

## Molienda mecánica sobre cintas magnéticas blandas de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ con molino de bolas ortorrómbico de fabricación propia

Fabiana Morales<sup>(1)\*</sup>, Marcelo Pagnola<sup>(1)</sup>, Juan José Muriel<sup>(2)</sup>, Leandro Socolovsky<sup>(3)</sup>

(1) Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería “Hilario Fernández Long” (INTECIN, UBA–CONICET), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

(2) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

(3) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Cruz – CONICET CIT Santa Cruz, Río Gallegos, Santa Cruz, Argentina.

\*Email: fabimorales93@gmail.com

---

### RESUMEN

La realización de la síntesis de un material de forma masiva es un tema de gran interés para viabilizar las posibles aplicaciones tecnológicas de éste. Por esto, los métodos de preparación como la molienda mecánica, son de gran relevancia para realizar estos propósitos [1]. Su aplicación ha sido diversa: tanto en la producción de nanopartículas y dispersiones, como en la generación de compuestos embebidos en matrices poliméricas denominados Soft Magnetic Composites (SMC) para usos de baja y media prestación [2]. En este trabajo, se observó la operación de un molino de bolas de alta energía para obtener partículas a partir de una cinta magnética  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  obtenida por *melt spinning*. Se realizan variaciones en la programación del molino en la velocidad (17.5 Hz, 25 Hz y 37.5 Hz) y el tiempo (30 min, 45 min y 1 hora), y se registra el cambio estructural que surge en las partículas después del proceso de molienda mediante el análisis de difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se estudia la composición, observándose estructuras del tipo:  $\text{SiB}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  y  $\text{FeSi}_2$ , con tamaño de partículas entre  $27\mu\text{m}$  y  $29\mu\text{m}$ .

**Palabras clave:** Molienda mecánica,  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , solidificación rápida, fabricación nacional.

---

### ABSTRACT

Massive material synthesis a subject of great interest to make possible the technological applications, for which preparation methods such as mechanical grinding are of great relevance [1]. Its applications have been diverse in both the production of nanoparticles and dispersions, as well as the *Soft Magnetic Composites* (SMC) generation embedded in polymeric matrices [2], for low and medium performance applications. In this work, the operation of a high energy ball mill was observed to obtain particles starting off a  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  magnetic ribbon obtained by melt spinning. With variations in the programming of the mill in the speed (17.5 Hz, 25 Hz and 37 Hz) and the time (30 min, 45 min and 1 hour), the structural change that arises in the particles during the process is shown. Through the analysis of X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM), the composition is studied, obtaining the result observed in the structures  $\text{SiB}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{FeSi}_2$ , and the particles obtaining sizes between  $27\mu\text{m}$  and  $29\mu\text{m}$ .

**Keywords:** Ball milling,  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , melt spinning, national handmade.

---

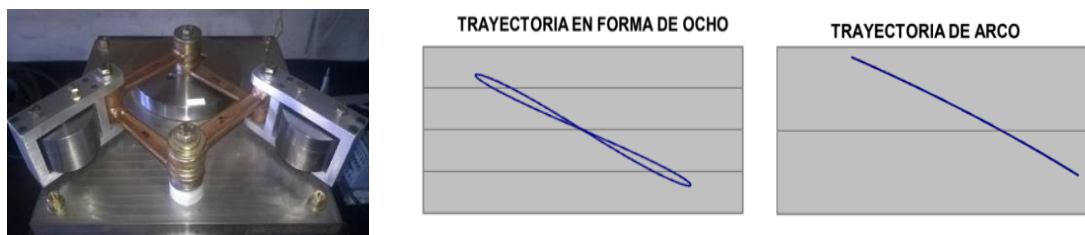
### 1. INTRODUCCIÓN

La molienda es una de las técnicas masivas de síntesis de partículas más usadas en la industria y es una operación unitaria, que es utilizada para reducir el volumen promedio de las partículas de una muestra sólida, o cambiar su forma, y también crear procesos de mezcla y soldadura, entre otros. Dicha reducción se lleva a cabo fraccionando la muestra por medios mecánicos hasta lograr el tamaño deseado, de acuerdo a la energía puesta en juego en el procedimiento, que depende del impacto de unas bolillas sobre el material a reducir.

