

Proceso de molturación mecánica en medio seco, húmedo y criogénico de polvo de hierro dúctil nanoestructurado^(*)

N. Cinca*, E. Hurtado*, I. G. Cano* y J.M. Guilemany*

Resumen

El principal objetivo de este estudio, es obtener una efectiva reducción del tamaño de partícula y de grano de un polvo de hierro nanoestructurado mediante la molturación mecánica en diferentes medios de molienda. La principal dificultad radica en la gran ductilidad del material. Las variables a estudiar en el proceso han sido la velocidad de rotación, la relación polvo/bolas y el porcentaje de agente de control añadido. El polvo se ha estudiado por difracción laser para caracterizar la distribución de tamaños de partículas, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de Rayos X. Del estudio comparativo se destaca: la molienda en seco ha dado lugar a una reducción más efectiva tanto del tamaño de partícula (43%) como del tamaño de grano (62%), mientras que en condiciones húmedas se ha conseguido disminuir la cantidad de óxido, así como obtener una distribución más homogénea del polvo resultante, aunque la reducción del tamaño de partícula no ha sido tan efectiva; finalmente, los resultados en medio criogénico producen reducciones en tamaños en tiempos más cortos y por tanto resultan prometedores.

Palabras clave

Molturación mecánica; Deformación plástica; Nanoestructura; DRX; Microscopía electrónica.

Mechanical milling of a nanostructured ductile iron powder under dry, wet and cryogenic atmospheres

Abstract

The main objective of this study, is to obtain an effective particle and grain size reduction of a nanostructured iron powder by mechanical milling under different milling media. One of the main challenges in this study is to work with this material of great ductility. The variables of the study to be optimized have been the following: speed of rotation, powder to ball ratio (PBR) and the percentage of control agent to induce an effective powder fracturing in front of cold welding. The powder has been characterized by a Laser Diffraction Particle Size Analyser, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) and, X-ray diffraction. Through the comparative study, it is found that operating under dry milling conditions: there is a more effective particle size reduction of 43 % and grain size reduction of 62 %. In wet conditions has been reduced the amount of oxide, as well as to obtain a more homogenous distribution of the resulting powder. The results under cryogenic media is presented as promising.

Keywords

Mechanical milling; Plastic deformation; Nanostructure; XRD; Scanning electron microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha habido un gran auge en el interés por el estudio de materiales nanoestructurados, es decir, aquellos con tamaños de grano inferior a los 100 nanómetros (nm). Dichas investigaciones han aportado importantes mejoras a nivel de dureza y resistencia entre otras propiedades. Existen distintos métodos para conseguir disminuir el tamaño de grano, entre ellos la molienda mecánica, donde se fractura el material, consiguiendo finalmente

partículas con tamaños de grano inferiores a los iniciales pudiendo llegar al nivel nanocristalino.

En la molturación mecánica, los sólidos son reducidos de tamaño por la aplicación de fuerzas de impacto, compresión, cizalla (abrasión) y/o cortado pudiendo aumentar su reactividad y produciendo además una mejora a nivel de dureza y resistencia al reducir el tamaño de grano.

Es posible postular algunas hipótesis para explicar porqué es difícil moler materiales a tamaños pequeños de forma rápida y económica^[1]. En primer

^(*) Trabajo recibido el día 18 de Mayo de 2010 y aceptado en su forma final el día 13 de Octubre de 2010.

* Centre de Projectió Tèrmica (CPT). Universitat de Barcelona Martí i Franqués 1, E-08028, Barcelona, Spain.
e-mail: ncinca@cptub.org; ehurtado@cptub.org; igcano@cptub.org; jmgulemany@cptub.org.

lugar, con el progreso de molienda, la rotura ocurre a partir de las grietas contenidas en las partículas; los fragmentos más pequeños producidos, tienen claramente una menor probabilidad de contener defectos y se aproximan a una resistencia ideal. En segundo lugar, es obvio que cada vez es más difícil capturar las partículas para tensionarlas a medida que se van reduciendo. En tercer lugar, la presencia de partículas muy pequeñas en la masa de polvo puede afectar la capacidad de los medios de molienda para producir un buen impacto a cualquiera de las partículas contenidas en el molino. En cuarto lugar, es posible que las fuerzas cohesivas que existen entre partículas muy pequeñas, le impartan propiedades especiales al lecho como un todo, de tal manera que todas las partículas estarán bien situadas para recibir un impacto. Finalmente, es posible que pequeñas partículas en contacto bajo un gran esfuerzo, puedan volver a reintegrarse.

