



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

Efectividad de la molienda de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ usando
molinos horizontales de bolas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A:

SERGIO LUIS GUZMÁN VIGUERAS

DIRIGIDA POR:

DR. JAIME GUERRERO PAZ

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., DICIEMBRE DE 2018.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de noviembre de 2018

Número de control: ICBI-D/862/2018
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Sergio Luis Guzmán Viguera, alumno de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 203517, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Efectividad de la molienda de polvos del sistema Al_2O_3-Al , usando molinos horizontales de bolas" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández
SECRETARIO	Dr. José de Jesús Cruz Rivera
VOCAL	Dr. Jaime Guerrero Paz
SUPLENTE	M. en C. Alberto Arenas Flores

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI

ORSC:160



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo
Carboneras, Mineral de la R
Mexico C.P. 42184

direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por permitirme llegar hasta este momento de mi vida, en donde una vez más he conseguido un logro académico, que significa un escalón más en mi formación profesional.

A mis padres:

Profra. Juana Viguera Mejía.

Prof. Víctor Vicente Guzmán Hernández.

Por todo su apoyo, su amor y cariño; pero sobre todo por su gran ejemplo de superación incansable, por sus palabras de motivación y buenos principios para ser mejor persona. “Gracias por hacer de mí lo que ahora soy”.

A mis hermanas:

Isis Paola Guzmán Viguera

Betsy Pamela Guzmán Viguera

Por compartir alegrías, tristezas, buenos y malos ratos en los que, durante mi estancia de más de dos años, pasamos juntos en esta ciudad.

A mi director de tesis:

Dr. Jaime Guerrero Paz

Por su enseñanza, por su apoyo incondicional dentro y fuera del aula, por ser un guía en el camino de la investigación, por transmitirme principios y valores profesionales que tanto se necesitan allá afuera, pero sobre todo por su tiempo invertido en mi proceso académico, en esta etapa que estoy por concluir.

A mis sinodales:

M. en C. Alberto Arenas Flores.

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández.

Dr. José de Jesús Cruz Rivera.

Por su apoyo, empeño y tiempo enfocado al mejoramiento de esta tesis que, con sus observaciones, hicieron de ella un trabajo digno para el grado que estoy por obtener.

A mis compañeros:

Ing. Damaris Castro Monter.

Ing. Delin Ordoñez Hernández.

Mtro. Héctor Manuel Barragán Madera.

Por compartir esta gran experiencia que nos hará crecer profesionalmente, pero también como seres humanos. “Tengamos en mente que, de ahora en adelante, seremos buenos profesionistas, y mejor aún, excelentes profesionales”.

Y finalmente...

A todas y cada una de las personas que con su apoyo y esfuerzo pusieron su granito de arena para que este trabajo fuera posible; no lo hubiera logrado sin su ayuda.

- *M. en C. Alberto Arenas Flores (AACTyM-UAEH), por facilitarme herramental mecánico para la fabricación de pastillas por prensado.*
- *Dr. Edgar Cardoso Legorreta (AACTyM-UAEH), por el apoyo que me brindó, referente a los trámites administrativos de titulación, durante el actual periodo como Coordinador de la Maestría en Ciencias de los Materiales.*

- *Dr. Fidel Pérez Moreno (AACTyM-UAEH), por apoyarme con los análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica y las disoluciones de aluminio.*
- *Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández (AACTyM-UAEH), por facilitarme la mufla de alta temperatura y por su ayuda con los análisis de Difracción de Rayos X.*
- *Dr. Jesús García Serrano (AACTyM-UAEH), por facilitarme el equipo “caja de guantes”.*
- *Ing. Quím. María Aurora Méndez Marzo (AACTyM-UAEH), por su apoyo con los análisis de tamaño de partícula.*
- *Dr. Miguel Pérez Labra (AACTyM-UAEH), por su ayuda con el recubrimiento de muestras, facilitación de la mufla de alta temperatura, materiales relacionados con el MEB y apoyo con sesiones en este equipo.*
- *Dr. Raúl Moreno Tovar (AACTyM-UAEH), por el apoyo que me brindó durante el periodo en el que asumió el cargo como Coordinador de la Maestría en Ciencias de los Materiales.*
- *Dra. Lis Tamayo Rivera (ESAp-UAEH), por su colaboración con Microscopía Electrónica de Barrido.*
- *Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador (ESAp-UAEH), por facilitarme las sesiones en el Microscopio Electrónico de Barrido.*
- *Ing. Jessica Arlette Porcallo Rojas (ESAp-UAEH), por su apoyo con Microscopía Electrónica de Barrido.*
- *Ing. Laura Guerrero Sauce (UAEH), Por su ayuda para realizar los análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica.*

- *También externo mi reconocimiento a la Srta. Inés Barrera Ortega, integrante del personal administrativo del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (UAEH), por apoyarme con los trámites de titulación.*
- *M.I.M. Claudia Guadalupe Elías Alfaro (IM-UASLP), por su apoyo con Microscopía Electrónica de Barrido.*
- *Ing. Fernando Rodríguez Juárez (IM-UASLP), por facilitarme las sesiones en el Microscopio Electrónico de Barrido.*
- *M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar (IM-UASLP), por su apoyo con los análisis de Difracción de Rayos X.*
- *Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales (ESIQIE-IPN), por su colaboración con los análisis MEB-EDS.*

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por brindarme la oportunidad de pertenecer al grupo de becarios en el periodo 2016-2018.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE ANEXOS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Materiales Cerámicos.....	1
1.2. Procesamiento de polvos.....	3
1.2.1. Molienda	5
1.2.2. Mecanismos de la molienda	7
1.2.2.1. Molienda de polvos frágiles	8
1.2.2.2. Molienda de polvos dúctiles	9
1.2.2.3. Molienda de polvos frágil-dúctil	10
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	12
2.1. Molienda de polvos frágiles	12
2.1.1. Efecto del tipo de molino en el refinamiento de partícula de Al_2O_3	12
2.1.2. Efecto de la molienda de alta energía sobre el tamaño de cristal de la Al_2O_3	13
2.2. Molienda de polvos dúctiles	14
2.2.1. Efecto de parámetros de molienda en el refinamiento de polvos de Al	14
2.2.2. Molienda en húmedo de polvos de Al en un molino de bolas horizontal	15
2.2.3. Efecto de la cantidad de polvo a moler.....	15
2.3. Molienda de polvos frágil-dúctil	16
2.3.1. Efecto de la proporción y tamaño de la Al_2O_3 en la molienda.....	16
2.3.2. Efecto del tiempo de molienda en el refinamiento de partícula	19
2.3.3. Obtención de nano-compuestos de Al_2O_3 -Al por molienda de bolas.....	20
2.3.4. Molienda en húmedo de polvos de Al_2O_3 -Al.....	21
2.3.5. Molienda mecánica de otros compuestos	22
2.4. Planteamiento del problema	22

2.5. Justificación.....	23
2.6. Hipótesis.....	24
2.7. Objetivo general.....	24
2.7.1. Objetivos específicos.....	24
CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN.....	25
3.1. Materias primas	25
3.2. Desarrollo experimental.....	25
3.2.1. Molienda mecánica con molinos horizontales de bolas	27
3.2.1.1. Molinos.....	28
3.2.1.2. Relación Volumen Bolas/Polvo (RVB/P).....	29
3.2.1.3. Condiciones de molienda	31
3.3. Caracterización.....	33
3.3.1. Análisis de Tamaño de Partícula (ATP).....	33
3.3.2. Análisis de fases (DRX-RIR).....	34
3.3.3. Evolución microestructural y cuantificación de Fe (MEB-EDS)	34
3.3.4. Análisis por Termogravimetría (TGA siglas en inglés)	35
3.3.5. Espectroscopía de Absorción Atómica	35
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1. Caracterización de la materia prima	36
4.2. Determinación de la RVB/P óptima para el sistema Al_2O_3 -Al	40
4.2.1. Refinamiento del tamaño de partícula de polvos molidos a diferentes RVBP's.....	40
4.2.1.1. Molienda de polvos de Al_2O_3	40
4.2.1.2. Molienda de polvos de aluminio.....	43
4.2.1.3. Molienda de mezclas de polvo de Al_2O_3 con 25, 50 y 75% peso Al	44
4.2.2. Contaminación de hierro en los polvos molidos a diferentes RVBP's.	49
4.2.3. Selección de la RVB/P óptima	52
4.3. Efecto del tiempo de molienda en los polvos del sistema Al_2O_3 -Al usando RVB/P óptima.....	55
4.3.1. Refinamiento del tamaño de partícula de polvos molidos a diferentes tiempos.....	55
4.3.1.1. Molienda de polvos de alúmina	55
4.3.1.2. Molienda de polvos de aluminio.....	57
4.3.1.3. Molienda de las mezclas de polvo Al_2O_3 -Al.....	58
4.3.2. Contaminación por Fe en los polvos molidos del sistema Al_2O_3 -Al	65

4.3.3. Determinación del tiempo de molienda ideal para cada RVB/P óptima	67
4.4. Evolución microestructural de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ durante la molienda	70
4.4.1. Forma y tamaño de los polvos molidos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	70
4.4.1.1. Forma y tamaño de los polvos molidos de Al_2O_3	70
4.4.1.2. Forma y tamaño de los polvos molidos de aluminio	71
4.4.1.3. Forma y tamaño de los polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	73
4.4.2. Refinamiento del tamaño de cristal de las mezclas de polvo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	75
4.4.3. Nanopartículas de Al_2O_3 obtenidas por molienda de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	77
4.4.4. Oxidación del aluminio durante la molienda	81
CONCLUSIONES	88
APLICACIONES DEL SISTEMA DE POLVOS MOLIDOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	91
TRABAJOS A FUTURO	92
ANEXOS	93
GLOSARIO	110
REFERENCIAS	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Aplicaciones de cerámicos modernos en los campos de ingeniería [2].....	2
Tabla 2.- Usos más comunes de los polvos de alúmina [2].....	3
Tabla 3.- Técnicas de procesamiento y clasificación de tamaños de partícula [2]	4
Tabla 4.- Distribución de tamaños de bolas [26]	29
Tabla 5.- Cantidad de polvo determinada por las RVB/P para cada composición.....	31
Tabla 6.- Cuantificación de Fe por MEB-EDS en los polvos de Al inicial (Sin moler).....	39
Tabla 7.- RVB/P óptima para el sistema de polvos molidos Al_2O_3 -Al a 16 horas	54
Tabla 8.- Cantidad de Al oxidado en cada composición en 4 horas de molienda.....	83
Tabla 9.- Ayudas para la molienda usadas para el refinamiento de polvos de Al_2O_3 -75%Al.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Configuración atómica de la celda unidad del corindón	2
Figura 2.- Elementos principales de un molino de bolas [2]	5
Figura 3.- Equilibrio entre soldadura y fractura de partículas en la molienda [4]	8
Figura 4.- Etapas de la aleación mecánica de polvos dúctil-dúctil [4]	9
Figura 5.- Distribución de la fase dispersa durante la aleación mecánica [4]	10
Figura 6.- Curvas de tamaño de partícula de la γ - Al_2O_3 molida en diferentes molinos [5]	13
Figura 7.- Tamaño de cristal respecto al tiempo de molienda a 800 y 1000 rpm [6]	13
Figura 8.- Resultados de tamaño de partícula del Al molido durante 7.5-40 h con metanol [7]	14
Figura 9.- CDFAV para el aluminio molido en húmedo de 2 a 100 horas [8]	15
Figura 10.- Fotomicrografías de los polvos de $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 μm) molidos a 20 horas [10]	16
Figura 11.- Curvas de DTP del Al inicial y los polvos molidos a 20 h [11]	17
Figura 12.- Fotomicrografía de los polvos de $\text{Al}-5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ molidos a 900 minutos [12]	18
Figura 13.- Partículas de Al_2O_3 distribuidas en la matriz de Al después de la molienda [14]	19
Figura 14.- Caracterización de los polvos de Al_2O_3 -Al molidos a 20 h por 2 métodos [16]	20
Figura 15.- Caracterización de los polvos RBAO molidos con 3 medios líquidos [19]	21
Figura 16.- Metodología para obtener polvos molidos del sistema Al_2O_3 -Al	26
Figura 17.- Diseño por etapas de las moliendas del sistema de polvos Al_2O_3 -Al	27
Figura 18.- Mesa de rodillos giratorios y molinos horizontales de bolas	28
Figura 19.- Balines de acero de 1/2, 1/4 y 3/8 de pulgada, dentro del molino de bolas	29
Figura 20.- Curvas de tamaño de partícula de los polvos iniciales de Al_2O_3 y Al	36
Figura 21.- Fotomicrografías de las materias primas iniciales	37
Figura 22.- Patrón de DRX del polvo inicial de alúmina	38
Figura 23.- Partículas de Fe incrustadas en las partículas de Al inicial (sin moler)	39
Figura 24.- Refinamiento del polvo de Al_2O_3 a 16 h con RVB/P variable	41
Figura 25.- Refinamiento de los polvos de aluminio a 16 h con RVB/P 67	43
Figura 26.- Refinamiento de los polvos de Al_2O_3 -Al a 16 horas con RVB/P variable	45
Figura 27.- Tamaño mediano de partícula vs RVB/P del sistema Al_2O_3 -Al (16 h)	46
Figura 28.- Refinamiento de partícula en función de la RVBP en el sistema Al_2O_3 -Al (16h)	49
Figura 29.- Cantidad de Fe en los polvos molidos del sistema Al_2O_3 -Al respecto a la RVB/P	50
Figura 30.- Efectividad de la molienda en función de la RVB/P para el sistema Al_2O_3 -Al	52
Figura 31.- Refinamiento de polvos de Al_2O_3 en función del tiempo, molidos con RVB/P10	56
Figura 32.- Refinamiento de los polvos de aluminio en función del tiempo, con RVB/P67	57
Figura 33.- Refinamiento de polvos de Al_2O_3 -Al respecto al tiempo y RVB/P	60
Figura 34.- Refinamiento de partícula respecto al tiempo para polvos de Al_2O_3 -Al	62
Figura 35.- Mecanismo de fractura de una partícula compuesta de Al_2O_3 -Al	63
Figura 36.- Refinamiento de partícula del sistema de polvos Al_2O_3 -Al con RVB/P óptima	64
Figura 37.- Cantidad de Fe presente en el sistema de polvos Al_2O_3 -Al en función del tiempo	65
Figura 38.- Tiempo de molienda efectivo para el sistema Al_2O_3 -Al	68
Figura 39.- Fotomicrografía de los polvos molidos de alúmina a 8 horas (RVB/P10)	71

Figura 40.- Fotomicrografías de los polvos de Al molidos en función del tiempo (RVB/P 67)	72
Figura 41.- Fotomicrografías de los polvos molidos de Al ₂ O ₃ -Al respecto al tiempo y RVB/P.....	74
Figura 42.- DRX de los polvos molidos de Al ₂ O ₃ -50% peso Al (RVB/P90-1ml metanol).....	76
Figura 43.- Fotomicrografías de las nanopartículas Al ₂ O ₃ incrustadas en la matriz de Al.....	78
Figura 44.- ATP de polvos de Al ₂ O ₃ obtenidos de la disolución del Al (Al ₂ O ₃ -25%Al) RVB/P90.....	79
Figura 45.- DRX-RIR de los polvos molidos de Al ₂ O ₃ -75% peso Al durante 4 horas.....	81
Figura 46.- DRX-RIR: Cantidad de Al después de la molienda de polvos Al ₂ O ₃ -Al (RVB/P90).....	82
Figura 47.- Patrón de difracción de los polvos molidos de Al a 16 horas a una RVBP de 67	83
Figura 48.- Aluminio remanente después de moler los polvos Al ₂ O ₃ -Al determinado por TGA.....	86
Figura 49.- Al final después de la molienda de polvos Al ₂ O ₃ -Al a 8 h (DRX-RIR vs TGA).....	87
Figura 50.- Refinamiento de los polvos de Al ₂ O ₃ -50%Al con dos tipos de Al inicial	94
Figura 51.- Refinamiento de los polvos de Al ₂ O ₃ -75%Al con varios aditivos	96
Figura 52.- Color atípico de la Al ₂ O ₃ sinterizada debido a la contaminación por Fe.....	98
Figura 53.- Coloración en patillas sinterizadas de Al ₂ O ₃ causada por la contaminación de Fe	99
Figura 54.- Partícula compuesta Al ₂ O ₃ -Al simulando mayor área superficial	100
Figura 55.- Poliedro rectangular que simula una partícula deformada de aluminio	101
Figura 56.- Balance de masa realizado para polvos molidos de Al ₂ O ₃ -75% peso Al a 8 h	104
Figura 57.- Piezas en verde hechas por vaciado de susp. con polvos molidos Al ₂ O ₃ -75%Al 4h	107
Figura 58.- Piezas sinterizadas de alúmina hechas con polvos Al ₂ O ₃ -75%Al molidos a 4 h.....	108

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Efecto del tamaño inicial del aluminio en las moliendas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	93
Anexo 2. Selección del agente de control de la molienda.....	95
Anexo 3. Determinación visual por color de la contaminación por Fe.....	98
Anexo 4. Cálculo del área superficial de una partícula compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	100
Anexo 5. Cálculos para determinar el aluminio remanente después de la molienda por TGA.....	103
Anexo 6. Vaciado de suspensiones usando polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$	105

RESUMEN

En este trabajo se determinó la efectividad de la molienda de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$ usando molinos horizontales de bolas para alcanzar el tamaño más fino de partícula y la contaminación más baja posible. Para lograr lo anterior, se determinó el volumen de polvo adecuado de acuerdo a la proporción de aluminio, es decir la Relación Volumen Bolas/Polvo (RVB/P) efectiva. Se realizaron dos diseños experimentales: uno para encontrar el volumen ideal de polvo a moler de manera efectiva, y el otro para encontrar el tiempo óptimo de molienda. Los polvos molidos fueron caracterizados por Análisis de Tamaño de Partícula (ATP), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS), Difracción de Rayos X (DRX-RIR), Espectroscopía de Absorción Atómica y Análisis Termogravimétrico (TGA). Las RVB/P óptimas encontradas para el sistema de polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ (donde $X = 0, 25, 50, 75$ y 100% en peso) fueron 10, 10, 40, 50 y 67 respectivamente (Esta última RVB/P reportada en la literatura). Los tiempos óptimos encontrados para cada composición y RVB/P óptima fueron 16, 2, 4, 4 y 16 horas respectivamente. Por otra parte, se determinó que durante la molienda de mezclas de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ (donde $X = 25, 50$ y 75% en peso) el aluminio sufre una oxidación de aproximadamente el 50% peso del polvo inicial, mientras que el aluminio molido (sin alúmina) no sufre una oxidación significativa. Se cree que esto se debe al aumento del área superficial en las partículas compuestas de alúmina-aluminio. Se determinó que el área superficial de estas partículas compuestas aumenta casi tres veces respecto a las partículas finas de aluminio, lo que provoca una oxidación considerable en las partículas compuestas. Adicionalmente se encontró un método nuevo basado en la molienda y lixiviación para obtener nanopartículas de alúmina.

ABSTRACT

In this work the effectiveness of milled powders of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$ system, by using ball horizontal mills to reach the finest particle size and the lowest possible contamination, was determined. To achieve the above, the suitable powder volume, according to aluminum ratio, effective Balls-to-Powder volume ratio (B/P volume ratio) was determined. Two experimental designs were conducted: one to find the ideal volume of powder for an effective milling and the other one to find the optimal milling time. The milled powders were characterized by Particle Size Analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), X-Ray Diffraction (XRD-RIR), Atomic Absorption Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis (TGA). The optimal B/P volume ratios found for the $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ milled powder system ($X = 0, 25, 50, 75$ and 100% wt.) were 10, 10, 40, 50 y 67, respectively (This last B/P volume ratio has been reported in the literature). The optimal times found for each composition and its optimal B/P volume ratio were 16, 2, 4, 4 y 16 hours respectively. In the other hand, it was determined that during the milling of $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X = 25, 50$ and 75% wt.) powder mixtures, approximately 50% wt. of the aluminum is oxidized, while the milled aluminum (without alumina) does not suffer significant oxidation. It is believed that this is due to the increasing of the surface area in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$ composite particles. It was determined that the surface area of the composite particles increase almost three times compared to the fine aluminum particles, which causes considerable oxidation in the composite particles. Additionally, a new method based on the milling and leaching to obtain size-nanometric alumina was found.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales Cerámicos

Los cerámicos, materiales con características poco predecibles respecto a otros, con aplicaciones limitadas en algunos procesos de fabricación o en el diseño de productos por su alto grado de fragilidad, siguen siendo una oportunidad de estudio [1].

En la literatura, existen muchas definiciones de la palabra “cerámico”. Desde el punto de vista etimológico, la palabra cerámico deriva del vocablo griego *keramos* que significa “arcilla quemada” [2]. Aunque hay otras definiciones, la más general para los materiales cerámicos, es que son compuestos químicos o soluciones compuestas que contienen elementos metálicos y no metálicos [1]. Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Generalmente estas propiedades cambian dependiendo de los elementos que intervengan en su composición. Se tienen dos importantes categorías en el mundo de los materiales cerámicos: los tradicionales y los cerámicos avanzados. Este trabajo se encuentra dentro de la segunda categoría, cerámicos avanzados o también llamados cerámicos modernos. Este tipo de cerámicos se diferencian de los tradicionales por tener propiedades superiores y aplicaciones en la industria que los tradicionales no pueden cubrir. Por lo tanto, un cerámico avanzado es aquel que ha sido sintetizado con elementos químicos que forman nuevas composiciones para lograr propiedades únicas. Estos cerámicos tienen estructura y composición altamente controlada. Algunas cualidades de los cerámicos avanzados son, por mencionar algunas: más resistentes mecánicamente, resisten a ataques químicos agresivos, son ideales para usarse a altas temperaturas, entre otras.

En los cerámicos modernos podemos encontrar a los óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , BeO , MgO , etc.); cerámicos magnéticos ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, ZnFe_2O_4 y $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{24}$);

cerámicos ferroeléctricos (BaTiO_3); combustibles nucleares (UO_2 y UN) y los nitruros, carburos y boruros (Si_3N_4 , SiC , B_4C y TiB_2). Algunas aplicaciones de estos cerámicos avanzados se enlistan en la tabla 1 [2].

Tabla 1.- Aplicaciones de cerámicos modernos en los campos de ingeniería [2]

Área de aplicación	Productos
Electrónica	Elementos de calentamiento, dieléctricos, sustratos, semiconductores, aislantes, transductores, láser, sellos herméticos, encendedores, etc.
Industria aeroespacial y automotriz	Intercambiadores de calor, control de emisiones, componentes de turbinas, etc.
Medicina	Prótesis, soportes de ortodoncia.
Partes estructurales a alta temperatura	Piezas para hornos, accesorios de bronce, refractarios avanzados, etc.
Nuclear	Combustibles.
Técnico	Artículos de laboratorio.
Otros	Herramientas de corte, componentes resistentes al desgaste, armaduras, imanes, vitro-cerámicos, mono-cristales, fibras ópticas, etc.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) se encuentra en la naturaleza como mineral “corindón”, que es más conocido por la mayoría de la gente cuando se trata de gemas de calidad, como el zafiro y el rubí. La alúmina, como también se le conoce, es una cerámica iónica por estar compuesta de un metal y un no metal. En la figura 1 se muestra la distribución atómica en la estructura cristalina de la alúmina. Su celda unidad es de tipo hexagonal, hcp (empaquetamiento compacto hexagonal de iones oxígeno con los iones de aluminio en los dos tercios de los huecos octaédricos).

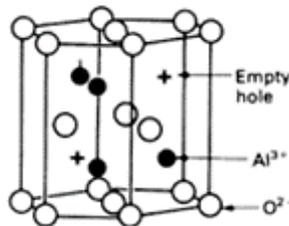


Figura 1.- Configuración atómica de la celda unidad del corindón

El polvo de alúmina se produce en gran cantidad a partir de mineral bauxita, mediante el proceso Bayer. La bauxita es principalmente hidróxido de aluminio, íntimamente mezclado con hidróxido de hierro y otras impurezas. El proceso Bayer involucra una lixiviación selectiva de la alúmina mediante sosa cáustica y la precipitación del hidróxido de aluminio purificado. Este hidróxido de aluminio resultante, de fino tamaño de partícula, luego puede ser convertido térmicamente a polvo de alúmina, el cual es usado para la fabricación de cerámicos policristalinos a base de Al_2O_3 . Algunas aplicaciones de estos polvos se enlistan en la tabla 2 [2].

Tabla 2.- Usos más comunes de los polvos de alúmina [2]

Material	Productos
Alúmina	Porcelana Artículos de laboratorio a base de Al_2O_3 Crisoles y moldes para vaciado de metal Cementos de alta temperatura Productos resistentes al desgaste Boquillas de chorro de arena Componentes médicos Abrasivos Refractarios

1.2. Procesamiento de polvos

En la actualidad, existe una gran cantidad de técnicas que ayudan a producir y obtener polvos de diferentes tamaños de partícula, de acuerdo a las características finales que se deseen en ellos. David W. Richerson, en su libro *Modern ceramic engineering*, clasifica estas técnicas en tres grupos. A continuación, se presenta esta clasificación en la tabla 3 [2].

Tabla 3.- Técnicas de procesamiento y clasificación de tamaños de partícula [2]

Mecánicas	Químicas	Misceláneos
Cribado	Precipitación	Calcinación
Sedimentación (Elutriación)	Sol-Gel	Síntesis por combustión
Clasificación por aire	Mezcla líquida	
Molienda de bolas	Descomposición	
Molienda por atrición	Plasma	
Molienda vibratoria	Láser	
Molienda por matillos	Hidrotermal	
Trituración por rodillos		

El criterio de selección para polvos cerámicos iniciales, depende de las propiedades requeridas en el componente final. La pureza, la distribución de tamaño de partícula y la reactividad pueden afectar las propiedades finales y, por lo tanto, deben ser consideradas desde el principio.

La pureza es una propiedad muy importante, tratándose de materiales avanzados. A menudo, las impurezas se presentan como inclusiones y pueden afectar directamente a las propiedades mecánicas del material, incluso, a las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Es por ello que los polvos que se utilizarán como materia prima, deben ser cuidadosamente procesados para evitar cualquier tipo de contaminación que pueda afectar el rendimiento óptimo de la pieza final.

La distribución del tamaño de partícula es importante dependiendo de qué técnica de consolidación se esté usando. Una buena distribución de tamaño de partícula ayuda en la etapa de consolidación para lograr un empaquetamiento de partícula uniforme. Un solo tamaño de partícula no produce un buen empaquetamiento. Grandes cantidades de porosidad son difíciles de eliminar durante la densificación. La baja porosidad y un fino tamaño de grano son esenciales para lograr cerámicos con alta resistencia, sin embargo, hay muchas aplicaciones en donde la resistencia no es el primer criterio, como por ejemplo los materiales refractarios.

Por último, la reactividad de los polvos iniciales. Un polvo se considera reactivo cuando tiene un tamaño de partícula menor a un micrómetro. La principal fuerza

motriz para la densificación de un polvo compactado a alta temperatura es el cambio de la energía libre superficial. Partículas muy pequeñas con gran área superficial tienen una alta energía libre superficial y, por lo tanto, tienen un fuerte impulso termodinámico para disminuir su superficie uniéndose entre sí. Se puede decir que, gracias a esto, la sinterización de los polvos compactos se lleva a cabo de manera más rápida.

1.2.1. Molienda

La molienda es una de las técnicas más utilizadas para la reducción del tamaño de partícula de un material. Existen distintos medios para refinar o procesar un polvo (algunos enlistados en la tabla 3.), entre los que destaca la molienda de bolas. Ésta consiste en colocar a las partículas que van a ser molidas en un contenedor cilíndrico cerrado, junto con medios de molienda dentro (bolas o balines de acero, u otro material) y hacer girar el cilindro horizontalmente sobre su propio eje, tal que los medios de molienda caigan en cascada sobre las partículas. En la figura 2 se muestra un molino horizontal de bolas y su funcionamiento [2].

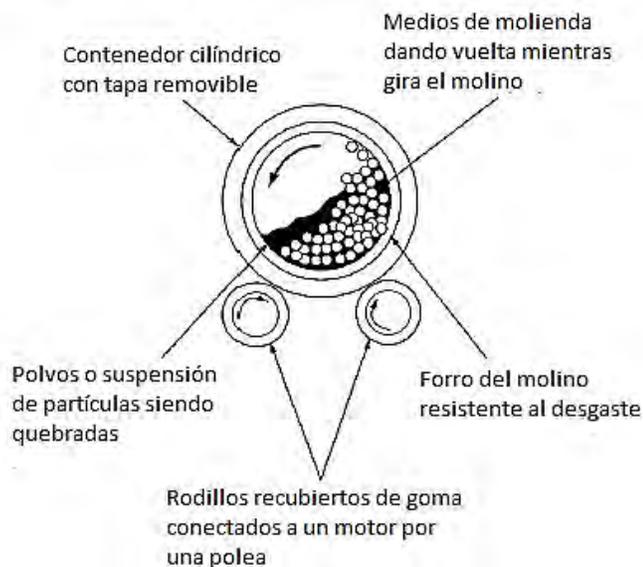


Figura 2.- Elementos principales de un molino de bolas [2]

Los polvos se mueven entre los medios de molienda y las paredes del molino y son quebrados debido a los fuertes impactos de las bolas sobre ellos, hasta alcanzar tamaños muy pequeños que pueden llegar a ser muy reactivos debido a su gran área superficial. Polvos altamente reactivos químicamente con el oxígeno durante la molienda, tal como el aluminio, deberán ser analizados por DRX-RIR para determinar su grado de oxidación. El RIR es una técnica que se basa en estándares de referencia de los materiales puros. El método realiza una comparación por diferencia entre las intensidades de los picos del estándar y los de la muestra actual [3]. Así, se puede cuantificar la cantidad de fase oxidada durante el proceso.

Los materiales más utilizados, de los cuales están hechos los medios de molienda, son: WC, acero, ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 . La configuración de los medios de molienda puede variar, pero la más común es la de forma esférica.

Uno de los problemas que enfrenta la molienda de bolas es la contaminación. Ésta se presenta debido al desgaste de las paredes del molino y de los medios de molienda. Para el caso de un molino de acero con balines de acero, la contaminación que se presenta en los polvos molidos es el hierro. La contaminación puede afectar a las propiedades finales de la pieza, por ejemplo, puede disminuir su resistencia mecánica o puede afectar también en el conformado de la pieza en verde. La contaminación se puede controlar con una cuidadosa selección del revestimiento del molino y los medios de molienda. Los medios de molienda muy duros pueden también reducir la contaminación debido a que éstos se desgastan más lentamente. Cuando la contaminación por los medios de molienda es crítica, se pueden usar medios hechos del mismo material del polvo que va a ser molido. Otra forma de eliminar la contaminación por hierro en polvos cerámicos molidos, es a través de la lixiviación con ácidos.

La molienda puede ser llevada a cabo por dos métodos. Uno de ellos es la molienda en seco que consiste en colocar las partículas de polvo a moler en el molino sin tener que hacer una suspensión, manteniendo un flujo libre. Esto se puede lograr mediante el uso de ayudas para la molienda, tal como el ácido

esteárico, ácido oleico, estearato de zinc, estearato de amonio, etilenglicol, glicerina, metanol, etc. Estos aditivos ayudan a evitar la aglomeración de las partículas, que resulta en un aumento en la velocidad de molienda y en una gran reducción del tamaño de partícula. Pequeños niveles de aditivo proporcionan un gran efecto, usualmente entre el 0.5% peso y 10% peso es requerido [2]. La molienda en húmedo consiste en hacer una suspensión que contenga a las partículas que serán molidas y luego ponerla en el molino horizontal de bolas para iniciar el proceso de molienda. Algunas ventajas de este tipo de molienda son: necesita poca cantidad de polvo, buena homogeneización, alcanza tamaños de partícula más finos, se obtiene una distribución de tamaño de partícula más estrecha, entre otras. Usualmente se usa el 25% peso de medio líquido [2].

La molienda de bolas es una técnica ampliamente utilizada en la industria cementera y cerámica (tradicional y avanzada) debido a que un molino de bolas se puede escalar a cualquier diámetro, además de poder contener grandes cantidades de material dentro de él. En un molino de bolas se puede procesar polvos de naturaleza frágil, dúctil o bien, polvos compuestos de naturaleza frágil-frágil, frágil-dúctil y dúctil-dúctil, tal como sucede en la aleación mecánica [4].

1.2.2. Mecanismos de la molienda

Existen tres fenómenos que intervienen en la molienda mecánica: la deformación plástica (que sucede en partículas metálicas dúctiles), la soldadura en frío y la fractura. El primero de ellos, se lleva a cabo en las primeras etapas de la molienda; los dos últimos, suceden en etapas posteriores donde finalmente se alcanza un equilibrio entre la soldadura y la fractura, y el tamaño de partícula llega a ser constante con un rango estrecho. El equilibrio se logra cuando, las partículas más pequeñas, que tienden a soldarse entre sí, se convierten en partículas grandes; por el contrario, partículas grandes son más fácilmente susceptibles a tener defectos que provocan su rompimiento cuando entran en contacto con los medios de molienda. Esto se puede ver en la imagen de la figura 3 [4]. A

diferencia de la aleación mecánica, que promueve la soldadura entre nanopartículas, la molienda mecánica evita o pretende evitar la soldadura en frío de las partículas para obtener tamaños finos, agregando líquidos (agentes de control o ayudas para la molienda) para lograr este fin. Para explicar los mecanismos que intervienen en la molienda mecánica del sistema de polvos frágil-dúctil, se clasificará la carga de polvo a moler en: frágil, frágil-dúctil y dúctil.