Por otro lado, es ampliamente conocido que los vidrios metálicos son materiales que carecen de orden atómico de largo alcance y que pueden producirse por diferentes técnicas que involucran la solidificación desde el estado líquido o gaseoso a altas velocidades de enfriamiento [1,2]. Dentro de estas técnicas, el *melt spinning* es un proceso de solidificación rápida utilizado para la producción de cintas metálicas delgadas de

materiales amorfos y nanocristalinos utilizados en varias aplicaciones tecnológicas en electricidad y electrónica [3,4]. Estas aleaciones ferromagnéticas pueden cristalizar parcialmente mediante tratamiento térmico, logrando estructuras compuestas por granos de tamaño de 10 a 40 nanómetros, rodeados por una matriz de fase vidriosa. Estos materiales se aplican en la fabricación de núcleos de transformadores eléctricos produciendo una notable mejora en la eficiencia del dispositivo con un menor impacto medioambiental [5,6].

En este trabajo se estudia el funcionamiento en modo oscilante de un molino de bolas de alta energía, para la obtención de pequeñas partículas a partir de una cinta magnética de composición  $Fe_{78}Si_9B_{13}$  como material de partida obtenido por la técnica de melt spinning. Para este propósito se utiliza un molino ortorrómbico, de diseño y producción nacional, que permite variar el tipo de movimiento entre oscilante y en forma de “8”. Además, la versatilidad del diseño permite modificar la amplitud del movimiento, su frecuencia y el tipo de cámara en donde colocar la muestra a procesar [7].



**Figura 1:** Molino de bolas ortorrómbico y esquema de modos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las cintas magnéticas utilizadas en el tratamiento de molienda fueron obtenidas a partir de la técnica de melt spinning con composición  $Fe_{78}Si_9B_{13}$  [% at]. Con ellas como material de partida, variando la frecuencia, el tiempo de molienda, y realizando un tratamiento térmico a 300°C de acuerdo a lo sugerido por Daguo J. et al [8], se obtuvo un menor tamaño de partícula.

En el proceso primero se molieron las cintas (sin tratamiento térmico (familia CMPT), con tratamiento térmico previo a la molienda (Familia CMPTT)) a una misma frecuencia y variando los tiempos, para luego tamizar cada muestra con dos mallas, una de #200 (~74µm) y otra de #80 (~177µm).

Con ambas familias se realizó un estudio composicional y morfológico de las partículas obtenidas en cada *batch* temporal y/o frecuencial, con las técnicas experimentales de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## 3. RESULTADOS

Como metodología de análisis se muestra en la Tabla 1 a la familia CMPT, separados en grupos por: frecuencia; tiempo; y tamaño de malla de tamizado. De esta tabla puede observarse (marcados en verde) las muestras que obtuvieron mayor porcentaje en peso (%wt) con respecto a los demás valores de su grupo en la clasificación de frecuencia-tiempo.

De los valores obtenidos se puede destacar que a menor frecuencia de molienda se obtienen los mayores pesos (g) recuperados en la malla más fina (#200~74µm). Y a medida que incrementamos la frecuencia de molienda, los mayores pesos recuperados poseen un mayor tamaño medio de partícula. A 25 Hz se tiene una mayor recuperación de partículas en tamaños de malla #80~177µm; y aún mayores recuperaciones en peso en las moliendas efectuadas con frecuencias de 37,5 Hz.

Con igual metodología de ordenamiento se muestra en la Tabla 2 a la familia CMPTT. Pero en este caso se puede observar que los mayores pesos (g) recuperados en las muestras tamizadas fueron los realizados con la malla más fina (#200~74µm). Este comportamiento se repite en las todas las frecuencias, a excepción de la muestra CMPTT7.2@42. En las muestras obtenidas a una mayor frecuencia (37,5 Hz), se observa que los pesos recuperados son menores (comparados a igual tiempo de molienda) que los recuperados por la misma familia a la frecuencia menor (17,5 Hz) para la malla #200. Y que se obtiene menor recuperación en %wt del grupo de muestras tamizadas con malla #80 tratada térmicamente, en comparación con la familia de muestras sin tratamiento térmico (Tabla 1).

