

## Morfología, estructura y propiedades magnéticas de esferas producidas por plasma de Ar-He

Perera-Mercado Y. A. \*, Reyes-Sandoval E., Lozano-Estrada M., Betancourt-Galindo R., Saucedo-Salazar E. M.

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)*

*Bldv. Ing. Enrique Reyna Herosillo, No. 140, C.P. 25253, Saltillo, Coahuila, México*

(Recibido: 17 de diciembre de 2011; Aceptado: 12 de abril de 2012)

Se produjeron esferas magnéticas empleando un plasma de Ar-He a partir de la adaptación de un proceso de termorrociado convencional. Esta metodología se basa en la proyección de precursores en forma de polvos, ricos en óxidos de hierro, los cuales son generados como subproductos durante diferentes actividades de las empresas metalúrgicas nacionales. Las partículas proyectadas son atrapadas en un dispositivo de recolección especial. Antes del procesamiento de proyección por plasma, los materiales precursores fueron molidos y tamizados para homogenizar el tamaño de sus partículas iniciales. En general, las partículas magnéticas poseen morfologías esféricas con diferentes estructuras superficiales y están constituidas por una mezcla de fases cristalinas que pueden ser indexadas a: la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y a la Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) principalmente; fases cristalinas adicionales aparecen en otros sistemas dependiendo del precursor utilizado. Para la caracterización de las esferas magnéticas se emplearon técnicas de análisis tales como: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) y magnetometría de muestra vibrante (MMV).

*Palabras claves:* Plasma Ar-He; escorias de B.O.F; esferas magnéticas.

Magnetic spheres were produced by adaptating conventional Ar-He thermal spray processes. This process is based on the projection of different iron oxides-rich powder precursors which are common byproducts of diverse metallurgical industrial activities. Projected particles are trapped inside a special capturing device. Prior to the plasma processing, precursor materials were milled in order to homogenize their initial particle sizes. The produced magnetic particles showed a spherical morphology with different superficial structures. Their composition includes a mixture of crystalline phases that could be indexed to the magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and other phases depending on chemical composition of used precursor. Complete characterization of magnetic spheres was achieved by using several analysis techniques such as: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and vibrational sample magnetometry (VSM).

*Keywords:* Plasma Ar-He; B.O.F. slags; magnetic spheres.

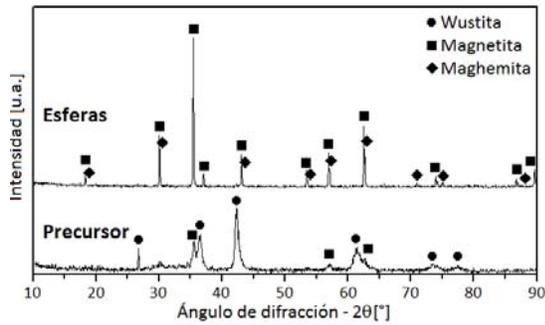
### 1. Introducción

Los desarrollos industriales de las empresas metalúrgicas, específicamente de los estados del norte de México dedicados a la elaboración de productos de alto nivel comercial tanto para el consumo nacional como internacional han generado en las últimas décadas grandes cantidades de subproductos tales como: escamas de óxidos de hierro, escorias metalúrgicas como las de alto horno (E.A.H.), escorias del convertidor básico de oxígeno [*Basic Oxygen Furnace (B.O.F.)* por sus siglas en inglés], entre otros. El manejo adecuado de estos subproductos industriales es punto de atención y de gran interés en nuevos grupos de científicos a nivel nacional, específicamente en relación a las mejoras de las condiciones económicas, el progreso del desarrollo industrial, el crecimiento poblacional y urbano, y finalmente la conservación del medio ambiente. La clave para el manejo y gerencia de subproductos industriales, independientemente de su origen, es el poder encontrar formas y/o metodologías a través de las cuales estos puedan ser reciclados o utilizados beneficiosamente, para

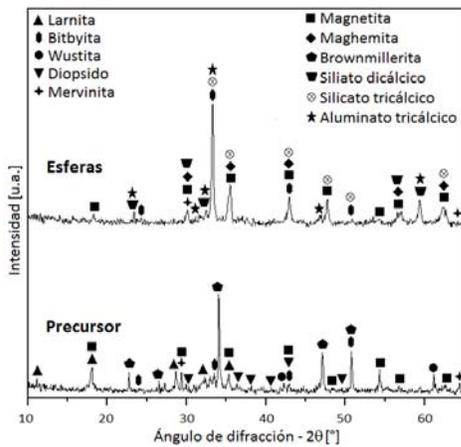
así detener el continuo deterioro debido al almacenaje y/o contaminación ambiental que estos puedan generar.