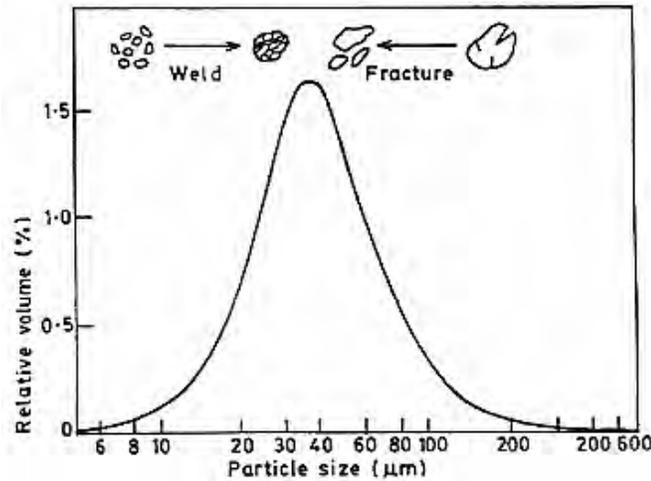


Figura 3.- Equilibrio entre soldadura y fractura de partículas en la molienda [4]

1.2.2.1. Molienda de polvos frágiles

En la molienda de polvos frágiles, los únicos fenómenos que intervienen son la soldadura en frío y la fractura de las partículas. Aquí no hay deformación plástica por la naturaleza frágil de los polvos. A medida que el tiempo de molienda aumenta la forma de las partículas se torna de granular a equiaxial. Debido a la presencia de defectos en las partículas frágiles, como por ejemplo grietas, la fractura comienza en las primeras etapas de molienda y posteriormente las partículas más pequeñas, con gran área superficial, comienzan a soldarse, alcanzando el equilibrio.

1.2.2.2. Molienda de polvos dúctiles

La molienda de polvos dúctiles tiene como resultado partículas con forma laminar, en las primeras etapas de molienda, que luego se sueldan unas con otras hasta que se endurecen por deformación y se rompen conforme el tiempo de molienda aumenta. Evidentemente el fenómeno de soldadura en frío es mayor en este tipo de polvos, pero puede ser controlada con agentes de control (ayudas para la molienda) y así, tener una eficiencia de molienda bastante buena. Incluso, si no se le agrega este tipo de aditivo, se corre el riesgo de que las partículas suaves del metal se suelden a los medios de molienda y paredes del molino, disminuyendo la eficiencia del proceso. Al final, partículas con forma cuasi esférica y tamaños submicrométricos pueden ser obtenidos. La imagen de la figura 4 representa las etapas durante la aleación mecánica de polvos dúctil-dúctil [4], sin embargo, los mecanismos de deformación, soldadura y fractura son similares en la molienda mecánica.



Figura 4.- Etapas de la aleación mecánica de polvos dúctil-dúctil [4]

1.2.2.3. Molienda de polvos frágil-dúctil

En el caso de la molienda mecánica de polvos frágiles-dúctiles, el resultado usualmente es una dispersión fina y homogénea de la fase frágil en la matriz dúctil. El proceso es similar al de la aleación mecánica. Para este sistema también sigue las cinco etapas de los sistemas dúctil-dúctil, con la única diferencia de que se cree que la fase dispersa presente en el compuesto está atrapada a lo largo de la interfaz de la soldadura en frío y su concentración a lo largo de las costuras de la soldadura disminuye gradualmente a medida que las soldaduras aumentan en número y se vuelven aleatorias. La figura 5 describe gráficamente este hecho. Cuando el constituyente frágil representa aproximadamente la mitad de la fracción de volumen, la estructura en capas característica no se desarrolla, sino que ambos constituyentes se reducen a cristalitas de tamaño nanométrico y se distribuyen uniformemente por todo el polvo [4].

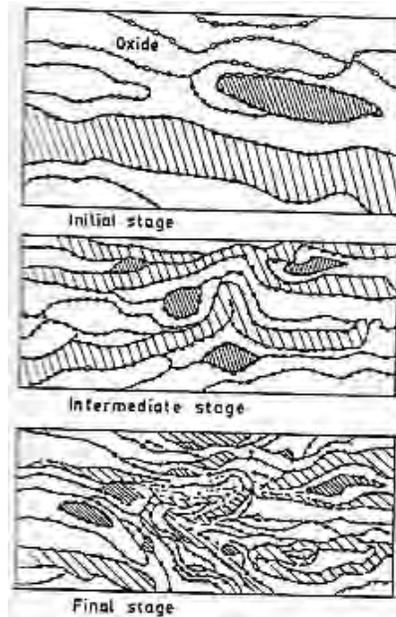


Figura 5.- Distribución de la fase dispersa durante la aleación mecánica [4]

En este sistema, la deformación plástica ocurre en las primeras etapas de la molienda, causando que las partículas del metal dúctil cambien de forma.

Normalmente la morfología de las partículas dúctiles después de los impactos de los medios de molienda es laminar o en forma de hojuela. Para entonces, las partículas de la fase frágil ya se han incrustado en la matriz metálica dúctil, creando así una partícula compuesta que se irá refinando gradualmente hasta alcanzar su mínimo tamaño (cuando se alcanza el estado estable en la molienda).

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

La fabricación de piezas cerámicas, a menudo necesita materias primas con tamaños nanométricos o submicrométricos para tener éxito durante su conformado. La molienda es un método por el cual estos tamaños pueden ser alcanzados, sin embargo, se puede ver afectada por varios factores tales como el tipo de molino, el tamaño de partícula inicial, el tiempo de molienda, el uso de diferentes aditivos como agentes de control, la cantidad de polvo a moler, etc.

2.1. Molienda de polvos frágiles

2.1.1. Efecto del tipo de molino en el refinamiento de partícula de Al_2O_3

En un estudio reportado en la literatura [5], para determinar el efecto del tipo de molino en la reducción del tamaño de partícula de alúmina gama, se evaluó la eficiencia de tres molinos: molino de chorro de aire, molino de bolas planetario y del molino de bolas individuales. Se determinó que el molino de chorro de aire es el más efectivo para reducir el tamaño de partícula de alúmina desde un d-50 de $37 \mu\text{m}$ hasta $2.9 \mu\text{m}$, comparado con el molino de bolas planetario que alcanzó $30.2 \mu\text{m}$ y con el molino de bolas individuales que logró $10.5 \mu\text{m}$. Estos resultados se observan en las curvas de distribución de tamaño de partícula DTP (a) y en las curvas de distribución de tamaño de partícula acumulada DTP-A (b) de la figura 6.

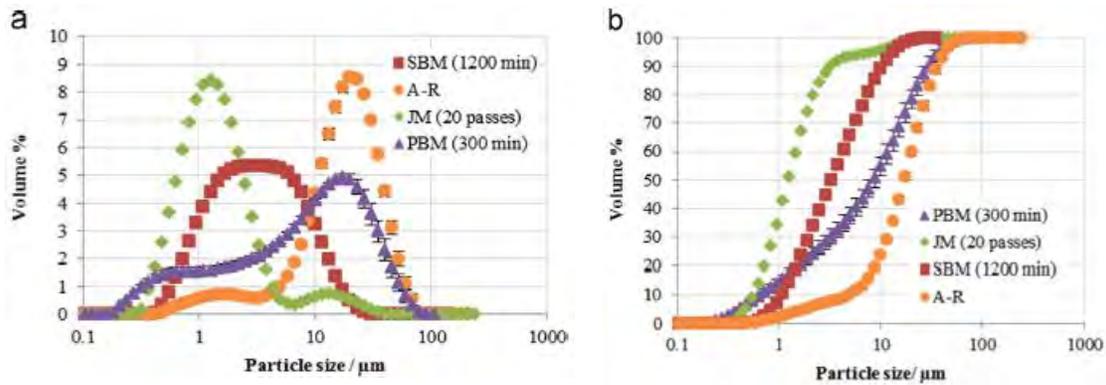


Figura 6.- Curvas de tamaño de partícula de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ molida en diferentes molinos [5]
 a) DTP y b) DTP-A de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicial y después de la molienda en el molino de bolas individuales (SBM), molino de bolas planetario (PBM) y molino de chorro de aire (JM).

2.1.2. Efecto de la molienda de alta energía sobre el tamaño de cristal de la Al_2O_3

Otro estudio determinó el efecto de la molienda de alta energía sobre el tamaño de cristal de la alúmina alfa [6]. Aquí se determinaron las condiciones óptimas para lograr un tamaño de cristal mínimo de 79.7 nm. Se usó un molino de bolas planetario y polvos de alúmina alfa con un tamaño de cristal inicial de 86 nm. Los polvos fueron molidos a diferentes rangos de tiempo (0-60 min) y a diferentes velocidades de molienda (400-1100 rpm) usando la técnica de molienda en húmedo. Se encontró que condiciones óptimas para obtener el tamaño de cristal más pequeño de la alúmina alfa son 1000 rpm y 60 minutos de molienda. La figura 7 muestra los resultados anteriores.

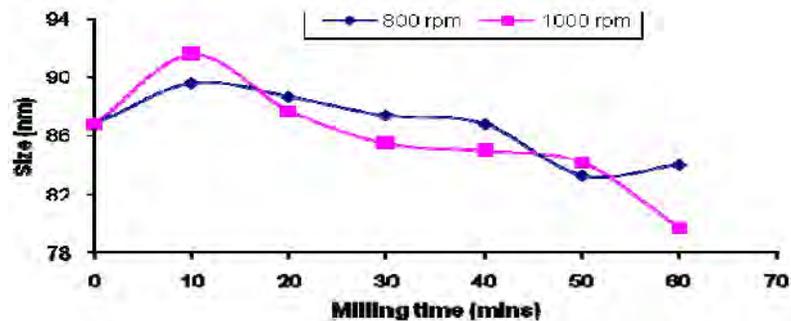


Figura 7.- Tamaño de cristal respecto al tiempo de molienda a 800 y 1000 rpm [6]

2.2. Molienda de polvos dúctiles

2.2.1. Efecto de parámetros de molienda en el refinamiento de polvos de Al

Otra investigación reportada en la literatura [7], determinó el efecto de diferentes parámetros de molienda de bolas y condiciones de operación (tiempo de molienda, tamaño de bolas, agentes de control del proceso y la velocidad de rotación del molino), en la aleación mecánica de polvos de aluminio. En su estudio, optimizaron las condiciones y parámetros de molienda para un molino de bolas planetario: 100 bolas de acero inoxidable (10 mm), una velocidad de rotación de 200 rpm con dirección en reversa y 1 minuto de pausa después de cada 15 minutos de giro. Utilizaron gas argón para controlar la molienda y encontraron que el mejor agente de control del proceso, entre el ácido esteárico (2% peso) y el metanol (3.3 ml.) fue este último, ya que disminuyó el tamaño de partícula inicial del aluminio (31 μm) hasta 8.93 μm , mientras que el ácido esteárico provocó un aumento en el tamaño de partícula respecto al aluminio inicial de 72 μm . Los resultados de tamaño de partícula del aluminio molido con metanol durante 7.5-40 horas son mostrados en la figura 8.

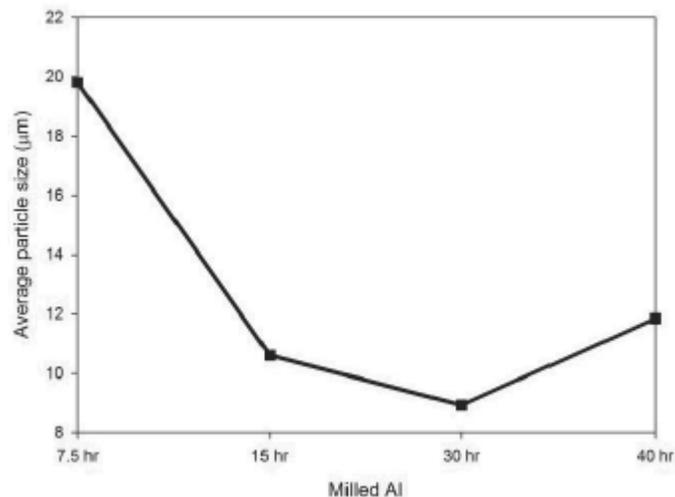


Figura 8.- Resultados de tamaño de partícula del Al molido durante 7.5-40 h con metanol [7]

2.2.2. Molienda en húmedo de polvos de Al en un molino de bolas horizontal

En un trabajo reportado, para obtener piezas porosas de alúmina con mínima contracción, mediante la técnica de vaciado de suspensiones [8], se utilizó la molienda en húmedo para refinar polvos de aluminio de $60\ \mu\text{m}$ hasta un mínimo tamaño. Posteriormente se mezclaron con alúmina, para la conformación de la pieza en verde. Emplearon 30 g de polvo de aluminio y 50 ml de alcohol metílico para llevar a cabo la molienda. Usaron molinos horizontales de bolas de 12.5 cm de diámetro y 12.5 cm de profundidad, con balines de acero de distintos tamaños. Tiempos de molienda de 2, 8, 25, 50 y 100 horas fueron empleados. Determinaron que el tiempo con el que se obtenía el menor tamaño de partícula era el de 8 horas con $3\ \mu\text{m}$. La figura 9 muestra la Curva de Distribución de Frecuencia Acumulativa de Volumen (CDFAV) en donde se observa este hecho.

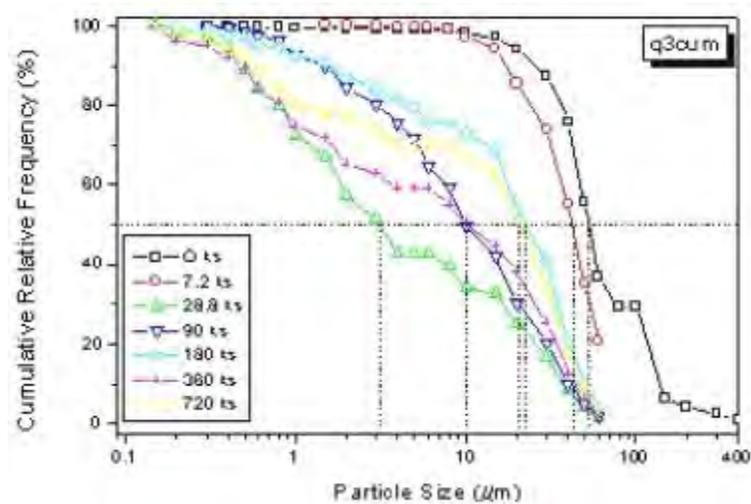


Figura 9.- CDFAV para el aluminio molido en húmedo de 2 a 100 horas [8]

2.2.3. Efecto de la cantidad de polvo a moler

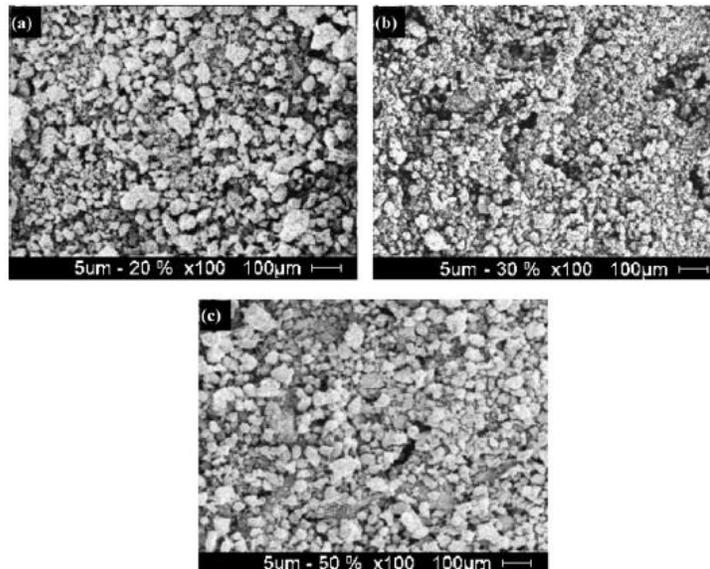
Un trabajo referente a la aleación mecánica de polvos dúctiles [9], demostró que un mismo volumen de polvos, el cual representaba diferentes cantidades de masa de polvos para cada sistema estudiado y cada composición, puede ser aleado

mecánicamente de manera efectiva en un molino horizontal de bolas. Los resultados mostraron que una relación volumen bolas/polvo (RVB/P) de 67 es capaz de alear todo el polvo contenido dentro del molino con la menor contaminación, causada por el desgaste de los medios de molienda.

2.3. Molienda de polvos frágil-dúctil

2.3.1. Efecto de la proporción y tamaño de la Al_2O_3 en la molienda

En un trabajo reportado en la literatura [10], se empleó un molino SPEX para sintetizar polvos compuestos de Al- Al_2O_3 con fracciones en volumen de 20%, 30% y 50% de alúmina (con tamaños de 50 nm, 150 nm y 5 μm). Se encontró que los materiales reforzantes de Al_2O_3 fueron distribuidos homogéneamente en la matriz de aluminio después de 20 horas de molienda en una relación en peso de bolas-polvo de 10:1. La figura 10 muestra la distribución de las partículas de alúmina 5 μm en la matriz de aluminio después de 20 horas de molienda. El comportamiento fue similar para las mezclas con alúmina de 50 y 150 nm.



**Figura 10.- Fotomicrográficas de los polvos de Al- Al_2O_3 (5 μm) molidos a 20 horas [10]
a) con 20% vol. de Al_2O_3 , b) con 30% vol. de Al_2O_3 y c) con 50% vol. de Al_2O_3 .**

En otro trabajo de investigación [11], se estudió la evolución estructural durante la molienda mecánica de compuestos con matriz de aluminio reforzada con alúmina micrométrica y nanométrica. Se utilizó un molino de bolas planetario para llevar a cabo la molienda de las mezclas de polvo. Aluminio con un tamaño medio de partícula de 48 μm y alúmina de dos tamaños de partícula diferentes (1 μm y 35 nm) fueron empleados. Una proporción de Al-5% volumen de Al_2O_3 fue propuesta. Los resultados mostraron que la adición de partículas duras acelera el proceso de molienda, ocasionando un endurecimiento por trabajo y fractura más rápida de la matriz de aluminio. Se determinó que la evolución estructural durante la molienda mecánica de los polvos micro-compuestos ocurrió más rápido que la de los polvos nano-compuestos. Después de 20 horas de molienda la distribución de tamaño de partícula no tuvo cambios significativos, tal como se muestra en la figura 11.

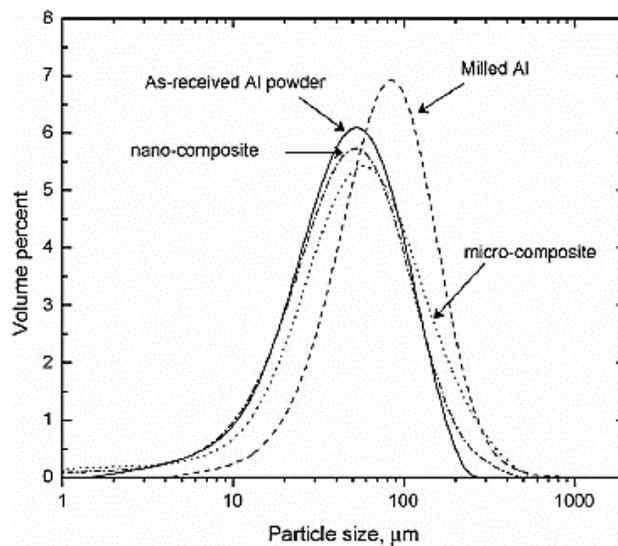


Figura 11.- Curvas de DTP del Al inicial y los polvos molidos a 20 h [11]

Un estudio determinó la microestructura de compuestos de Al_2O_3 -Al producidos por aleación mecánica [12]. Para este propósito, se utilizó un molino horizontal de bolas. Los polvos de alúmina y aluminio iniciales tuvieron tamaños de 165 y 90 μm respectivamente; fueron mezclados con una proporción de 5% Al_2O_3 -Al y molidos a diferentes tiempos (75, 150, 230, 450 y 900 minutos). Los resultados de esta investigación mostraron que con el aumento del tiempo de molienda los polvos de alúmina son reducidos hasta tamaños finos que son distribuidos homogéneamente

en la matriz de aluminio, así como se observa en la figura 12. Además, se encontró que, comenzando el proceso, los polvos tienden a absorber hierro y la tendencia disminuye gradualmente hasta el estado estable. También se demostró que después de alcanzar el estado estable en la molienda, no hay cambios significativos en el tamaño y morfología de las partículas compuestas, así se aumente el tiempo de molienda.

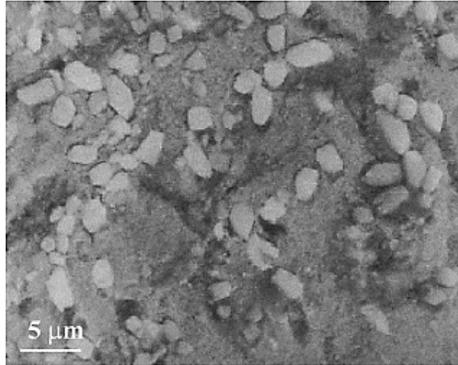


Figura 12.- Fotomicrografía de los polvos de Al-5%Al₂O₃ molidos a 900 minutos [12]

Además, en un trabajo reportado en la literatura [13], investigaron las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos de Al-Al₂O₃ producidos por el método de molienda mecánica y encontraron que el tiempo de molienda tienen un efecto significativo en las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos; sin embargo, aumentar el tiempo de molienda no tienen un efecto significativo en las propiedades cuando se logra el estado estable.

En un trabajo reportado [14], se empleó un molino de alta energía para producir polvo compuesto de Al-20% peso de Al₂O₃; el material reforzante agregado: partículas submicrométricas de alfa alúmina. Se determinó que la adición de partículas submicrométricas de alúmina, usadas como refuerzo en la matriz de aluminio, tiene un drástico efecto en el tamaño y morfología de las partículas compuestas. Se observó una distribución bastante homogénea de las partículas de alúmina en la matriz de aluminio cuando el estado estable fue alcanzado, tal y como se muestra en la figura 13. Se determinó que el hecho de tener partículas submicrométricas de alúmina en la matriz de aluminio podría aumentar la dureza

del polvo compuesto. Además, se encontró que los polvos compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ podrían alcanzar el estado estable después de 15 horas de molienda.

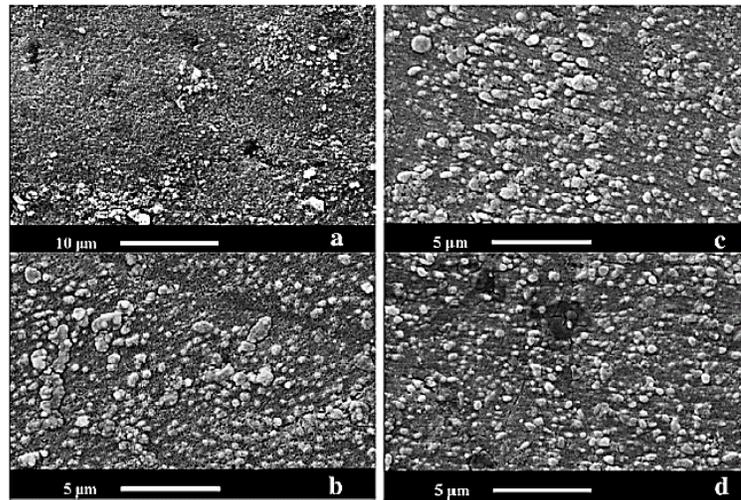


Figura 13.- Partículas de Al_2O_3 distribuidas en la matriz de Al después de la molienda [14]
a) 0 h (por simple mezcla), b) 5 h, c) 10 h y d) 15 h.

2.3.2. Efecto del tiempo de molienda en el refinamiento de partícula

El procesamiento, microestructura y resistencia mecánica de cerámicos RBAO fueron estudiados en este artículo [15]. Mezclas de polvos de alúmina-aluminio fueron molidos por atrición. Dos diferentes polvos precursores de aluminio (Al con forma de hojuela y Al con forma globular de 1.6 y 4.6 μm respectivamente) y varias mezclas de polvo fueron usadas. Los polvos de alúmina fueron de un tamaño medio de partícula de 0.9 μm . Se determinó que, después de un tiempo de molienda de 8-14 horas, los dos tipos de polvos precursores tiende a exhibir morfologías no tan diferentes y que este tiempo fue suficiente para reducir al aluminio hasta tamaños medios de partícula de aproximadamente 1 μm .

Otro trabajo reportado en la literatura [16], se enfocó en investigar la diferencia en el rendimiento o eficiencia de la molienda, empleando dos conjuntos de puesta en marcha del molino y pausas de tiempo combinadas, y exploró las características del polvo compuesto avanzado después de 20 horas de molienda. Determinaron

que una combinación de un tiempo corto de molienda de 10 minutos y una pausa larga de 15 minutos (método 2) produce un rango más estrecho en la distribución de tamaño de partícula que un tiempo largo de molienda de 15 minutos y una pausa corta de 5 minutos (método 1). La figura 14 muestra los resultados de ATP e imágenes de MEB que demuestran este hecho.

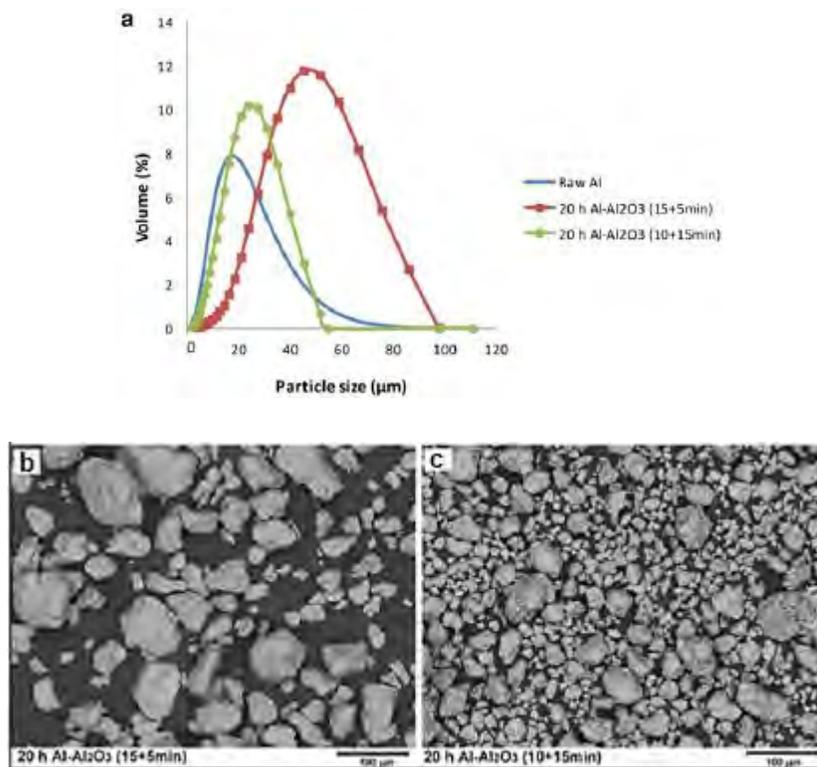


Figura 14.- Caracterización de los polvos de Al_2O_3 -Al molidos a 20 h por 2 métodos [16]
a) Curvas de DTP de los polvos molidos por ambos métodos, b) MEB de polvos molidos por método 1 (15+5min) y c) MEB de polvos molidos por método 2 (10+15 min)

2.3.3. Obtención de nano-compuestos de Al_2O_3 -Al por molienda de bolas

En un trabajo reportado en la literatura [17], se estudiaron las propiedades mecánicas de nano-compuestos de Al- Al_2O_3 molidos por molino de bolas y estableció que la dureza de los compuestos fue cinco veces más alta que el aluminio puro no molido; una disminución en el tamaño de la partícula de alúmina de 400 nm a 4 nm llevó a un aumento del 11% en la dureza de los compuestos.

En un estudio reportado [18], se investigó el proceso, la microestructura y resistencia a la tensión de nano-compuestos de Al-Al₂O₃ por molienda de bolas y tratamiento ultra-sónico. Determinaron que, comparado con una matriz de aleación de aluminio, la resistencia a la tensión final y la resistencia a la cedencia del compuesto de Al-1% peso Al₂O₃ aumentó un 37% y 81%, respectivamente, debido al refinamiento de grano y la dispersión homogénea de los nano-refuerzos.

2.3.4. Molienda en húmedo de polvos de Al₂O₃-Al

La molienda en húmedo fue usada para obtener polvos precursores para la técnica de RBAO (44%vol.Al-34.3%vol.Al₂O₃-21.7%vol.ZrO₂) [19]. Se utilizó la molienda por atrición para refinar los polvos. Se estudió la eficiencia de la molienda al comparar varios medios de molienda líquidos (etanol, acetona y ciclohexano) y se determinó que la eficiencia más alta en la molienda de las mezclas de polvo, se obtenía con el uso de un medio orgánico no polar: el ciclohexano, debido a que no interactúa con la superficie de la partícula. La suspensión, para cada caso, fue preparada con 250 ml de medio líquido y 50 g de polvo inicial. La figura 15 muestra los resultados del análisis de tamaño de partícula y una imagen MEB de los polvos de RBAO molidos con distintos aditivos.

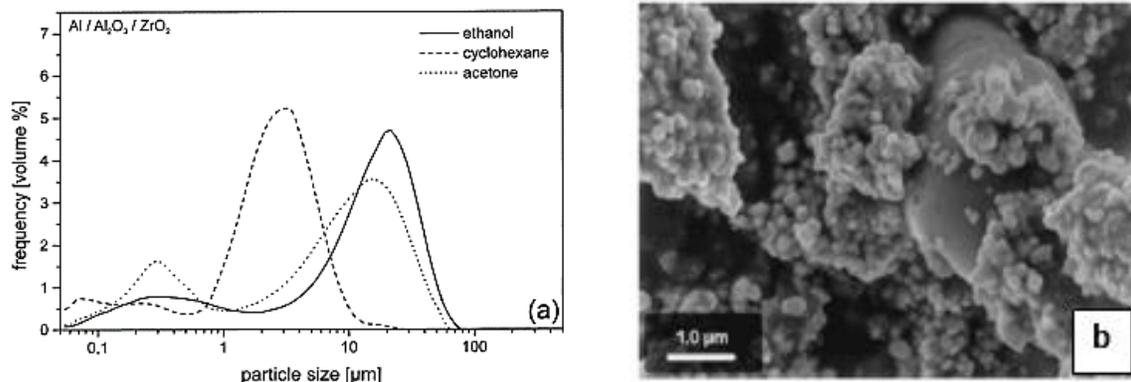


Figura 15.- Caracterización de los polvos RBAO molidos con 3 medios líquidos [19]
a) Curvas de DTP de las mezclas de polvos RBAO molidos durante 7 h en etanol, ciclohexano y acetona, b) Imagen MEB de los polvos RBAO molidos durante 1 h en ciclohexano.

En un estudio reportado [20], se investigaron las propiedades mecánicas de los compuestos con matriz de aluminio reforzados por dos tamaños de partículas de alúmina (35 nm y 0.3 μm) por molienda de atrición en húmedo. Encontraron que la dureza y la resistencia a la cedencia mejoraron con el aumento de la cantidad de alúmina; sin embargo, cuando la fracción excedió el 4% peso, tanto la dureza como la resistencia disminuyeron.

2.3.5. Molienda mecánica de otros compuestos

La molienda mecánica (MM) ha sido usada como un método para mejorar la distribución de partículas de refuerzo, no solamente en micro-compuestos sino también en nano-compuestos. Un estudio reportado [21], se demostró que este método es un enfoque novedoso para la dispersión de refuerzo de metales por nano-óxidos en donde la técnica de oxidación interna no se aplica. Pero este procedimiento no se limita sólo a nano-óxidos, sino que puede ser aplicado a otros sistemas y con cualquier tipo de material reforzante. Otro estudio [22] reportó la distribución homogénea de nano-partículas de SiC en una matriz de Al-5083 por el proceso de molienda. En este estudio [23] se usó la molienda de alta energía para dispersar nano-partículas de SiC en una matriz aleada de Al-6Ti-6Nb. En este trabajo [24] reforzaron magnesio con nano-partículas de SiC utilizando el método de molienda mecánica.

2.4. Planteamiento del problema

En la molienda mecánica, normalmente se busca reducir el tamaño de partícula del material hasta tamaños sub-micrométricos, e incluso nanométricos, pero el principal inconveniente o desventaja que presenta este método de procesamiento de polvos, es la contaminación por el desgaste de los medios de molienda. En el

caso de un molino de bolas de acero inoxidable, donde los medios de molienda son del mismo material, la principal impureza que se puede presentar es el hierro. Es por ello que esta investigación pretende estudiar cómo afectan las condiciones de procesamiento en la molienda de polvos del sistema alúmina-aluminio, tanto en la obtención del máximo refinamiento del tamaño de partícula, así como alcanzar la mínima contaminación de Fe. De ahí que se proponga la siguiente pregunta: ¿al encontrar una relación óptima entre la cantidad de polvo (en volumen) y la cantidad de bolas dentro del molino, se puede obtener tamaños de partícula muy finos con la menor contaminación posible?

2.5. Justificación

En la actualidad, la sociedad y el avance tecnológico exigen nuevos materiales con más y mejores propiedades para el desarrollo de productos innovadores. Pero a menudo, los procesos de fabricación de estos materiales son muy costosos y muy complicados. Las empresas dedicadas a la producción de materiales avanzados, a menudo tienen grandes problemas en sus procesos de fabricación, problemas que en su mayoría son defectos a nivel microestructural. Con el desarrollo de este trabajo de investigación se pretende aportar información que contribuya en la mejora de una metodología de fabricación que sea rentable y fácil de realizar; por consecuencia, tendrá un impacto científico/tecnológico y posiblemente económico tras generarse una disminución del tiempo de procesamiento, de materia prima o la omisión de pasos complejos que necesitan de gran energía, sólo por mencionar algunas. Esta investigación tiene gran relevancia puesto que propone una manera de relacionar la cantidad de polvo (en volumen) con la cantidad de bolas dentro de un molino horizontal de acero inoxidable para hacer más eficiente el proceso de molienda, y así poder obtener un volumen de polvo óptimo para cualquier sistema (frágil, frágil-dúctil o bien, dúctil) que nos permita alcanzar tamaños de partícula muy finos y con la menor contaminación posible.

