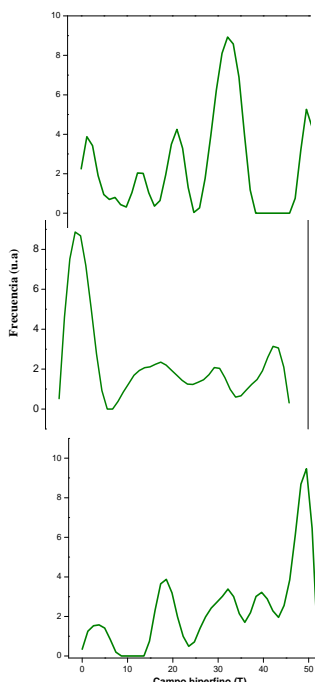


Fig. 2b. Distribuciones de campo hiperfino.

Tabla No.1. Parámetros hiperfinos a diferentes tiempos de molienda del mineral.

Tiempo molienda	Sitio cristalino	$B_h$ (T)	$\Delta Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	% área espectral	Fase	
0 h	Doblete		2.64	1.04	7.9	Maghemita	
	Doblete			1.81	1.14	14.4	Hematita
	Sexteto 5	51.	-0.23	0.27	25.1	Hematita	
	Sexteto 1	47.	-0.12	-0.31	3.4	Maghemita/Magnetita	
	Sexteto 4	37.	-0.20	0.34	3.9	Goethita	
12 h	Doblete		2.04	0.85	4.8	Maghemita	
	Doblete			0.9	0.3	32.8	Hematita
	Sexteto 1	51.	-0.22	0.27	17.4	Hematita	
	Sexteto 1	45.	-0.02	-0.42	1.8	Magnetita	
	Sexteto 1	48.	0	41	1.1	Maghemita	
	Sexteto 1						

4. Conclusiones

Los resultados sugieren en primer lugar que en el proceso de molienda la goethita se ha transformado por completo en hematita. El aumento del área espectral de los dobletes es atribuido al incremento en la densidad de granos nanométricos que se corresponden principalmente con hematita superparamagnética. De los resultados se concluye también un aumento de la susceptibilidad magnética con el tiempo de molienda.

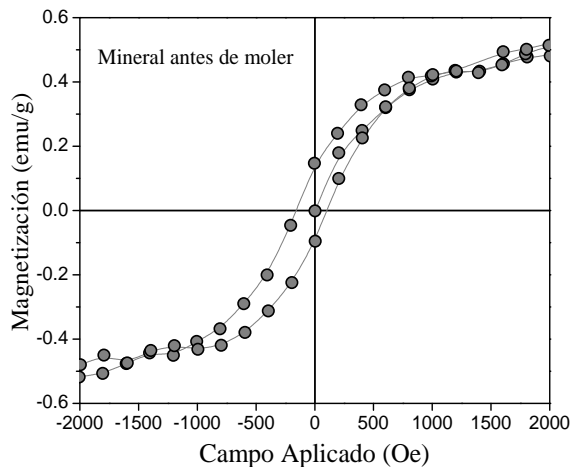
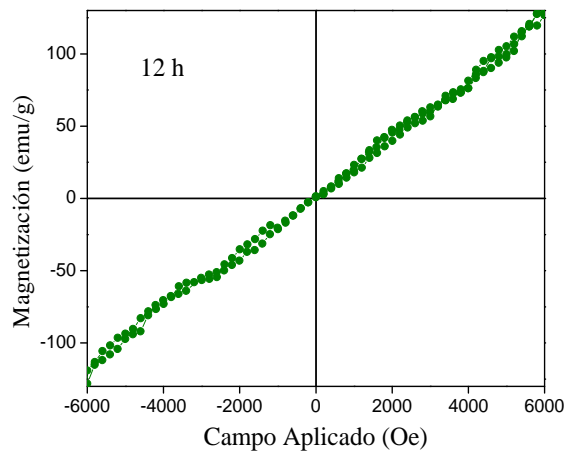


Fig. 3. Ciclo de histéresis del mineral de hierro a temperatura ambiente antes de moler.



**Fig. 4.** Ciclo de histéresis del mineral de hierro a temperatura ambiente a 12 horas de molienda.

#### Referencias

- [1] U. Schwertmann, R. M. Cornell &, The Iron Oxides, WILEY- VCH, 2<sup>nd</sup> Edition (2000)
- [2] Ajay Kumar and Mona Gupta, Biomaterials, Vol. 26, (18), 3995-4021, 2005
- [3] M. Knobel, L.M: Socolovsky, J.M. Vargas, Revista Mexicana de Física, Vol. E 50 (1), 8-28, 2004
- [4] D. Ortega, J. S. Garitaonandia, C. Barrero Solano, M. Ramirez del Solar, E. Blanco, M. Domínguez, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, 2801-2810, 2006
- [5] C. Suryanarayana, Progress in Material Science, Vol. 46, 1-184, 2001
- [6] J. M. Florez, J. Mazo Zuluaga, H. Casanova, J. Restrepo, Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No 4, 1503-1506, 2006
- [7] L.C. Sánchez, F. Perez, J.D. Arboleda, C. Saragovi, C. Barreiro, Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No 2, 497-500, 2006