En cuanto al campo de las nanopartículas, para el caso del hierro, material con el que se realizará la experimentación, ha habido poco interés en sus efectos ópticos^[15], sin embargo tanto las propiedades químicas como magnéticas han sido ampliamente estudiadas en varios trabajos^[2-5].

En el caso de la vertiente de materiales nanoestructurados, materiales base hierro tanto amorfos como nanocristalinos, han sido investigados para aplicaciones tales como en telecomunicaciones, electrónica, microdispositivos, etc.^[6 y 7], así como por la mejora de sus propiedades mecánicas^[8 y 9]. En general, cuando éstos se sintetizan mediante procesos de molienda mecánica, la gran limitación es evitar que el tamaño de grano aumente durante su posterior consolidación, en cuyo caso se perderían las propiedades que le confiere el reducido tamaño de grano^[10].

La mayoría de trabajos de molturación están realizados con equipos de alta energía.

El objetivo del presente trabajo, es comparar la molturación mecánica en tres medios distintos (seco, húmedo y criogénico) de polvo de hierro nanoestructurado y estudiar su influencia en el tamaño de grano y de partícula alcanzados.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Material de partida

En la figura 1 se puede observar la morfología del polvo de hierro inicial. La tabla I muestra su composición y sus características principales; éste tiene un tamaño medio de partícula de $5,6 \pm 2,5 \mu\text{m}$ ($d_{90} = 11,6$).

El agente de control usado ha sido ácido esteárico en la molturación en seco y etanol para la molturación en húmedo.

Tabla I. Características del polvo de partida

Table I. Feedstock powder

Densidad aparente	~ 3,8 t/m ³
Tamaño medio de partícula	4 - 6 μm
Hierro	> 99,5 %
Carbono	< 0,05 %
Nitrógeno	< 0,01 %
Oxígeno	< 0,2 %
Níquel	< 100 ppm
Cromo	< 150 ppm
Molibdeno	< 20 ppm

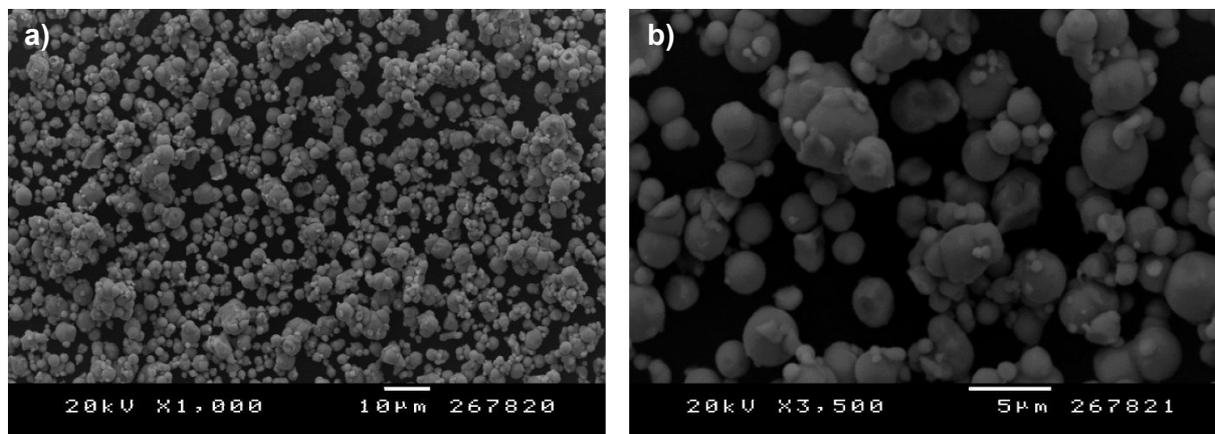


Figura 1. Imágenes de SEM de la morfología del polvo de hierro inicial.

Figure 1. SEM micrographs of the feedstock powder.