2.6. Hipótesis

Existe una relación volumen bolas/polvo (RVB/P) en la molienda de polvos del sistema frágil-dúctil, que pueda refinar a las partículas hasta un mínimo tamaño con la menor contaminación de hierro posible en los polvos.

2.7. Objetivo general

Determinar las condiciones óptimas de molienda de polvos del sistema alúmina-aluminio en las cuales se obtiene el máximo refinamiento de tamaño de partícula y la mínima contaminación de Fe proveniente del desgaste de los medios de molienda.

2.7.1. Objetivos específicos

1. Determinar la RVB/P óptima para la molienda de polvos del sistema alúmina-aluminio donde se alcance el máximo refinamiento de tamaño de partícula y la mínima contaminación de Fe proveniente de los medios de molienda.
2. Determinar el efecto que tiene la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ en la reducción del tamaño de partícula y en la contaminación por hierro en los polvos molidos, donde $X = 0, 25, 50, 75$ y 100% peso.
3. Determinar el efecto del tiempo de molienda en el refinamiento del tamaño de partícula y la contaminación de Fe para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$
4. Determinar la evolución microestructural durante la molienda de polvos del sistema alúmina-aluminio.

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN

3.1. Materias primas

Para producir polvos compuestos de alúmina-aluminio con un tamaño mínimo de partícula, se utilizaron polvos de alúmina calcinada A-13, con un diámetro mediano de partícula de 3 μm y que es considerada no reactiva (por ser mayor a 1 micrómetro). Se realizó un estudio preliminar para determinar el efecto del tamaño del aluminio inicial sobre el refinamiento del tamaño de partícula en mezclas de alúmina-aluminio, en donde se determinó que no hay cambios significativos en el tamaño de partícula obtenido después de la molienda. Ante este hecho, se utilizaron polvos de aluminio comercial “Stannum” malla #200 con una pureza del 98%. Dicha malla provee un tamaño de partícula medio de 60 micrómetros. Los resultados de este estudio preliminar se muestran en el anexo 1.

Otro estudio preliminar fue realizado para determinar el agente de control más efectivo y la cantidad óptima necesaria para la molienda de polvos del sistema alúmina-aluminio. Se determinó que 30% volumen de metanol es suficiente para cubrir todas las partículas de polvo y evitar la soldadura en frío. Esta cantidad fue utilizada para realizar todas las moliendas de esta investigación. Los resultados de este estudio preliminar se muestran en el anexo 2.

3.2. Desarrollo experimental

La figura 16 muestra, de manera esquemática, la metodología para el refinamiento del sistema de polvos alúmina-aluminio. En primer lugar, se seleccionaron las materias primas. Luego, se realizó la molienda con las condiciones que se explican a detalle más adelante. Finalmente, la caracterización de estas mezclas de polvo se llevó a cabo por cinco técnicas diferentes: Análisis de Tamaño de Partícula (ATP), Difracción de Rayos X (DRX-RIR) y Microscopía Electrónica de

Barrido (MEB-EDS), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Espectroscopía de absorción Atómica.

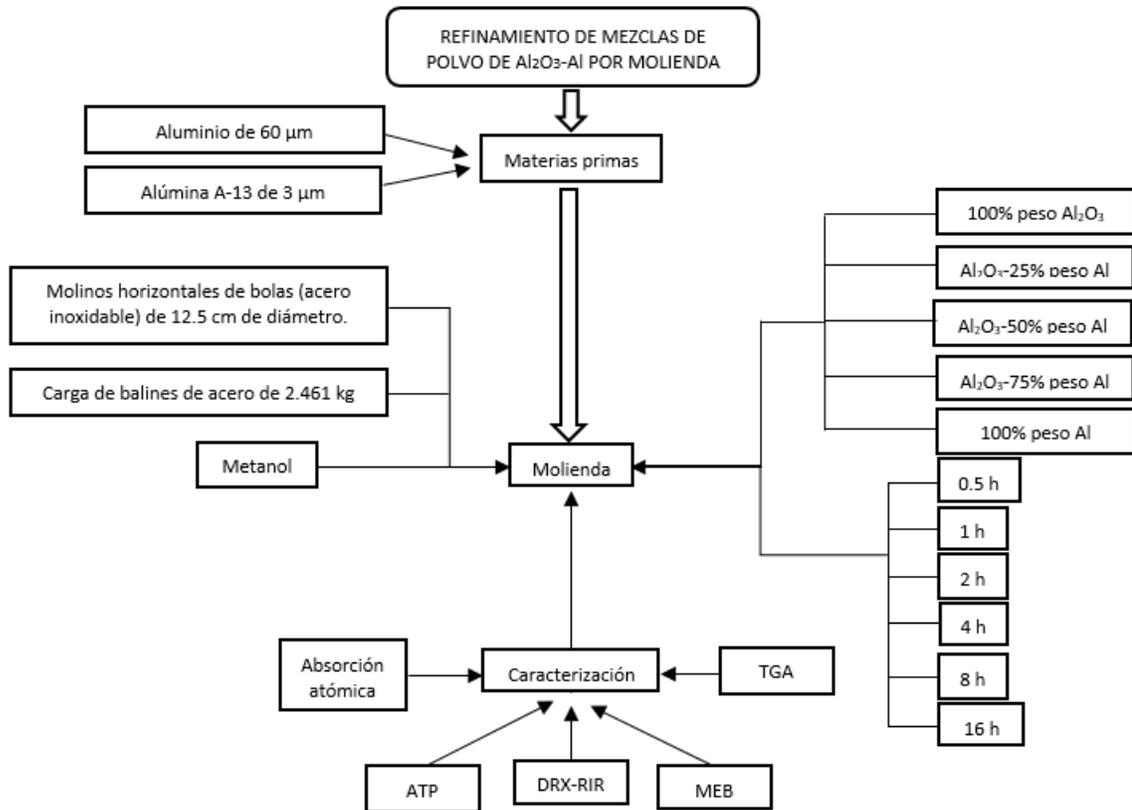


Figura 16.- Metodología para obtener polvos molidos del sistema Al_2O_3 -Al

Las mezclas de polvos del sistema alúmina-aluminio fueron sometidas a fragmentación mecánica mediante molinos horizontales de bolas, con el fin de reducir a la partícula de aluminio hasta un mínimo tamaño, durante tiempos regulados. La molienda del sistema de polvos de alúmina-aluminio se realizó en seco. Cabe mencionar que las mezclas de polvos alúmina-aluminio no aceptan el uso de agua durante la molienda, ni en la recuperación de polvos y tampoco durante el conformado de las piezas, ya que en un trabajo encontrado en la literatura [25], se reportó que el aluminio reaccionará con el agua y se convertirá totalmente en $Al(OH)_3$. Esto se comprobó preliminarmente con una prueba rápida de dispersión de los polvos alúmina-aluminio en una mezcla de etanol – X agua

(donde X = 25, 50, 75% en peso), en donde se observó la transformación del aluminio en hidróxido de aluminio después de 24 horas en suspensión.

3.2.1. Molienda mecánica con molinos horizontales de bolas

La figura 17 muestra gráficamente, el orden en que se llevaron a cabo todas las moliendas de esta investigación. Así como también se observan todas las condiciones de molienda para cada serie. Estos parámetros de molienda serán explicados a detalle más adelante. También se muestran las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para cada grupo de moliendas.

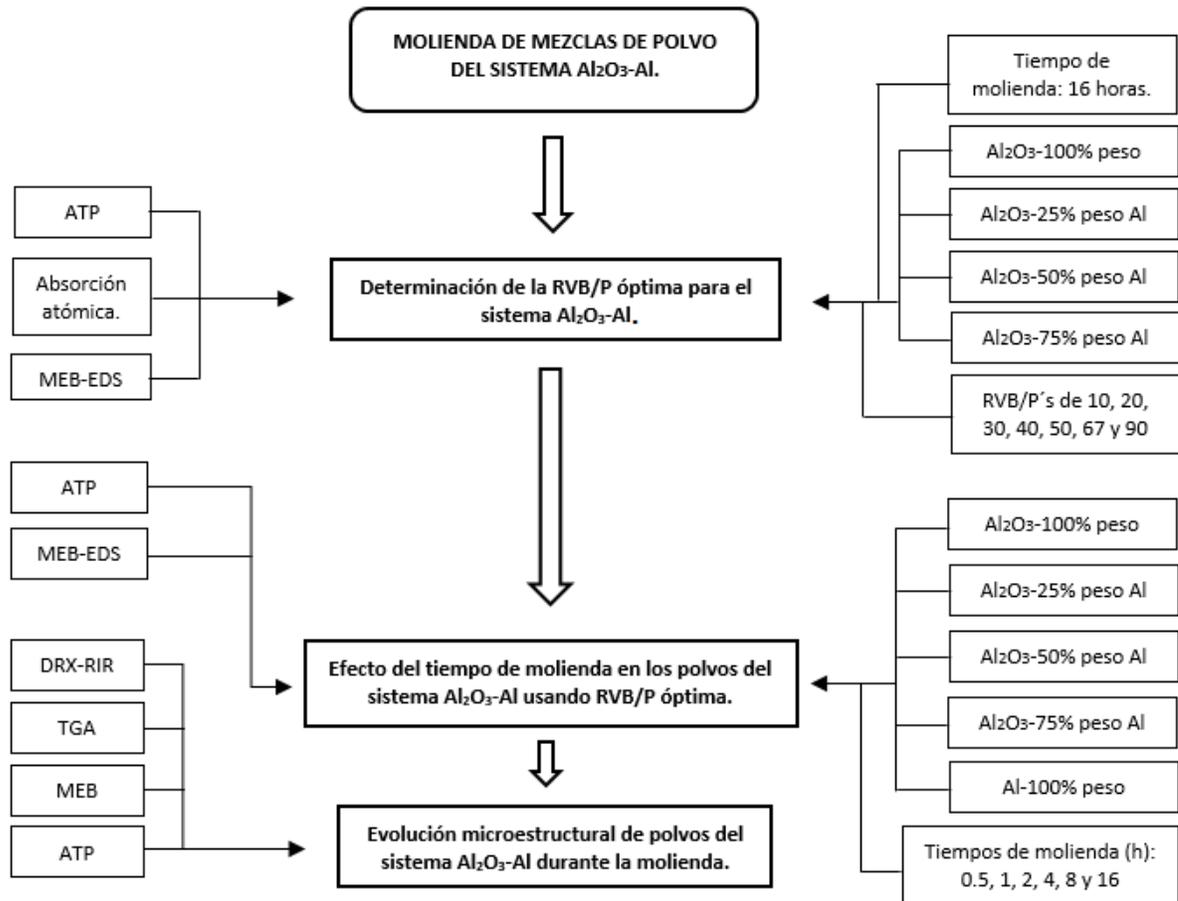


Figura 17.- Diseño por etapas de las moliendas del sistema de polvos Al_2O_3-Al

3.2.1.1. Molinos

Se utilizaron molinos horizontales de bolas de 12.5 cm de diámetro y 12.5 de profundidad, hechos de acero inoxidable. Éstos giran en una mesa de rodillos controlados por un motor eléctrico. En la figura 18 se aprecian, tanto la mesa de rodillos como los molinos de acero encima de ellos.



Figura 18.- Mesa de rodillos giratorios y molinos horizontales de bolas

La carga de balines que se utilizó en cada uno de los molinos se tomó de un trabajo anterior [26], calculada para un molino de 12.5 cm de diámetro y 12.5 cm de profundidad, con una relación diámetro/longitud de 1. Esta cantidad fue de 2461 g de balines y se estimó a partir del volumen del molino y la densidad del material del cual están hechas las bolas, es decir, del acero (7.85 g/cm^3). Con la misma relación diámetro/longitud, en dicho trabajo, se calculó la distribución de tamaño de bola para las mismas dimensiones del molino mencionadas anteriormente. Se utilizó una distribución óptima de tamaños para los balines, que incluyó tres tamaños de balines: de 1/2, 1/4 y 3/8 de pulgada. Esta distribución de tamaños de bola fue la que molió los polvos de mejor manera comparadas con otras combinaciones. La cantidad de balines, en gramos, para cada tamaño se muestra en la tabla 4.

Tabla 4.- Distribución de tamaños de bolas [26]

Balines (Θ en pulgadas)	Masa (g)
1/2	1460
1/4	176.45
3/8	824.43
Total	2460.88

A continuación, en la figura 19 se muestra una imagen de los balines dentro del molino y balines individuales para cada tamaño.



Figura 19.- Balines de acero de 1/2, 1/4 y 3/8 de pulgada, dentro del molino de bolas

3.2.1.2. Relación Volumen Bolas/Polvo (RVB/P)

La Relación Volumen Bolas/Polvo permite conocer la cantidad de polvo (en peso o en volumen) que se ha de agregar en el molino, tomando en cuenta el volumen de la carga de bolas o balines y el volumen del polvo.

En la literatura, se ha reportado que una RVB/P de 67 es ideal para moler polvos dúctiles [9], debido a que optimiza la eficiencia de la molienda sin contaminación; pero además, el grupo de cerámicos de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo encontró que una RVB/P de 10 es la ideal para moler polvos de naturaleza frágil [27]. La RVB/P relaciona el volumen de la carga de bolas con el

volumen del polvo. Evidentemente también toma en cuenta las dimensiones del molino. La Relación Volumen Bolas/Polvo (RVB/P) es igual a:

$$RVBP = \frac{Vb}{Vp} \quad (1)$$

donde Vb es el volumen de la carga de bolas, calculada para un molino de 12.5 cm de diámetro y 12.5 cm de profundidad y Vp es el volumen del polvo. Para conocer la cantidad de polvo que se debe colocar en el molino, basta con despejar de la ecuación número 1, el término Vp . La ecuación ahora quedará de la siguiente forma:

$$Vp = \frac{Vb}{RVBP} \quad (2)$$

Para calcular el volumen de la carga de bolas Vb , se utilizó la fórmula del volumen:

$$V = \frac{m}{\delta} \quad (3)$$

Ya se conoce la masa de la carga de bolas para el molino de 12.5 cm de diámetro y 12.5 de profundidad que es 2461 g. También se conoce la densidad del acero, que es de 7.85 g/cm³. El resultado de la ecuación 3, aplicando estos valores, es igual a 313.50 cm³.

Ahora ya se puede conocer el volumen de polvo que se debe meter en el molino, porque ya se conoce el término Vb de la ecuación 2, ya sólo falta darle valores al término RVB/P, por ejemplo: 10, 20, 50, 67, 90, etc. Así, cada vez que se varíe la RVB/P en la ecuación 2, la cantidad de polvo, en volumen, se modificará de acuerdo a ese valor numérico, que puede ser entero o fracción.

Para obtener el resultado de Vp en peso ya resulta muy sencillo, pues de la ecuación 3 se despeja a la masa m y se multiplica el volumen del polvo Vb por su densidad y ahí se tendría calculada la masa que se necesita introducir al molino.

Por simplicidad, los valores de V_p se han convertido en peso para esta investigación.

A medida que el valor numérico de la RVB/P disminuye, la cantidad de polvo aumenta. En ese entendido, una RVB/P efectiva es aquella que contiene la cantidad óptima de polvo dentro del molino; es decir, que no sea demasiado polvo como para restarle energía a los balines del molino, debido a que el área de contacto entre balines y partículas de polvo es mayor y éstos no sean capaces de refinar el polvo; ni tampoco sea muy pequeña como para contaminarlo, debido al desgaste de los medios de molienda, ya que no hay suficiente polvo para evitar el contacto directo bola-bola o pared-bola.

3.2.1.3. Condiciones de molienda

Para realizar el estudio correspondiente a encontrar la RVB/P óptima, se prepararon cuatro composiciones de mezclas de polvo: Al_2O_3 -100% peso, Al_2O_3 -25% peso Al, Al_2O_3 -50% peso Al y Al_2O_3 -75% peso Al. Siete RVB/P fueron usadas: 10, 20, 30, 40, 50, 67 y 90. 16 horas fue el tiempo único para realizar estas moliendas. La cantidad de polvo determinada por las RVB/P 's para cada composición y la cantidad de metanol para cada RVB/P se muestran en la tabla 5. En este trabajo, los valores fueron manejados en gramos para hacer más práctica la obtención de cada muestra.

Tabla 5.- Cantidad de polvo determinada por las RVB/P para cada composición

RVBP	Al_2O_3 -100% (g)	Al_2O_3 -25%Al		Al_2O_3 -50%Al		Al_2O_3 -75%Al		Cantidad de metanol (ml)
		Al_2O_3 (g)	Al (g)	Al_2O_3 (g)	Al (g)	Al_2O_3 (g)	Al (g)	
10	123.83	83.24	27.74	50.28	50.28	22.98	68.93	13.44
20	61.92	41.62	13.87	25.14	25.14	11.49	34.46	6.72
30	41.28	27.74	9.24	16.76	16.76	7.66	22.97	4.48
40	30.96	20.81	6.93	12.57	12.57	5.74	17.23	3.36
50	24.77	16.65	5.55	10.06	10.06	4.6	13.78	2.69
67	18.48	12.42	4.14	7.5	7.5	3.43	10.28	2

Otras moliendas más fueron realizadas con el fin de determinar su comportamiento respecto al tiempo de molienda (0.5, 1, 2, 4, 8 y 16 horas), con las RVB/P's óptimas previamente determinadas. Para ello, se prepararon cinco composiciones más (las mismas cuatro composiciones mencionadas en el párrafo anterior, más otra de Al-100% en peso, con RVB/P: 67 [9]). A estas cinco composiciones, también se les agregó la cantidad de metanol efectiva de acuerdo con su RVB/P óptima encontrada. Una vez cargados todos los molinos, se pusieron a girar en la mesa de rodillos a 110 rpm (velocidad calculada para un molino de 12.5 cm de diámetro en [28]). Luego de haber terminado el tiempo de molienda establecido, los molinos fueron destapados.

Durante la recuperación de los polvos después de la molienda, se recomienda tomar precauciones para evitar la piroforicidad del polvo de aluminio. Como la reacción de oxidación del aluminio es exotérmica, al entrar en contacto con el aire fuera del molino, las finas partículas de aluminio molido interactúan con el oxígeno y se desencadena la reacción, incendiando los polvos. Esto sucede porque se acumula gran energía entre las partículas finas de aluminio acumuladas que se liberó en forma de calor, produciendo fuego y quemando el polvo. Para evitar esta situación, se "pasivaron" con etanol antes de ser recuperados. Se calculó una cantidad de alcohol etílico para recuperar los polvos molidos de alúmina-aluminio en una proporción de 40% sólidos y 60% líquidos (en peso). Esa cantidad se agregó en los molinos recién destapados para después cerrarse nuevamente y ponerlos a girar por 5 minutos más en la mesa de rodillos. Los polvos en esas condiciones no podrían molerse más, debido a que el metanol envuelve a las partículas y amortigua los impactos generados por los balines chocando contra ellas. Al destapar nuevamente los molinos, se observó una especie de suspensión dentro de ellos, la cual se dejó a la intemperie (molinos destapados) para eliminar el exceso de alcohol y obtener los polvos ligeramente húmedos. Ya en esas condiciones, los polvos fueron retirados de los molinos y guardados en pequeños recipientes de plástico.

3.3. Caracterización

3.3.1. Análisis de Tamaño de Partícula (ATP)

La caracterización de los polvos molidos y sin moler comenzó con la medición del tamaño de partícula, para poder observar la distribución de tamaños de las partículas (DTP). Para ello se utilizó un analizador de tamaño de partícula por difracción de rayos láser marca Beckman Coulter LS-13-320, equipado con una lámpara de Tungsteno que provee un haz de luz con una longitud de onda de 750 nm (Cuando se utilizan los PIDS intervienen tres longitudes de onda: 450, 600 y 900 nm). Los PIDS (Polarized Intensity Differential Scattering), en español, dispersión diferencial de intensidad polarizada, se utilizan cuando en la muestra que va a ser analizada, existen partículas por debajo de 0.4 μm . El equipo tiene un rango de medición que va desde 0.04 hasta 2000 μm .

Para medir el tamaño de partícula de la alúmina inicial, se preparó una suspensión en un recipiente de plástico de 200 ml, con el fin de dispersarla. Un tercio del volumen total del recipiente fue llenado con balines de alúmina de 5 mm de diámetro. Dos gramos de polvos de alúmina fueron puestos en el recipiente y se le agregó alcohol metílico hasta cubrir por completo los balines de alúmina. El recipiente de plástico fue sellado completamente y puesto a girar sobre una mesa de rodillos durante 24 horas. Después de ese tiempo, los balines de alúmina fueron retirados y una muestra de la suspensión fue tomada para el análisis. Las mezclas alúmina-aluminio no fueron dispersadas por el método anterior debido a que el aluminio podría deformarse con el impacto de los balines de alúmina; únicamente fueron sometidas a baño ultrasónico para deshacer los aglomerados. No fue necesario dispersar a los polvos de aluminio.

3.3.2. Análisis de fases (DRX-RIR)

Se utilizó la técnica de DRX-RIR para determinar la cantidad de aluminio oxidado durante la molienda. Para obtener los patrones de difracción de los polvos molidos de alúmina-aluminio se utilizó un difractómetro de Rayos X de alta resolución marca “Bruker” con radiación de $\text{CuK}\alpha$. El método RIR (Relative Intensity Ratio), que en español se traduce como relación de intensidad de referencia, es una técnica semicuantitativa de análisis de fases cristalinas [3]. Es relativamente sencillo de usar, rápido y es ampliamente utilizado, ya que suministra resultados confiables con mínimo esfuerzo para todo tipo de muestra y no requiere de curvas de calibrado. Se basa en estándares de referencia de los materiales puros. El método realiza una comparación por diferencia entre las intensidades de los picos del estándar y los de la muestra actual, determinando, por su coeficiente de absorción másico la composición de la muestra. Para determinar la cantidad de aluminio oxidado durante la molienda se utilizó “Match” versión 1.11, un software que dentro de sus características puede cuantificar cada fase encontrada en el patrón de difracción, por medio del método RIR.

3.3.3. Evolución microestructural y cuantificación de Fe (MEB-EDS)

La Microscopía Electrónica de Barrido fue requerida para observar a detalle la forma y distribución de las partículas de polvo del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Se usó un MEB marca Phillips FEI modelo XL-30-PW6630/01, con resolución nominal de 3.5 nm operando a 30 kV con filamento de tungsteno, con magnificación en el intervalo de 20 a 300,000 y capacidad para operar entre 200 V y 30 kV. Se trabajó con 20 kV y una distancia de trabajo de 10.9 mm. Se utilizó la señal de electrones secundarios con la que se obtuvo imágenes con magnitudes bajas y altas. Otro microscopio fue utilizado, pero éste de alta resolución (de emisión de campo iónico) para realizar este análisis. Para realizar la cuantificación del Fe en las mezclas de polvo molidas, se usó un microscopio marca Jeol. Se utilizó la señal

EDS para este análisis. Se trabajó con 20 kV y distancia de trabajo de 10 mm. La preparación de las muestras siguió el protocolo habitual, poniendo los polvos en cinta de grafito y aplicando una fina capa de oro vía Sputtering.

3.3.4. Análisis por Termogravimetría (TGA siglas en inglés)

Este estudio se empleó para observar la pérdida o ganancia de masa de las muestras de polvo molido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ante la temperatura y las diferentes etapas de oxidación del aluminio. Un analizador termogravimétrico marca Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA851e fue utilizado para este análisis. No se requirió preparación de muestra, únicamente se colocaron de 2 a 3 mg de la mezcla de polvos molidos en un crisol muy pequeño hecho de alúmina, que fue introducido al equipo. Las condiciones de operación fueron las siguientes: la temperatura de trabajo inicial fue de 50 °C y fue aumentando 10 grados por minuto hasta alcanzar 1300 °C, bajo una atmósfera de aire.

3.3.5. Espectroscopía de Absorción Atómica

Otra forma de cuantificar el Fe contenido en las mezclas de polvo molidas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ fue por medio de espectroscopía de absorción atómica. Las muestras de polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ en sus tres composiciones y una cuarta de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-100\%}$ peso, fueron preparadas para realizar el análisis. Se pesó 0.1 g de polvo y se disolvió en una mezcla de agua (10 ml) y ácido clorhídrico (3 ml) a alta temperatura, en un horno de microondas. Luego, se aforó a 25 ml en un matraz y finalmente se decantaron para eliminar la presencia de sólidos. La solución fue puesta en un equipo de espectroscopía de absorción atómica marca Varian, modelo 880. El equipo operó con una lámpara de cátodo hueco de hierro, una longitud de onda de 248.2 nm, un Slit o ancho de banda de 0.2 y flama de aire acetileno.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de la materia prima

En la figura 20 se muestran los resultados respecto a la caracterización de los polvos iniciales de alúmina y aluminio. La figura 20-a muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula (DTP) y la figura 20-b muestra las curvas de DTP acumulada (DTP-A) de los polvos iniciales de alúmina y aluminio. Se determinó que la alúmina tiene un tamaño medio de 3 μm , mientras que el aluminio tiene un tamaño medio de 60 μm .

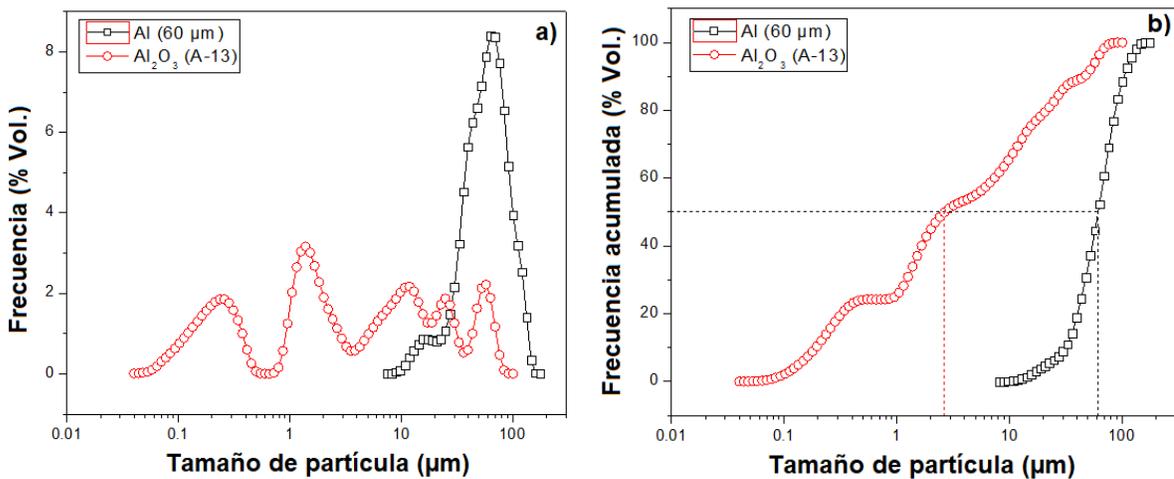
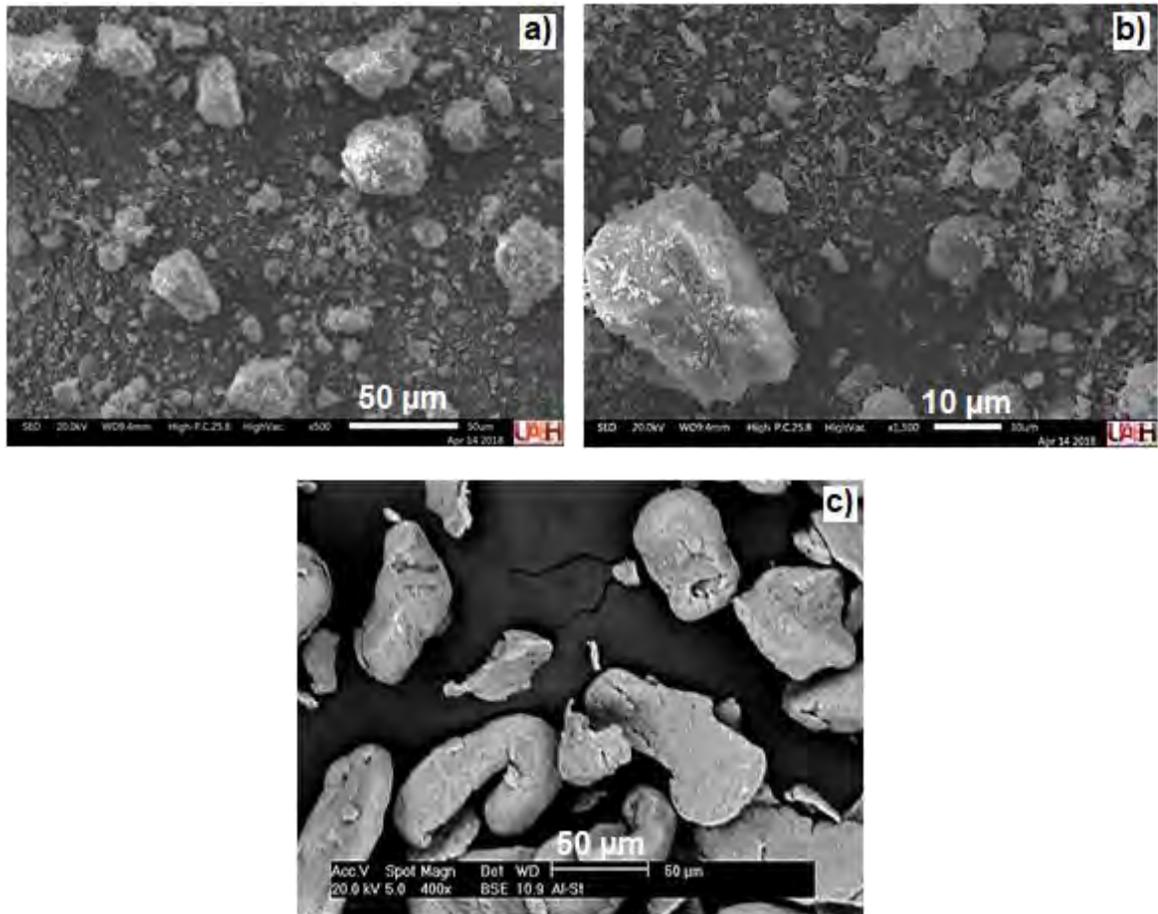


Figura 20.- Curvas de tamaño de partícula de los polvos iniciales de Al_2O_3 y Al
a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A

En la figura 21-a y 21-b se muestran las fotomicrografías de los polvos iniciales de alúmina y en la figura 21-c una fotomicrografía de los polvos iniciales de aluminio. Se puede observar que las partículas de alúmina tienen una forma irregular y tienen un tamaño que va desde los 50 μm hasta tamaños inferiores a 1 μm . Por otra parte, las partículas de aluminio tienen un tamaño de 60 μm y presentan una forma asimétrica con bordes de partícula curvos. Algunas partículas de aluminio también presentan formas alargadas.



**Figura 21.- Fotomicrografías de las materias primas iniciales
a y b) Polvos de Al_2O_3 y c) polvos de Al de 60 μm**

Tanto el ATP como las fotomicrografías, confirmaron los tamaños de partículas antes mencionados para cada material.

Debido a que se sabe que las alúminas son obtenidas por un proceso de calcinación, la literatura afirma que una alúmina calcinada podría contener dos fases cristalinas de alúmina (α -alúmina y γ -alúmina). Para confirmar este hecho, se le realizó el estudio de DRX a la alúmina inicial para saber si ambas fases estaban presentes. En la figura 22 se muestra el patrón de difracción de ésta alúmina y se puede observar que sólo la α -alúmina [PDF 99-101-1743] está presente y que no así la γ -alúmina, o quizá lo esté, pero en una proporción menor

al límite de detección del equipo de Difracción de Rayos X que no es capaz de detectarla.

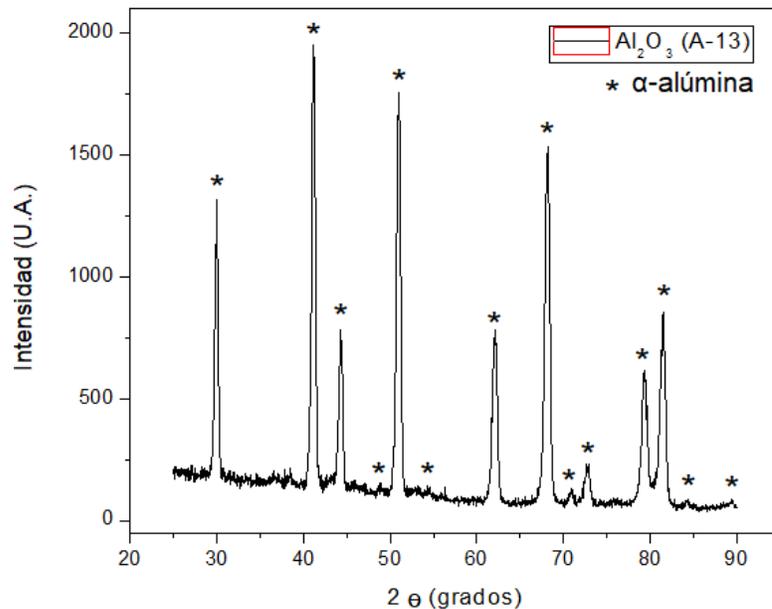


Figura 22.- Patrón de DRX del polvo inicial de alúmina

En la figura 23 se muestra el análisis puntual MEB-EDS hecho a partículas individuales de aluminio inicial (60 μm) para la detección y cuantificación de hierro. En la fotomicrografía tomada con electrones retrodispersados, se observan zonas de la partícula que se distinguen por ser más brillantes que otras. Este estudio determinó que esas zonas más brillantes son partículas de hierro incrustadas en las partículas de aluminio. Los valores encontrados en las tres zonas marcadas en la imagen de la figura 23, van desde 11 hasta 20% en peso de hierro. Aunque la cuantificación se ha hecho para cada partícula y no es representativa de toda la muestra, es evidente que el hierro existe en los polvos iniciales.