En los últimos años se ha venido generando una gama importante de partículas con geometrías esféricas basadas en diversos materiales empleando distintos métodos científicos que abarcan tanto procesos químicos como físicos y la fusión de ambos [1]. Por otra parte, los materiales magnéticos tienen amplias aplicaciones en la biomedicina, biotecnología, ingeniería, ciencia de los materiales, etc. Actualmente, se presta mucha atención a la síntesis de partículas magnéticas con diversos tamaños, ya que las propiedades de las mismas dependen en gran medida de su forma y dimensiones [2]. Cada aplicación requiere de propiedades diferentes lo cual dependerá del material precursor y de la tecnología que se utiliza para la producción de las mismas [2]. Entre las aplicaciones tanto de nano- como de micro-esferas magnéticas se destacan las investigaciones relacionadas a las áreas de bioingeniería tales como: el tratamiento de la trombosis a través del uso de estos materiales biocompatibles con el organismo [3]; De igual forma, varios tipos de cáncer han sido tratados por termoterapia usando partículas magnéticas,

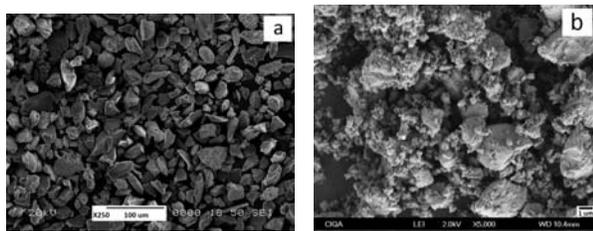
\* e-mail: yperera@ciqa.mx; Teléfono: +52(844)4389830. Ext. 1410.



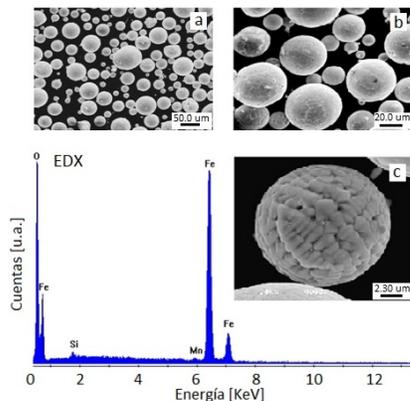
**Figura 1.** Espectros de DRX de las E.H. (precursor) antes de ser proyectadas, y de las esferas magnéticas producidas a 1000 A, y a una relación de gases Ar-He igual a 30-30.



**Figura 2.** Espectros de DRX de la E.B.O.F. sin proyectar (precursor) y de las esferas magnéticas producidas a 1000 A; relación de gases Ar-He igual a 30-30.



**Figura 3.** Micrografías de MEB de los precursores utilizados. a) E.H. b) E.B.O.F.



**Figura 4.** Micrografías de MEB de las esferas magnéticas generadas a partir de E.H; a) Se observa la distribución de tamaños de las esferas obtenidas; b) detalle de a; c) EDX y morfología superficial por MEB de una de las esferas magnéticas producidas.

específicamente el cáncer de próstata con excelentes resultados [4]; Finalmente, en el área ingenieril, estos materiales son muy empleados en sistemas de comunicación y en dispositivos especiales para automóviles [5].

La generación de materiales magnéticos con morfologías esféricas vía proyección térmica de llama [6], termorrociado [7] y/o plasma [8] son metodologías ya conocidas con anterioridad. Sin embargo, es hasta ahora que algunos investigadores se están enfocando en el uso de desechos industriales como precursores y potenciales generadores de materiales avanzados de alto impacto a nivel industrial a través de estas técnicas [6,8,9].

El objetivo del presente trabajo es desarrollar una metodología para obtener materiales magnéticos a partir de subproductos industriales. La caracterización de estos nuevos materiales permitirá establecer sus propiedades finales y por lo tanto sus potenciales aplicaciones.