**Tabla 1:** Muestras obtenidas por molienda y tamizado para familia CMPT (color verde: mayor %wt recuperado).

FRECUENCIA [HZ]	TIEMPO MOLIENDA [MIN]	NOMBRE@%WT RECUPERADO MALLA #200	NOMBRE@%WT RECUPERADO MALLA #80	NOMBRE@%WT RECUPERADO MALLA > #80
17.5	30	CMPT1.1@61	CMPT1.2@36	CMPT1.3@2
	45	CMPT2.1@67	CMPT2.2@27	CMPT2.3@6
	60	CMPT3.1@50	CMPT3.2@36	CMPT3.3@14
25	30	CMPT4.1@33	CMPT4.2@55	CMPT4.3@13
	45	CMPT5.1@35	CMPT5.2@49	CMPT5.3@17
	60	CMPT6.1@26	CMPT6.2@57	CMPT6.3@17
37.5	30	CMPT7.1@23	CMPT7.2@48	CMPT7.3@29
	45	CMPT8.1@24	CMPT8.2@56	CMPT8.3@20
	60	CMPT9.1@19	CMPT9.2@37	CMPT9.3@44

**Tabla2:** Tamaños de partículas ( $\mu\text{m}$ ) de familia CMPT para distintos tiempos de molienda y frecuencia.

	30 min	45 min	60 min
17.5 Hz	*	27±9	35±14
25 Hz	120±44	99±43	82±42
35.7 Hz	92±44	77±42	98±39

\*No se tomaron las medidas de tamaño de partícula de esta muestra

**Tabla 3:** Muestras obtenidas por molienda y tamizado para familia CMPTT (Color verde: mayor %wt recuperado).

FRECUENCIA [HZ]	TIEMPO MOLIENDA [MIN]	NOMBRE@%WT RECUPERADO MALLA #200	NOMBRE@%WT RECUPERADO MALLA #80	NOMBRE@%WT RECUPERADO MALLA > #80
17,5	30	CMPTT1.1@47	CMPTT1.2@29	CMPTT1.3@24
	45	CMPTT2.1@82	CMPTT2.2@7	CMPTT2.3@11
	60	CMPTT3.1@62	CMPTT3.2@25	CMPTT3.3@12
25	30	CMPTT4.1@39	CMPTT4.2@37	CMPTT4.3@25
	45	CMPTT5.1@36	CMPTT5.2@34	CMPTT5.3@30
	60	CMPTT6.1@42	CMPTT6.2@37	CMPTT6.3@21

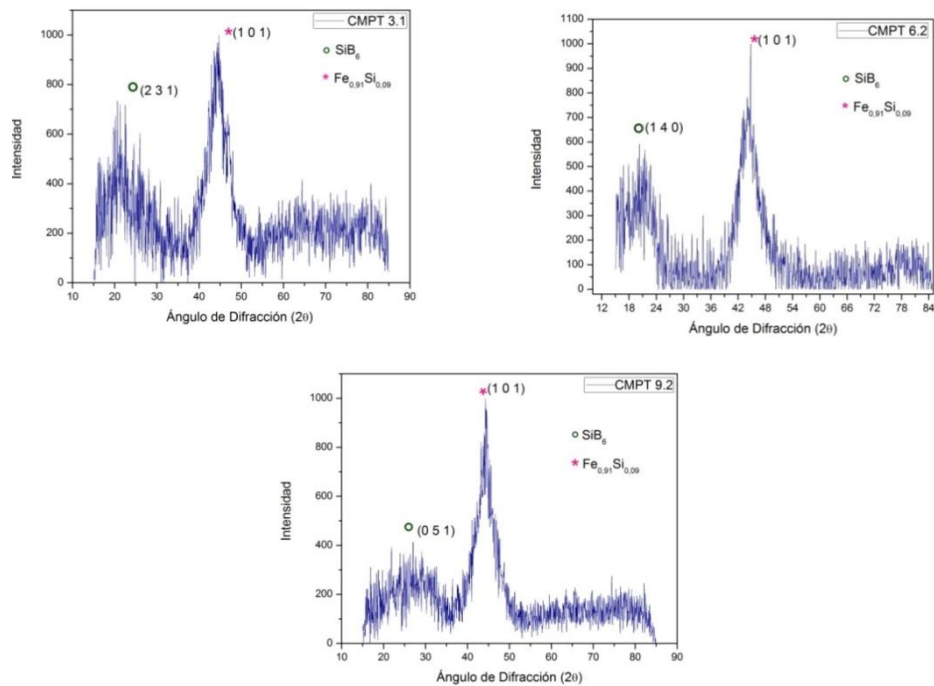
37,5	30	CMPTT7.1@21	CMPTT7.2@42	CMPTT7.3@37
	45	CMPTT8.1@67	CMPTT8.2@28	CMPTT8.3@4
	60	CMPTT9.1@37	CMPTT9.2@33	CMPTT9.3@30