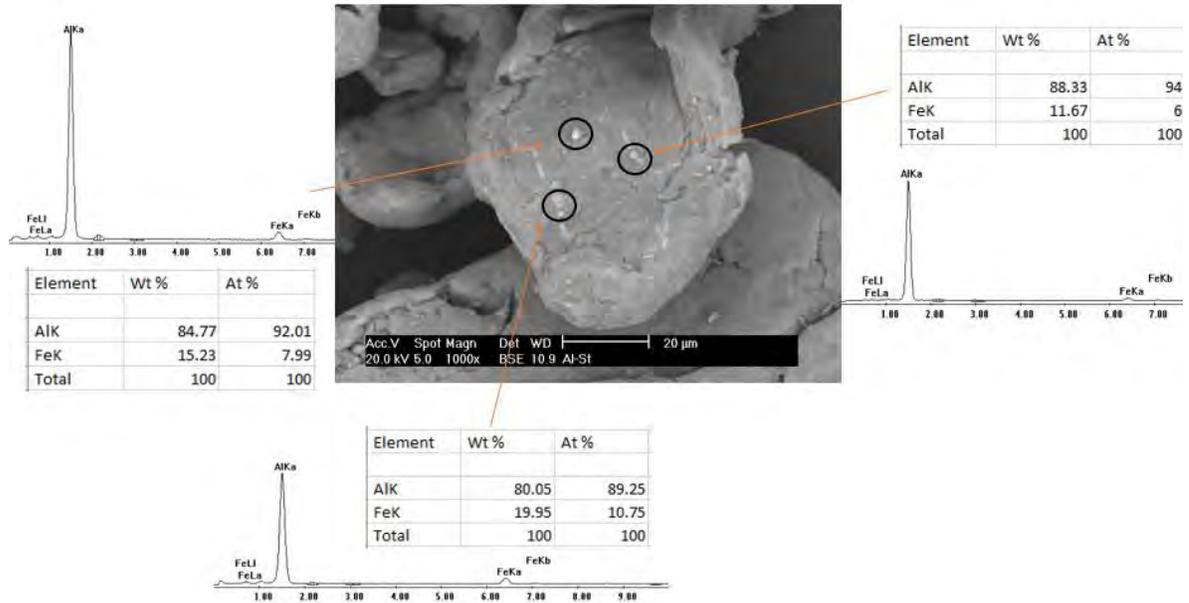


Figura 23.- Partículas de Fe incrustadas en las partículas de Al inicial (sin moler)

Se realizó un segundo estudio de MEB-EDS sobre el mismo polvo inicial, con el fin de obtener información más certera. Esta vez, el estudio se llevó a cabo sobre un área de una población de partículas aleatoriamente dispersas. Se realizaron tres análisis por muestra para tener mayor confiabilidad en los datos. En la tabla 6 se encuentra la información obtenida para el aluminio inicial de 60 µm. Como se puede observar, el contenido de hierro en los polvos, sacando un promedio es de: 0.55% peso. Esto es más alto que lo mínimo permitido para cerámicos avanzados que es de 0.05% peso [28].

Tabla 6.- Cuantificación de Fe por MEB-EDS en los polvos de Al inicial (Sin moler)

Al de 60 µm sin moler				
Elemento	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Promedio
	% peso Fe	% peso Fe	% peso Fe	% peso Fe
Al	88.73	88.07	83.42	86.74
O	11	11.21	15.91	12.71
Fe	0.27	0.72	0.66	0.55
Total	100	100	100	100

4.2. Determinación de la RVB/P óptima para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

Para determinar la RVB/P óptima efectiva, se estudiaron dos factores muy importantes: el tamaño de partícula y el grado de contaminación con hierro proveniente de los medios de molienda. Los resultados de estos dos parámetros se han distribuido en secciones para una mejor comprensión.

4.2.1. Refinamiento del tamaño de partícula de polvos molidos a diferentes RVBP's

En esta sección se presentan los resultados del refinamiento de tamaño de partícula de los polvos molidos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X = 0, 25, 50$ y 75% peso). Cabe señalar que, para efectos comparativos, se agregó la curva de la alúmina sin moler en la composición $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\%$ peso Al y la curva del aluminio sin moler en las composiciones de $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X = 50$ y 75% peso), debido al contenido de aluminio que presentan. Es decir, con 25% Al en la mezcla, se tiene mayor cantidad de alúmina que se puede comparar perfectamente con la curva de alúmina sin moler. Cuando el contenido de aluminio es mayor, el comportamiento se tiene que comparar con respecto a la curva de aluminio sin moler. El tiempo de molienda para este estudio se mantuvo constante en 16 horas.

4.2.1.1. Molienda de polvos de Al_2O_3

La figura 24 muestra los resultados de tamaño de partícula para la composición de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}100\%$ peso, molida con RVB/P de 10, 20, 30, 40, 50 y 67. Dos tipos de gráficas se presentan: la figura 24-a muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula (DTP) y la figura 24-b muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula acumulada (DTP-A).

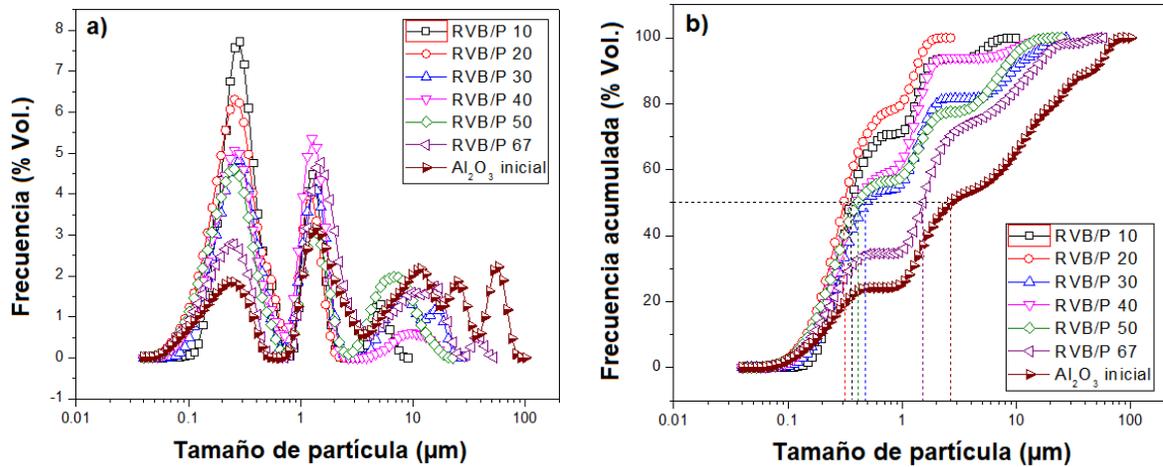


Figura 24.- Refinamiento del polvo de Al_2O_3 a 16 h con RVB/P variable

a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A

En la figura 24-a se puede apreciar que, la curva de la alúmina sin moler presenta dos valores modales muy importantes en volumen, una de 1.5 μm y otra de 0.25 μm ; también presenta otras tres poblaciones, pero éstas van desde los 10 μm hasta los 50 μm . Se puede observar que, las curvas no se recorren a tamaños de partícula más pequeños después de la molienda, sino que se mantienen en la misma posición y sólo aumentan su volumen. Por ejemplo, la RVB/P de 10 es quien tiene mayor volumen de partículas en 0.25 μm ; luego, a medida que la RVB/P aumenta, disminuye el volumen de partículas en ese mismo tamaño. En la población de 1.5 μm también hay un aumento en el volumen de partículas, pero la tendencia no es tan clara como en el caso anterior. Casi todas las curvas, excepto la de RVB/P 20 tienen más de dos valores modales de entre 3 y 50 μm . Lo que está indicando que la RVB/P de 20 no tiene partículas más grandes que 3 micrómetros. De hecho, la molienda con RVB/P de 10 tiene una población modal más que no excede de los 10 μm . Se cree que, al no recorrerse las curvas hacia tamaños de partícula más pequeños y quedarse estas dos últimas curvas con tamaños de partícula menores a 10 μm , las partículas más grandes (de 10 a 100 μm) son las que se están refinando y son los fragmentos de esas partículas quienes son responsables del aumento en el volumen de las dos poblaciones antes mencionadas de 0.25 y 1.5 μm . Otra razón y la más importante, de que las

curvas se mantengan en esos valores modales es la dureza de las partículas de alúmina. Es decir, hasta 16 horas, las partículas duras de alúmina tienen un refinamiento de tamaño de partícula muy estrecho entre cada RVB/P.

En la gráfica de la figura 24-b se puede ver que este hecho; el d-50 de los polvos de alúmina iniciales es de 3 μm , luego en la RVB/P de 67 el valor es de 1.5 μm y finalmente para las RVB/P de 10 a 50 los valores se encuentran en un rango estrecho de 0.3 y 0.5 μm . Pero si se hace un balance a partir de la cantidad de partículas por debajo de 1 μm , quien tiene un mayor porcentaje en volumen de partículas son: la RVB/P de 10 con 70% y la RVB/P de 20 con un 80% de partículas submicrométricas. La explicación del por qué se refina mejor el polvo de alúmina con mayor cantidad dentro del molino es sencilla: como la alúmina es un material frágil, se necesita menor energía para molerla, pues en el proceso sólo interviene la fractura y la soldadura en frío de partículas. No se sabe con exactitud por qué la alúmina no se refina de buena manera con menos polvo dentro del molino, pero se propone la teoría de que el principal mecanismo de ruptura que afecta el tamaño de partícula es el impacto. Esto quiere decir, que con mayor cantidad de polvo de alúmina dentro del molino aumenta el número de contactos bola-partícula y pared-partícula, haciendo más eficiente el refinamiento. Cuando el volumen de polvo disminuye dentro del molino, los contactos bola-bola y pared-bola aumentan y el número de contactos bola-partícula y pared-partícula disminuyen, sin embargo, son suficientes para que se active el fenómeno de soldadura en frío de las partículas, que predomina ante la fractura. Evidentemente se tienen tamaños de partícula muy finos, menores a 0.5 μm con alta energía superficial, que posiblemente se estén uniendo con los aglomerados rotos mediante enlaces van der Waals, e incluso con enlaces químicos más fuertes debido a la energía suministrada por el molino [5]. Se cree que el fenómeno de fractura predomina sobre la soldadura en frío en RVB/P bajas y que el fenómeno de soldadura en frío predomina sobre la fractura en RVB/P más altas.

4.2.1.2. Molienda de polvos de aluminio

La figura 25 muestra las curvas de DTP (25-a) y DTP-A (25-b) de los polvos molidos de aluminio a 16 horas y aluminio inicial, en donde se utilizó la RVB/P de 67 para moliendas de polvos metálicos dúctiles, encontrada óptima en un trabajo anterior [9].

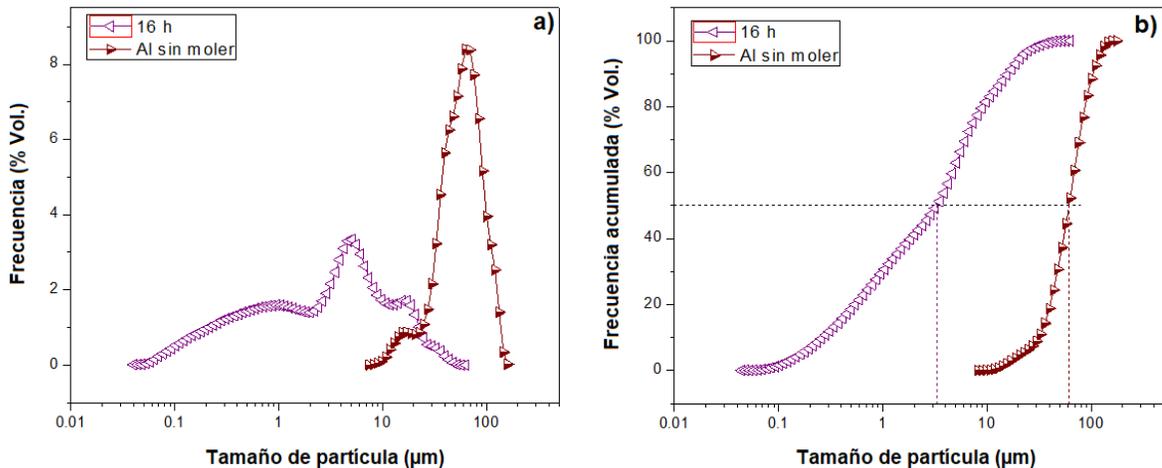


Figura 25.- Refinamiento de los polvos de aluminio a 16 h con RVB/P 67
a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A

En la gráfica de la figura 25-a se observa un refinamiento de tamaño de partícula muy marcado del aluminio cuando es molido hasta 16 horas. Respecto a la curva del aluminio inicial, se puede notar que la curva del aluminio molido a 16 horas se desplaza hacia la izquierda. Esto quiere decir que el aluminio se refinó a tamaños más pequeños. Por encima de 1 μm , se pueden observar dos poblaciones de partículas: una de 5 μm y otra de 17 μm micrómetros aproximadamente. Sin embargo, por debajo de 1 μm hay una gran cantidad de partículas, así como se muestra en la figura 25-b, en las curvas de DTP-A. Cerca de un 30% en volumen de partículas son submicrométricas. Se cree que alcanzaron tamaños tan finos debido a que, durante la molienda, la delgada capa de alúmina que recubre a las partículas de aluminio se rompió, generando nanopartículas de alúmina que se dispersaron entre las partículas dúctiles de aluminio y actuaron como agente de

control, evitando la soldadura en frío y luego, el endurecimiento por trabajo hizo que las partículas de aluminio se refinaran hasta tamaños muy pequeños.

4.2.1.3. Molienda de mezclas de polvo de Al_2O_3 con 25, 50 y 75% peso Al

A continuación, se analiza el comportamiento de la reducción del tamaño de partícula con respecto al volumen de polvo dentro del molino, de las mezclas molidas de alúmina con 25, 50 y 75% peso de aluminio. Los resultados de tamaño de partícula se presentan en la figura 26.

Con la presencia del aluminio y conforme aumenta la proporción en las mezclas, el comportamiento de las curvas de tamaño de partícula cambia. En la figura 26-a y 26-b se muestran las gráficas de tamaño de partícula de la composición alúmina-25% peso de aluminio. En las curvas de DTP de la figura 26-a se observa un comportamiento similar al de la alúmina molida. Con respecto al valor modal de la alúmina inicial de $0.23 \mu m$, las curvas correspondientes a las RVB/P de 20, 30 y 50 muestran un desplazamiento ligero hacia la derecha, hasta un tamaño modal de $0.3 \mu m$. Mientras que, las curvas con RVB/P de 10 y 67 se recorren hacia un valor modal de $0.13 \mu m$, sin embargo, ambas tienen un volumen de partícula muy bajo respecto a las demás curvas, e incluso la curva de la RVB/P de 90 ya no tiene partículas submicrométricas. En contraparte, la RVB/P de 40 obtuvo el mayor volumen de partículas debajo de $1 \mu m$ con cerca del 3%. De hecho, todas las RVB/P de 10-90 se recorren ligeramente hacia la derecha del valor modal de la alúmina sin moler de $1.5 \mu m$. Esto podría confirmar que el fenómeno de soldadura se presenta en mayor medida que la fractura. Este hecho también se observa en las curvas de DTP-A de la figura 26-b, sin embargo, se puede ver una reducción de tamaño de partícula muy importante entre el polvo inicial de alúmina y la RVB/P de 40, que va desde los $3 \mu m$ hasta $0.8 \mu m$. Evidentemente también se ha refinado el tamaño de partícula de aluminio, con un tamaño medio de partícula inicial de $60 \mu m$ hasta partículas compuestas de entre 4 y $10 \mu m$.

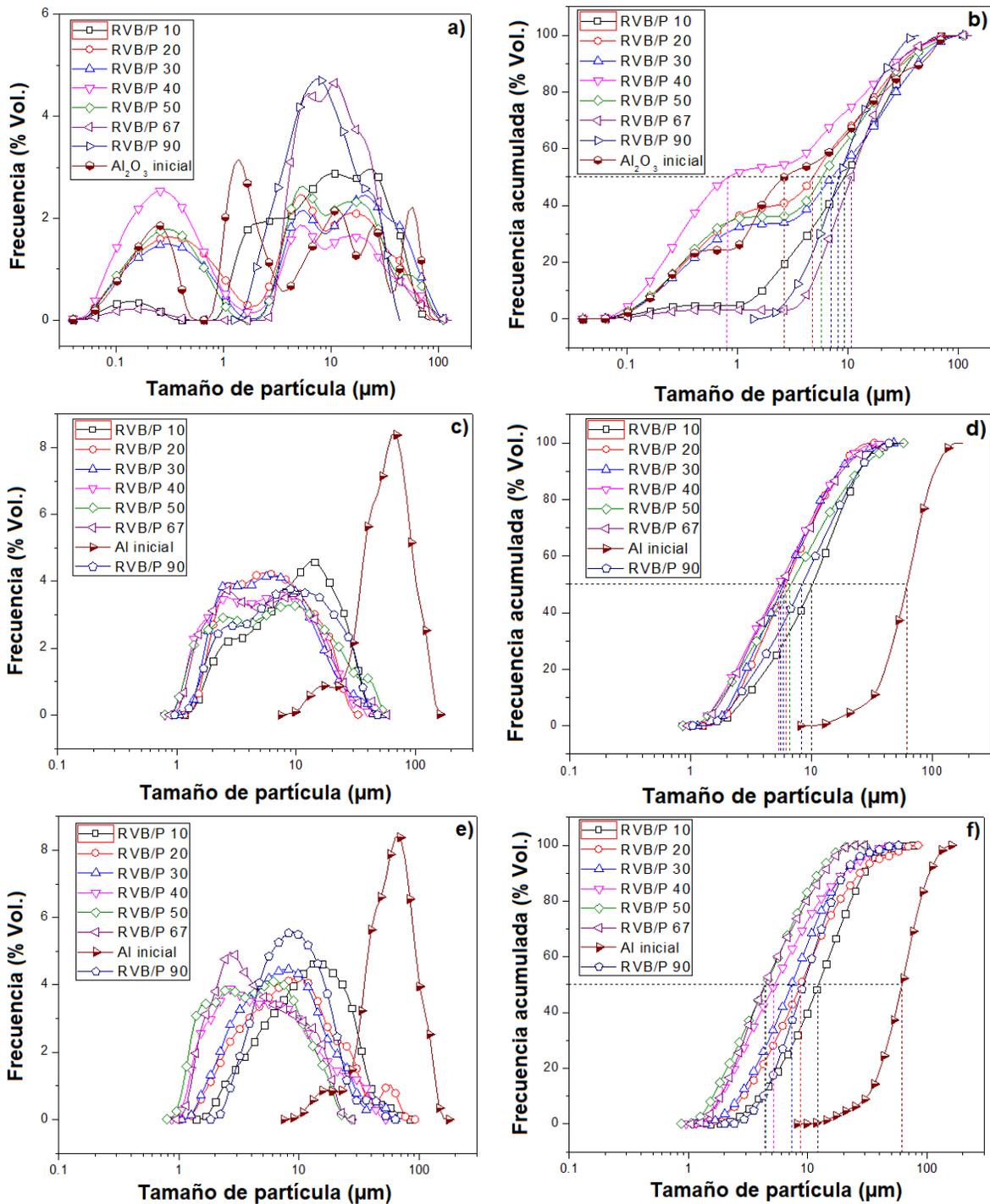


Figura 26.- Refinamiento de los polvos de Al_2O_3-Al a 16 horas con RVB/P variable a y b) 25% peso Al; c y d) 50% peso Al; e y f) 75% peso Al.

Para el caso de las composiciones de Al_2O_3 con 50 y 75% peso de aluminio en las figuras 26-c, 26-d, 26-e y 26-f, el comportamiento es muy similar para ambos

casos. Primero, no se encontraron partículas por debajo de 1 μm ; se cree que esas partículas, que inicialmente son de alúmina, se incrustaron en las partículas deformadas de aluminio formando partículas compuestas más grandes [10] [11] [14]. Luego, en las curvas de DTP-A se observó una reducción importante del tamaño de partícula entre la curva del aluminio inicial y la curva correspondiente a la RVB/P de 10, que va desde los 60 μm hasta los 10 μm , en ambos casos. A partir de esa RVB/P y hasta la RVB/P de 90, se obtuvieron tamaños medios de partícula que van desde 4 hasta 10 μm , con un rango muy estrecho para la composición de alúmina con 50% peso de aluminio.

Para visualizar un comportamiento general de las cuatro composiciones presentadas hasta este punto, se realizó la gráfica de la figura 27.

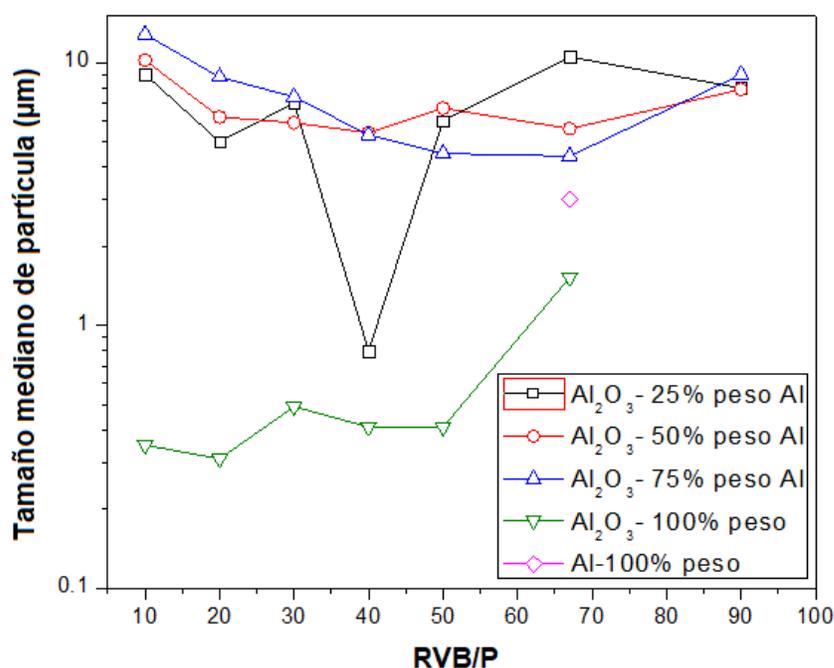


Figura 27.- Tamaño mediano de partícula vs RVB/P del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ (16 h)

Es importante definir las dos regiones que componen al sistema: frágil (que en este caso sería la composición de alúmina-aluminio con menor porcentaje de aluminio); y dúctil (la composición de alúmina-aluminio con mayor porcentaje de aluminio).

Para la composición de Al_2O_3 -100% peso, la curva que cae en la región frágil, tiene un comportamiento ascendente positivo, pues se observa que a RVB/P bajas (las que tienen más polvo: 10 y 20) los polvos se muelen mejor. A medida que aumenta la RVB/P y la cantidad de polvo va disminuyendo, se observa que el tamaño de partícula de estos polvos va en aumento. Se cree que esto se debe a uno de los tres procesos que intervienen en la molienda: la soldadura en frío. Se piensa que las partículas se sueldan con menor cantidad de polvo dentro del molino, es decir a RVB/P altas. Esto es debido a que la energía de los balines es suficiente como para impactar a dos partículas y hacer que se suelden y a su vez, otra partícula es impulsada contra ésta y se vuelve a soldar; así, sucesivamente las partículas aumentan gradualmente de tamaño.

La composición de Al_2O_3 -25% peso Al tiene un comportamiento totalmente diferente. Aunque es un refinamiento muy estrecho de tamaño de partícula, primero se aprecia un comportamiento descendente. A medida que la RVB/P aumenta, el tamaño de partícula del polvo compuesto se reduce hasta llegar a $0.8 \mu\text{m}$ con la RVB/P de 40; luego, comienza a aumentar el tamaño de las partículas cuando se muelen con RVB/P de 50-90. Se cree que, la molienda alcanzó el equilibrio con 16 horas de molienda y una RVB/P de 40. La presencia del aluminio parece ser el responsable de este comportamiento, pues se cree que las partículas de aluminio en cantidades menores al 25% en peso ayudan a evitar la soldadura en frío de las partículas de alúmina. Actúan como una especie de envoltura dúctil sobre las partículas duras de alúmina, mientras los medios de molienda las parten cuando están dentro de la capa de aluminio. Por otro lado, se cree que las RVB/P más altas o con menor contenido de polvo promueven la soldadura en frío de las partículas de alúmina entre ellas mismas, recordando que hay mayor cantidad de partículas frágiles en la mezcla.

En la composición de Al_2O_3 -50% peso Al, también existe un refinamiento de tamaño de partícula estrecho. En 16 horas de molienda, con una RVB/P de 10, se obtuvo un d_{50} de $10 \mu\text{m}$. Cuando la RVB/P es 20 el tamaño mediano de partícula del compuesto es de $6 \mu\text{m}$; a partir de esa RVB/P y hasta la RVB/P de 67 tiene un

comportamiento que considero constante en ese tamaño, es decir, parece que la molienda encontró el equilibrio entre la soldadura en frío y la fractura. Por último, se observa que con la RVB/P de 90 las partículas compuestas se sueldan entre sí, alcanzando un tamaño de partícula mediano de 8-9 μm .

En la composición de Al_2O_3 -75% peso Al, curvas que caen en la región dúctil por tener mayor porcentaje de aluminio, se puede observar un comportamiento descendente positivo, donde se ve un refinamiento importante del tamaño de partícula de los polvos compuestos. Se va reduciendo de un tamaño de 13 μm hasta 4.5 μm , a medida que la RVB/P va aumentando, sin embargo, con una RVB/P de 90 las partículas compuestas comienzan a soldarse alcanzando tamaños medios de 9 μm . Aquí el fenómeno de soldadura en frío tiene lugar en RVB/P bajas. Como la mezcla tiene mayor contenido de aluminio, y se sabe que es un metal dúctil, aparentemente con mayor volumen de polvo las partículas se sueldan más fácilmente, creando así partículas más grandes. Por el contrario, cuando el volumen de polvo es menor dentro del molino, el fenómeno de fractura predomina sobre la soldadura en frío, lo cual beneficia al proceso de molienda pues las partículas se fracturan una y otra vez hasta alcanzar su mínimo tamaño. Finalmente, los polvos de Al-100% peso molidos con una RVB/P de 67 alcanzaron un tamaño mediano de partícula de 3 μm .

Para comprender mejor estos fenómenos, la figura 28 ayudará a visualizar el comportamiento del tamaño de partícula en función del volumen de polvo durante la molienda.

COMPOSICIÓN	RVB/P 10 -----> 67
Al ₂ O ₃ -100% peso	
Al ₂ O ₃ -25% peso Al	
Al ₂ O ₃ -50% peso Al	
Al ₂ O ₃ -75% peso Al	
Al-100% peso	

Figura 28.- Refinamiento de partícula en función de la RVBP en el sistema Al₂O₃-Al (16h)

Es evidente que el volumen de polvo dentro del molino influye notablemente en el refinamiento de las partículas del sistema alúmina-aluminio. La figura anterior dice que a medida que aumenta la RVB/P el refinamiento tiene un comportamiento diferente para cada composición de polvos, dependiendo de la proporción de material frágil-dúctil.

4.2.2. Contaminación de hierro en los polvos molidos a diferentes RVBP's.

Existen varias maneras de controlar la contaminación por hierro, la Relación Volumen Bolas/Polvo (RVB/P), usada en este trabajo, es una de ellas [28] [9]. En esta última referencia se determinó una RVBP óptima de 67 para la molienda (aleado mecánico) de polvos dúctiles.

Se realizó un estudio preliminar para determinar visualmente la contaminación por hierro en los polvos molidos alúmina-aluminio. Estos polvos fueron sinterizados

entre 1300 y 1600°C. Se determinó que a medida que la RVB/P aumentaba, la intensidad de un color marrón en las pastillas también lo hacía. Esto quiere decir que, con RVB/P's altas (poco polvo dentro del molino) los polvos tienden a contaminarse más con Fe. Los resultados de esta prueba preliminar se muestran en el anexo 3.

La figura 29 muestra las gráficas del contenido de hierro total (% Fe del Al inicial + % Fe proveniente de los medios de molienda) en las mezclas molidas, en función de la RVB/P, para las cuatro composiciones de $Al_2O_3 - X$ Al ($X = 0, 25, 50$ y 75% peso). Las cuatro composiciones fueron molidas durante 16 horas. Cada punto de la gráfica representa el promedio de tres análisis MEB-EDS (por área) y dos lecturas de absorción atómica, esto con el fin de tener una mayor certeza en los valores.

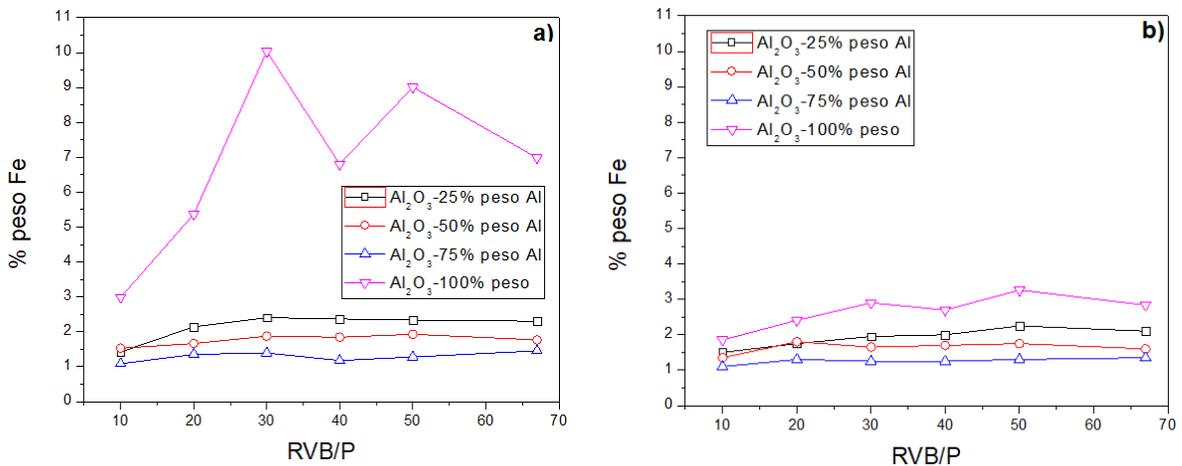


Figura 29.- Cantidad de Fe en los polvos molidos del sistema Al_2O_3 -Al respecto a la RVB/P
a) Determinado por MEB-EDS y b) Determinado por absorción atómica

En la gráfica de la figura 29-a se muestra el análisis MEB-EDS, en donde se observa una tendencia clara en cada composición de polvos. Se puede notar que las curvas con 25, 50 y 75% peso de aluminio se contaminan gradualmente con el aumento de la RVB/P, pero al llegar a una RVB/P de 30, la contaminación de hierro comienza a estabilizarse para las tres composiciones. Al parecer, después

de este valor de la RVB/P, la cantidad de hierro detectada en las mezclas de polvo se mantiene constante. Algo diferente sucede con la composición de alúmina-100% peso, en donde se observa un incremento en el contenido de hierro en los polvos, con valores máximos alcanzados de hasta 10% peso de hierro. Es bien sabido que la alúmina es muy abrasiva; por ello el desgaste de los medios de molienda fue mayor que en las otras tres composiciones. He interpretado que la tendencia pareciera ser similar a las otras composiciones; hasta la RVB/P de 30 el aumento de la contaminación por hierro es gradual, sin embargo, después de este valor se estabiliza. Estos resultados permiten aseverar que, la contaminación por hierro en el sistema frágil-dúctil, puede disminuir con el aumento de la cantidad de polvos dúctiles en las mezclas. Entre mayor sea la cantidad de aluminio en el sistema, menor será la contaminación por hierro. Esto quiere decir que, el aluminio ayuda a controlar el desgaste de los medios de molienda. Es como si actuara como un recubrimiento sobre las partículas de alúmina y en lugar de que los balines interactúen directamente con ellas, entran en contacto con el aluminio evitando el desgaste.

En la gráfica de la figura 29-b se muestran los valores de Fe (% peso) obtenidos por absorción atómica, presentando un comportamiento similar a los encontrados por EDS. La tendencia se mantiene de acuerdo con el contenido de aluminio presente en las mezclas. Así, la composición de alúmina-25% peso de aluminio sigue siendo la que más contaminación de hierro tiene. Por el contrario, la composición de alúmina-75% peso de aluminio se mantiene muy por debajo de 1.4% peso de Fe, siendo ésta la que menos se contamina durante la molienda. Por último, para la composición de alúmina-100%, el contenido de hierro se encuentra en valores de entre 1.5% y 3.5% peso. Esta curva también tiene un comportamiento similar a las anteriores, pues el contenido de hierro incrementa cuando la RVB/P aumenta de 10 hasta 30, luego de este último valor, la curva se estabiliza para las RVB/P siguientes. Sin embargo, los valores obtenidos por absorción atómica son mucho menores respecto a los valores obtenidos por MEB-EDS en esta última composición. Se cree que esta discrepancia se debe a un fallo en el análisis de la muestra, sin embargo, los demás resultados son valores muy

parecidos entre una técnica y otra, por lo que se puede decir que, ambas técnicas de caracterización son confiables y reafirman el comportamiento de la contaminación por hierro en función del volumen del polvo dentro del molino.

4.2.3. Selección de la RVB/P óptima

Como se ha mencionado anteriormente, para decir que la molienda del sistema de polvos alúmina-aluminio, con molinos horizontales de bolas es eficiente, se tomaron dos factores muy importantes a considerar: tamaño mínimo de partícula y cantidad mínima de contaminación por hierro. Las gráficas de la figura 30 muestran la efectividad de la molienda en función de las RVB/P's para el sistema alúmina-aluminio. La figura 30-a fue realizada con la información obtenida con el análisis MEB-EDS y la figura 30-b fue hecha a partir de la información obtenida por absorción atómica. El tiempo de molienda máximo utilizado en esta investigación fue de 16 horas. El punto rojo en la gráfica representa la efectividad de la molienda de polvos de aluminio, reportada en un trabajo anterior [9], con una RVB/P de 67 efectiva, para polvos metálicos dúctiles, tomando en cuenta los dos criterios anteriores.