## 2. Procedimiento Experimental

Los materiales precursores que se utilizaron para la producción de esferas magnéticas fueron desechos de óxidos de hierro (conocidos como escamas de hierro - E.H.) y una escoria de Convertidor de Oxígeno Básico (E.B.O.F.), la composición química obtenida a través de los análisis semicuantitativos por Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) de los subproductos, se observan en la tabla 1. Ambos materiales precursores fueron tratados empleando un adecuado proceso mineralógico, el cual consistió en: a) muestreo en campo, b) secado, c) triturado, d) molienda, y e) tamizado, todo esto se llevó a cabo antes de que las partículas fueran proyectadas dentro del Plasma de Ar-He. El intervalo de tamaño de los precursores varía entre 74 y 105 micras, seleccionado en función del tamaño de la boquilla de salida de la pistola del plasma.

Para la producción de las esferas magnéticas fue utilizado un equipo industrial de Plasma de termorrociado marca Plasmadyne (Praxiair) SG-100, de arco eléctrico, corriente eléctrica directa (C.D.), que utiliza argón (Ar) y helio (He) como gases ionizantes. El proceso consiste en proyectar el polvo precursor empleando una pistola de atomización que a su vez genera una pluma de plasma capaz de proyectar en condición ambiental. Cuando las partículas del precursor entran en la pluma del plasma de Ar-He, experimentan un incremento de temperatura, dando lugar a la fusión y/o reblandecimiento del mismo, modificando así su morfología y estructura cristalina. El plasma es producido con un arco eléctrico. Los gases son disociados e ionizados en este proceso, alcanzando enormes temperaturas y a la vez altas velocidades de proyección del material. Los materiales magnéticos esferoidizados fueron obtenidos utilizando los siguientes parámetros del plasma: corriente eléctrica de 1000 A; y una apertura de alimentación de gases ionizantes Ar-He igual a 30-30. Estos parámetros se establecieron como óptimos en trabajos previamente publicados [8,9].

Finalmente, la caracterización tanto de los precursores como de las esferas obtenidas se realizó a través del uso de las siguientes técnicas y equipos:

- a) Difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo modelo Simens 500, radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) a 35 Kw y 25 mA.
- b) Microscopia Electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) marca J-EOL modelo JSM-7401F que tiene acoplado un equipo de EDX modelo Noran-200.
- c) Magnetometría de muestra vibrante (MMV) con un sistema de medición de propiedades magnéticas (PPMS) de Quantum Design de campo magnético máximo igual a 9T.

### 3. Resultados

La figura 1 muestra la DRX de las E.H. (precursor), la cual está constituida en su mayoría por la fase cristalina Wustita (FeO) es importante mencionar que también se pudo indexar a este patrón de DRX la fase Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la cual fue identificada levemente en la muestra, y presenta tan solo tres de sus picos, lo cual indica la baja cristalinidad y poca cantidad de esta fase dentro del precursor utilizado. Por esta razón se reporta (tabla 1) la Wustita (FeO), como principal fase de óxido de hierro constituyente de las E.H.

La transformación microestructural debido a la oxidación de la fase Wustita (FeO) durante el proceso de esferoidización vía plasma, se evidencia en el espectro correspondiente a las esferas generadas (también mostrado en la Figura 1), las cuales poseen un alto grado de cristalinidad en comparación con el material precursor, estos picos de DRX se pudieron indexar a las fases magnéticas: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) con una leve contribución de la fase Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

La Figura 2 muestra los espectros de DRX de la E.B.O.F. (precursor), pudiéndose indexar las siguientes fases cristalinas: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Wustita (FeO), Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)$ ), Bitbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), Diopsido ( $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ), Larnita ( $\text{CaSiO}_4$ ) y Brownmillerita ( $\text{CaO}_2\text{AlFeO}_5$ ).

Para el caso de las esferas producidas a partir de E.B.O.F. (también mostrado en la Figura 2), el patrón de DRX indica la aparición de fases cristalinas remanentes del material precursor, tales como: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)$ ), Bitbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) y Diopsido ( $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ). De igual forma, se identificó un grupo adicional de nuevas fases a las que se pudieron indexar las siguientes estructuras cristalinas: Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Aluminato tricálcico ( $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ ), Silicato dicálcico ( $2\text{CaO.SiO}_2$ ) y Silicato tricálcico ( $3\text{CaO.SiO}_2$ ), es importante mencionar que estas tres últimas fases son los principales componentes del cemento Portland.