Para la caracterización del polvo se ha utilizado difracción láser para el análisis de tamaño de partícula (Coulter LS 13320), difracción de Rayos X SIEMENS D-500 Diffractometer, microscopía electrónica de Transmisión TEM JEOL JEM 2100 y, microscopía electrónica de Barrido SEM JEOL JSM-5310.

2.2. Procedimiento experimental

Se ha utilizado un molino attritor de la marca UNION PROCESS modelo 01HD, capaz de operar en medio seco, húmedo y criogénico. Los materiales tanto del recipiente de molienda, como bolas y eje son de acero inoxidable AISI 316.

Para la molturación seca se ha realizado un diseño factorial de experimentos 2^3 ; las variables a estudiar y el planteamiento de experimentos, se indican en las tablas II y III respectivamente.

Para la molturación húmeda se utiliza etanol, añadiéndolo hasta llegar a cubrir las bolas. Por tanto, en este caso se tienen dos variables a estudiar, porque la tercera queda fijada. Escogiendo los mismos niveles que para la molienda seca, el planteamiento del trabajo experimental se muestra también en la tabla III.

Para la molturación criogénica, y tras varios experimentos iniciales, se demostró que las mejores condiciones de operación son: 600 rpm, PBR = 1:20 y 0,5 % de ácido esteárico. Por tanto, conocidos estos factores y debido a los elevados costes de operación se trabajó únicamente en estas condiciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Molienda seca

Tras la realización de los experimentos definidos en la tabla III, se obtuvo el menor tamaño de partícula, tras 12 h de molturación seca en el caso del

Tabla II. Definición de los factores y sus niveles a estudiar

Table II. Variables design and levels of study

DOMINIO EXPERIMENTAL			
FACTORES		Nivel (-)	Nivel (+)
X_1	Velocidad (rpm)	450	600
X_2	PBR	1:35	1:20
X_3	Ácido esteárico (%)	0	0,5

Tabla III. Diseño experimental a realizar en molienda seca

Table III. Design of experiment: mechanical milling for a dry atmosphere

	Nº de experimento	Velocidad (rpm)	PBR	Ác. Esteárico (%)
Molienda en seco	1	450	1:35	0
	2	600	1:35	0
	3	450	1:20	0
	4	600	1:20	0
	5	450	1:35	0,5
	6	600	1:35	0,5
	7	450	1:20	0,5
	8	600	1:20	0,5
Molienda en húmedo	1	450	1:35	—
	2	600	1:35	—
	3	450	1:20	—
	4	600	1:20	—

experimento 6: alta velocidad, baja PBR y alto contenido de agente de control, tal y como se extrae del resumen de resultados mostrados en la tabla IV. Se alcanzó un tamaño medio de partícula de $2,0 \pm 2,3 \mu\text{m}$, consiguiendo, por tanto una reducción del 43 % respecto al tamaño inicial.

En la tabla V se muestra, entre otros valores estadísticos, el d_{90} y el d_{10} (tamaño por debajo del cual se encuentran el 90 y el 10% de las partículas) del experimento 6; el valor d_{90} se ha usado como más representativo de la muestra que el valor medio. Analizando

Tabla IV. Tamaños de partícula y de grano de los experimentos de molienda seca

Table IV. Particle size and grain size of the dry milling experiments

	Tamaño de partícula, d_{90} (μm)	Tamaño de grano calculado (nm)
Muestra inicial	11,6	64,98
Experimento 1	33,5	62,11
Experimento 2	16,3	43,29
Experimento 3	48,9	27,74
Experimento 4	40,4	37,18
Experimento 5	14,2	24,94
Experimento 6	6,6	24,63
Experimento 7	43,4	39,02
Experimento 8	18,9	84,63

Tabla V. Datos estadísticos del tamaño de partícula del polvo molturado en seco, tras las condiciones establecidas por el experimento 6 (comparación con el inicial)

Table V. Particle size characteristics of the mechanically milled powder in dry conditions set in the experiment 6 (comparison with the initial state)

	Inicial (μm)	Final (12 h) (μm)
Media	5,063	2,012
Desviación estándar	2,463	2,334
d_{10}	2,444	0,680
d_{90}	11,58	6,579

muestras a distintos tiempos, se observó una primera fase de soldadura fría provocada por la elevada ductilidad del material, en la que va aumentando el tamaño de partícula conforme va avanzando el tiempo de molturación. Al alcanzar 6 h de molturación y por la acción del ácido esteárico como agente de control, empieza a estar presente la fractura, produciendo una fuerte disminución del tamaño de partícula, hasta llegar a conseguir tras 12 h, un tamaño final inferior al inicial.