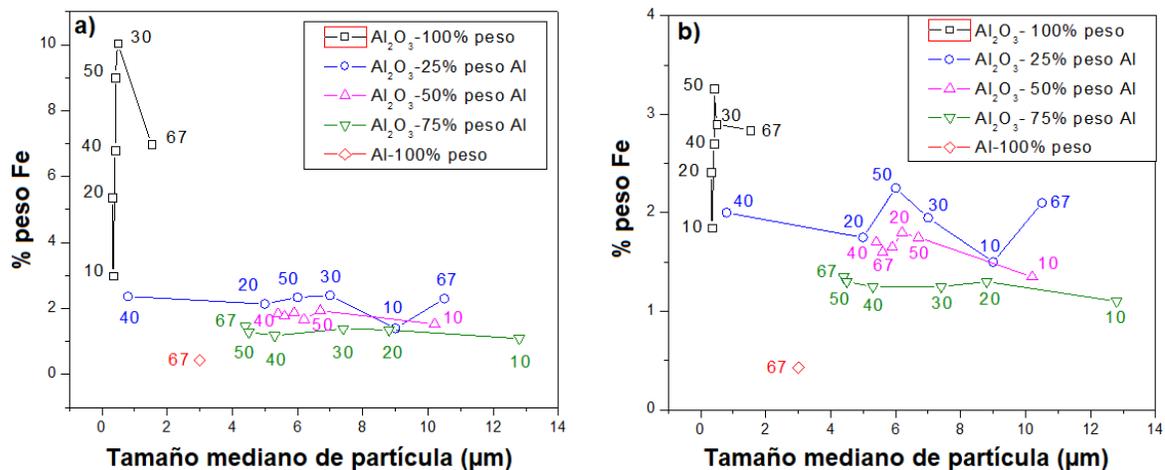


Figura 30.- Efectividad de la molienda en función de la RVB/P para el sistema Al₂O₃-Al
Determinada por: a) MEB-EDS, b) Absorción atómica
(Los números dentro de la gráfica representan las RVB/P's)

En la gráfica de la figura 30-a se aprecia que, los polvos molidos de alúmina son los que tienen los niveles de contaminación más altos de sistema. A pesar de este hecho, dos RVB/P podrían ser utilizadas para tener una molienda efectiva. Se observa que las RVB/P de 10 y 20 refinan hasta un tamaño de partícula medio de entre 0.3 y 0.35 μm , pero la de 20 alcanza un valor mayor de contenido de hierro de más del 5% peso que la de 10. Entonces se determinó que por esta razón se utilizaría la RVB/P de 10 en el estudio posterior, además de que con esta RVB/P se obtiene una cantidad de polvo molido mayor que en la de 20. Sin embargo, si los polvos se utilizaran en aplicaciones donde la contaminación por hierro no afecta a las propiedades del producto final, ambas RVB/P pueden ser utilizadas. Por el contrario, si se requieren aplicaciones sin ningún tipo de contaminación, una propuesta que es válida y que se puede utilizar es, lixiviar el hierro de los polvos con algún ácido.

Para el caso de las mezclas de alúmina-25% peso Al, molidas a 16 horas, la RVB/P que tiene el tamaño mediano de partícula más fino es la de 40 con 0.8 μm . Sin embargo, los niveles de contaminación por hierro están por encima del 2% peso, para las RVB/P de 20, 30, 40, 50 y 67. A pesar de que estas RVB/P tienen tamaños de partícula más finos (a excepción de la de 67) que la RVB/P de 10, se eligió a ésta RVB/P para ser utilizada en el siguiente estudio, debido a que con ella se obtuvo un 1.42% peso de hierro, el más bajo de toda la serie. Además, se obtiene mayor cantidad de polvo molido con esta RVB/P.

Por otro lado, se observa que la composición de alúmina-50% peso Al tiene niveles de contaminación por hierro más altos que la composición de alúmina-75% peso Al. Para ser exactos, se obtuvo valores por encima de 1.5% peso de hierro, mientras que para el segundo caso no fue mayor a ese valor. A pesar de esto, la RVB/P que se consideró efectiva para el siguiente estudio es la de 40 para la composición de alúmina-50% peso Al, ya que obtuvo el menor tamaño de partícula medio, de 5.4 μm ; sin embargo, la RVB/P de 20 puede ser considerada como la RVB/P óptima debido a que con ella se obtiene un mayor volumen de polvo molido y su contaminación es menor. Luego, la RVB/P para la composición de alúmina-

75% peso Al que se consideró efectiva es la 50 debido a que con ella se obtuvo un mínimo tamaño de partícula medio de 4.5 μm . La RVB/P de 67 tiene casi el mismo valor (4.4 μm) pero presenta un 1.46% peso de hierro mientras que la de 50 es un poco más bajo (1.28% peso); es por esta razón que se decidió utilizar esta RVB/P en el estudio posterior. Sin embargo, dependiendo la aplicación para estos polvos se pueden utilizar estas dos RVB/P, e incluso pensar en usar la de 40 también.

Respecto a la gráfica de la figura 30-b, se puede notar que los valores de hierro son muy similares a los de la gráfica de la figura 30-a, a excepción de los valores de la alúmina que se disparan en esta última. Prácticamente son las mismas RVB/P óptimas, encontradas por los dos métodos de cuantificación usados en esta investigación.

Los tamaños medianos de partícula y la cantidad de hierro determinados para cada RVB/P óptima encontrada, se resumen en la tabla 7 para cada composición.

Tabla 7.- RVB/P óptima para el sistema de polvos molidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ a 16 horas

Composición	RVBP óptima	Tamaño de partícula (μm)	% peso Fe
Alúmina-100%	10	0.35	3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25\%Al}$	10	9	1.4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50\%Al}$	40	5.4	1.84
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-75\%Al}$	50	4.5	1.28
Aluminio-100%	67	3	0.44

4.3. Efecto del tiempo de molienda en los polvos del sistema Al_2O_3 -Al usando RVB/P óptima

En este apartado, se muestran los resultados correspondientes a las moliendas de mezclas de polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X = 0, 25, 50, 75$ y 100% peso) realizadas con la RVB/P óptima encontrada para cada composición (RVBP= 10, 10, 40, 50, 67 respectivamente). Estas mezclas de polvo fueron molidas con tiempos de molienda de 0.5, 1, 2, 4, 8 y 16 horas. Los polvos molidos resultantes, fueron caracterizados por ATP y MEB-EDS, para observar el comportamiento del tamaño de partícula y la contaminación por hierro con respecto al tiempo de molienda.

4.3.1. Refinamiento del tamaño de partícula de polvos molidos a diferentes tiempos

A continuación, se muestran los resultados de tamaño de partícula para las cinco composiciones de polvos, antes mencionadas. Para poder discutir de manera ordenada estos resultados, se han separado por secciones estas cinco composiciones de polvos; en la primera, se discutirá el refinamiento de los polvos de alúmina con respecto al tiempo; en la segunda, se pondrá a discusión el refinamiento de los polvos de aluminio respecto al tiempo y, por último, en la tercera sección se hablará del refinamiento de los polvos de alúmina-aluminio en función del tiempo.

4.3.1.1. Molienda de polvos de alúmina

Los resultados de tamaño de partícula correspondientes a los polvos molidos de alúmina con una RVB/P de 10, se muestran en la figura 31. La gráfica de la figura 31-a muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula (DTP) y la gráfica de la figura 31-b muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula acumulada (DTP-A).

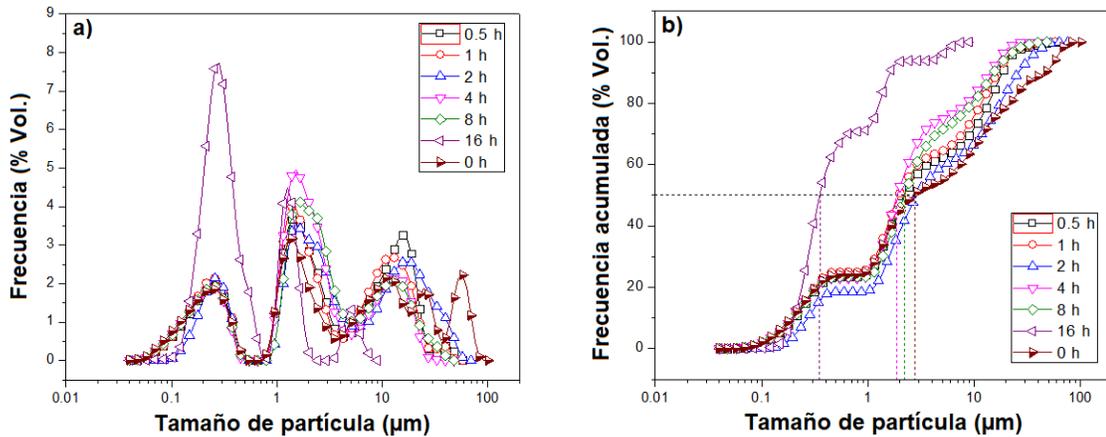


Figura 31.- Refinamiento de polvos de Al_2O_3 en función del tiempo, molidos con RVB/P10
a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A.

En la gráfica de la figura 31-a, se pueden observar curvas muy similares entre los tiempos 0.5 y 8 horas, lo que está indicando que, en ese lapso de tiempo, los polvos de alúmina no se muelen intensamente. Esto se puede deducir porque las curvas en ese intervalo de tiempo no se recorren hacia valores de tamaño de partícula más pequeños, con respecto a la curva de cero horas de molienda (color guinda). Lo único que se puede observar es que, la población de partículas de entre 1 y 3 μm aumenta en volumen a medida que el tiempo de molienda lo hace. Esto puede ser porque las partículas iniciales de alúmina de entre 40 y 80 μm se están rompiendo, lo que causa ese incremento en el volumen. También se puede apreciar que la población de partículas debajo de 1 μm no tiene cambios significativos con respecto al tiempo de molienda. Esto quiere decir que, las partículas alcanzaron su mínimo tamaño. Con respecto a la curva correspondiente al tiempo de molienda de 16 horas, se puede observar que se desplaza hacia tamaños de partícula más finos, en relación a la curva de cero horas de molienda. Uno de los valores modales que se obtuvo con este tiempo se encuentra entre 0.2 y 0.3 μm y representa un volumen de partículas muy superior al de los tiempos anteriores en ese rango, de casi 8% volumen de partículas. El desplazamiento de las curvas tipo “S”, en la gráfica de la figura 31-b (DTP-A), muestra que los polvos de alúmina se refinan en función del tiempo, sin una disminución del tamaño de partícula importante para el intervalo de tiempo de 0.5-8 horas de molienda. Pero

para el tiempo de 16 horas, se observa un desplazamiento significativo de la curva hacia tamaños de partícula más finos, lo que quiere decir que con mayor tiempo de molienda se logra un refinamiento de tamaño de partícula importante.

4.3.1.2. Molienda de polvos de aluminio

A continuación, se discuten los resultados de tamaño de partícula para el aluminio molido a diferentes tiempos con una RVB/P óptima de 67. Los análisis de tamaño de partícula de estas moliendas se muestran en la figura 32.

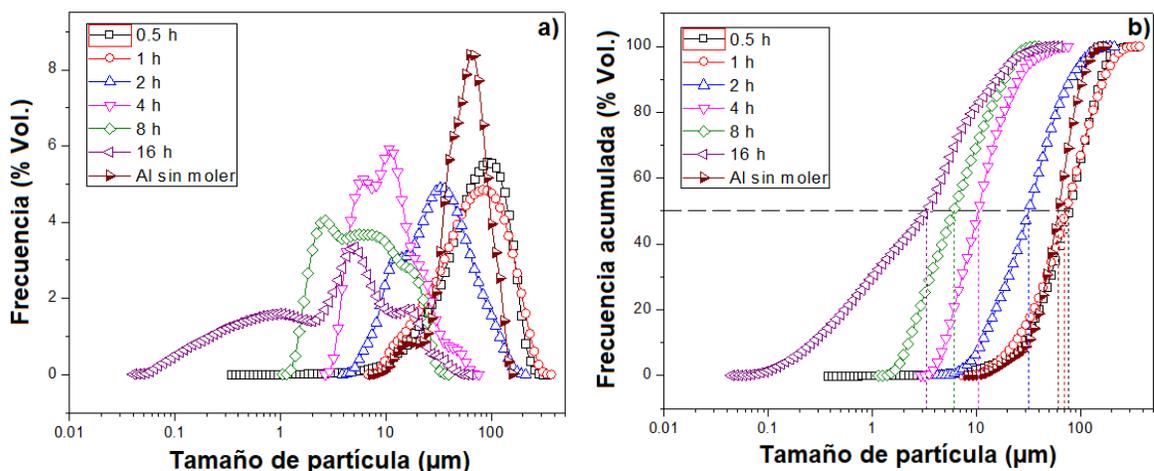


Figura 32.- Refinamiento de los polvos de aluminio en función del tiempo, con RVB/P67
a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A.

En la figura 32-a se puede observar que, tanto la curva de 0.5 horas como la de 1 hora, se desplazan ligeramente a la derecha con respecto a la curva del aluminio inicial (color guinda). Esto se debe a que las partículas de aluminio dúctil se están deformando gracias a los fuertes impactos generados por las bolas del molino sobre ellas. Lo que provoca un aumento en el tamaño de partícula en los primeros tiempos de molienda. Luego, a partir de 2 horas, las partículas endurecidas por trabajo comienzan a fracturarse y a formar poblaciones de partícula más finos. Se observa que hasta las 8 horas de molienda se obtienen tamaños de partícula por encima de 1μm, pero al duplicar ese tiempo se obtuvieron partículas de hasta

0.04 μm . Mencionar que este valor es el límite de detección del equipo. Las curvas de DTP-A de la figura 32-b muestran el refinamiento gradual de la partícula con el aumento del tiempo de molienda. El valor mínimo de tamaño de partícula medio, obtenido en esta investigación para el aluminio molido fue de 3.1 μm en 16 horas, pero a diferencia de los tiempos de molienda anteriores, en este tiempo se obtuvo aproximadamente un 30% volumen de partículas por debajo de un micrómetro, lo cual es un porcentaje alto obtenido por molienda mecánica con molinos horizontales y balines de acero.

4.3.1.3. *Molienda de las mezclas de polvo Al_2O_3 -Al*

Las gráficas de la figura 33-a y 33-b muestran el comportamiento de la mezcla de polvos molidos de Al_2O_3 -25% peso Al con una RVB/P de 10 en función del tiempo. En la gráfica 33-a (Curva de DTP) se observan curvas multimodales que van desde la región submicrométrica (debajo de 1 μm) hasta valores cercanos a los 90 μm . Los valores modales que se encuentran debajo de 1 μm corresponden a las partículas finas de alúmina inicial, según lo indica la curva de tamaño de partícula de la alúmina. Se observa que esta población de partículas finas no aumenta su volumen, por el contrario, disminuye. Se cree que esto sucede debido a la presencia de las partículas de aluminio que actúan como una matriz dúctil en donde las partículas finas de alúmina se incrustan a causa de los fuertes impactos de las bolas que las empujan hacia la matriz de aluminio. En 0.5 horas de molienda, los polvos de la mezcla Al_2O_3 -25% peso Al no tienen un cambio significativo en el refinamiento del tamaño de la partícula compuesta, ya que el valor modal de 3 μm aproximadamente, representa el tamaño medio del polvo de alúmina inicial. Se cree, por otra parte, que el aluminio se refina y las partículas iniciales de 60 μm se redujeron y formaron dos poblaciones modales, una de 45 μm y otra de 25 μm . Sin embargo, también se cree que partículas más finas de aluminio, pero en un volumen menor se encuentran en la población de 3 μm que se observa en la gráfica. Después de 1 hora de molienda, los polvos comienzan a

agregarse formando partículas de aproximadamente 60 μm que con el aumento del tiempo de molienda se van rompiendo, formando poblaciones de partículas más finas. Las curvas de DTP-A de la figura 33-b muestran un refinamiento estrecho de tamaño de partícula entre los tiempos de molienda de 2-16 horas. Esto se puede explicar con el hecho de que las partículas compuestas pudieron haber alcanzado un tamaño crítico y por ende llegaron al estado estable. Un trabajo reportado en la literatura [5], afirma que en este estado estable o de equilibrio en la molienda, las partículas finas obtenidas y los aglomerados quebrados forman aglomerados más grandes, unidos por enlaces débiles de Van der Waals, e incluso, unidos por enlaces químicos más fuertes, debido a la energía que suministra el molino. Estos aglomerados pueden ser, incluso más grandes que el tamaño de los polvos iniciales antes de la molienda. Los investigadores reportaron en el trabajo anterior que, los aglomerados crecen a medida que se compactan en las paredes del molino por las fuerzas de corte e impacto que intervienen, lo que genera aglomerados fuertemente unidos. Esto disminuye en gran medida la eficiencia del molino.

Algo similar podría estar sucediendo con los polvos de Al_2O_3 -25% peso Al ya que las curvas de los tiempos 1-16 horas se desplazan a la derecha, aumentando el valor mediano de partícula por encima del tiempo más corto de molienda.

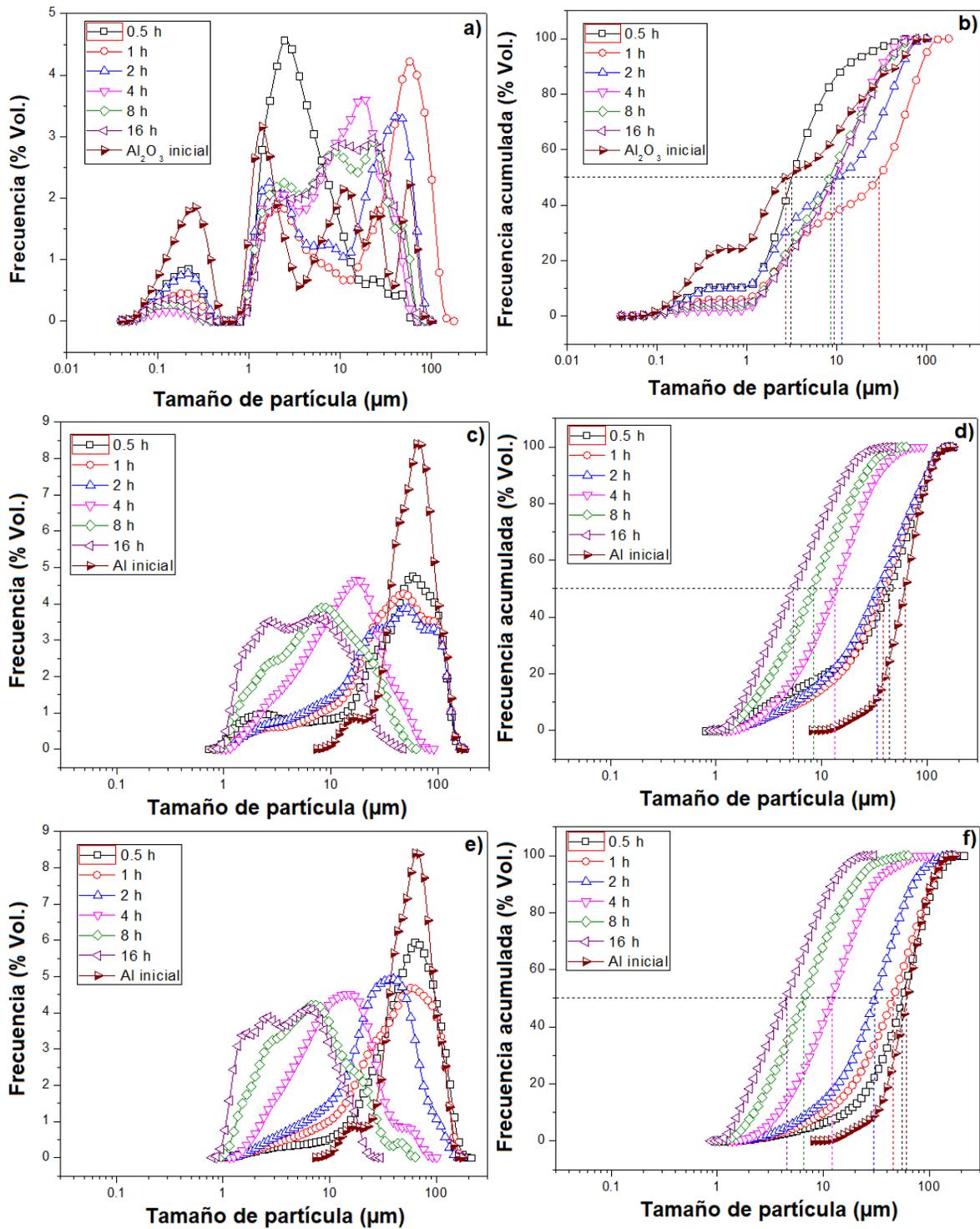


Figura 33.- Refinamiento de polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ respecto al tiempo y RVB/P
Mezclas con: a y b) 25%Al (RVB/P10), c y d) 50%Al (RVB/P40), e y f) 75%Al (RVB/P50)

En las gráficas de la figura 33-c y 33-d se observa el comportamiento de las mezclas de polvo molidas de Al_2O_3 -50% peso Al. En el caso de las curvas de DTP, se pueden ver que son multimodales en todos los tiempos de molienda. Las curvas de 0.5, 1 y 2 horas de molienda presentan una población de partículas de 100 μm , que se van reduciendo cuando aumenta el tiempo de molienda y generando nuevas y grandes poblaciones de partículas más finas que llegan hasta tamaños modales de 2 μm . También se puede observar que, las partículas de alúmina submicrométricas que aparecían en las gráficas de la figura 40-a ya no están presentes en 40-c. Se cree que ese volumen de partículas finas se ha incrustado en las partículas dúctiles de aluminio por lo que en este caso las curvas de la DTP se refieren a la partícula compuesta. Las curvas de la DTP-A de la figura 33-d, muestran un estrecho refinamiento de tamaño de partícula entre los tiempos de molienda de 0.5-2 horas, obteniendo valores de tamaño de partícula medio cercanos a 40 μm . Se piensa que en los primeros tiempos de molienda se llevaron a cabo dos fenómenos: la deformación y la soldadura en frío de las partículas de aluminio, es por ello que se tienen poblaciones tan grandes de partículas hasta de 100 μm , pues al deformarse la partícula de aluminio crece en longitud y cuando se suelda con otra partícula alargada o deformada crece en espesor. A partir de 4 horas, el tamaño de partícula se redujo hasta alcanzar un valor medio mínimo de 5.2 μm en 16 horas de molienda. Se observa que, a partir de 4 horas de molienda el fenómeno de fractura se activa gracias al endurecimiento por trabajo de las partículas generadas en los tiempos más cortos de molienda y comienzan a quebrarse.

Para el caso de la mezcla de polvos molidos de Al_2O_3 -75% peso Al, las curvas de DTP en la figura 33-e muestra un comportamiento similar a la anterior con 50% peso de aluminio. Conforme aumenta el tiempo de molienda las curvas se van recorriendo hacia tamaños de partícula menores. Las partículas submicrométricas de alúmina tampoco aparecen en esta gráfica, además de que es una proporción muy pequeña de alúmina con respecto al porcentaje de aluminio en la mezcla. Muy probablemente esas partículas finas de alúmina se encuentren entre capas

de aluminio deformado. La gráfica correspondiente a las curvas de DTP-A, en la figura 33-f, mostró una tendencia similar a la anterior con 50% peso de aluminio, salvo que los fenómenos de deformación y soldadura se dan entre los tiempos 0.5 y 1 hora. A partir de 2 horas de molienda se inicia el fenómeno de fractura alcanzando un mínimo tamaño de partícula de $4.3\mu\text{m}$ en 16 horas.

La figura 34 describe gráficamente el refinamiento del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda, para el sistema de polvos alúmina-aluminio.

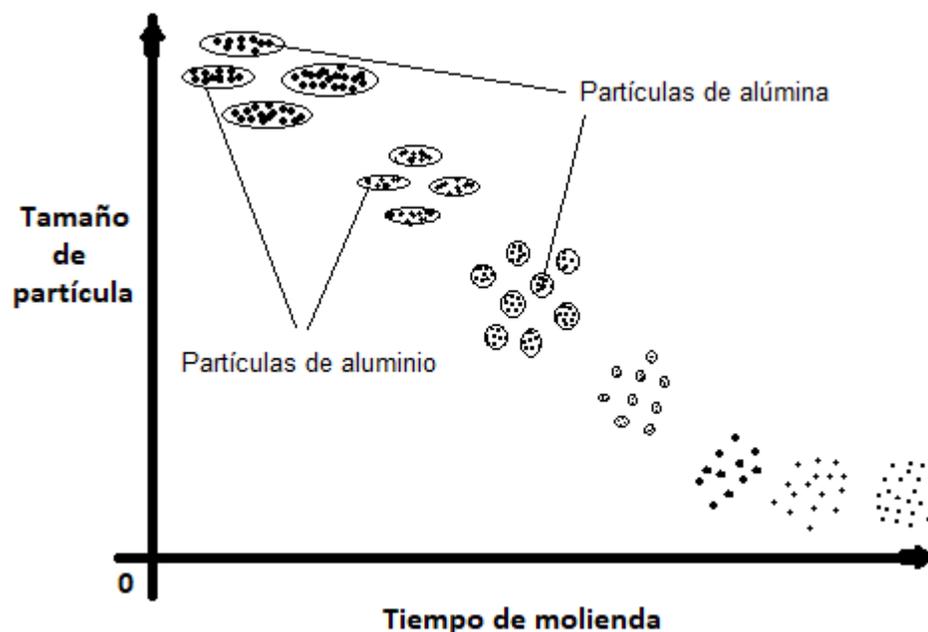


Figura 34.- Refinamiento de partícula respecto al tiempo para polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

En tiempos de molienda cortos, las partículas de aluminio se deforman en láminas delgadas y se alargan, aumentando su longitud y reduciendo su espesor. Al mismo tiempo, las partículas de alúmina se insertan en la partícula de aluminio. Este hecho hace que la partícula de aluminio pierda ductilidad y se rompa, es decir, estas partículas duras de alúmina ayudan a acortar la duración de la deformación plástica y estimulan la fragmentación de las partículas de aluminio [16]. A medida que aumenta el tiempo de molienda, las partículas compuestas de alúmina-aluminio se van reduciendo en tamaño y también van cambiando de forma. Se cree que, durante el proceso de molienda, las partículas laminares de

aluminio (que contienen partículas de alúmina) se van apilando unas con otras formando partículas compuestas más grandes, incluso que el tamaño inicial de los polvos iniciales. Luego, estas partículas se endurecen por trabajo y comienzan a romperse creando partículas compuestas más y más pequeñas. Después de largos tiempos de molienda (8 y 16 horas), las partículas comienzan a tener una forma cuasi esférica, producto quizá de la ruptura de las partículas compuestas deformadas y apiladas, o bien por la interacción por largos periodos con los medios de molienda. La figura 35 representa gráficamente este proceso.

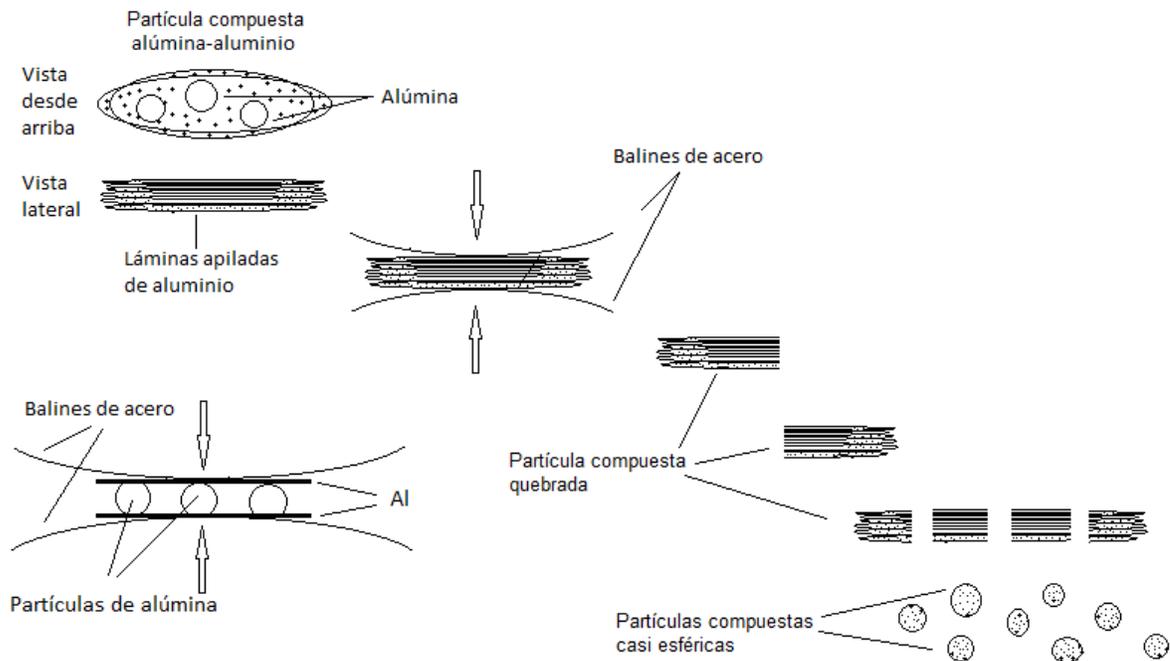


Figura 35.- Mecanismo de fractura de una partícula compuesta de Al₂O₃-Al

En la gráfica de la figura 36 se observa la variación del diámetro mediano de partícula en función del tiempo de molienda para el sistema de polvos Al₂O₃-Al. Cada composición fue molida con las RVB/P óptimas encontradas a distintos tiempos de trabajo.

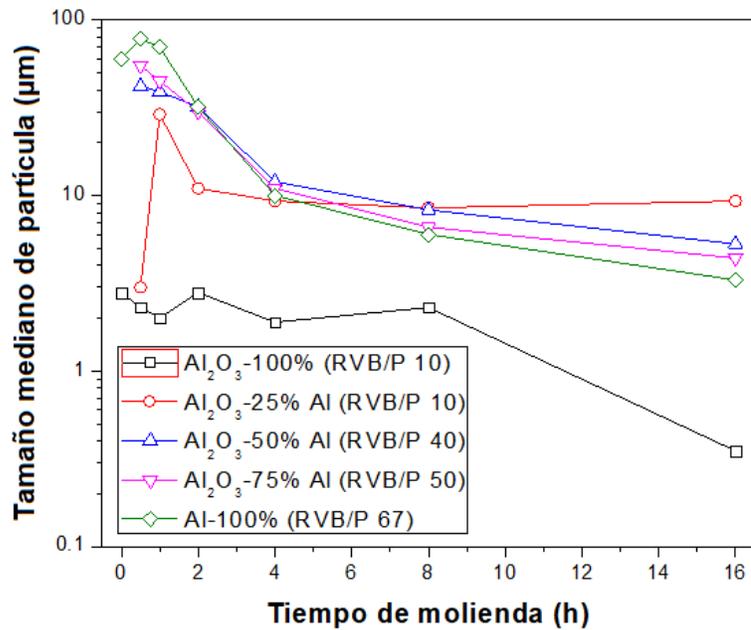


Figura 36.- Refinamiento de partícula del sistema de polvos Al_2O_3 -Al con RVB/P óptima

Se puede ver que a tiempos cortos de molienda (0.5-2 horas) y conforme aumenta la cantidad de aluminio en la mezcla, las partículas compuestas van aumentando su tamaño. Esto puede estar pasando debido a que las partículas de alúmina se sueldan entre sí y las partículas de aluminio se deforman aumentando su longitud. Pero después de 4 horas de molienda el comportamiento se invierte, ya que el fenómeno de fractura se hace presente en el proceso y las partículas endurecidas por trabajo de aluminio comienzan a romperse y a medida que la cantidad de aluminio aumenta en la mezcla, se va reduciendo cada vez más el tamaño de la partícula compuesta con el aumento del tiempo de molienda. Evidentemente la composición que tiene los tamaños de partícula más finos es la de alúmina, con 0.35 μm alcanzados con 16 horas de molienda.

4.3.2. Contaminación por Fe en los polvos molidos del sistema Al_2O_3 -Al

Se le practicó el análisis EDS a los polvos del sistema Al_2O_3 -Al molidos con la RVB/P óptima encontrada, para cuantificar el porcentaje de hierro en peso para cada una de las composiciones en función del tiempo de molienda. La figura 37 muestra los resultados de este análisis para el sistema de polvos molidos Al_2O_3 -Al.

