




## Magnetización y caracterización estructural del producto de molienda de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}$

## Magnetization and structural characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Sm}$ milling product

P. Vera-Serna <sup>a</sup>, J. A. Juanico-Lorán <sup>b</sup> y M. Kúsy <sup>c</sup>

<sup>a</sup> División de Ingenierías, Universidad Politécnica de Tecámac, 55740, Tecámac de Felipe Villanueva, México, México.

<sup>b</sup> División Universidad Politécnica del Valle de México, Av. Mexiquense esquina Av. Universidad Politécnica, 54910, México, México.

<sup>c</sup> Facultad de Ciencia de Materiales y Tecnología, Universidad Tecnológica Eslovaca de Bratislava, 917 24, Trnava, Eslovaquia.

### Resumen

La utilización de molienda mecánica de alta energía se ha observado como un método para la síntesis de materiales y se ha documentado en algunos casos el incremento de valor de saturación magnética lo que hace de interés este tipo de materiales para ingeniería avanzada o electrónica, en este trabajo se presenta el resultado de la evaluación del producto obtenido de la molienda mecánica de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}$ , los cuales fueron agregados al vial de acero inoxidable, el proceso se llevó a cabo durante 13.5 horas a temperatura ambiente, posteriormente fueron caracterizados para identificar las fases estructurales presentes, la morfología que se presenta en estos materiales, el comportamiento de la curva de histéresis magnética y la distribución correspondiente al tamaño de partículas.

### Palabras Clave:

Materiales magnéticos, Difracción de Rayos X, Samario, Molibdeno, Molienda de alta energía.

### Abstract

The use of high-energy mechanical milling has been observed as a method for the synthesis of materials, and it has been reported as a factor in increasing magnetic saturation values, which makes this type of material of interest for advanced or electronic engineering. This work presents the results of the product evaluation obtained from the mechanical milling of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Sm}$ , which were added to a stainless-steel vial. The process was carried out for 13.5 hours at room temperature. The resulting materials were subsequently characterized to identify the structural phases present, the morphology exhibited by these materials, the behavior of the magnetic hysteresis curve, and the particle size distribution.

### Keywords:

Magnetic materials, X-Ray Diffraction, Samarium, Molybdenum, High energy milling.

### 1. Introducción

Los materiales magnéticos ya sea suaves como lo son los temporales o bien duros como los imanes permanentes tienen una muy amplia diversidad de aplicaciones, un caso específico son aquellos que contienen óxido de hierro teniendo estructuras como granate o espinela con propiedades de magnetización muy amplias (Zhao *et al.*, 2019), por lo que resulta de interés conocer los cambios estructurales y de propiedades que se puedan obtener por síntesis a temperatura ambiente con la integración de tierras raras en esta composición específica, no se observa un estudio con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Sm}$  utilizando este proceso, lo que da lugar a la generación de conocimiento en un proceso de síntesis alternativo, permitiendo observar cómo interactúan entre ellos, ya que se tienen referencias de resultados en trabajos previos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  (Sorescu *et al.*, 2022), se ha estudiado el  $\text{MoO}_2\text{-}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  también (Toledo *et al.*, 2022) pero ahora se tienen materiales variantes con respecto al  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , los cuales son el  $\text{MoO}_2$  y el samario metálico, los resultados de la evaluación se presentan utilizando la molienda mecánica de alta energía la cual ha sido considerado como un método de química verde (Glowniak *et al.*, 2022), la revisión de este tipo de estudios permiten observar que se obtendrán materiales magnéticos suaves, los cuales pueden tener aplicaciones en ferrofluidos, polvos para recubrimientos, elementos de dispositivos de micro-ondas, aplicaciones en sensores, dispositivos médicos, aplicaciones ópticas, elementos de satélites, sistemas aeroespaciales, electrónica entre otras (Lang *et al.*, 2022; Siddiky *et al.*, 2022), un factor conocido que impacta en sus propiedades es la reducción del tamaño de partícula por medios mecánicos, lo cual permite ampliar el rango de aplicaciones, incrementar los valores de saturación magnética (İÇİN *et al.*, 2022), lo anterior se relaciona con las posibles

\*Autor para la correspondencia: pedrovera.upt@gmail.com

Correo electrónico: pedrovera.upt@gmail.com (Pedro Vera Serna), jjuanico@upvm.edu.mx (José Antonio Juanico Lorán), martin.kusy@stuba.mx (Martín Kúsy).

deformaciones estructurales que a su vez modifican el momento magnético del material al modificarse sus parámetros de red, los límites de los dominios magnéticos en el material, dentro de los métodos alternativos se encuentra el método de molienda mecánica, el cual presenta una ventaja considerable con respecto al utilizar tratamiento térmico, en el tratamiento térmico debido a las temperaturas que se manejan el material precursor puede presentar cambio de fase o bien degradación a una temperatura menor (Xu *et al.*, 2022).