En la figura 2 a) se observan partículas mucho más finas que las iniciales, mostradas en la figura 1. A bajos aumentos se ven agregados de partículas, en las que únicamente a mayores aumentos se pueden

diferenciar las partículas entre sí. En este caso la soldadura es mínima y se ve muy favorecida la fractura^[11].

En la figura 2 b) se puede intuir el perfil de algunos de los granos, e incluso la orientación de los planos cristalinos en muchos de ellos. En todos los granos observados, los tamaños observados se encuentran entre 8 y 19 nm. Se ha encontrado un tamaño de grano promedio de $11,8 \pm 3,9$ nm.

Los difractogramas de la muestra de polvo de hierro inicial y la obtenida tras el experimento 6, (Fig. 3), indicaron que se ha producido un importante ensanchamiento de los picos, así como una disminución de las intensidades de todos ellos. Además, aparece un pico adicional identificado como Fe_3O_4 (9 % en peso).

Mediante el método de Williamson-Hall se han calculado los tamaños de grano estimados (Tabla IV). Para la muestra inicial de hierro resulta un tamaño de grano de 64,98 nm, mientras que para la obtenida tras el experimento 6, resulta ser de 24,63 nm, por lo que las condiciones de dicho experimento dan lugar a una disminución tanto de tamaño de partícula como de grano.

3.2. Molienda húmeda

Según los experimentos definidos en la tabla III, se obtuvo el menor tamaño de partícula tras 12 h de molturación húmeda para los parámetros definidos según el experimento 4: alta velocidad y alta PBR (Tabla VI). No obstante, no se consiguió una efectiva reducción del tamaño de partícula. Sin embargo, las distribuciones de tamaños de partícula han sido

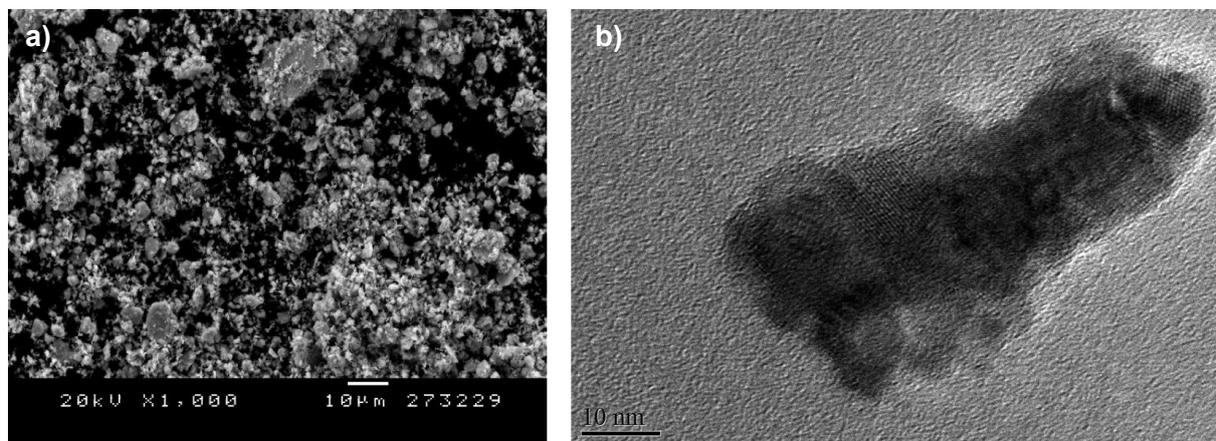


Figura 2. Morfología del polvo molturado en seco tras 12 h, según condiciones del experimento 6; a) SEM y b) TEM.

Figure 2. Powder morphology of the dry mechanically milled powder after 12 h according to the 6th experiment set: a) SEM and b) TEM.