**Tabla 4:** Tamaños de partículas ( $\mu\text{m}$ ) para familia CMPTT para distintos tiempo de molienda y frecuencia.

	30 MIN	45 MIN	60 MIN
<b>17.5 Hz</b>	28±11	25±10	36±13
<b>25 Hz</b>	43±14	35±13	41±15
<b>35.7 Hz</b>	50±17	12±8	30±15

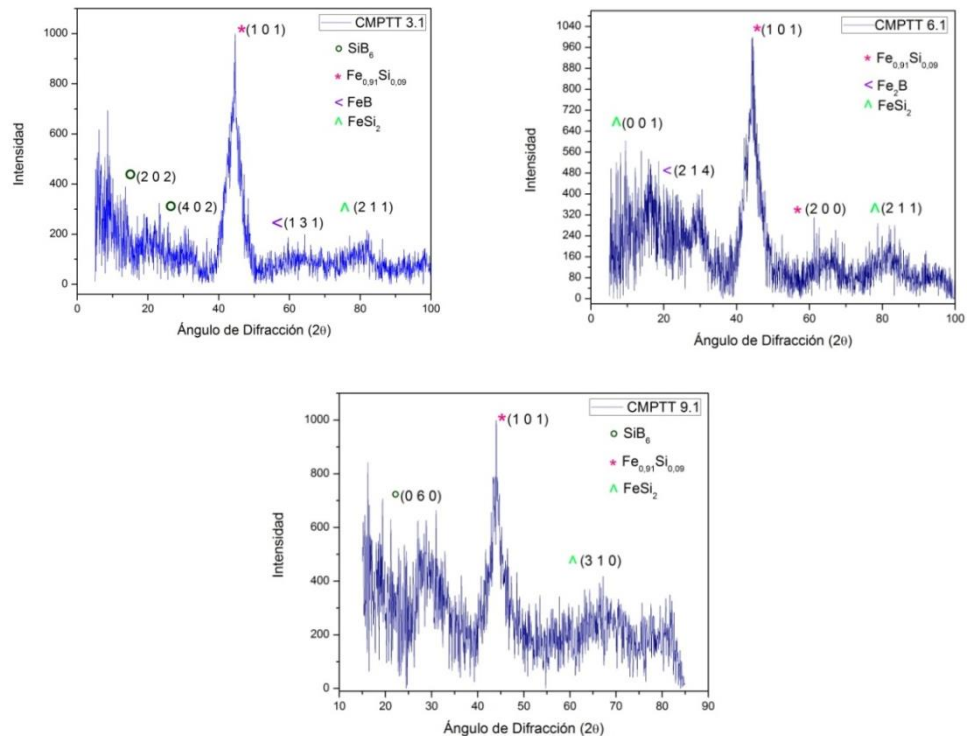
Se tomaron muestras de cada grupo de frecuencias y familia, para ser caracterizadas empleando la técnica de difracción de rayos X (DRX) para determinar su estructura y posibles fases, utilizando un difractómetro de polvos Rigaku con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (1,54056 Å), geometría Bragg-Brentano  $\theta:\theta$  en el rango  $2\theta$  entre  $15^\circ$  y  $85^\circ$  y con un paso de  $0,05^\circ$ . Además, se determinó la morfología y tamaño medio de las partículas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV.

En los difractogramas de la familia de muestras sin tratamiento térmico (CMPT3.1, CMPT6.2 y CMPT9.2) se observan algunos picos de difracción que ratifican las fases determinadas por Pagnola et al. [2] sobre las cintas, observándose las estructuras  $\text{SiB}_6$  (ortorrómbica) y  $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$  (cúbica), sobre una matriz amorfa.