El tamaño de partícula de diversos óxidos de hierro ha sido ampliamente investigado debido a sus propiedades y aplicaciones. Se han utilizado una variedad de métodos de preparación de partículas, los principios básicos y aplicación de cada método le proporcionan características definidas, dentro de los métodos de síntesis se tienen los siguientes: molienda mecánica, método de coprecipitación, el método de hidrólisis, el método hidrotérmico, el método sol-gel, método de micro emulsión, el método de pirolisis y el método de poliol por mencionar algunos (Escobaro *et al.*, 2022; Jeyavenkatesh *et al.*, 2022), en este sentido se tiene de referencia el trabajo de Tripathi con  $\text{SmFeO}_3$  en el que la caracterización estructural, morfológica, óptica y magnética llevaron a posibles aplicaciones biomédicas (Tripathi *et al.*, 2022) evaluando los tamaños de partícula. Por otra parte en el trabajo publicado por Al-Rashdi *et al.*, en el que ha referido que la molienda de alta energía permite un cambio en tamaño de partícula y en la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura, resultando una variación en la saturación magnética (Al-Rashdi *et al.*, 2022), por lo que la literatura y la línea de investigación llevó a este trabajo con samario, neodimio y molienda mecánica, en donde mediante el impacto se generan deformaciones, y nuevas superficies reactivas alrededor de las partículas o aglomerados, lo que permite en determinadas condiciones la síntesis de materiales.

## 2. Metodología

La metodología inicia con la selección de materiales usados previamente en la literatura con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y lograban generar un cambio estructural, además de observarse modificaciones en los valores de magnetización, posterior a ello se seleccionaron las técnicas de caracterización.

### 2.1. Materiales

Se utilizaron materiales precursores de la marca Sigma-Aldrich con pureza superior al 99%, los cuales fueron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , y Sm, estos precursores junto con las esferas de acero de 12.7 mm de acero endurecido se ingresaron a los viales de acero inoxidable, para la determinación la distribución de tamaño de partícula se utilizó como dispersante Darvan 7N de Vanderbilt. Lo anterior surge de las referencias previas en la literatura que se han estudiado y se observaron los siguientes compuestos  $\text{NdFeO}_3$ ,  $\text{SmFeO}_3$  y  $\text{FeMoO}_3$  (Rezukhina and Kashina, 1978), con lo que se observan particularidades en magnetización, llevando a este estudio a conocer las fases obtenidas al llevar a la molienda estos materiales.

### 2.2. Equipo utilizado.

El molino de alta energía utilizado fue un Mixer/Mill Spex 8000D, para determinar las fases presentes se utilizó el difractor de Rayos X Bruker D8 Advance, con radiación de Cu y detector LYNXEYE XE, el análisis fue apoyado con el software EVA y la base de datos PDF2, el magnetómetro que se uso fue un equipo Microsense de muestra vibrante EV7, el

analizador de tamaño de partícula fue un Brookhaven Nanobrook 90 plus, el microscopio electrónico de barrido fue un JEOL JSM 6360 LV, para la dispersión de partículas se utilizó un baño de ultrasonido Branson.

### 2.3. Procedimiento

Se seleccionaron materiales los cuales habían logrado interactuar en trabajos previos (Knauss *et al.*, 2018) con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como se ha presentado en la introducción dando lugar a diferentes compuestos, el samario y el neodimio resultaban de particular interés debido a sus aplicaciones y que han logrado sustituir al hierro lo cual da viabilidad a este trabajo, posterior a ello se realizó un balance estequiométrico para tener un determinado control, posterior a ello se insertaron en los viales de acero inoxidable de 60  $\text{cm}^3$ , se inició la molienda durante varias horas observándose que se han obtenido resultados favorables en trabajos semejantes de otros autores después de 11 horas, derivado de la diversidad de óxidos se propuso realizar el estudio a 13.5 horas, se realizó la caracterización con Difracción de Rayos X para determinar los cambios estructurales de las fases, también fue necesario observar en el microscopio electrónico de barrido las morfologías que se desarrollaron con el proceso de molienda, un punto importante fue determinar los tamaños de partículas menores que se alcanzaron para lo que se aplicó el análisis por distribución de tamaño de partícula, en este procedimiento las partículas de la molienda fueron ingresadas previamente a un baño ultrasónico con unas gotas de Darvan 7N como dispersante, finalmente se realizó la caracterización con el magnetómetro como lo muestra la Figura 1.