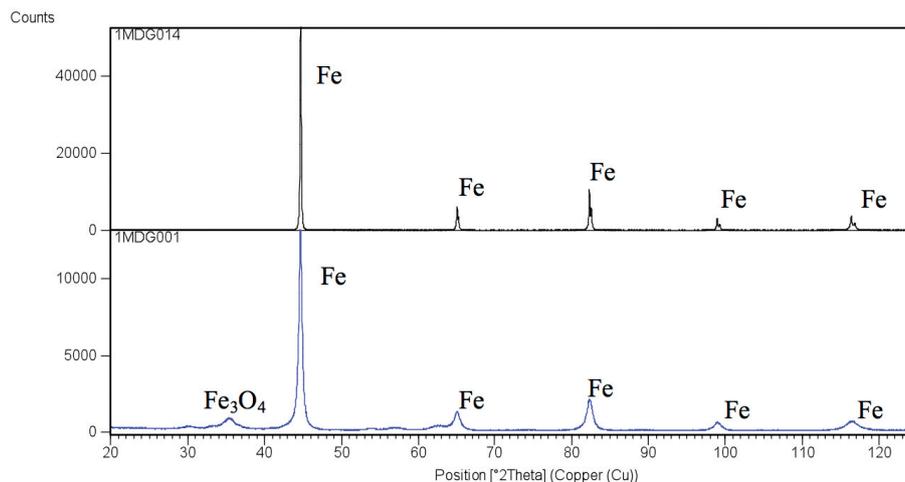


Figura 3. Comparación de los difractogramas obtenidos de la muestra inicial (superior) y la mejor muestra obtenida de la molturación seca (inferior).

Figure 3. X-Ray pattern comparison between the unmilled (up) and dry milled (down) Fe powder.

más estrechas, por tanto, la molienda húmeda homogeneiza la muestra.

De acuerdo con la tabla VII, se observa que el tamaño de partícula final obtenido es muy superior al inicial. De hecho, no es de extrañar, que la molienda húmeda no sea tan efectiva como la seca en cuanto a reducción de tamaño de partícula, si se considera que una suspensión de polvo fino en agua es altamente viscosa. La naturaleza viscosa de la suspensión, absorbe (*amortigua*) la fuerza de impacto, produciendo una menor fractura de las partículas en la suspensión.

En la figura 4 a), se observan partículas excesivamente deformadas y muy aplanadas. En este caso, ha

habido mucha contribución de soldadura fría y muy poca de fractura. Por microscopía de transmisión, se observan algunos límites de granos bien diferenciados, además de las orientaciones de los planos cristalinicos. En todos los casos, los granos observados en todas las imágenes obtenidas por TEM, se encuentran entre 9 y 29 nm y realizando un promedio de todas las medidas realizadas, el tamaño de grano promedio obtenido tras la molturación húmeda es de $16,5 \pm 5,9$ nm.

El difractograma de la muestra obtenida tras el experimento 4, también mostró un ensanchamiento

Tabla VI. Tamaños de partícula y de grano de los experimentos de molienda húmeda

Table VI. Particle size and grain size of the wet milling experiments

	Tamaño de partícula, d_{90} (μm)	Tamaño de grano calculado (nm)
Muestra inicial	11,6	64,98
Experimento 1	85,0	31,25
Experimento 2	74,9	49,50
Experimento 3	75,2	53,19
Experimento 4	69,9	52,59

Tabla VII. Datos estadísticos del tamaño de partícula del polvo molturado en húmedo, tras las condiciones establecidas por el experimento 4 (comparación con el inicial)

Table VII. Particle size characteristics of the mechanically milled powder, in wet conditions set in the experiment 4 (comparison with the initial state)

	Inicial (μm)	Final (12 h) (μm)
Media	5,063	30,68
Desviación estándar	2,463	2,031
d_{10}	2,444	12,77
d_{90}	11,58	69,91