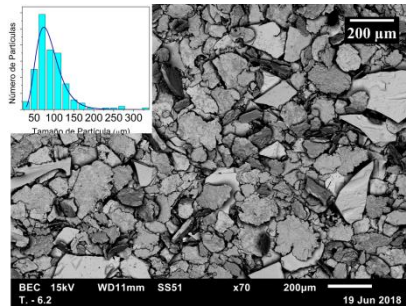
**Figura 2:** Patrones de difracción de las muestras CMPT3.1, CMPT6.2 y CMPT9.2

Por otro lado en los difractogramas de la familia de muestras con tratamiento térmico (CMPTT3.1, CMPTT6.1 y CMPTT9.1) se observan las estructuras  $\text{SiB}_6$  (ortorrómbica),  $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$  (cúbica), y las nuevas fases  $\text{FeB}$  (ortorrómbica),  $\text{Fe}_2\text{B}$  (Tetragonal) y  $\text{FeSi}_2$  (tetragonal).



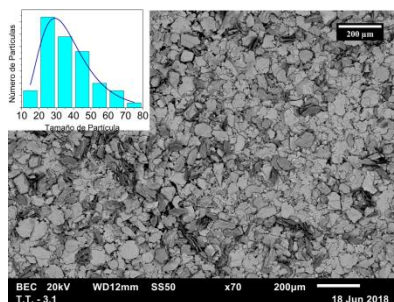
**Figura 3:** Patrones de difracción de las muestras CMPTT3.1, CMPTT6.1 y CMPTT9.1

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se determinó la morfología y el tamaño medio de partícula calculado en base al promedio de las mediciones sobre las perpendiculares representativas en cada hojuela, y ordenadas en un histograma con un ajuste log-normal para las familias con y sin tratamiento térmico. Esto se hizo usando el programa Image J. En la Figura 4 se observa la micrografía de la muestra CMPT6.2 representativa de las muestras sin tratamiento térmico en donde se puede observar que las partículas en su mayoría son hojuelas rectangulares alargadas.



**Figura 4:** Micrografía e histograma de tamaños promedios de partícula de la muestra CMPT6.2

En la Figura 5 se observa la micrografía de la muestra CMPTT3.1 la cual es representativa de la familia con tratamiento térmico. En ella se ve que las partículas también son hojuelas pero con una menor dispersión de tamaños en general.



**Figura 5:** Micrografía e histograma de tamaños promedios de hojuela de la muestra CMPTT 3.1.

En la Tabla 5 se encuentran los tamaños medios de hojuela de cada familia (ver esquina superior izquierda en Figura 4 y Figura 5).

**Tabla 5:** Tamaño medio de hojuela obtenido a partir de SEM.

MUESTRA	TAMAÑO MEDIO ( $\mu\text{m}$ )
CMPT3.1	$35 \pm 1$
CMPT6.2	$82 \pm 4$
CMPT9.2	$97 \pm 4$
CMPTT3.1	$35 \pm 1$
CMPTT6.1	$40 \pm 1$
CMPTT9.1	$30 \pm 1$

#### 4. DISCUSION

De las Tablas 1 y 3 se aprecia que en muchos casos se recupera más material a los 45 que a los 60 minutos de molienda, además la irregularidad en la morfología de las partículas laminares observada en las micrografías de las Figuras 4 y 5 podría ser una de las causas en la obtención de mayor recuperación de masa luego del tamizado.

Otro factor es el tamaño promedio de partícula observada en las Tablas 2 y 4, ya que tanto en la familia CMPT y CMPTT en la molienda de 45 min prácticamente es donde se obtienen menores tamaños de partículas, en las mismas condiciones de modo de funcionamiento y característica de bolillas utilizadas. Por otro lado, de las Tablas 2 y 4 también puede observarse que las partículas obtenidas desde las cintas tratadas térmicamente son, a igualdad de frecuencia, más pequeñas que las que no lo tuvieron.

Los difractogramas de las Figuras 2 y 3 corroboran que la composición de las cintas no sufrió cambios como producto del choque energético de las bolillas con la cámara, debido a que la composición observada en los distintos procesos es producto del  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  de la aleación de partida.