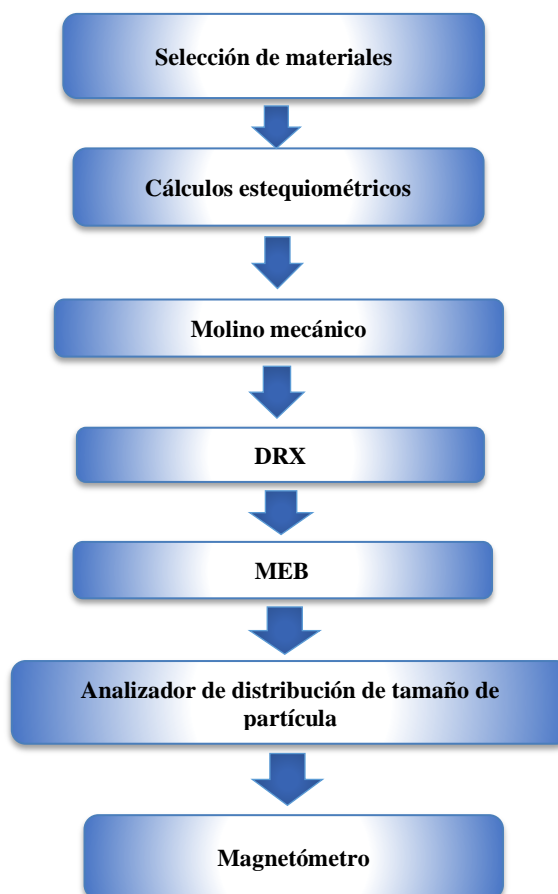


Figura 1. Diagrama experimental.

### 3. Resultados

Los resultados que se presentan son los que se obtuvieron a 13.5 horas de molienda, derivado de que es posible observar los cambios estructurales con mayor interacción cuando se han alcanzado ese número de horas en trabajos de referencia (Vera et al., 2016).

#### 3.1. Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos por difracción de Rayos X presentan un cambio estructural, el cual fue relacionado con los valores obtenidos de la magnetización, en el análisis se observa coincidencias de los picos con los correspondientes a la fase de ferrita de samario-neodimio-hierro identificada con el PDF 00 064-0553, el cual presentó estructura ortorrómbica, una segunda fase que se logra apreciar es la ferrita de neodimio-hierro-molibdeno, lo anterior se muestra en la Figura 2, esta corresponde al PDF 01-078-3418 con estructura ortorrómbica. Con lo anterior es posible afirmar que mediante el proceso de mecanoquímica fue posible llegar a este tipo de ferritas.

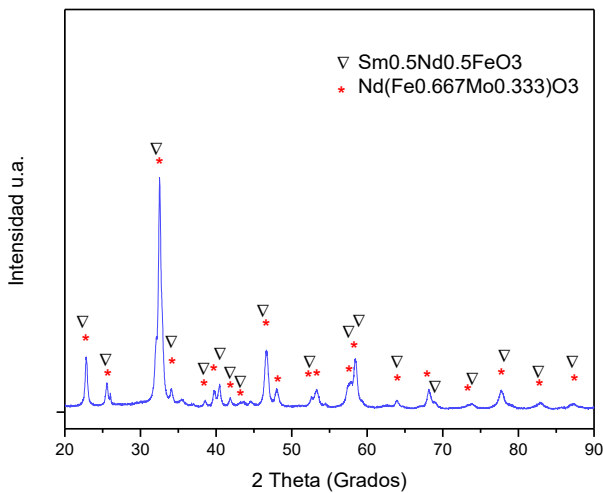


Figura 2: Perfil de difracción de la molienda de 13.5 h.

#### 3.2. Microscopia electronica de barrido

Con los resultados de la Figura 3 obtenidos por microscopia electrónica de barrido fue posible observar la integración de materiales dando lugar a partículas irregulares con grosor de tendencia a un arreglo compactado, se observó una determinada homogeneidad en aglomerados con tamaños superiores a 4 micrómetros, a diferencia de cuando se tienen los materiales precursores, el proceso de molienda ha logrado esa integración en un proceso a temperatura ambiente, pudiendo tener un material más homogéneo atribuido al molibdeno y al samario, el cual presentó variaciones en su respuesta magnética que más adelante se discutieron, lo cual es producto también de la estructural a la cual se modificó.