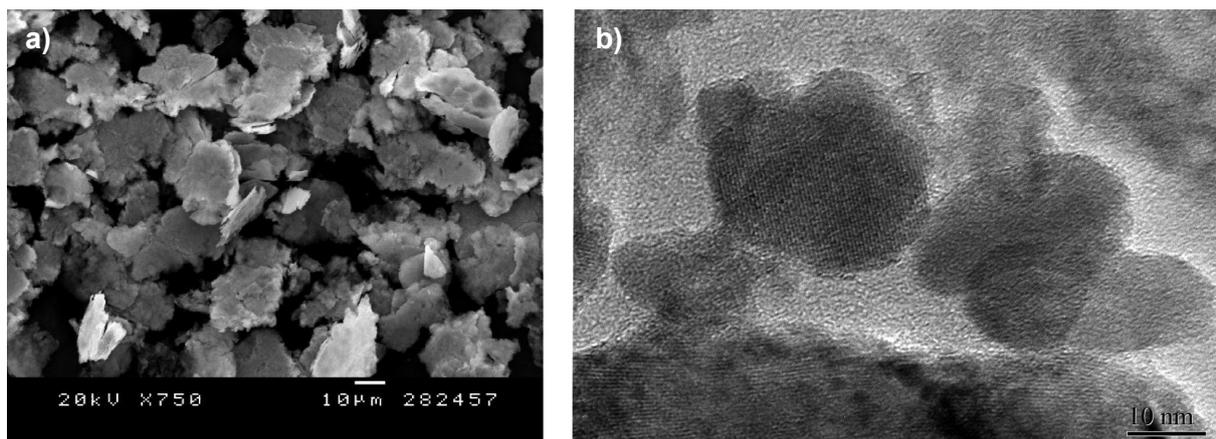


Figura 4. Morfología del polvo molturado en húmedo tras 12 h, según condiciones del experimento 4, a) SEM y b) TEM.

Figure 4. Powder morphology of the wet mechanically milled powder after 12 h according to the 4th experiment set: a) SEM and b) TEM.

de los picos (Fig. 5). En este caso, también se detectó magnetita, con un contenido del 6 %. Por tanto, la molienda húmeda consigue reducir la contaminación introducida en la muestra en forma de óxido. Existen estudios, en que precisamente se busca la formación del óxido nanocrystalino partiendo de la molturación en agua^[12]. El tamaño de grano de la muestra del experimento 4 calculado por Williamson-Hall, se estimó del 52,59 nm. Pero la muestra que menor tamaño de grano obtuvo fue la obtenida tras el experimento 1, (29,22 nm): baja velocidad y baja PBR.

Por tanto, según convenga reducir el tamaño de grano o de partícula, habrá que operar de una forma u otra.

3.3. Molienda criogénica

El uso de nitrógeno líquido como medio de molturación, ha sido recientemente utilizado por algunos autores con el fin de prevenir la recristalización, favoreciendo la fractura y alcanzando un menor tamaño de grano en tiempos más cortos^[13 y 14].

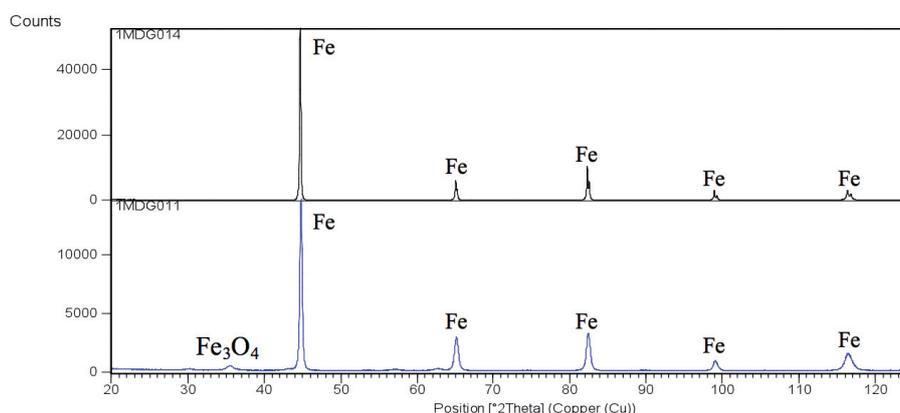


Figura 5. Comparación de los difractogramas obtenidos de la muestra inicial (superior) y la mejor muestra obtenida de la molturación húmeda (inferior).

Figure 5. X-Ray pattern comparison between the unmilled (up) and wet milled (down) Fe powder.

En el presente estudio realizado, tomando muestra hasta 9 h de trabajo, la evolución del tamaño de partícula con el tiempo, es la mostrada en la tabla VIII operando a 600 rpm, PBR = 1:20 y 0,5 % de ácido esteárico. Como en los casos anteriores, también existe una primera fase de aumento del tamaño de partícula, hasta llegar a alcanzar un máximo y después empieza la reducción.

En la figura 6 a), se observa que existe una gran heterogeneidad; coexisten partículas esféricas con otras de mayor tamaño y de forma un poco más aplanadas.