#### 5. CONCLUSIÓN

En los resultados obtenidos por DRX, para todas las muestras se observan picos de difracción que indican concordancia con lo determinado en [2], particularmente en las estructuras  $\text{SiB}_6$  (ortorrómbica) y  $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$  (cúbica). En la familia de muestras con tratamiento térmico, aparecen nuevas estructuras  $\text{FeB}$  (ortorrómbica),  $\text{Fe}_2\text{B}$  (tetragonal) y  $\text{FeSi}_2$  (tetragonal) generadas por dicho tratamiento térmico, pero aún sin nanocristalizar en el sólido como se observa en trabajos previos [2]. Aunque, tratándose nuestro caso que utiliza como precursor cintas de  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  amorfas [9] es posible inferir que los tiempos empleados fueron muy cortos aún para obtener materiales nanoestructurados [10]. No obstante también, en los vidrios metálicos el proceso de nanocristalización usualmente es obtenido por adición de dopantes como el Cu o el Ge [11] en el mismo

proceso de conformación de la cinta, y no solo luego de un tratamiento térmico posterior sobre esta última, que fragiliza su estructura, y con la molienda luego se obtienen tamaños de partículas más pequeños. De la observación de las Tablas 1 y 3, surge que el tratamiento térmico sobre las cintas incrementó la recuperación de partículas más finas (malla #200) en todas las frecuencias de trabajo. Obteniéndose a 17,5 Hz con un tiempo de 45 min de molienda la distribución con el menor tamaño medio observado para la familia CMPT con tamaño de  $(27 \pm 9) \mu\text{m}$  y en 37,5 Hz con un tiempo de 45 min de molienda una distribución de tamaño medio observado para la familia CMPTT de  $(12 \pm 8) \mu\text{m}$ .

Como conclusión general puede decirse que la obtención de partículas usando el molino ortorrómbico de fabricación nacional sirvió de base metodológica para el análisis de muestras de manera certera y nos permitió conocer el comportamiento del molino experimental y sus rangos de funcionamiento. Pero, para el material en una escala dimensional más pequeña, se deben incrementar los tiempos de molienda en hasta 48hs, de acuerdo a lo sugerido por Shingu [1]. De esta manera obtendríamos tamaños de partículas menores.

## 6. AGRADECIMIENTOS

FM, MP y LS agradecen a CONICET y al UBACyT 20020150100088BA por el apoyo brindado.

## 7. REFERENCIAS

- [1] P. H. Shingu. "Mechanical alloying". Trans Tech Publications, Singapore, 1982.
- [2] M. Pagnola, F.D. Saccone, M. Barone, M. Malmoria. "Structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  (% at.) powders embedded in a polymeric matrix: Powder Metallurgical technique". COMAT2015. 2015.
- [3] Soft magnetic materials. Part 1. Amorphous alloys. "*Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Material*". H. Davies, M. Gibbs. Ed Wiley. Novel Materials, 4, 1-21.
- [4] A. Inove, A., B. Shen, B, N. Nishiyama. Bulk Metallic Glasses: an over view. Ed Springer link. Oak Ridge. USA, 2-25, 2008.
- [5] B. Idzikowski, P. Svec, M. Miglierini. "Properties and Applications of Nanocrystalline alloys from amorphous precursors". NATO science series.II mathematics, physics and chemistry-Kluger academic publishers, 2003, 184, 47-59.
- [6] K. Suzuki, G. Herzer. "Soft Magnetic Nanostructures and Applications". Advanced Magnetic Nanostructures, edited by D. Sellmyer and R. Skomski (Springer, Berlin), Chapter 13, 2006, 365-401.
- [7] Registro de autor RL-2018-21966707-APN-DNDA#MJ
- [8] J. Da-guo and L. Zhao-hui. "Preparation and Piezomagnetic Effect of  $\text{FeSiB}$  amorphous powders /IIR Composite Film". Third International Symposium on Intelligent Information Technology and Security Informatics, 2010.
- [9] M. Pagnola, M. Malmoria, M. Barone, H. Sirkin, "Analysis of  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  (%at.) ribbons of noncommercial scrap materials produced by melt spinning equipment", Multidisc. Model. Mater. Struct. 10 (4) (2014) 511-524.
- [10] In-Yup Jeona, Yeon-Ran Shina, et al. "Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling". PNAS, 2012
- [11] D. Muraca, J. Silveyra, M. Pagnola, V. Cremaschi. "Nanocrystals magnetic contribution to FINEMET-type soft magnetic materials with Ge addition". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321, 3640-3645.