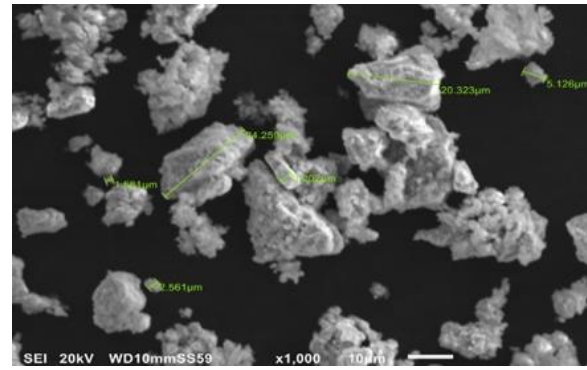


Figura 3: Micrografía del producto de la molienda.

#### 3.3. Distribución de tamaño de partícula

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 4 se observan que los tamaños de las partículas de menor tamaño son de 300 nm, presentando una mayor proporción en la primera distribución entre 380 y 490 nanómetros, mientras que se tiene otra distribución alrededor 2.80 y 3.95 micrómetros, la molienda genera productos de diferentes tamaños en este caso, en donde es posible determinar distribuciones de tamaño de partícula de menores dimensiones en comparación con las distribuciones de tamaño de partícula referidos en la literatura, es un comportamiento que se viene observando al trabajar samario y el óxido de hierro III mediante la utilización del molino Spex 8000D en trabajos de referencia, se puede indicar que la diferencia que se observa entre las fotos del microscopio y los resultados del analizador nanobrook 90 plus, se puede atribuir a la utilización de baño ultrasónico y Darvan 7N para la separación de aglomerados, los cuales se observaban de hasta 24 micrómetros en la Figura 3, los valores son similares a los que tiene el samario con pureza superior al 98%, la diferencia estaría en el costo, al tener materiales más económicos y mantener esos niveles de magnetización pudiera utilizarse en el diseño de productos.

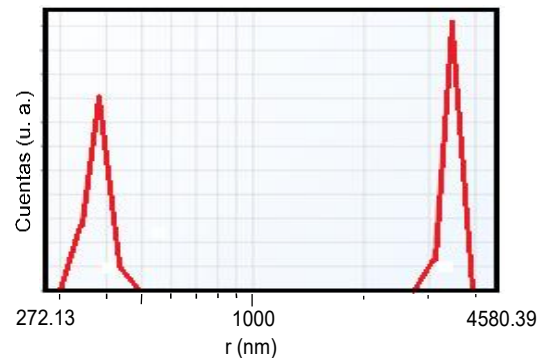
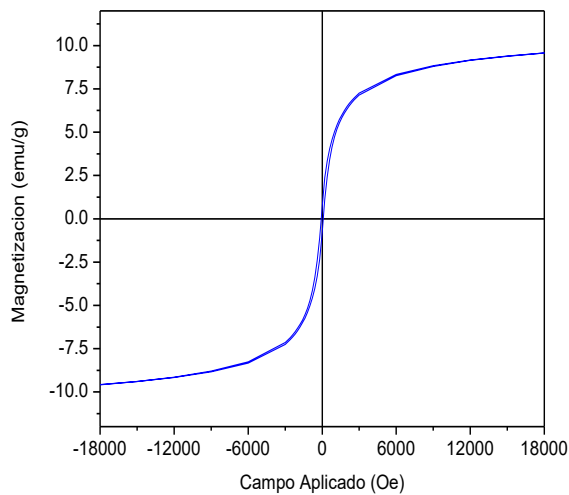


Figura 4: Distribución del tamaño de partícula del producto de la molienda.

#### 3.4. Magnetización

En los resultados de magnetización del material en la figura 5 se observan resultados superiores a la magnetización del trabajo con samario, hierro y molibdeno con valor de 0.7 (Wei et al, 2021), el valor máximo a 18,000 Oe corresponde a 9.58 emu/g. lo anterior se puede atribuir a el arreglo estructural, a la relativa integración de elementos del material que permite tener estructura ortorrómbica, generando un aumento en los momentos magnéticos facilitando la respuesta del material al ser expuesto a un campo magnético externo.



**Figura 5:** Respuesta magnética del producto de la molienda.

#### 4. Conclusiones

Mediante el proceso de química verde de mecanoquímica se obtuvo la caracterización estructural, morfológica, el análisis de tamaño de partícula y la respuesta magnética, identificando las estructuras de  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.667}\text{Mo}_{0.333})\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{FeO}_3$ , estas son ferritas con estructura ortorrómbica, presentando un mayor valor en la saturación magnética con lo reportado en la literatura de compuestos de referencia, con la información disponible, la evaluación magnética que correspondió a un material magnético suave con valores de 9.58 emu/g.