Las nuevas fases cristalinas aparecen debido a la transformación de algunas fases originales que a su vez desaparecen del precursor como son: Wustita (FeO), Larnita ( $\text{CaSiO}_4$ ) y Brownmillerita ( $\text{CaO}_2\text{AlFeO}_5$ ). Los

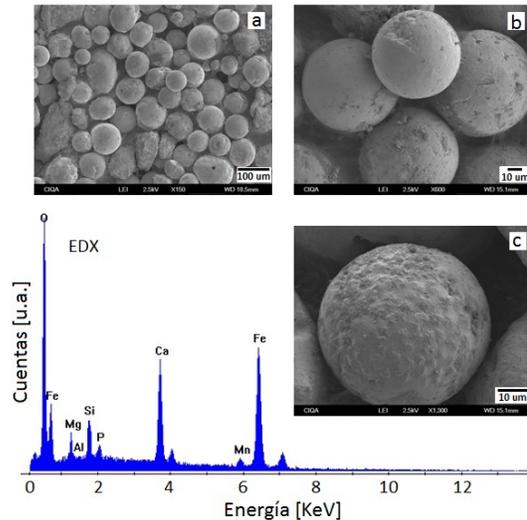


Figura 5. Micrografías de MEB de las esferas magnéticas generadas a partir de E.B.O.F. a) vista general de las esferas magnéticas-cementantes; b) detalle de a; c) EDX y morfología superficial de una de las esferas magnéticas producidas.

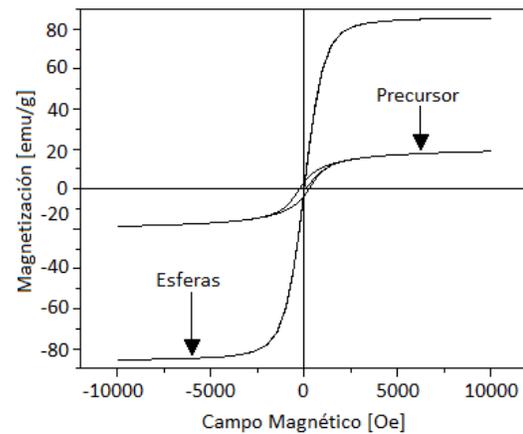


Figura 6. Curvas de magnetización de las esferas magnéticas y de su precursor E.H.

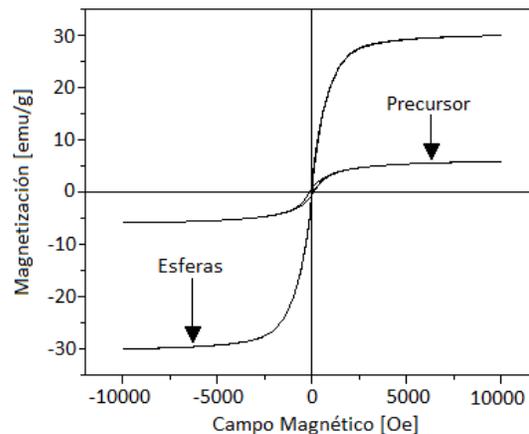


Figura 7. Curvas de magnetización de las esferas magnéticas y de su precursor E.B.O.F.

cambios microestructurales observados para este sistema se deben a las elevadas temperaturas en la pluma del plasma, la cual proporciona la energía suficiente para lograr la fusión-solidificación *in-situ* del material y por ende la generación de las nuevas fases cristalinas.

Las fotos de MEB de la figura 3, muestran las morfologías de los dos (2) precursores empleados en el presente trabajo. Para ambos casos, se observan partículas con diversos tamaños y superficies angulares.

Para el caso específico de las esferas magnéticas generadas a partir del precursor E.H. se observa que las mismas poseen una amplia distribución de tamaños de partículas (Figuras 4a, b), todas en el rango micrométrico. Un análisis por EDX realizado a un grupo de estas esferas magnéticas (Figura 4) muestra como elemento primario al hierro (Fe), y como secundarios al silicio (Si) y al manganeso (Mn), lo cual está en concordancia con los elementos mayoritarios de composición de los subproductos industriales identificados como E.H. Finalmente, las esferas generadas vía plasma de Ar-He presentan en su mayoría una morfología superficial dendrítica (Figura 4c).