Ya no se observan partículas excesivamente deformadas, constatando así, la presencia de la fractura, provocada por la fragilización de la muestra al operar en condiciones criogénicas. Observando la figura 6 b), se pueden distinguir algunos de los límites de grano, así como la orientación de los planos

cristalinos de muchos de ellos. Los tamaños de grano analizados a partir de las imágenes obtenidas mediante TEM, se encuentran entre 10 y 22 nm, resultando un tamaño promedio de grano de $14,1 \pm 3,3$ nm. Por tanto, el tamaño de grano conseguido tras la molturación criogénica y durante la mitad de horas que tras la molturación húmeda, resulta menor.

El ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X, indica una reducción del tamaño de grano, a igual que en los medios anteriores (Fig. 7). Además, no se observa la presencia de ningún pico adicional, por lo que la molienda criogénica consigue evitar por completo la oxidación de la muestra.

Mediante el método de Williamson-Hall, se ha calculado que el tamaño de grano estimado para la muestra obtenida tras 6 h de molturación criogénica, resulta de 33,23 nm.

Tabla VIII. Datos estadísticos del tamaño de partícula del polvo molturado criogénicamente (comparación con el inicial)

Table VIII. Particle size characteristics of the mechanically milled powder in cryogenic conditions (comparison with the initial state)

	Inicial (μm)	Final (9 h) (μm)
Media	5,063	8,914
Desviación estándar	2,463	3,361
d_{10}	2,444	2,350
d_{90}	11,580	39,32

4. CONCLUSIONES

- Una vez optimizadas las condiciones de trabajo, de este estudio se puede concluir que, en cuanto a tamaño de partícula, la molienda seca es más efectiva que la molienda húmeda, habiendo reducido un 43 % el tamaño una vez optimizadas las variables; sin embargo, con la molienda húmeda se consigue una mayor homogeneización de la muestra. La molienda criogénica tras 9 h, obtuvo un mejor resultado que la húmeda.
- Con respecto al tamaño de grano, los tamaños calculados por W-H tras 6 h de molturación para las 3 técnicas son similares, mientras que tras 12 h de molturación, la molienda seca ha conseguido

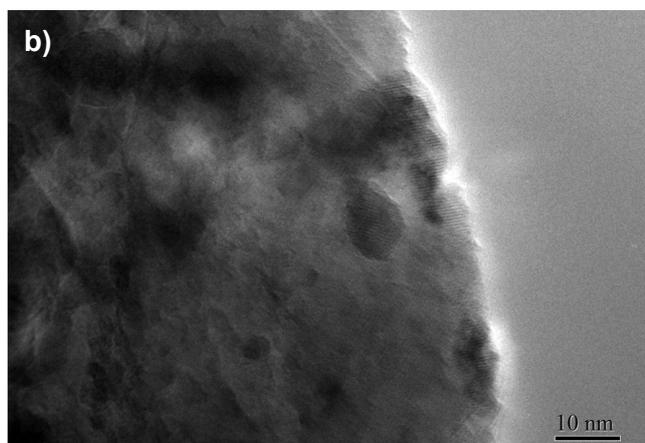
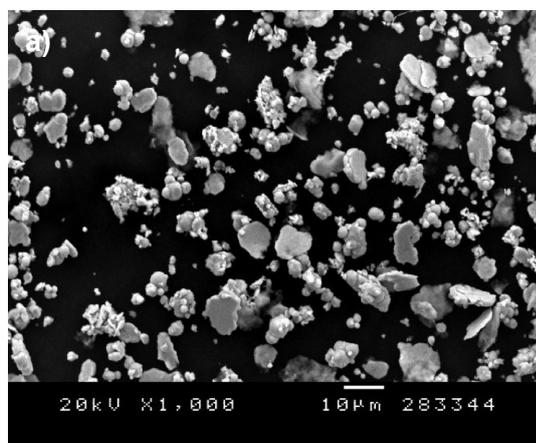


Figura 6. Morfología del polvo molturado criogénicamente a 600 rpm, PBR = 1:20, y 0,5 % de ácido esteárico, a) tras 9 h (imagen SEM) y b) tras 6 h (imagen TEM).