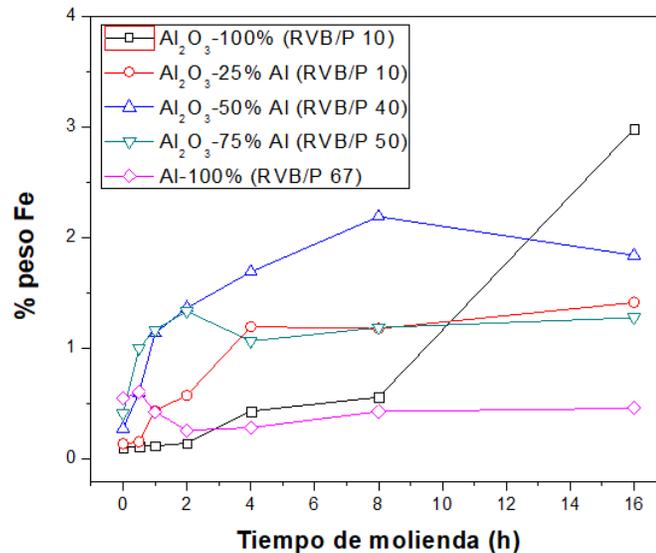


Figura 37.- Cantidad de Fe presente en el sistema de polvos Al_2O_3 -Al en función del tiempo

Recordar que la cantidad de polvo dentro del molino es determinante para obtener una molienda eficiente, esto es que, los polvos se muelan lo más finamente posible y en este caso, que la contaminación por hierro sea mínima. Así para la RVB/P más baja (como la de 10) tendrá mucho más polvo que la RVB/P más alta (como la de 67). En base a esto, se puede observar en la gráfica de la figura 37 que, la composición de alúmina-100% peso, con RVB/P de 10, muestra una tendencia ascendente respecto a la cantidad de hierro detectado y conforme el tiempo de molienda va aumentando. Se sabe que la alúmina es un material abrasivo por lo que uno esperaría que esta curva estuviera por encima de todas las demás, pero no lo está por dos razones que he considerado: el primer factor es la RVB/P; esta composición tiene un valor de 10 y resultó ser la que menos contaminación de hierro produce en 16 horas de molienda, respecto a las otras

RVB/P más altas. Como esta gráfica maneja tres variables simultáneamente, no hay una tendencia clara entre las cinco composiciones, por lo que deben ser discutidas por separado: Las composiciones con RVB/P de 10 serán comparadas entre sí, por tener el mismo volumen de polvo; las composiciones con RVB/P de 40, 50 y 67 serán discutidas en conjunto por tener volúmenes de polvo muy cercanos. El segundo factor es que, durante la molienda, esa gran cantidad de polvo determinado por la RVB/P de 10 se va acumulando en los bordes del fondo y tapa del molino, y crea una capa gruesa de material que disminuye el volumen de polvo activo (que aún interacciona con las bolas del molino), lo que genera que los medios de molienda choquen con más frecuencia unos contra otros y con las paredes del molino, generando mayor contaminación a medida que avanza el tiempo de molienda. Evidentemente la alúmina desgasta también a los medios de molienda y paredes del molino; es como si fuera una lija usada sobre metal o madera, entre más tiempo se trabaje, el material se desgastará gradualmente. Este es el caso de la alúmina molida a 16 horas, en donde las partículas han desgastado lo suficiente a los medios de molienda para obtener un 3% peso de hierro.

Para la composición de alúmina con 25% peso de aluminio, el comportamiento del contenido de hierro con respecto al tiempo es similar a la composición de alúmina. El contenido de hierro aumenta gradualmente desde 0.5 hasta 4 horas y a partir de este tiempo de molienda se mantiene con un valor, que interpreto como constante, de 1.3% peso hasta 16 horas. Este valor es menor en comparación con la molienda a 16 horas de la composición de alúmina, por lo que se cree que el aluminio tiene un efecto importante en disminuir la contaminación de hierro durante la molienda. Se piensa que el aluminio actúa como un aislante protector para las partículas de alúmina, ya que estas partículas se insertan en las láminas de aluminio, luego, otra lámina de aluminio con partículas de alúmina se pega a otra lámina y así se repite el proceso conforme aumenta el tiempo de molienda. Esto ocasiona que las partículas de alúmina queden envueltas por varias capas de aluminio evitando que la alúmina entre en contacto directo con los medios de molienda.

Para las composiciones de alúmina con 50, 75 y 100% peso de aluminio, que tienen una RVB/P cercana entre sí (40, 50 y 67 respectivamente) se pueden interpretar una clara tendencia en la disminución del contenido de hierro a medida que el contenido de aluminio aumenta. La composición que presenta una contaminación mayor es la de alúmina con 50% peso de aluminio, a pesar de que su RVB/P es menor a las demás. El contenido de hierro en los polvos aumenta exponencialmente hasta las 8 horas de molienda, alcanzando un valor máximo de 2.2% peso. Es en este tiempo de molienda donde interpreto un comportamiento constante hasta 16 horas de molienda. Luego le sigue la composición de alúmina con 75% peso de aluminio, en donde la cantidad de hierro aumenta gradualmente de 0.5 a 2 horas de molienda, donde alcanza un valor máximo de 1.4% peso. A partir de ese tiempo y hasta 16 horas, interpreto un comportamiento que se mantiene constante. Finalmente, la composición de aluminio-100% peso es la que menos se contamina de todas las composiciones anteriores, con valores mínimos de entre 0.3 y 0.5% peso de hierro.

El efecto del aluminio sobre la disminución de la contaminación por hierro en la molienda de polvos alúmina-aluminio, tiene que ver con la cantidad de aluminio presente en la mezcla. Se cree que, con más contenido de aluminio, las láminas del metal deformado envuelven con más frecuencia a las partículas de alúmina, evitando que interactúen directamente con los medios de molienda.

4.3.3. Determinación del tiempo de molienda ideal para cada RVB/P óptima

La figura 38 muestra la gráfica de tamaño de partícula mediano contra % peso de hierro total (%Fe del Al inicial + %Fe proveniente de los medios de molienda) detectado por MEB-EDS de los polvos del sistema alúmina-aluminio, molidos a diferentes tiempos. Aquí, en esta sección, se discutirá cuál de todos los tiempos de molienda es el ideal para cada RVB/P óptima encontrada, tomando en cuenta los dos factores que se tomaron para seleccionar anteriormente la RVB/P óptima:

mínimo tamaño de partícula y mínima contaminación por hierro proveniente del desgaste de los medios de molienda.

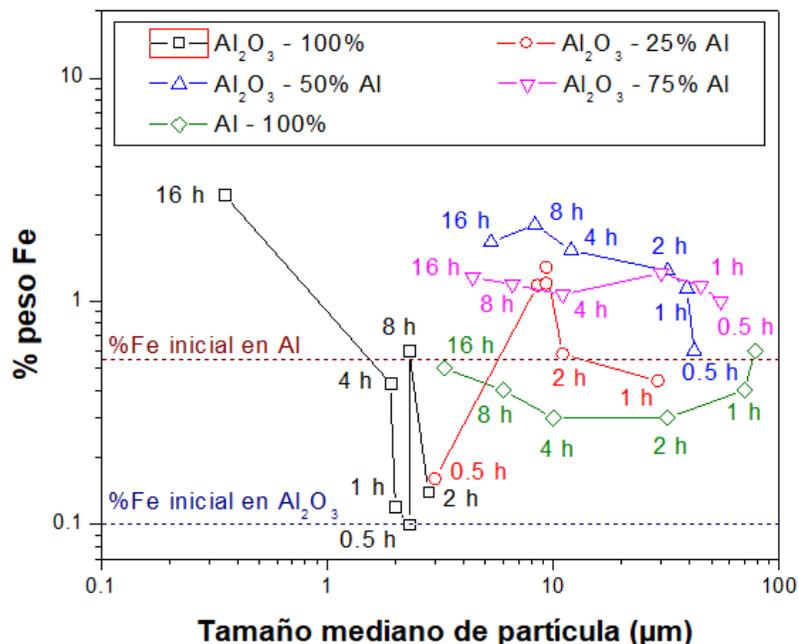


Figura 38.- Tiempo de molienda efectivo para el sistema Al₂O₃-Al

Para la composición de 100% peso de alúmina (RVB/P 10), el tiempo que se considera óptimo es 16 horas, ya se obtuvo el tamaño de partícula mediano más fino de 0.35 µm. Aquí en esta composición, la contaminación no representa problema pues se ha propuesto una lixiviación con ácidos para eliminar el hierro. Para la composición de alúmina-25% peso Al (RVB/P 10), el tiempo que se considera óptimo fue 2 horas con un tamaño de partícula mediano de 11 µm y 0.58% peso de hierro, similar al contenido de hierro presente en el aluminio inicial de 0.55% peso, lo que indica que no hay contaminación proveniente de los medios de molienda en 2 horas. Si bien, con 0.5 horas se obtuvo un tamaño de partícula mediano de 3 µm, este valor es justamente el tamaño de partícula inicial de la alúmina, por lo que está indicando que en 0.5 horas no hay un refinamiento importante. Para la composición de alúmina-50% peso Al (RVB/P 40), se determinó que 4 horas es el tiempo considerado óptimo debido a que es un tiempo intermedio en toda la serie; es decir, con 8 y 16 horas se obtiene el tamaño de

partícula más fino, sin embargo, tiene el valor de contaminación más alto. Con 0.5 horas se obtiene menor contaminación, pero, el tamaño de partícula que se genera es muy grande. Con 4 horas de molienda se obtiene un tamaño mediano de partícula de 12 μm y 1.7% peso de hierro. En el caso de la composición de alúmina-75% peso Al (RVB/P 50), se propone el tiempo de molienda de 4 horas por la misma razón de la composición anterior. Con este tiempo intermedio se obtuvo un tamaño de partícula mediano de 11 μm y 1.1% peso de hierro. Por último, el tiempo que se considera óptimo para la composición de 100% peso de aluminio (RVB/P 67, [9]) es el de 16 horas, debido a que se obtuvo un tamaño de partícula mediano de 3.3 μm y no se contamina con hierro proveniente de los medios de molienda, así como lo muestra la figura 38, únicamente posee un 0.5% peso de hierro proveniente del aluminio inicial.

4.4. Evolución microestructural de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ durante la molienda

En esta sección se discutirá la evolución microestructural del sistema de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$. La forma y tamaño de partícula de los polvos molidos a diferentes tiempos, el refinamiento del tamaño de cristal de las mezclas molidas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ y la oxidación del aluminio durante la molienda serán discutidos en esta sección.

4.4.1. Forma y tamaño de los polvos molidos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

En este apartado se discutirá la morfología y el tamaño de partícula del sistema de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ (0, 25, 50, 75 y 100% peso Al) molidos con la RVB/P óptima, encontrada para cada composición. A continuación, se muestran las imágenes de MEB de los polvos molidos a diferentes tiempos (0.5, 1, 2, 4, 8 y 16 horas).

4.4.1.1. Forma y tamaño de los polvos molidos de Al_2O_3

La figura 39 muestra una fotomicrografía de los polvos de alúmina molidos a 8 horas, tomada a 300x. En ella se pueden observar partículas individuales que van desde los 50 μm hasta los 5 μm . En cuanto a la morfología de la partícula, los polvos presentan formas irregulares que van desde partículas romboedrales hasta cuasi esféricas. La mayoría de estas partículas están como agregados de gran tamaño que superan los 50 μm . Como se explicó en la sección anterior, con las gráficas de tamaño de partícula, estos agregados se pudieron haber formado con los grandes impactos de las bolas contra las partículas y éstas contra las paredes del molino. Además, según la explicación que se da en este trabajo [5], los aglomerados de alúmina se forman por partículas finas que se unen a aglomerados quebrados por enlaces débiles de Van der Waals. Debido a la gran energía suministrada por el molino, las partículas se pueden unir por soldadura en

frío. Sin embargo, estos agregados se pueden diferenciar entre partículas individuales muy grandes que ya venían en el polvo inicial y que no fueron quebradas por los medios de molienda. Son partículas bastante sólidas y duras que necesitan más energía o bien, mayor tiempo de molienda para romperse. Polvos molidos con 0.5, 1, 2, 4 y 16 presentaron el mismo comportamiento.

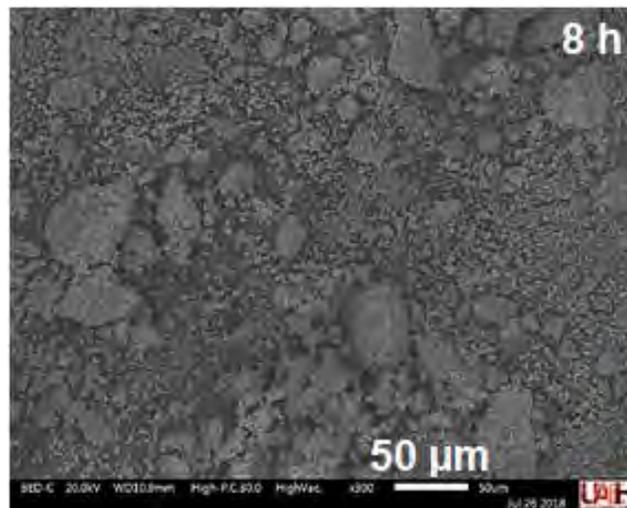


Figura 39.- Fotomicrografía de los polvos molidos de alúmina a 8 horas (RVB/P10)

4.4.1.2. Forma y tamaño de los polvos molidos de aluminio

La figura 40 muestra las imágenes de MEB para los polvos molidos de aluminio en todos los tiempos de molienda. En media hora de molienda, se observan partículas de aluminio deformadas. Evidentemente aumentaron su tamaño a casi el doble respecto al tamaño inicial de 60 μm y cambiaron de una forma granular a laminar con los impactos de los balines de acero sobre ellas. Se observan muchos aspectos importantes a resaltar, por ejemplo, el apilamiento de láminas de aluminio unas con otras; también se pueden observar pequeñas grietas, en donde probablemente una gran cantidad de dislocaciones se entrecruzaron, generando la grieta, que en tiempos más largos terminará por quebrar a la partícula. Para cuando el tiempo de molienda alcanza una hora de molienda, una gran población ha disminuido su tamaño, sin embargo, aún se observan partículas del orden de 50 μm . Este comportamiento continúa hasta 2 horas de molienda, pero al llegar a

las 4 horas, se observa una reducción importante y uniforme del tamaño de partícula. En ese tiempo se alcanza tamaños menores a los 15 μm y continúan refinándose hasta las 16 horas de molienda, en donde se observan tamaños de partículas menores a 5 μm .

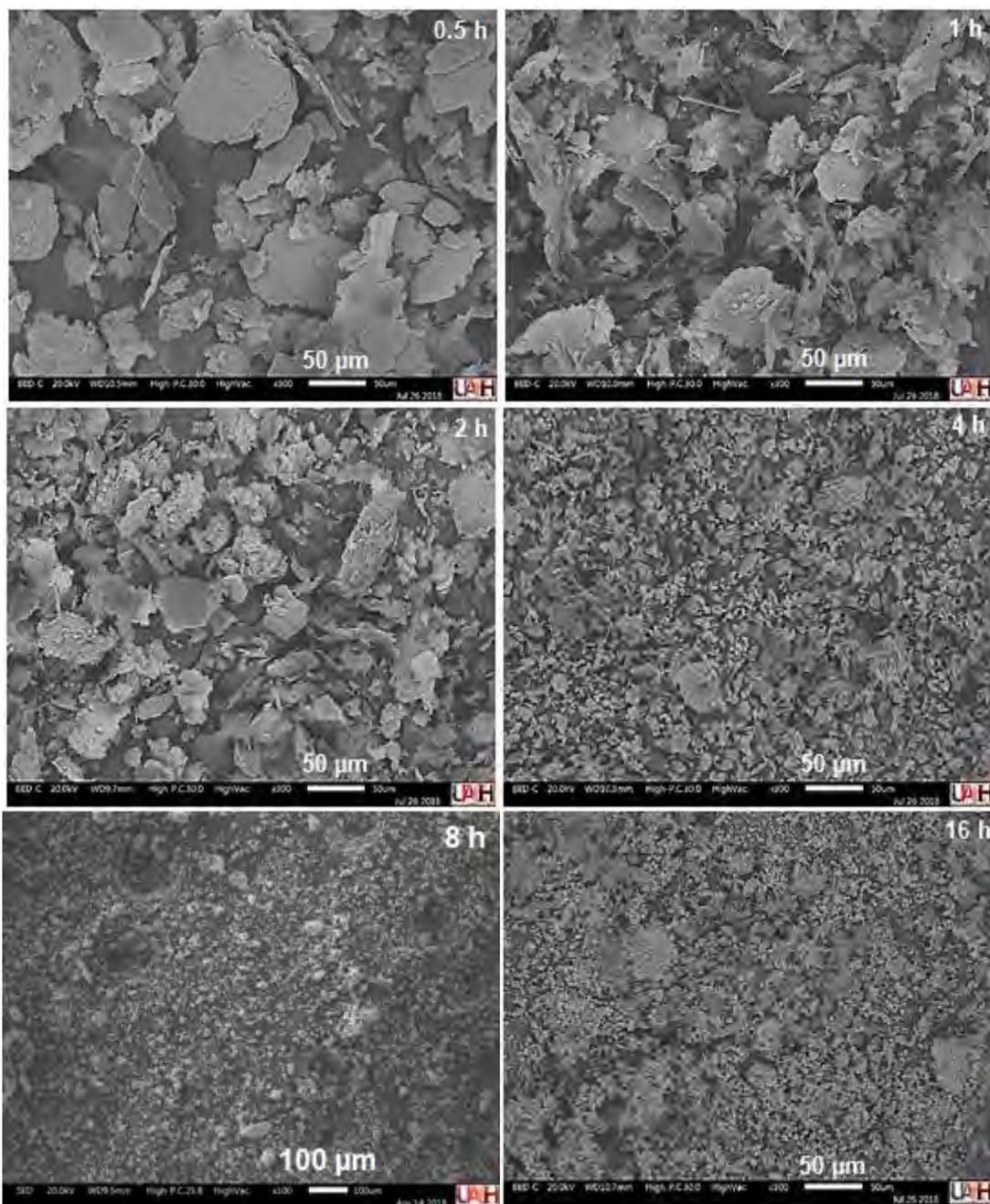


Figura 40.- Fotomicrografías de los polvos de Al molidos en función del tiempo (RVB/P 67)

En 16 horas de molienda se pueden observar cúmulos o agregados de partículas finas. Se cree que comienzan a soldarse entre ellas y formar partículas más grandes de aluminio. Sin embargo, todavía se pueden observar partículas laminares de aluminio de unos 25 μm que no fueron quebradas durante el proceso.

4.4.1.3. Forma y tamaño de los polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

La evolución microestructural de los polvos molidos de alúmina-aluminio se muestra en la figura 41. Para el caso de la composición de alúmina con 25% peso de aluminio se puede apreciar en las imágenes de MEB que, en 0.5 horas de molienda las partículas tanto de alúmina como de aluminio mantienen sus tamaños y la forma inicial. Algunas partículas de aluminio fueron alcanzadas por los medios de molienda y fueron deformadas dejando partículas alargadas de aluminio en forma de lámina que superan en tamaño a las partículas iniciales. Todas estas partículas de aluminio aparecen cubiertas por grandes cantidades de partículas de alúmina que se incrustaron en ellas, pero como la mezcla tiene poca cantidad de aluminio, la mayoría de las partículas de alúmina se encuentra encima o alrededor de las partículas de aluminio. Este comportamiento se mantiene hasta llegar a 4 horas de molienda donde se puede observar un refinamiento homogéneo de las partículas compuestas, alcanzando tamaños menores a 25 μm , sin embargo, partículas de alúmina y aluminio, superiores a los 50 μm aún se observan en este tiempo de molienda y en 8 horas. Los polvos molidos a 16 horas tienen el mismo comportamiento.

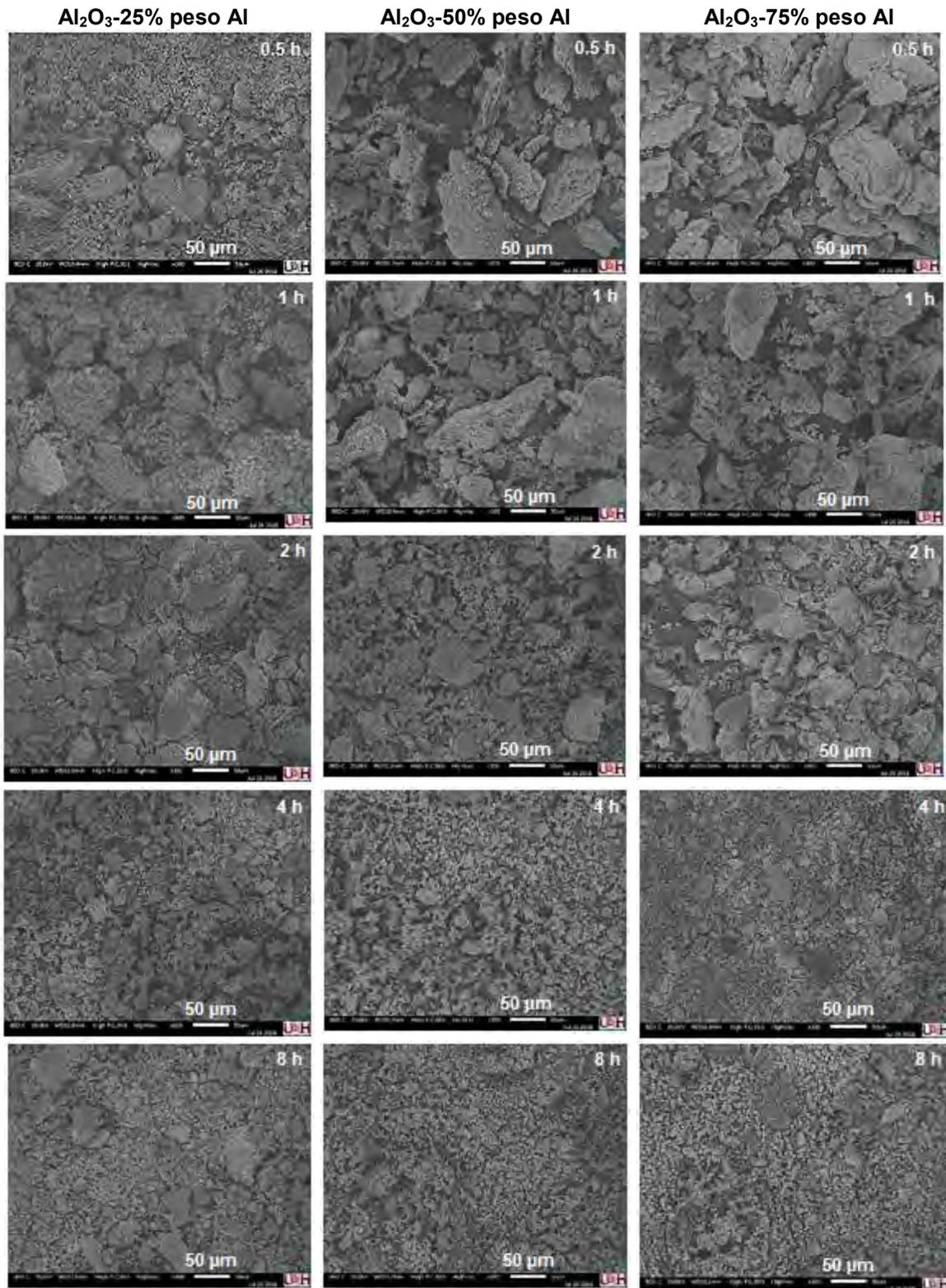


Figura 41.- Fotomicrografías de los polvos molidos de Al_2O_3 -Al respecto al tiempo y RVB/P

Las composiciones de alúmina con 50% peso y 75% peso de aluminio tienen el mismo comportamiento cuando se refinan, según se observa en las imágenes de MEB que muestra la figura 41. Las partículas de aluminio se alargan en las primeras horas de molienda con los impactos de los medios de molienda sobre ellas, aumentando su tamaño incluso por encima del tamaño inicial de partícula. Al mismo tiempo partículas de alúmina son empujadas contra las partículas dúctiles de aluminio y quedan incrustadas en ellas. Con el paso del tiempo, las partículas de aluminio se van endureciendo por trabajo, fenómeno que se da gracias a la acumulación de dislocaciones en los planos cristalinos de los metales generadas por el esfuerzo aplicado a las partículas cuando reciben el impacto de los medios de molienda. Esta saturación de dislocaciones impide que puedan moverse libremente haciendo que el metal se endurezca y sea más resistente. Entonces se activa el fenómeno de fractura. Se cree que la fractura de las partículas comienza después de cuatro horas de molienda, pues en las imágenes de MEB se observa un cambio en el tamaño de las partículas hacia valores mucho más pequeños, del orden de 15 μm . Sin embargo, en 1 y 2 horas de molienda se pueden observar partículas de aluminio que ya presentan pequeñas grietas causadas por los fuertes impactos de las bolas del molino. Incluso se puede observar conjuntos de láminas de aluminio apiladas una sobre otras, conteniendo dentro, partículas de alúmina.

4.4.2. Refinamiento del tamaño de cristal de las mezclas de polvo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

La figura 42, muestran los patrones de difracción de la mezcla de polvos molidos de alúmina-50% peso Al. Las composiciones de alúmina con 25 y 75% peso de aluminio presentaron un comportamiento similar.

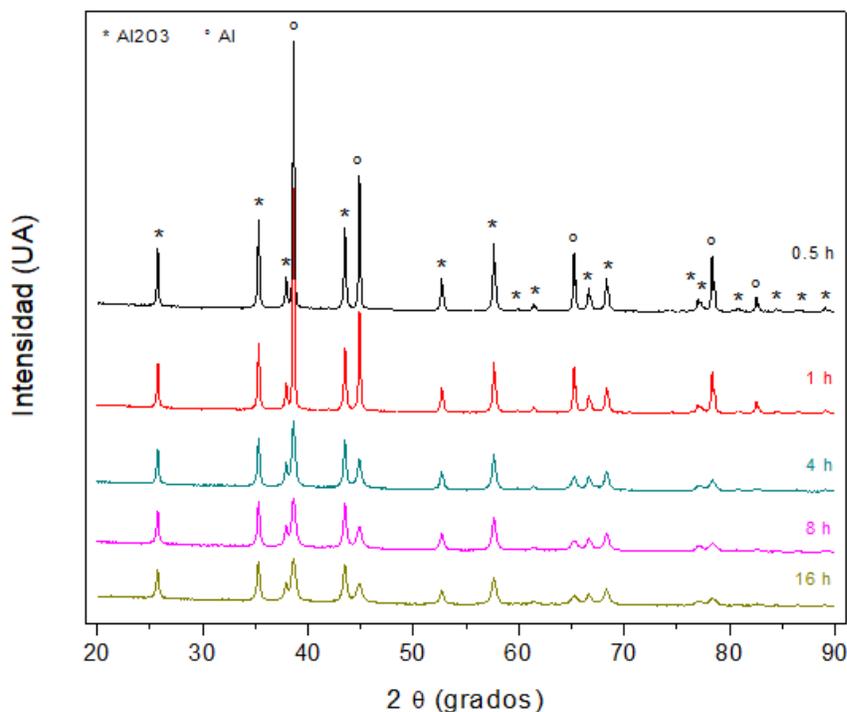


Figura 42.- DRX de los polvos molidos de Al₂O₃-50% peso Al (RVB/P90-1ml metanol)

Se puede observar que conforme el tiempo de molienda aumenta, los picos del aluminio van disminuyendo su intensidad, lo que está indicando que efectivamente hay una disminución de la cantidad de aluminio, acompañada posiblemente con un refinamiento de tamaño de grano del aluminio. Pero también se observa que los picos correspondientes a la fase cristalina de la alúmina hacen lo propio, se van tornando cada vez más pequeños con el aumento del tiempo de molienda, lo cual quiere decir que el tamaño de cristal de la alúmina también se está refinando y confirma el hecho de que las partículas de alúmina también se refinan durante la molienda a pesar de ser muy duras. Es sabido que el término “grano” en cerámicos, es equivalente a tamaño de partícula. Esto se puede medir con la información que proporcionan los patrones de difracción mediante el estudio del tamaño de cristal. Asimismo, se puede notar que los picos del aluminio y de la alúmina se van ensanchando ligeramente cuando el tiempo de molienda aumenta, lo cual reafirma la disminución del tamaño de grano [29]. No se detectaron otras

fases ajenas al sistema alúmina-aluminio. En forma general, se observa claramente que únicamente los picos del aluminio y la alúmina están presentes.

Debido al ensanchamiento de los picos de alúmina, en las mezclas de polvo molidas de alúmina-aluminio, se determinó que el tamaño de partícula y el tamaño de cristal de ambos materiales se refinan, lo cual llevó a la realización de un estudio complementario para reafirmar este hecho, en el que se encontró que efectivamente el tamaño de la alúmina se refinó hasta tamaños nanométricos. En la siguiente sección se muestran los resultados de este estudio.

4.4.3. Nanopartículas de Al_2O_3 obtenidas por molienda de polvos Al_2O_3 -Al

Dentro del marco del refinamiento de polvos por molienda, se decidió hacer un estudio alternativo al ATP para reafirmar los tamaños submicrométricos de las partículas de alúmina obtenidas por las moliendas de las mezclas de Al_2O_3 -Al. Fotomicrografías de los polvos molidos de Al_2O_3 -25% peso de aluminio a 0.5, 1, 2, 4, 8 y 16 horas (RVB/P 90), determinaron que partículas nanométricas de alúmina se habían creado durante la molienda y se encontraban dispersas en la matriz de aluminio. La figura 43 muestra partículas de aluminio con partículas nanométricas de alúmina incrustadas, obtenidas después de 1, 4 y 16 horas de molienda. Ante este hecho, se decidió hacer un trabajo que consistió en disolver las partículas de aluminio de la mezcla Al_2O_3 -25% peso Al (RVB/P de 90) en ácido clorhídrico y obtener sólo las partículas de alúmina, para medir posteriormente por ATP, su distribución de tamaño de partícula.

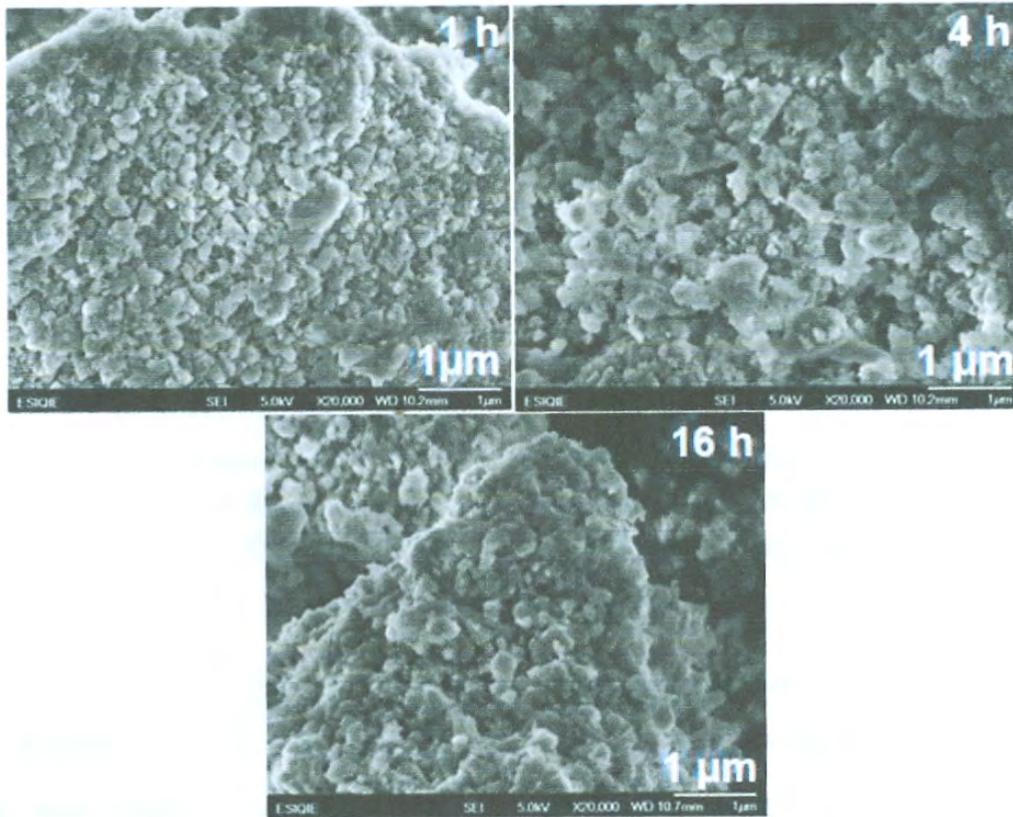
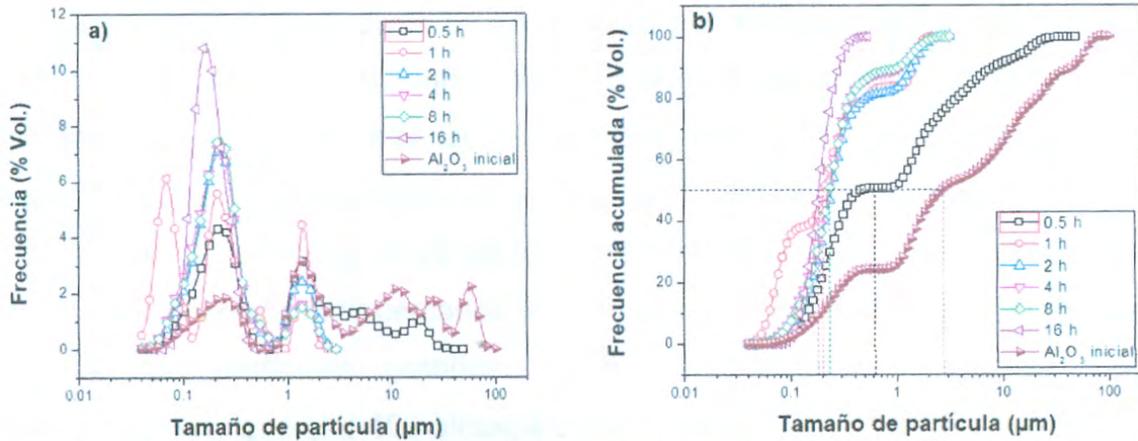


Figura 43.- Fotomicrografías de las nanopartículas de Al_2O_3 incrustadas en la matriz de Al

Como la composición de alúmina-aluminio en cuestión se molió a diferentes tiempos, cada mezcla de polvo molida en ese lapso fue sometida al proceso para remover el aluminio. El procedimiento para obtener a las nanopartículas de alúmina sin el aluminio, comenzó con una mezcla de ácido clorhídrico (70% peso), agua destilada (30% peso) y 5 gramos de la mezcla de polvos molidos de Al_2O_3 -25%Al (RVB/P 90), hecha en un vaso de precipitado. El recipiente con la mezcla se puso sobre una parrilla para inicial la disolución; la temperatura de calentamiento fue de 100 °C, que se mantuvieron constantes durante 15 minutos. Al finalizar ese tiempo, se dejó enfriar la mezcla y posteriormente se le realizaron 3 lavados a cada composición con agua destilada para retirar el exceso de ácido. Finalmente, las muestras de alúmina obtenidas de la molienda a tiempos de 0.5, 1, 2, 4, 8 y 16 horas fueron sometidas al ATP. Los resultados de estos polvos de alúmina se muestran en la figura 44.