Por otra parte, las esferas magnéticas producidas vía plasma de Ar-He, a partir de la E.B.O.F. (Figura 5a) muestran tamaños de partículas que permanecen dentro del rango micrométrico. De igual forma, el análisis de la composición química por EDX (Figura 5) indica un alto porcentaje de: Fe, Si, calcio (Ca) y magnesio (Mg); y como minoritarios a los elementos: Mn, fósforo (P), y aluminio (Al).

Estas esferas generadas a partir del precursor de E.B.O.F. presentan morfologías superficiales muy variadas, que van desde lisas a rugosas (Figuras 5b y 5c), mostrando así diferentes grados de rugosidad basados en los resultados de MEB. Es importante mencionar, que en algunas de las esferas analizadas, se pudieron observar superficialmente cavidades aisladas, originadas por desprendimiento de material en las superficies (Figura 5b, esfera central superior) de las mismas. Esto posiblemente se debe a la fragilidad que le otorgan las fases no-magnéticas que conforman la estructura cristalina de este nuevo tipo de material con partículas esféricas magnéticas-cementantes. Como ya fue mencionado, las fases no-magnéticas de estas esferas, tales como:  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO.SiO}_2$  y  $3\text{CaO.SiO}_2$  son cementantes; y poseen bajas propiedades mecánicas, antes de ser hidratadas; lo cual posiblemente permite que se fracturen sus superficies, debido a las fuerzas de fricción que se generan entre las partículas.

En relación al comportamiento magnético de las esferas producidas, se puede apreciar en las curvas de magnetometría de muestra vibrante (Figuras 6 y 7) que ambos subproductos (E.H. y E.B.O.F.) presentan lazos de histéresis con bajos valores de magnetización debido a que el hierro se encuentra formando la fase no-magnética: Wustita ( $\text{FeO}$ ). Específicamente, el análisis de magnetización empleando el precursor de E.B.O.F. (Figura 7) muestra un lazo de histéresis mucho menor que el presentado por el precursor de E.H. (Figura 6), lo cual es

consistente con la cantidad de hierro presente en los precursores de estos nuevos materiales (Tabla 1).

Por el contrario, las esferas producidas, a partir de estos dos (2) subproductos industriales poseen un alto grado de magnetización comparadas con sus materiales precursores (Figuras 6 y 7).

Para los sistemas en estudio, se evidencia que la transformación de las estructuras de los óxidos de hierro a otras fases de oxidación, es lo que le otorga las propiedades magnéticas a los dos nuevos sistemas sintetizados. Las esferas magnéticas obtenidas en ambos casos, muestran curvas de magnetización prácticamente sin histéresis; las formas de las curvas indican que alcanzan sus magnetizaciones máximas (83 y 30 emu/g a 10000 Oe, para las esferas producidas a partir de las E.H. y de las E.B.O.F., respectivamente) a valores de campos magnético mucho más bajos que los máximos empleados en estos estudios (10000 Oe), mostrando así el comportamiento ferrimagnético de estos materiales, siendo éste el descrito por los denominados materiales magnéticamente blandos [10], los cuales pueden ser potencialmente aplicados, por ejemplo, para el caso específico del material con partículas esféricas magnéticas generadas a partir de E.H., en el área de la construcción de sensores integrados [10,11]; y para el caso del nuevo material formado por las esferas con propiedades duales magnéticas-cementantes, éstas pueden ser utilizadas en la producción de ferrofluidos magnéticos-cementantes de aplicaciones directa en cementación de pozos de hidrocarburos [12].

#### 4. Conclusiones

Se produjeron esferas con propiedades magnéticas a partir de dos tipos de subproductos industriales ricos en hierro, vía plasma de termorrociado de Ar-He, demostrándose que el proceso experimental utilizando dicho plasma, aporta la energía requerida para producir una conversión morfológica y microestructural de estos precursores, los cuales tienen poca o ninguna aplicación industrial; de tal manera que se generaron nuevos materiales con propiedades finales novedosas para diversas posibilidades de aplicación y usos, incrementando así, de manera significativa el valor agregado de estos subproductos industriales.