#### Agradecimientos

Se agradece el apoyo al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero parcial para el desarrollo de este proyecto mediante el apoyo a estudiantes en Jóvenes emprendedores.

#### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

#### Referencias

Al-Rashdi K.S et al., (2020) Structural,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and XPS studies of mechanothesized nanocrystalline  $\text{Nd}_{0.33}\text{Eu}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  particles. *Materials Research Bulletin* 132, 111004. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111004>

Escobaro A. M., Pizzio L. R., Romanelli G.P., (2019). Catalizadores magnéticos basados en Óxidos de Hierro: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. *Ciencia en Desarrollo* 10 (1), 79-101. <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8811>

Głowniak S., Szczęśniak B., Choma J., Jaroniec M., (2021). Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks. *Materials Today* 46 (2021), 109-124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.008>

İÇİN K., ÖZTÜRK S., ÇAKIL D.D., Sefa Emre SÜNBL S.E., (2021). Mechanochemical synthesis of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from recycled mill scale: Effect of synthesis time on phase formation and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 873, 159787, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159787>

Jeyavenkatesh M., Arunodaya J., Trilochan Sahoo T., (2022). ONE POT POLYOL SYNTHESIS OF  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  NANO COMPOSITES AND THEIR STRUCTURAL, OPTICAL, PROPERTY STUDIES. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 1219, 012043, IOP Publishing-Doi:10.1088/1757-899X/1219/1/012043

Knauss, M., et al., (2018) Mechanochemical Synthesis and Characterization of Molybdenum Dioxide Hematite Nanostructures with Different Molarities. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 6,587-600, <https://doi.org/10.4236/jmmce.2018.66042>

Lang, E., Milne, Z., Adamczyk, J., Barrick, E., Delaney, R., Firdosy, S., ... Hattar, K. (2024). Functionally graded magnetic materials: a perspective to advance charged particle optics through compositional engineering. *Materials Research Letters* 12(5), 336–345. <https://doi.org/10.1080/21663831.2024.2329236>

Rezukhina T.N., Kashina T.A. (1978) Thermodynamic properties of  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ , and  $\text{FeMoO}_3$ : galvanic-cell measurements using solid-oxide electrolyte, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 10(3), 279-288, [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90025-3)

Siddiky A.M., Faruque M.R.I., Abdullah S., Mohammad Tariqul Islam, Jamel Nebhen J., (2022). The circularly bent split ring resonator with a high effective medium ratio for multi frequency satellite band applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 557(2022), 169464. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169464>

Sorescu M., Diamandescu L., Sofronie M., Pratt C., Jubeck J., (2022). Mechanochemical synthesis and Mössbauer characterization of neodymium oxide-hematite magnetic ceramic nanoparticles: Phase sequence and recoilless fraction. *Materials Chemistry and Physics* 277(2022); 125511. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125511>

Tolea F, Sorescu M, Diamandescu L, Iacob N, Tolea M, Kuncser V., (2022). Unidirectional Magnetic Anisotropy in Molybdenum Dioxide-Hematite Mixed-Oxide Nanostructures. *Nanomaterials* 12(6):938. <https://doi.org/10.3390/nano12060938>

Tripathi, A., Nigam, A., & Pawar, S. J. (2023). Rare Earth Metal Samarium Doped Ferrite and Its Structural, Morphological, Magnetic, and Optical Studies for Biomedical Applications. *Integrated Ferroelectrics*, 237(1), 170–185. <https://doi.org/10.1080/10584587.2023.2227042>

Vera, P., García C., Sánchez F., Bolari A., Juanico J., Longwell, J. (2016) Mechanochemical Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Characterization of Neodymium Orthoferrite. *Materials Research*, 19(2), 389-393, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0214>

Wei L., Jiarui G., Siyuan Z., Yana W., Guangwei H., Liyun Z. (2021). Research Progress of  $\text{SmFeN}$  Rare-Earth Permanent. *Material Sciences* 11(05):649-664. DOI: 10.12677/MS.2021.115076

Xu K., Liu J., Yang K., Liu J., (2021) Effect of applied load and thermal treatment on the magnetic memory signal of defect-bearing Q345R steel samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 539, 168366. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168366>

Zhao R., Y., Chester S. A., Sharma P., Xuanhe Zhao X., (2019). Mechanics of hard-magnetic soft materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 124 (2019); 244-263. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.10.008>