**Figura 44.- ATP de polvos de Al₂O₃ obtenidos de la disolución del Al (Al₂O₃-25%Al) RVB/P90
a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A. Se usó ácido clorhídrico para disolver el Al**

Las curvas de DTP en la figura 44-a muestra el comportamiento de los polvos de alúmina respecto al tiempo de molienda. Se observa que, en 0.5 horas de molienda, aún existen partículas grandes, en un rango de 1-60 μm, pero la población de partículas de 0.25 μm ha aumentado en volumen respecto a la alúmina inicial. Cuando el tiempo llega a 1 hora de molienda, hay un refinamiento muy rápido de partícula, dejando 4 tamaños modales: 1.3, 0.55, 0.25 y 0.065 μm. En esta última población de partículas finas, se puede observar que la curva se corta en 0.04 μm (eje X) que es el límite de detección del equipo y en 0.5 (eje Y) de la frecuencia, lo que podría indicar que aún existen partículas más pequeñas debajo de 0.04 μm. Con dos horas de molienda, las partículas de la población de 1.3 μm reducen su volumen, la población de 0.55 μm desaparece al igual que la de 0.065. Se cree que esto sucede porque las partículas más pequeñas, al tener mayor área superficial, tienden a soldarse con el aumento del tiempo de molienda. Los tiempos de 4 y 8 horas tienen un comportamiento similar, disminuyen el volumen de partículas en la población de 1.3 μm y aumenta el volumen de partículas en la de 0.25 μm. Finalmente en 16 horas de molienda se ve claramente que la soldadura y la fractura de las partículas alcanzan el equilibrio y se estabilizan en una única curva modal que va desde 0.04 (límite de detección del equipo) μm hasta 0.7 μm.

En las curvas de DTP-A de la figura 44-b se puede observar que entre 0.5 y 2 horas de molienda, hay un refinamiento de tamaño de partícula muy rápido; en ese lapso de tiempo se alcanzó un tamaño medio de partícula de 0.23 μm . Después de dos horas de molienda y hasta las 16 horas, la molienda comienza a alcanzar el estado estable, pues los tamaños medios de partícula en ese lapso de tiempo, se mantienen muy cercanos al valor anterior. Sin embargo, a 16 horas de molienda, las partículas grandes, de aproximadamente 1 μm , se siguen fracturando hasta que el d-100 alcanza un valor de 0.5 μm .

Encontrar una curva monomodal de tamaños de partícula nanométricos de alúmina, producidos por molienda de bolas (molino de bolas horizontal) es un resultado importante debido al uso que pueden tener este tipo de polvos en esos tamaños tan finos. El tema de la contaminación por hierro, producido por el desgaste de los medios de molienda, no es relevante debido a que se puede eliminar fácilmente con una lixiviación con ácidos. En este caso, el hierro y el aluminio contenidos en las mezclas molidas de Al_2O_3 -25%Al, fueron disueltos. Por otra parte, se cree que el aluminio tiene un efecto importante en la reducción del tamaño de partícula de la alúmina. Se piensa que el aluminio actúa como agente de control en la molienda, evitando en gran medida la soldadura en frío de las partículas de alúmina debido a su ductilidad, como ya se explicó antes en secciones anteriores. A grandes rasgos, se entiende que el aluminio deformado por los impactos de las bolas en forma laminar, envuelve a las partículas de alúmina y no permite que se suelden. Se cree que la cantidad de aluminio que debe ser agregada en la mezcla, debe de ser aún menor al 25% en peso, para que se tengan mejores resultados. También, es posible que usando la RVB/P efectiva para esta composición de alúmina-25%Al (RVB/P10), se logre una distribución de partículas nanométricas más homogénea. Sin embargo, todavía no se ha investigado el efecto de porcentajes bajos de aluminio en la molienda de alúmina, lo cual abre el panorama para otro trabajo de investigación.

Finalmente, mencionar que después de moler las mezclas de polvos de alúmina-aluminio, se observó en algunas ocasiones el fenómeno de la piroforicidad, lo cual sugirió que el aluminio contenido en el polvo molido era altamente reactivo. En la siguiente sección se presentan los resultados referentes a la oxidación del aluminio.

4.4.4. Oxidación del aluminio durante la molienda

Debido a que durante la recuperación del polvo después de la molienda se observó piroforicidad en algunas pruebas, se determinó semicuantitativamente por DRX-RIR la cantidad de fases presentes. La figura 43 muestra un difractograma que contiene el porcentaje en peso calculado del aluminio que quedó después de la molienda de mezclas de polvos Al_2O_3 -75% peso Al.

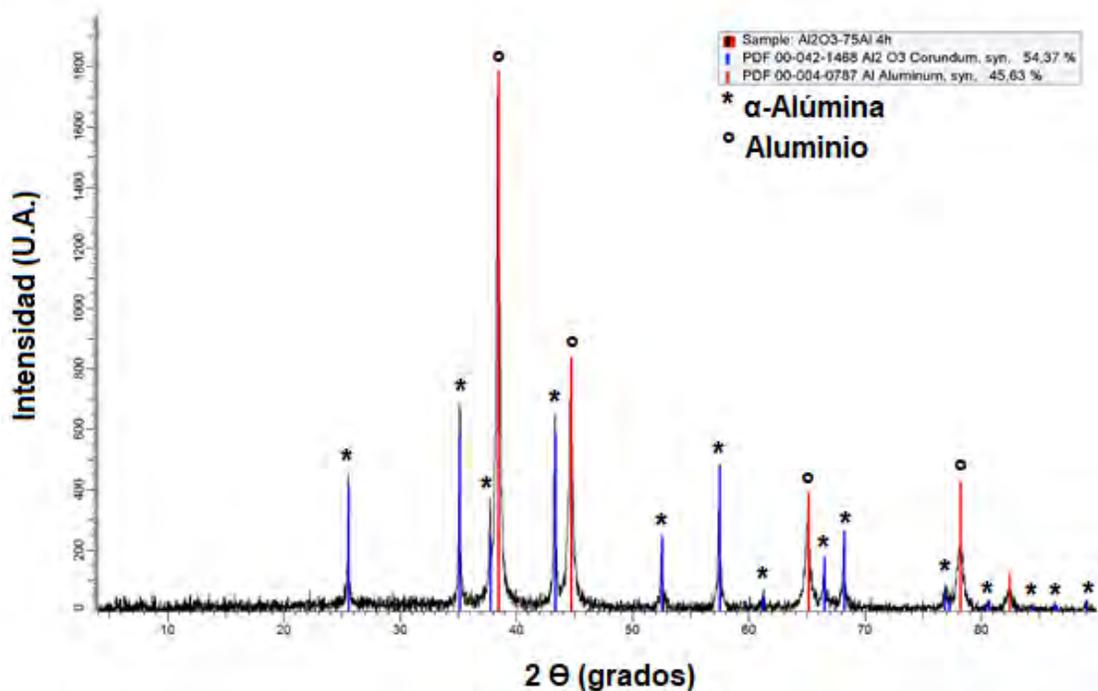


Figura 45.- DRX-RIR de los polvos molidos de Al_2O_3 -75% peso Al durante 4 horas

Se obtuvo un 54.37% peso de alúmina y un 45.63% peso de aluminio final. De esta cuantificación obtenida se puede obtener, por diferencia entre la cantidad de aluminio inicial y final, la cantidad de aluminio que se oxidó durante la molienda, siendo para este caso, 29.37% peso. En la figura 44, se muestran los resultados del RIR-DRX para todas las mezclas de alúmina-aluminio y a diferentes tiempos de molienda.

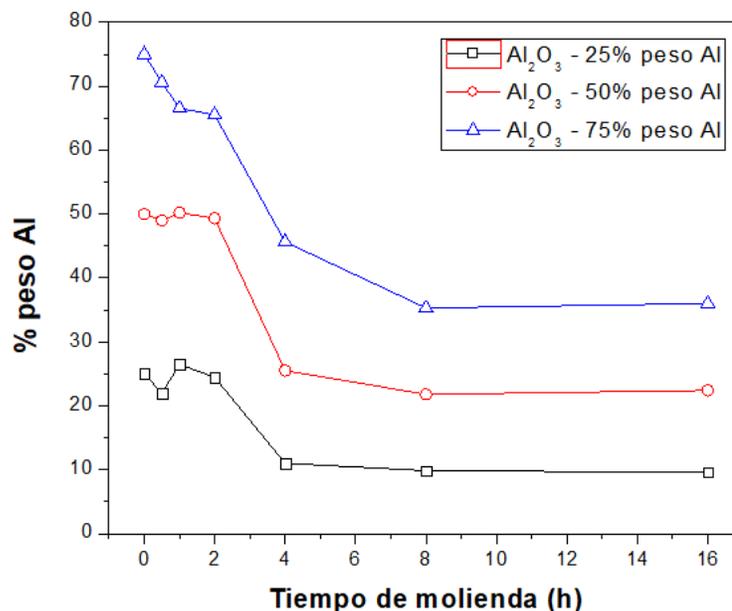


Figura 46.- DRX-RIR: Cantidad de Al después de la molienda de polvos Al₂O₃-Al (RVB/P90)

La gráfica anterior muestra la cantidad de aluminio final que quedó después de la molienda para cada una de las composiciones de las mezclas de polvo de Al₂O₃-Al (expresado en por ciento peso) en función del tiempo de molienda. Se puede observar que a medida que el tiempo de molienda aumenta para cada composición, la cantidad de aluminio inicial va disminuyendo; lo que quiere decir que, el polvo de aluminio se está oxidando al interactuar con el oxígeno que se quedó atrapado dentro del molino durante la molienda y quizá también lo hace con el oxígeno libre en el ambiente cuando se recuperan los polvos. También se puede notar claramente que existe una tendencia de estabilización de la oxidación del aluminio que comienza a partir de cuatro horas de molienda para las tres composiciones; es decir que, la cantidad de aluminio inicial va disminuyendo hasta que no queda suficiente oxígeno dentro del molino o bien, las partículas finas de aluminio ya no tienen enlaces libres para interactuar con el oxígeno del ambiente, por lo que la oxidación comienza a detenerse a partir de cuatro horas.

En la tabla 8 se muestra la cantidad de aluminio oxidado en relación al tiempo de molienda de cuatro horas para las tres composiciones.

Tabla 8.- Cantidad de Al oxidado en cada composición en 4 horas de molienda

	Tiempo de molienda (h)			
	0	4		
	% peso Al Inicial	% peso Al final	% peso Al oxidado	% peso relativo Al oxidado
Al ₂ O ₃ -25% peso Al	25	11.02	13.98	55.92
Al ₂ O ₃ -50% peso Al	50	25.5	24.5	49
Al ₂ O ₃ -75% peso Al	75	45.63	29.37	39.16

Se puede decir, en base a los resultados anteriores que alrededor del 50% del aluminio inicial se oxida después de 4 horas, en las tres composiciones. Esto se puede observar en la última columna de la tabla, donde el porcentaje relativo de aluminio oxidado es la parte proporcional que le corresponde al porcentaje de aluminio oxidado en relación al aluminio inicial.

Otro estudio se realizó para afirmar o descartar una posible oxidación de los polvos de aluminio durante el proceso de molienda. Se le practicó DRX a los polvos de aluminio molidos (sin alúmina) a 16 horas y con una RVB/P de 67. El análisis tuvo una duración de 3 horas en el equipo de difracción, por lo que el patrón de difracción tuvo un alto número de conteos. La figura 45 muestra el patrón de difracción para el aluminio molido a 16 horas.

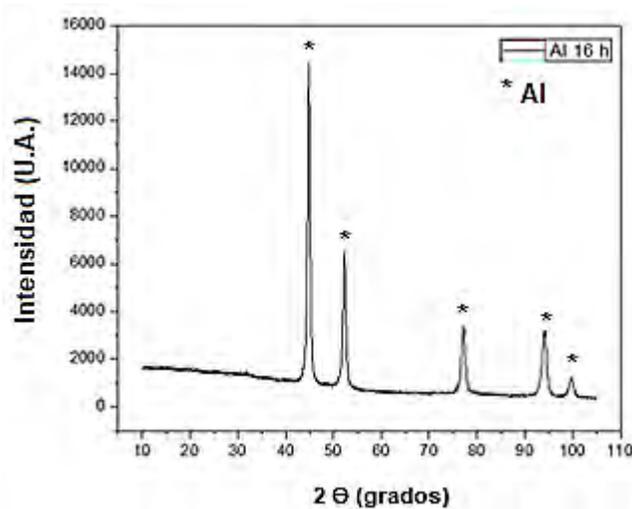


Figura 47.- Patrón de difracción de los polvos molidos de Al a 16 horas a una RVBP de 67

El patrón de difracción del aluminio molido a 16 horas no muestra indicios de una oxidación del aluminio durante la molienda; es decir, los picos de la fase de

alúmina no aparecen en el patrón. Este hecho también se presentó en la molienda de polvo de aluminio (en húmedo) en un trabajo anterior [8], donde se molió polvo de aluminio durante 8 horas y se le realizó el estudio de DRX. En ese tiempo de molienda, tampoco se encontraron los picos característicos de la alúmina en el patrón de difracción, lo que está indicando que no hay una oxidación importante del aluminio durante el proceso de molienda. Esto último se comenta de esta manera porque en general, se sabe que todos los metales se oxidan en la superficie dejando una capa de uno o dos planos atómicos de óxido. En un trabajo encontrado en la literatura [16] se reportó que partículas de aluminio se oxidan durante la molienda, dejando una delgada película de óxido de 3 nm sobre su superficie. Pero, ¿por qué el aluminio se oxida en presencia de alúmina, cuando se muele una mezcla de ambos materiales? ¿Por qué el aluminio no se oxida cuando se muele completamente solo? No está claro si el aluminio de las mezclas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ se oxida dentro del molino o bien, cuando se recupera, pero todo parece apuntar a que el aluminio de las mezclas de polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, bajo las condiciones propuestas en este trabajo, pudiera estar oxidándose durante la molienda. Esto se llegó a concluir porque, tanto las mezclas de polvo molidas como el aluminio molido se recuperaron en las mismas condiciones; el oxígeno del ambiente pudo interactuar con ambos polvos molidos y al parecer no hubo una oxidación del aluminio cuando se molió sin alúmina, ni dentro ni fuera del molino (demostrado por DRX, figura 45). Lo cual descarta la posibilidad de que el aluminio presente en las mezclas de polvo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ molidas, se haya oxidado al momento de su recuperación. Se cree que este fenómeno tiene que ver con el área superficial de las partículas. A mayor área superficial, los polvos se vuelven más reactivos. Es decir, cuando una partícula de polvo se refina hasta tamaños muy pequeños, su área superficial va aumentando y por ende su reactividad. La reactividad es la capacidad de un material para reaccionar a velocidades mucho más rápidas debido a que su superficie se encuentra expuesta debido a la gran área superficial que posee. En otras palabras, una mayor área superficial brinda una gran fuerza impulsora para acelerar los procesos termodinámicos que minimizan la energía libre. De acuerdo con esta explicación, se cree que las

partículas de aluminio molido poseen menor área superficial que las partículas compuestas de alúmina-aluminio molidas, ya que las partículas de alúmina finas le dan mayor área superficial cuando se incrustan en la partícula fina de aluminio, creando más y más área superficial. Entonces, el aluminio de las partículas compuestas tiende a reaccionar más rápido con el oxígeno del medio y se oxida en mayor cantidad que las partículas de aluminio molido por separado.

Todo lo anterior se comprobó calculando el área superficial de una partícula de aluminio y el área superficial de una partícula compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Se determinó que la partícula compuesta tiene un área superficial de $13.139 \text{ m}^2/\text{g}$, mayor al área superficial de $4.699 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondiente a la partícula de aluminio, aumentándose casi tres veces más el área superficial de la partícula compuesta en relación a la partícula de aluminio. Lo que quiere decir que las partículas de aluminio compuestas tienen un mayor impulso termodinámico para oxidarse que las partículas de aluminio sin refuerzos de alúmina. Así, cada vez que una bola impacta a una partícula compuesta se crea más y más área superficial. Los cálculos del área superficial de la partícula compuesta y de la partícula de aluminio se muestran en el anexo 4.

Con la intención de validar los resultados de oxidación del aluminio durante la molienda previamente discutidos, se realizó un estudio TGA. Con este estudio se pudo determinar la cantidad de Al remanente (sin reaccionar), después de la molienda. Los cálculos para determinar la cantidad de aluminio remanente después de la molienda se muestran en el anexo 5.

La figura 46 muestra la gráfica el comportamiento del aluminio remanente o final después de la molienda a distintos tiempos, obtenida de resultados de TGA.

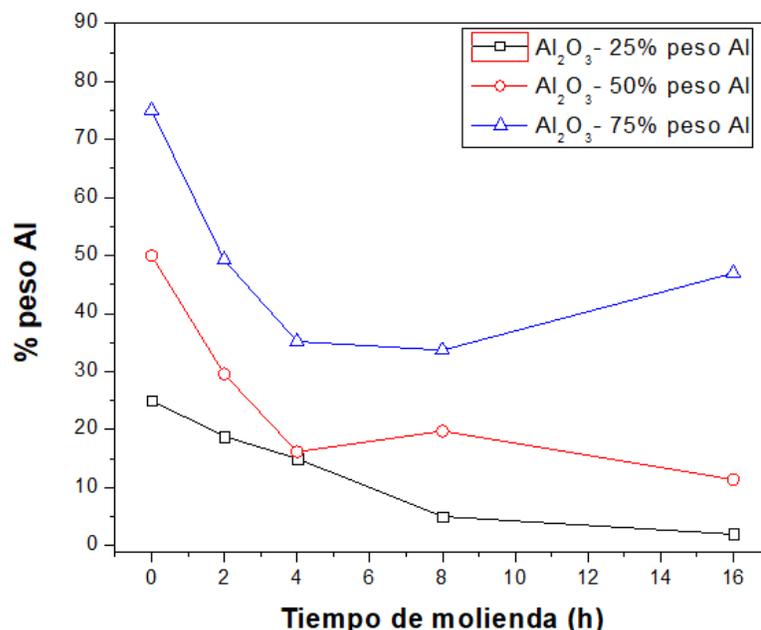


Figura 48.- Aluminio remanente después de moler los polvos Al₂O₃-Al determinado por TGA RVB/P 90

Se puede observar una tendencia similar a la gráfica del aluminio final después de la molienda, cuantificado por DRX-RIR, aunque en este caso no es tan marcada, pues existe una mayor dispersión en los datos. Sin embargo, dicha tendencia nos está indicando que a medida que aumenta el tiempo de molienda, la cantidad de aluminio que se oxida es menor. Esta gráfica no muestra una tendencia constante de la oxidación del aluminio a partir de 4 horas de molienda, como en el caso de la gráfica hecha con datos del DRX-RIR, donde se pronunciaba de mejor manera este hecho. Quizá esto se deba a que las curvas de TGA solamente llegaron hasta 1300°C, con lo cual, algunas no alcanzaron la estabilización, por lo que aún podrían tener una o dos etapas de sinterización por encima de esta temperatura que no se observaron y, por ende, no se tomaron en cuenta en el estudio.

En la figura 47 se muestra esta comparación entre los dos métodos, empleados para la cuantificación de la cantidad de Al final que quedó después de 8 horas de molienda. Para las tres composiciones, se puede ver que los resultados de ambos métodos varían muy poco, menos del 6% peso de aluminio para esta muestra, lo cual indica que los dos métodos son adecuados para la cuantificación del Al

remanente en nuestro sistema. Sin embargo, para que la información que arroje el TGA sea más confiable, las curvas deben mostrar todas las etapas de reacción-sinterización y culminar con un porcentaje de masa final constante.

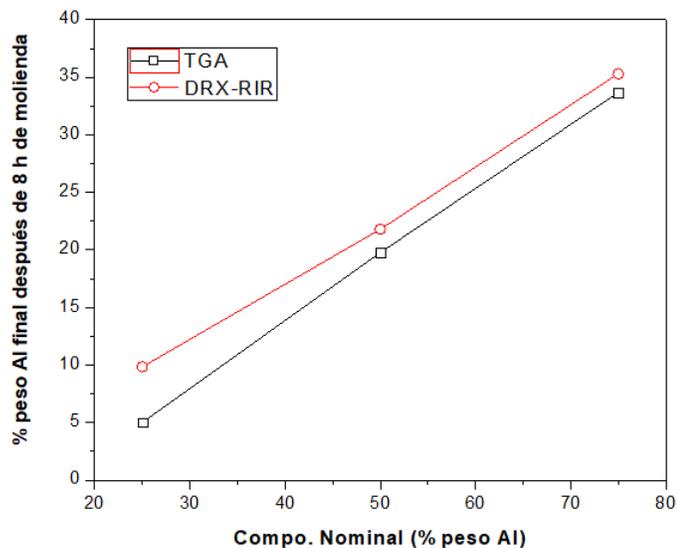


Figura 49.- Al final después de la molienda de polvos Al_2O_3 -Al a 8 h (DRX-RIR vs TGA)

CONCLUSIONES

- Se determinó la Relación Volumen Bolas Polvo efectiva para la molienda de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X= 0, 25, 50, 75$ y 100% peso) en base a dos criterios: alcanzar el máximo refinamiento de tamaño de partícula con la menor contaminación de hierro proveniente de los medios de molienda. Se encontró que las RVB/P óptimas para cada composición son: 10, 10, 40, 50 y 67, respectivamente.
- La RVB/P óptima más baja en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ correspondió a la alúmina, debido a que los materiales frágiles necesitan menos energía por unidad de volumen para procesarse por molienda ya que sólo presentan fractura y soldadura en frío. Por otro lado, la RVB/P óptima más alta correspondió al aluminio debido a que durante la molienda, además de la fractura y soldadura en frío, está presente la deformación plástica.
- La contaminación por hierro presente en los polvos molidos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, causada por el desgaste de los medios de molienda, fue inversamente proporcional al contenido de aluminio en las mezclas, siendo nula en la molienda de aluminio puro.
- Se determinaron los tiempos óptimos para la molienda de polvos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X= 0, 25, 50, 75$ y 100% peso, con RVB/P óptimas de 10, 10, 40, 50 y 67, respectivamente) en base a los dos criterios que se usaron para determinar la RVB/P efectiva. Los tiempos óptimos para cada composición fueron 16, 2, 4, 4 y 16 horas, respectivamente.
- Se determinó que las partículas de alúmina molida presentan una forma irregular, pero con el aumento del tiempo de molienda, las partículas van adoptando una forma cuasi esférica. Las partículas de aluminio son deformadas plásticamente en las primeras horas de molienda, adoptando

una forma laminar, pero después de cuatro horas, éstas comienzan a fracturarse y a formar partículas más pequeñas que van adoptando una forma cuasi esférica a medida que aumenta el tiempo de molienda. Finalmente, las partículas molidas de alúmina-aluminio están compuestas de partículas nanométricas de alúmina, con tamaños de entre 100-300 nm, dispersas en la matriz de aluminio.

- El aluminio sufrió oxidación en un 50% peso aproximadamente durante la molienda para las composiciones de $\text{Al}_2\text{O}_3 - X \text{ Al}$ ($X= 25, 50$ y 75% peso). Se determinó que, la oxidación del aluminio en presencia de alúmina se lleva a cabo debido al aumento del área superficial de la partícula compuesta; es decir, al incrustarse la partícula de alúmina sobre la partícula de aluminio le crea más área superficial. Los cálculos estimaron que el área superficial de las partículas de aluminio aumenta casi tres veces cuando las partículas de alúmina se insertan en ellas, haciendo que se vuelvan más reactivas y la oxidación se pueda dar más fácilmente. Por otro lado, el polvo de aluminio molido sin partículas de alúmina no sufrió oxidación significativa.
- Se determinó un nuevo método para producir nanopartículas de alúmina usando aluminio como agente de control en la molienda de polvos de alúmina, utilizando molinos horizontales de bolas. Con este método se obtuvieron nanopartículas de alúmina de un tamaño máximo de $0.5 \mu\text{m}$ y un tamaño mediano de partícula de $0.18 \mu\text{m}$, en un tiempo de molienda de 16 horas. Se cree que, el aluminio usado como agente de control, podría reducir la soldadura en frío de las partículas frágiles de alúmina, ya que actúan como una capa protectora en forma laminar que impide el contacto directo entre partícula-partícula y al mismo tiempo rompiéndose bajo la capa de aluminio.
- Se determinó que no sólo el tamaño mediano de partícula es un criterio importante a la hora de seleccionar un polvo molido, sino también la fracción volumen de partículas reactivas. Polvos de aluminio, con una fracción volumen de 30% de partículas por debajo de $1 \mu\text{m}$ y polvos de alúmina con fracciones de 70 y 80% volumen de partículas por debajo de $1 \mu\text{m}$, fueron producidos por molienda en un tiempo de 16 horas.

APLICACIONES DEL SISTEMA DE POLVOS MOLIDOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

El mundo de los materiales cerámicos ofrece un amplio abanico de posibilidades en donde el refinamiento de polvos es vital para un buen conformado de las piezas en verde. El sistema de polvos molidos frágil-dúctil, abarca tres regiones: polvos frágiles como la alúmina; polvos alúmina-aluminio y finalmente polvos dúctiles como el aluminio. Después de molerlos bajo las mejores condiciones mediante molinos horizontales de bolas, los polvos con los tamaños más finos pueden ser utilizados en los siguientes casos:

- Alúmina submicrométrica o nanométrica puede ser utilizada para el conformado de piezas cerámicas avanzadas, mediante técnicas como el vaciado de suspensiones, en donde se requieren tamaños de partícula finos. Una de las ventajas de el vaciado de suspensiones es que se pueden lograr piezas muy complejas que no se podrían hacer con otro método de conformado. Además, un tamaño fino de la partícula de alúmina sería benéfico para la reducción de la temperatura de sinterización de las piezas cerámicas en verde. Con tamaños nanométricos, se podrían reducir 200 o 300 °C la temperatura de sinterización de la alúmina.
- Con los polvos molidos de alúmina-aluminio también se pueden conformar piezas de alúmina, mediante métodos de conformado en donde el tamaño de partícula no tiene que ser estrictamente tan fino, como por ejemplo métodos de prensado o de conformado plástico. Con la ayuda de la técnica del RBAO, se pueden producir piezas de alúmina con una resistencia mecánica superior a la obtenida con el conformado de piezas de alúmina convencionales.
- Debido a los resultados preliminares de vaciado de suspensiones, mostrados en el anexo 6, que determinaron que mezclas de polvos molidos

de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ no funcionan para aplicar este método de conformado, polvos de aluminio finos obtenidos en este trabajo, pueden ser utilizados para hacer piezas cerámicas complejas RBAO, por medio de vaciado de suspensiones, pero en vez de moler polvos alúmina-aluminio en un molino de bolas, los polvos de ambos materiales se molerían por separado para obtener tamaños finos y finalmente se mezclarían en una suspensión para después vaciar sobre un molde de yeso, tal como se llevó a cabo en un trabajo anterior de nuestro grupo de trabajo [8].

- Polvos finos de aluminio, inclusive, podrían ser utilizados en cerámicos tradicionales. Puede ser agregados a la pasta de arcilla para hacer ladrillos refractarios, que se utilizarían para la construcción de los arcos que soportan la estructura de un horno ladrillero.

TRABAJOS A FUTURO

- Realizar un estudio detallado por Microscopía Electrónica de Transmisión del sistema de polvos molidos de alúmina-aluminio por molinos horizontales de bolas.
- Obtener alúmina nanométrica por medio de la molienda de polvos de alúmina – X Al (X = 20, 15, 10, 5% peso), usando molinos horizontales de bolas.
- Aumentar la refractariedad de los ladrillos tradicionales, agregando cantidades controladas de aluminio fino.

ANEXOS

Anexo 1.

Efecto del tamaño inicial del aluminio en las moliendas de Al_2O_3 -Al

Otras moliendas se realizaron con el fin de conocer el efecto que tiene el tamaño de la partícula del aluminio inicial en la molienda de mezclas de polvos alúmina-aluminio. Para esto, se prepararon dos mezclas de Al_2O_3 -50% peso Al, una con aluminio de 60 μm y la otra con aluminio de 40 μm ; ambas mezclas manejaron una RVB/P 67 debido a la baja cantidad de polvo que introduce al molino. A cada mezcla se le agregó 2 ml de metanol. El comportamiento de las mezclas de polvos de Al_2O_3 -50% peso Al con respecto al tiempo de molienda se observa en la figura 48.

El estudio de tamaño de partícula para las dos moliendas, muestra que no hay cambios significativos en el refinamiento de la partícula compuesta. Esto se observa en las curvas de DTP-A (figura 48-b y 48-d), ya que el diámetro mediano para 16 horas de molienda se encuentra entre 6.5 μm (con Al de 60 μm) y 8 μm (con Al de 40 μm). Sin embargo, la gráfica de la figura 48-c (con Al de 40 μm), muestra una curva de DTP más estrecha que la gráfica de la figura 48-a (con Al de 60 μm), pues se obtuvo una sola curva bimodal para los tiempos 4, 8 y 16 horas; El valor modal más pequeño logrado fue de 6 μm . También se pudo observar que la deformación plástica del aluminio se mantuvo hasta 1 hora en el caso de la mezcla con aluminio de 40 μm , mientras que para la mezcla con 60 μm la deformación plástica del aluminio se mantuvo hasta 0.5 horas, dando paso a la fractura en el tiempo de 1 hora. Se cree que, entre más grande sea la partícula de aluminio se deformará más rápido y comenzará a fracturarse; cuanto más pequeña sea, la deformación se prolongará por más tiempo antes de que inicie la fractura.

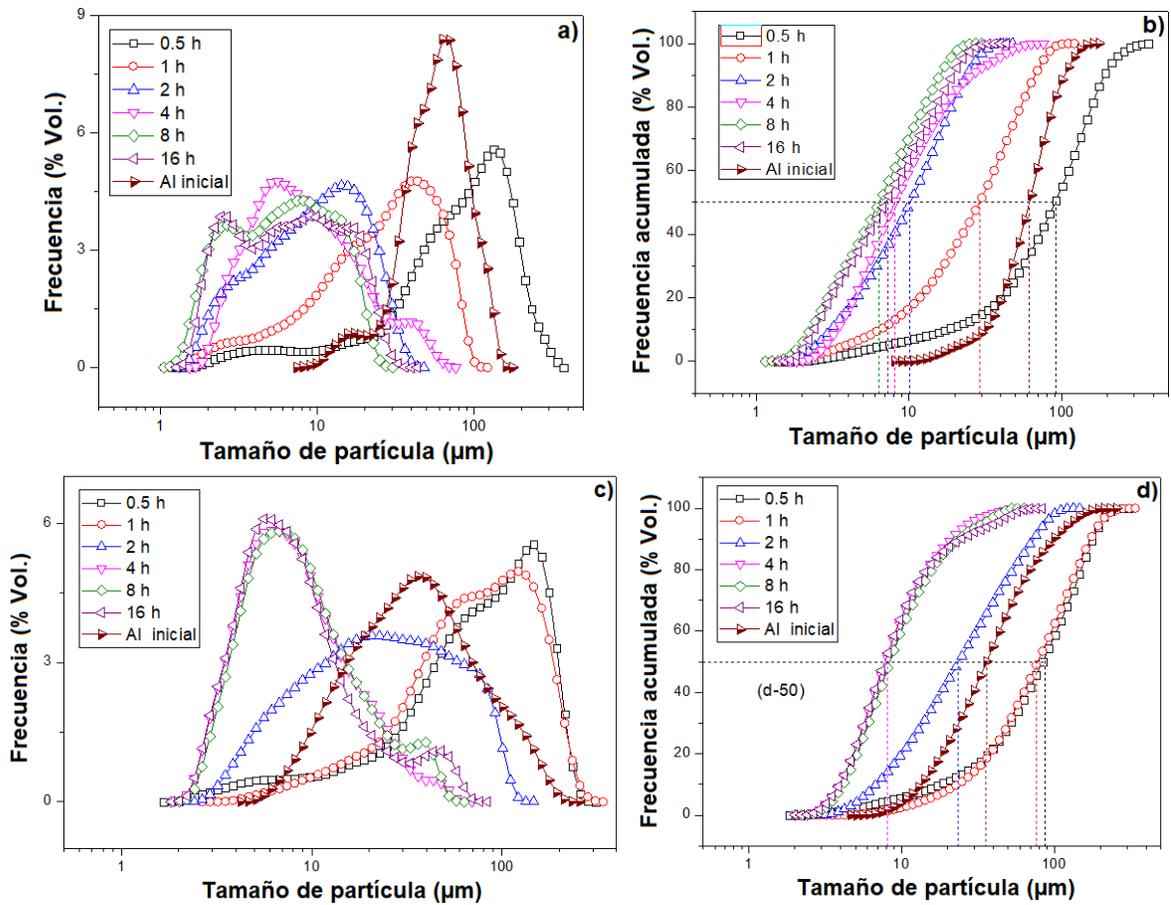


Figura 50.- Refinamiento de los polvos de Al_2O_3 -50%Al con dos tipos de Al inicial a y b) Moliendas con polvo de Al de 60 μm ; c y d) Moliendas con polvo de Al de 40 μm .