Para el caso específico de las esferas magnéticas producidas a partir de las E.H., se observa una clara transformación morfológica a esferas con superficies dendríticas, acompañada de un cambio en el grado de oxidación del hierro, pasando de Wustita ( $\text{FeO}$ ) a una mezcla altamente cristalina, que pueden ser indexadas a las fases Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Estas esferas en particular podrían ser potencialmente usadas como: núcleos para transformadores, motores, generadores, equipos de comunicación de alta sensibilidad, etc.

Por otra parte, al usar las E.B.O.F., su cambio morfológico/microestructural vía plasma de Ar-He muestra que los procesos termodinámicos y cinéticos de transformación para este material son mucho más

complejos, y los cuales son objeto de estudios mucho más avanzados que se encuentran actualmente en desarrollo y que serán presentados en futuras publicaciones. Entre las evidencias del grado de complejidad en estas transformaciones microestructurales, se pueden mencionar: (1) el uso de un precursor cuya composición química está dentro del sistema cuaternario de los óxidos de los elementos Ca-Fe-Si-Mg con porcentajes elevados de otros óxidos; (2) La reportada desaparición de ciertas fases cristalinas presentes inicialmente en el material precursor; y la aparición de nuevas fases debido a los parámetros del Plasma y de la metodología de recolección de las esferas, como son: (a) las altas energías, (b) altas temperaturas, (c) tiempos cortos de permanencia dentro de la pluma del plasma y (d) las velocidades de enfriamiento alcanzadas con el proceso empleado.

Entre las nuevas estructuras cristalinas producidas en este nuevo material esférico, se identificaron fases que son base de los cementos Portland ordinarios, éstas fueron: el Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el Silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) y el Silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), lo que hace particularmente interesante a esta nueva tecnología para el desarrollo de nuevos materiales avanzados con potenciales aplicaciones donde se requieran materiales con dualidad en propiedades magnéticas y cementantes.

Finalmente, los estudios de propiedades magnéticas de los dos (2) sistemas producidos y estudiados en el presente trabajo, indican que ambos materiales con partículas esféricas son magnéticamente blandos, lo cual los hace fácilmente magnetizables y desmagnetizable, siendo éste el común comportamiento de los conocidos materiales ferrimagnéticos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CIQA por el financiamiento de este estudio con fondos internos (CIQA-2010, No. 000FB0002). De igual forma los autores desean agradecer al Ing. Gilberto F. Hurtado por los análisis de magnetometría de muestra vibrante (MMV), y a la Maestra Blanca Martínez Huerta por los análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

## Referencias

- [1]. X.X. Xu, Y.F. Zheng; *Key Engineering Materials*; **324**, 659 (2006).
- [2]. M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, *J. Iran; Chem. Soc.*; **7**, 1 (2010).
- [3]. A. J. Rosengart; H. Chen; Y. Xie and M. D. Kaminiski; *Med Hypotheses Res* **2**; 413 (2005).
- [4]. M. Johannsen; Uwe Gneveckow; K. Taymoorian; C.H. Cho; B. Thiesen; R. Scholz; N. Waldöfner; S.A. Loening; P. Wust and A. Jordan; *Actas Urol Esp*; **31**, 660 (2007).
- [5]. R. Betancourt-Galindo; R. Saldivar; O.S. Rodríguez-Fernández and L.F. Ramos-de Valle; *Polymer Bulletin* **51**, 395 (2004).
- [6]. G. Quercia, Y. Perera y A. Blanco; *Acta Microscópica*; **16**; 1 (2007).
- [7]. Paul A. Kammer; *Patente USA No. 4,348,434 Sept 7*; (1982).
- [8]. D. Robles; L. López; E. Saucedo, Y. Perera; *Memorias del 32 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 2010*. Instituto Tecnológico de Saltillo; Saltillo, Coahuila, México; (2010).
- [9]. D. N. Robles, "Producción de microesferas cerámicas vía plasma empleando como precursor un desecho industrial de la siderúrgica nacional"; Tesis de licenciatura; Instituto Tecnológico de Saltillo; (2010).
- [10]. L. Pérez-García; "Materiales Magnéticos blandos obtenidos por electrodeposición: Aplicaciones en Sensores Integrados". Tesis de Doctorado; Universidad Complutense de Madrid; (2005).
- [11]. B. D. Cullity, C.D. Graham; *John Wiley & Sons*; p. 18-19 (New York, 2009).
- [12]. E. B. Nelson, B. Arrow; *Patente USA No. 4,691,774*; (1987).