Figure 6. Powder morphology of the cryogenic mechanically milled powder at 600 rpm, PBR = 1:20, and 0.5 % of stearic acid, after: a) 9 h SEM and b) 6 h TEM.

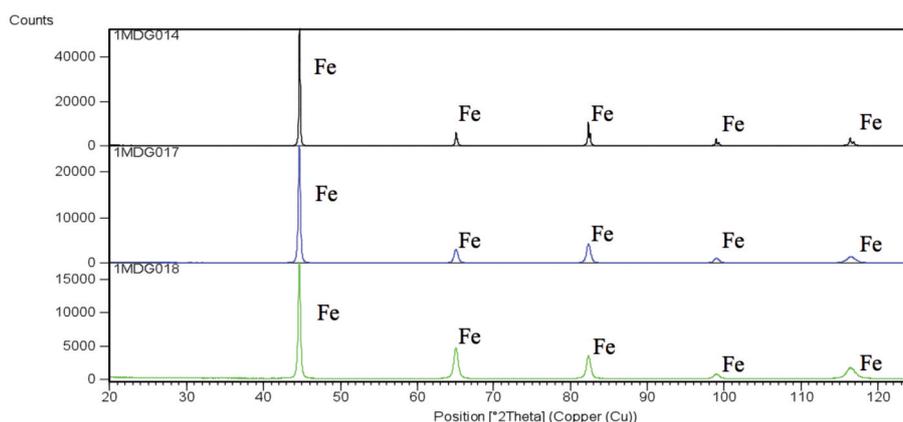


Figura 7. Comparación de los difractogramas obtenidos de la muestra inicial (superior) y las muestras obtenidas de la molienda criogénica (inferior) 3 h y 6 h.

Figure 7. X-Ray pattern comparison between the unmilled (up) and cryomilled (down) 3 h and 6 h, Fe powder.

una reducción del 62 % (24,63 nm) y la húmeda del 55 % (29,22 nm) y, finalmente, a partir de las imágenes de TEM, tras 12 h de molienda seca se observan granos entorno a los $11,8 \pm 3,9$ nm y $16,5 \pm 5,9$ nm en molienda seca y húmeda respectivamente, mientras que tras 6 h de molienda criogénica, los granos oscilan alrededor de $14,1 \pm 3,3$ nm.

- Por último, cabe también destacar, que la molienda en medio criogénico consigue la formación de una atmósfera protectora, evitando por completo la oxidación del polvo de hierro molido, a diferencia de lo que sucede en la molienda en seco y en húmedo.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Generalitat de Catalunya por el proyecto 2009SGR390.

REFERENCIAS

[1] L. Austin y F. Concha: “Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación”, Universidad Técnica Federico Santa María Ediciones, 1ª Ed., Chile 1994, pp. 1-174.
 [2] A. Zaluska, L. Zaluski y J.O. Ström-Olsen, *J. Alloy. Compd.* 288 (1999) 217-225.

[3] D.L. Huber, *Small* 5 (2005) 482-501.
 [4] L. Li, M. Fan, R.C. Brown, J. (Hans) Van Leeuwen, J. Wang, W. Wang, Y. Song y P. Zhang, *Critical Reviews, Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 405-431.
 [5] B. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company (1972).
 [6] M.E. McHenry, M.A. Willard y D.E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* 44 (1999) 291-433.
 [7] K. Takadate, A. Kojima, A. Makino y A. Inoue, *Scripta. Mater.* 44 (2001) 1.401-1.405.
 [8] S. Takaki, K. Kawasaki e Y. Kimura, *J. Mater. Proc. Technol.* 117 (2001) 359-363.
 [9] T.R. Malow y C.C. Koch, *Metal. Mater. Trans. A*, 29A (1998) 2.285-2.295.
 [10] J.J. Suñol, A. González, L. Escoda y M.T. Mora, *Rev. Metal. Madrid* 44 (2008) 216-221.
 [11] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
 [12] D. Chen, S. Ni y Z. Chen, *China Particuology* 5 (2007) 357-358.
 [13] E.J. Lavernia, B.Q. Han y J.M. Schoenung, *Mater. Sci. Eng. A* 493 (2008) 207-214.
 [14] D.B. Witkin y E. J. Lavernia, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 1-60.
 [15] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menéndez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization*, *Electrochimica Acta* 53, 8 (2008) 3.436-3.441.