Anexo 2

Selección del agente de control de la molienda

Para lograr una molienda eficiente, es necesario contar con la ayuda de un aditivo que tenga el rol de agente de control de la molienda y que tenga un efecto importante en la disminución del tamaño de partícula. Aditivos como el ácido esteárico, son usados como agentes de control en el proceso de molienda. Se ha encontrado en la literatura [16], que el ácido esteárico previene la soldadura en frío en sistemas de polvo dúctiles y en sistemas de polvo dúctil-frágil. Actúa como lubricante y evita que las partículas de polvo se peguen a las paredes del molino y en las bolas de acero. Además, mejora el comportamiento de flujo de los polvos y reduce la fricción entre las partículas adyacentes. Por otra parte, se ha encontrado en la literatura [7] que, el metanol tiene un efecto mayor que el ácido esteárico evitando la soldadura en frío de las partículas en sistemas de polvo dúctiles, sin embargo se puede usar en otros sistemas de polvos, tal como en el caso de esta investigación. Se prepararon 7 mezclas de polvos de alúmina-75% peso Al, con una RVB/P de 90 (10.21 g de mezcla de polvos, para esta composición). Se le agregó a cada mezcla 1% en peso de aditivo (aditivos en polvo, agregados en seco) y, 1.5 y 2 ml (aditivos líquidos), así como se muestra en la tabla 9. El tiempo seleccionado para esta prueba fue de 4 horas.

Tabla 9.- Ayudas para la molienda usadas para el refinamiento de polvos de Al_2O_3 -75%Al

Aditivo	Composición de polvos	RVB/P	Total polvo compuesto (g)	Tiempo de molienda (h)	Cantidad de aditivo
Metanol	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	1.5 ml
Metanol	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	2 ml
Ácido esteárico	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	1% peso
Dextrina blanca	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	1% peso
Hidroxi-metil celulosa	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	1% peso
Glicerina	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	2 ml
Goma arábica	Al_2O_3 -75%Al	90	10.21	4	1% peso

En la figura 49 se observa que el metanol tiene un efecto importante en la reducción del tamaño de partícula. Con 1.5 ml de metanol agregado en la molienda a 4 h, se obtuvo un tamaño medio de partícula de 9 μm , mientras que con 2 ml de metanol se consiguió 3 μm en el mismo tiempo. Todos los aditivos restantes mostraron tamaños de partícula superiores a los 10 micrómetros, con lo que se puede decir que, el metanol tiene un efecto significativo en el refinamiento de tamaño de partícula de los polvos de alúmina-aluminio.

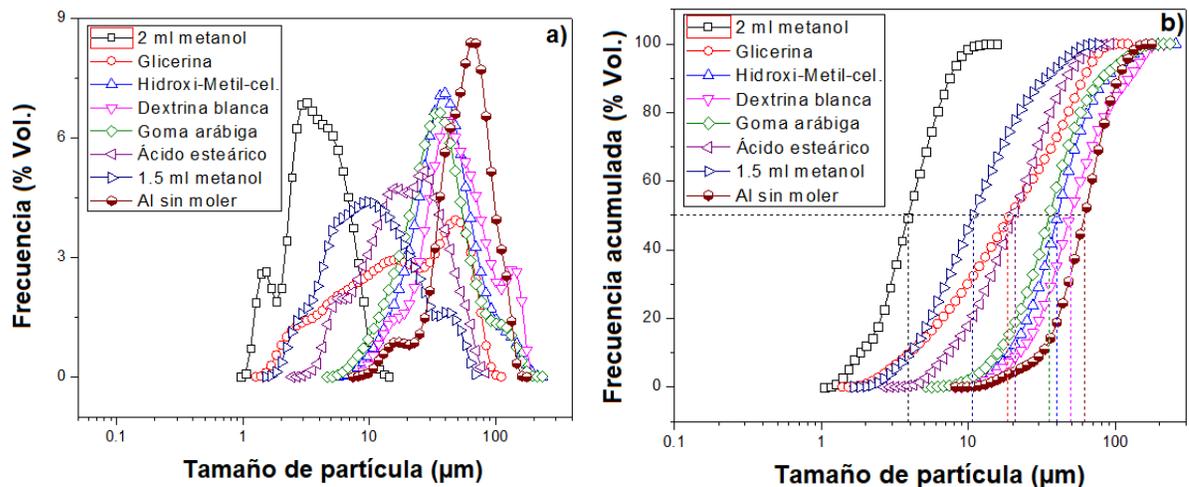


Figura 51.- Refinamiento de los polvos de Al₂O₃-75%Al con varios aditivos
a) Curvas de DTP y b) Curvas de DTP-A

El efecto del metanol en la molienda se puede explicar con los tres fenómenos que se dan en este proceso de refinamiento de polvos: deformación plástica, soldadura en frío y fractura. Lo que hace el metanol es evitar o disminuir el efecto de la soldadura en frío de las partículas. Éstas están sometidas a una gran cantidad de energía dentro del molino de bolas, debido a los impactos que reciben por parte de los balines. Si esta energía es lo suficientemente grande, y además las partículas tienen su superficie libre de cualquier agente que impida la unión en frío, éstas se soldarán entre sí y el tamaño de la partícula crecerá. El alcohol metílico recubre la superficie de las partículas impidiendo el fenómeno de la soldadura en frío; así, los balines impactan a estas partículas recubiertas, quebrándolas debido a que ya poseen micro-grietas causadas por los fuertes impactos que reciben; por lo tanto,

se refinan gradualmente hasta que ya no pueden molerse más. Entonces el metanol es considerado ayuda para la molienda, al igual que la alúmina en el sistema alúmina-aluminio, pues crea un efecto similar a las partículas reforzantes de alúmina en la matriz de aluminio que evitan también la soldadura en frío de las partículas metálicas, lo que hace que éstas se endurezcan por trabajo y comiencen a fracturarse.

El efecto de la cantidad de metanol en la molienda depende de si todas las partículas se cubren con él. Es decir, si se agrega una cantidad de metanol muy pequeña a una gran cantidad de polvo, probablemente quedarán partículas sin recubrir, lo cual propiciará la soldadura en frío de dichas partículas que no están recubiertas por metanol en la superficie. En base a los resultados obtenidos de las dos gráficas anteriores, se determinó que la cantidad óptima de metanol para refinar los polvos del sistema alúmina-aluminio, son 2 mililitros. Esto se traduce en una relación constante de sólidos/líquidos, que sirvió para determinar la proporción de metanol para cualquier cantidad de polvo determinada por la RVB/P, la cual se calculó y se encontró que 2 mililitros de metanol equivalen al 30% volumen de líquidos en la relación; por ende, la cantidad de polvo determinada por la RVB/P equivale al 70% volumen de sólidos. Esta relación constante de sólidos/líquidos es óptima para recubrir a todas las partículas de polvo, evitando así la soldadura en frío, que a su vez favorecerá el refinamiento de los polvos.

Anexo 3.

Determinación visual por color de la contaminación por Fe

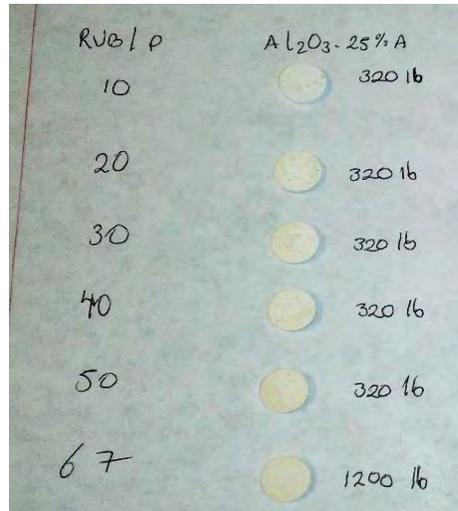
Es sabido que, durante el proceso de molienda que involucre bolas de acero, existe la probabilidad que los polvos se puedan contaminar con hierro. Esto es uno de los problemas más comunes que presentan los cerámicos avanzados, que tienen dentro de su metodología de fabricación, el procesamiento de polvos. Se decidió realizar un estudio para medir la contaminación presente en el sistema de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Así que, primero se sinterizó una pastilla hecha con polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50\%}$ peso Al molidos a 16 horas y con RVB/P de 67. La figura 50 muestra la pastilla después de la sinterización a $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Claramente se observa una coloración marrón, atípica de los materiales hechos de alúmina, lo cual indica que la contaminación por hierro está presente en los polvos molidos.



**Figura 52.- Color atípico de la Al_2O_3 sinterizada debido a la contaminación por Fe
Pastilla hecha con polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50\%}$ peso Al durante 16 h (RVB/P 67)**

Posteriormente, de los polvos obtenidos de las moliendas con RVB/P variable (10, 20, 30, 40, 50 y 67, utilizadas en las mezclas de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{X Al}$, en donde $\text{X} = 0, 25, 50$ y 75% peso) molidas a 16 horas, se tomó aproximadamente 1 gramo de polvo, de cada composición y de cada RVB/P, para realizar pastillas por prensado en seco, que tuvieron un diámetro de 1 cm. Se utilizó un dado de metal y una prensa manual para la fabricación de las pastillas. Las presiones de prensado

fueron 320 y 1200 lb. Luego del conformado de las pastillas se sometieron a una temperatura de 1100 °C. La figura 51 muestra los resultados de esta prueba para la composición de Al₂O₃-25% peso Al.



**Figura 53.- Coloración en pastillas sinterizadas de Al₂O₃ causada por la contaminación de Fe
Pastillas hechas con polvos molidos de Al₂O₃-25%Al con diferentes RVB/P**

La mayoría de las pastillas después de someterse a la temperatura, presentaron una coloración marrón. Como se aprecia en la figura 51, la pastilla con la RVB/P más baja, en este caso la de 10, fue la única que mantuvo el tono blanco característico de la alúmina sinterizada; de ahí en fuera, el resto de las pastillas tomaron un color marrón y cada vez que la RVB/P aumentaba también lo hacía la intensidad del color. Las otras dos composiciones, alúmina con 50 y 75% peso de aluminio tuvieron el mismo comportamiento, aunque con el aumento del aluminio en las mezclas la intensidad del color marrón también disminuyó. Evidentemente, la prueba del color no fue un análisis determinante para poder llegar a una conclusión, pero fue una prueba rápida que ayudó a interpretar, de manera visual, la posible contaminación por hierro en las mezclas de polvos de Al₂O₃-Al durante la molienda.

Anexo 4.

Cálculo del área superficial de una partícula compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

Se realizó el cálculo del área superficial de una partícula de alúmina (tomada como esférica) de un tamaño medio de $0.18 \mu\text{m}$ y del área superficial de una partícula de aluminio de un tamaño medio de $3 \mu\text{m}$. La figura 52 muestra una partícula de aluminio con partículas finas de alúmina incrustadas, que simula la generación de más área superficial cuando se crean partículas compuestas.

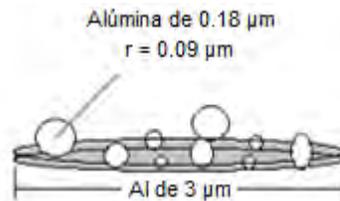


Figura 54.- Partícula compuesta $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ simulando mayor área superficial

Para llevar a cabo el cálculo, se supuso que las partículas de alúmina, después de 16 horas de molienda, tienen una forma esférica; mientras que, a la partícula deformada de aluminio se le dio una forma de poliedro rectangular de $3 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ después del mismo tiempo. Se estableció un volumen total de 1 cm^3 como base de cálculo. Luego se realizaron las operaciones como sigue:

Para calcular el área superficial de una esfera (partícula de alúmina) de radio “r” se utilizó la siguiente ecuación:

$$A_{sp} = 4 * \pi * (r)^2 \quad (4)$$

Para calcular el volumen de la partícula esférica de alúmina de radio “r” se usó la siguiente ecuación:

$$Vp = \frac{4}{3} * \pi * (r)^3 \quad (5)$$

Con la siguiente fórmula se determinó el número de partículas N que caben en un volumen V, que fue de 1 cm³.

$$N = \frac{V}{Vp} \quad (6)$$

Por último, se determinó el área superficial total de todas las partículas que caben en 1 cm³, con la siguiente fórmula:

$$Ast = Asp * N \quad (7)$$

El resultado fue de 33.66 m² (convirtiendo cm² a m²). Como las unidades de área superficial se dan en m²/g, se dividió el resultado anterior entre la masa de alúmina que es proporcional a 1 cm³ quedando **8.44 m²/g**.

Para calcular el área superficial de un poliedro rectangular (partícula deformada de aluminio, figura 53), se utilizó otra fórmula diferente (donde A es área):

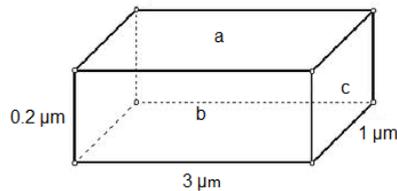


Figura 55.- Poliedro rectangular que simula una partícula deformada de aluminio

$$Asp = 2Aa + 2Ab + 2Ac \quad (8)$$

Para calcular el volumen de un poliedro rectangular (partícula deformada de aluminio), se usó la siguiente ecuación (donde L es "lado"):

$$Vp = L * L * L \quad (9)$$

Luego, se calculó el número de partículas de aluminio que caben en 1 cm³ con la ecuación 10 y finalmente el área superficial de todas las partículas que caben en 1 cm³ con la ecuación 11. El resultado de esta última ecuación fue de 12.69 m², pero para tener unidades de área superficial, se dividió entre la masa de aluminio que es proporcional a 1 cm³, quedando **4.699 m²/g**.

Como se trabaja en términos de área superficial de una partícula compuesta de alúmina-aluminio, se entiende que ambas áreas superficiales, tanto de la partícula esférica de alúmina como de la partícula de aluminio deformado, se deben sumar. El resultado de esta suma es **13.139 m²/g** en un volumen de 2 m² en una proporción de alúmina-50% volumen de Al.

Anexo 5.

Cálculos para determinar el aluminio remanente después de la molienda por TGA

El procedimiento consistió en la obtención de las curvas termogravimétricas de los polvos molidos de alúmina-aluminio, en sus tres composiciones. Luego, ya sobre la curva se identificaron las etapas de reacción, es decir, los puntos de la curva en donde la pendiente cambia. Para cada etapa se obtuvo un valor del porcentaje de masa inicial (% m_1) y un valor del porcentaje de masa final (% m_2). Estos valores sirvieron para saber el porcentaje de ganancia de masa (% Gm) en cada etapa mediante la siguiente fórmula:

$$\%Gm = \frac{\%m_2 - \%m_1}{\%m_2} * 100 \quad (10)$$

El porcentaje de oxígeno ganado durante el proceso de oxidación es: la diferencia entre el porcentaje de masa final de la última etapa (m_f) y el porcentaje de masa inicial obtenido en la primera etapa (m_i), así como se muestra a continuación:

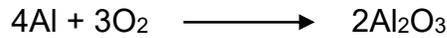
$$\% \text{ masa oxígeno} = \% \text{ masa final} - \% \text{ masa inicial} \quad (11)$$

Si m_i equivale al 100%, la ganancia de oxígeno ¿a cuánto equivale? Esto se resuelve con una regla de tres planteada de la siguiente forma:

$$\% \text{ masa oxígeno efectivo} = \frac{(\% \text{ masa oxígeno}) * 100}{\% \text{ masa inicial}} \quad (12)$$

El resultado de esta operación da el oxígeno efectivo, expresado en porcentaje.

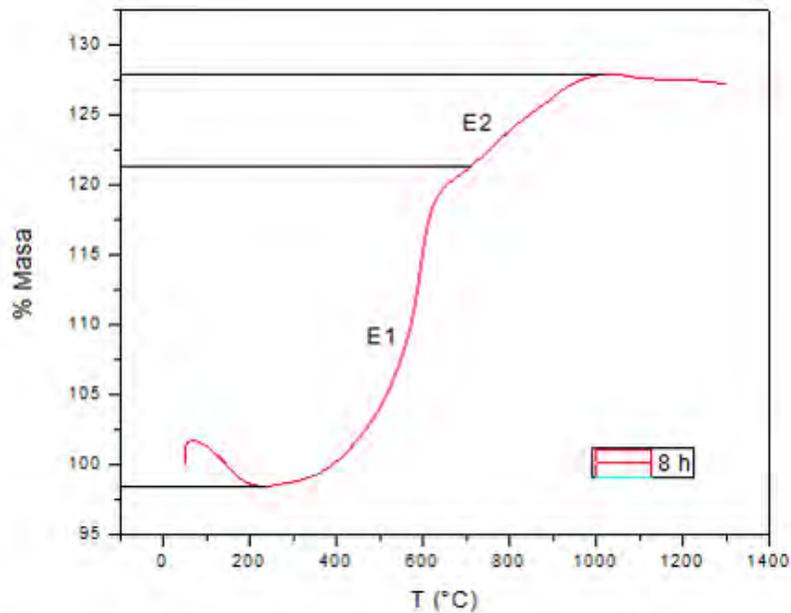
Finalmente, para calcular el porcentaje de Al equivalente (aluminio final después de la molienda), primero se realiza la estequiometría correspondiente para la reacción de oxidación del aluminio, así como se muestra:



Con la ayuda de los pesos atómicos correspondientes al aluminio (27 g/mol) y al oxígeno (16 g/mol), se planteó lo siguiente: se necesitan 4 moles de aluminio (PM=108 g/mol) y 3 moles de oxígeno (96 g/mol) para formar 2 moles de alúmina; por tanto, ¿a cuánto aluminio equivale el oxígeno efectivo calculado? Éste se determinó con la siguiente ecuación:

$$\text{Al equivalente} = \% \text{Oxígeno efectivo} * \frac{108}{96} \quad (13)$$

Así se obtiene la cantidad de aluminio que quedó sin oxidarse después de la molienda. En la figura 54 se muestra el balance de masa para la curva de TGA de la mezcla de polvos de Al₂O₃-75% peso Al molidos a 8 horas.



Composición	Tiempo (h)	Etapa 1			Etapa 2			Ganancia de masa total				% Al equiv	
		m1	m2	%Gm	m1	m2	%Gm	% mi	% mf	mf-mi (%Oxig)	% oxi efect.		
Al ₂ O ₃ -75%Al	0.5												
	1												
	2												
	4												
	8	98.43	121.3	18.8741449	121.3	127.9	5.13682565	98.43	127.9	29.47	29.9400589	33.6825663	
	16												

Figura 56.- Balance de masa realizado para polvos molidos de Al₂O₃-75% peso Al a 8 h

Anexo 6.

Vaciado de suspensiones usando polvos molidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$

El uso más común, que tiene los polvos de tamaños submicrométricos, es en los diferentes métodos de conformado que existen para obtener piezas cerámicas sólidas. Dependiendo de las características del proceso de conformado y de las propiedades deseadas de la pieza final, los polvos de tamaños muy pequeños pueden ser de gran ayuda, incluso al momento del sinterizado de la pieza en verde, ya que polvos compactados muy finos actúan como ayuda para la sinterización, bajando la temperatura de sinterizado. Dentro de los cerámicos avanzados, una de las aplicaciones más destacadas de los polvos submicrométricos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, es obtener piezas de alúmina mediante la técnica RBAO.

En un trabajo previo de nuestro grupo de trabajo realizado en el 2001 [8], se tuvo como objetivo obtener piezas porosas de alúmina de baja contracción, mediante la técnica de vaciado de suspensiones para lograr el conformado de las piezas en verde usando mezclas de polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Ahí también se usó la técnica del RBAO para obtener piezas de alúmina, pero en lugar de moler mezclas de polvo de alúmina-aluminio en un único paso, el aluminio se molió por separado obteniendo un tamaño medio de partícula de 3 μm . Luego, éste se mezcló con alúmina de 0.5 μm y se realizó una suspensión con alcohol metílico como medio líquido, que fue vaciada a presión sobre un molde de yeso. Las piezas en verde obtenidas en ese trabajo no presentaron grietas y se pudieron sinterizar sin ningún problema.

En base a lo antes expuesto, se pretendió probar las mezclas molidas de polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ para preparar obtener piezas porosas de alúmina por vaciado de suspensiones y sinterización. Las pruebas consistieron en usar varias proporciones de sólidos/líquido (40:60, 50:50, 60:40 % en peso) empleando metanol como medio líquido. La suspensión fue preparada en recipientes de

plástico de 250 ml conteniendo balines de alúmina, girando durante 24 h. La composición utilizada fue la de alúmina-75% peso Al, molida a cuatro horas, debido a que fue la composición que con ella se obtuvo tamaños de partícula compuesta de entre 6 y 8 μm , en el menor tiempo posible. Antes de cerrar los recipientes de plástico, el 40% del volumen del recipiente de plástico fue llenado con balines de alúmina para dispersar a la suspensión. Finalmente, estos recipientes de plástico se pusieron en un molino planetario (Universidad Autónoma de Querétaro) y otros en la mesa de rodillos, como si fueran molinos horizontales. Como el molino planetario requiere de menos energía para dispersar la suspensión, se trabajó con un tiempo de una hora de dispersión. Para el caso del uso de una mesa de rodillos convencional, el tiempo de dispersión de la suspensión fue de 24 horas, haciendo girar los recipientes de plástico. El vaciado se hizo inmediatamente después de parar el molino planetario y los rodillos. Se colocaron moldes de vidrio sobre el molde de yeso y se pegaron a él con plastilina para evitar fugas de líquido. Luego, la suspensión fue vertida en los moldes y enseguida se taparon para evitar la evaporación del metanol. Cuando la pastilla quedó conformada, el molde de vidrio se retiró para poder despegar la pastilla del molde de yeso. Después, las pastillas obtenidas se secaron en una mufla a 50 °C durante dos horas para eliminar el exceso de humedad. Finalmente se sinterizaron a 1600°C. Los resultados del conformado de las piezas de alúmina-aluminio por vaciado de suspensiones se discuten a continuación. La figura 55 muestra a las pastillas en verde después del vaciado, hechas con polvos molidos de Al_2O_3 -75%Al a 4 horas. Las imágenes presentadas fueron pastillas hechas con la suspensión dispersada durante 1 hora en un molino planetario.

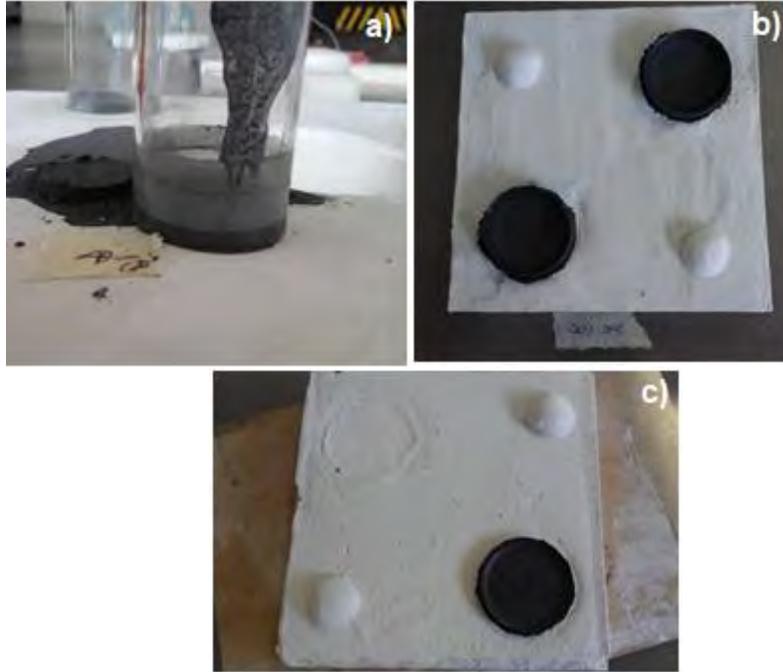


Figura 57.- Piezas en verde hechas por vaciado de susp. con polvos molidos Al_2O_3 -75%Al 4h
Proporción sólidos/líquidos a) 40%:60%; b) 50%:50% y c) 60%:40%

Como se puede observar en las imágenes de la figura 55 las pastillas salieron completamente del molde, pero en ocasiones parte de la pastilla se quedaba pegado al vidrio o al yeso (figura 55-a). También se ven algunas grietas en la superficie de las pastillas, como en el caso de la figura 55-c. Este agrietamiento sucedió minutos después de que se desmoldaran y en la mayoría de las pastillas hechas con las tres proporciones sólidos/líquido. Resultados similares se tuvieron con las pastillas hechas con la suspensión dispersada por 24 horas en un molino de bolas horizontal y con otras composiciones de polvos molidos Al_2O_3 -Al.

Después de secar las pastillas en verde dentro de una mufla a 50 °C durante dos horas, se sinterizaron a 1600 °C. La figura 56 muestra las pastillas después de la sinterización.

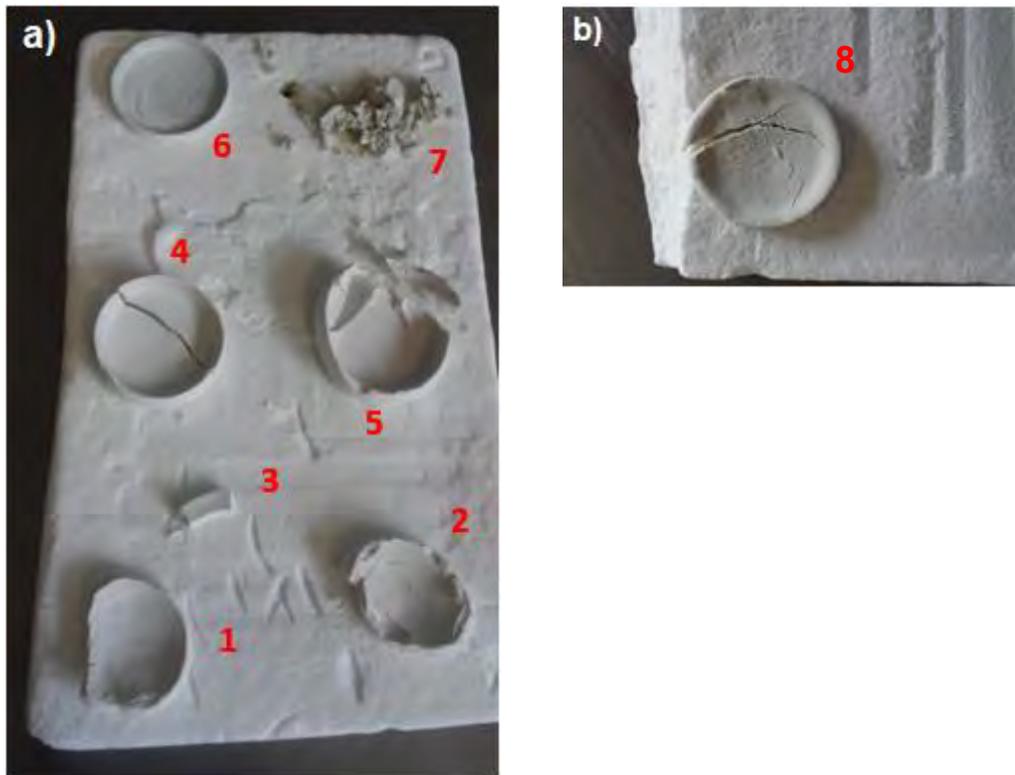


Figura 58- Piezas sinterizadas de alúmina hechas con polvos Al_2O_3 -75%Al molidos a 4 h.

Como se observa en la figura 56-a y 56-b, todas las pastillas conformadas, no importando la cantidad de sólidos/líquidos, sufrieron algún tipo de defecto. En la figura 56-a hay pedazos de pastillas que se recuperaron después de desmoldarlas debido a que parte de la pastilla se quedó en el molde (pastillas 1 y 2), inclusive se deshicieron (pastilla 7). Otras estaban completas, pero presentaron grandes grietas o se fracturaron como el caso de las pastillas 4, 5 y 8. La pastilla 6 también presentó una grieta, más pequeña comparada con la pastilla 4, pero al final ninguna quedó completamente entera o sin grietas.

De acuerdo con los resultados anteriores, del vaciado de suspensiones con polvos molidos de alúmina-aluminio, se determinó que las mezclas de polvos molidos de alúmina-aluminio, no funcionan para hacer vaciado de suspensiones. Esto se le puede atribuir a tres situaciones: la primera, se cree que el hierro generado por el desgaste de los medios de molienda, es el causante de las grietas en las pastillas, debido a que, durante el vaciado éste se va oxidando y se expande. La segunda,

se piensa que los tamaños alcanzados en las moliendas (no submicrométricos) no son los adecuados para estabilizar la suspensión y tener un buen conformado, ya que, con mayor tamaño de partícula, la suspensión sedimenta muy rápido impidiendo un buen acomodamiento de las partículas; es decir, las partículas grandes caerían primero al fondo y al final caerían las partículas más finas, por lo que no habría una distribución uniforme de tamaños en la pieza conformada. El tercer aspecto que se ha considerado es la morfología de la partícula. Partículas con formas irregulares (no esféricas o casi esféricas), con picos o salientes, podrían evitar un acomodamiento homogéneo, dejando espacio vacío entre ellas que debilita la estructura cuando se somete a sinterización.

Tal resultado, confirma que el vaciado de suspensiones debe ser hecho, preferiblemente con una mezcla de polvos molidos por separado. En un trabajo encontrado en la literatura [30] se reportó que, aunque la adición de alúmina al aluminio mejora la eficiencia de molienda, el polvo está contaminado por los medios de molienda (En el caso del RBAO, con zirconia). Al no usar alúmina durante la molienda, la contaminación de zirconia se redujo de 5% peso a menos del 0.03% peso. La molienda separada de aluminio brinda ventajas al proceso para controlar la contaminación y las características iniciales de las partículas de aluminio. Para controlar mejor el proceso RBAO, estos resultados sugieren que el polvo de aluminio debe molerse por separado y luego agregarse al polvo de alúmina mediante la mezcla.

GLOSARIO

Aglomerado. Cúmulo constituido por partículas o fragmentos de partículas de polvo, de uno o varios materiales.

Área superficial. Es la medida del área total que ocupa la superficie de un objeto.

Deformación plástica. Modo de deformación en el que el material no regresa a su forma original después de retirar la carga aplicada.

Difractograma. Gráfico que se obtiene como resultado de la Difracción de Rayos X de un material, en el que se muestra uno o varios patrones de difracción. Sirve para el estudio o análisis de fases cristalinas.

Dislocación. Es un defecto lineal que se puede describir como la ausencia o inserción de un plano atómico extra en la estructura del cristal.

Endurecimiento por trabajo. También llamado endurecimiento por deformación, es un endurecimiento de un material, generalmente metálico dúctil, por una deformación plástica a nivel macroscópico que tiene el efecto de incrementar la densidad de dislocaciones en el material.

Estado estable. Término utilizado para describir el equilibrio entre los fenómenos de fractura y soldadura en la molienda mecánica.

Lixiviación. Extracción de la materia soluble de una mezcla mediante la acción de un disolvente líquido.

Medios de molienda. Se refiere a partes esenciales del molino, tales como las bolas o balines, ejes giratorios con extensiones, paredes, fondo y tapa, que generalmente son de acero.

Nanopartícula. Se entiende como una partícula que tiene un tamaño menor a 100 nm.

Partícula compuesta. Partícula hecha de dos materiales, producida por métodos mecánicos.

RBAO. Técnica para producir cerámicos de alúmina con baja contracción.

RVB/P. Relación Volumen Bolas Polvo.

Sinterización. Unión de partículas, en donde la disminución de porosidad se da por calor o reacción química.

Soldadura en frío. Proceso de soldadura en estado sólido que se lleva a cabo sin necesidad de ninguna fusión en la interfaz de unión de las partículas.

Submicrométrico. Que tiene un tamaño menor a 1 micrómetro.

Termogravimetría. Método de análisis térmico en el que la masa de una muestra se mide en función del tiempo a medida que cambia la temperatura.

Vaciado de suspensiones. Técnica de conformado de cerámicos, mediante la cual, partículas cerámicas son suspendidas en un líquido, para luego ser vaciadas en un molde poroso de yeso, que elimina el líquido y deja un compacto que adquiere la forma del molde.

Piroforicidad. Característica de un material o sustancia que puede inflamarse espontáneamente en el aire.

REFERENCIAS

- [1] D. R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, México: International Thomson Editores, 1998.
- [2] D. W. Richerson, Modern ceramic engineering, 2005.
- [3] M. Ramírez Fernández, «Cunatificación por DRX-RIR,» de *Estudio de la cristalografía y cuantificación por DRX en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento.*, Madrid, España, Universidad Autónoma de Madrid, 2016, pp. 74,75,76.
- [4] S. P. R., Mechanical alloying. Fundamentals and applications, Stevenage, England: Cambridge International Science Publishing, 2000.
- [5] S. R. Chauruka, A. Hassanpour, R. Brydson, K. J. Roberts, M. Ghadiri y H. Stitt, «Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina,» *Chemical Engineering Science*, nº 134, pp. 774-783, 2015.
- [6] M. Muslimin y M. Y. M. S., «The effect of high-energy milling on the crystallite size of alumina,» *Journal of nuclear and related technologies*, vol. 6, nº 1, pp. 95-101, 2009.
- [7] M. Ramezani y T. Neitzert, «Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process,» *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 55, nº 2, pp. 790-798, 2012.
- [8] C. Tejeda Peñafiel, Tesis de Licenciatura "Fabricación de piezas porosas de alúmina con mínima contracción", Pachuca de Soto, Hidalgo, México: ICBI-UAEH, 2001.
- [9] J. Guerrero Paz, «Ductile powders mechanically alloyed in an effective way,» *Advanced Materials Research*, vol. 976, pp. 119-123, 2014.
- [10] B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. An y R. Vaidyanathan, «Synthesis and characterization of high volume fraction Al-Al₂O₃ nanocomposite powders by high-energy milling,» *Mater. Sci. Eng.*, nº 425, pp. 192-200, 2006.
- [11] Z. Razavi Hesabi, A. Simchi y S. M. Seyed Reihani, «Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric alumina reinforced Al matrix composites,» *Materials science and engineering*, nº 428, pp. 159-168, 2006.
- [12] S. M. Zebarjad y S. A. Sajjadi, «Microstructure evaluation of Al-Al₂O₃ composite produced by mechanical alloying method,» *Mater. Des.*, nº 27, pp. 684-688, 2006.

- [13] S. M. Zebarjad y S. A. Sajjadi, «Dependency of physical and mechanical properties of mechanical alloyed Al-Al₂O₃ composite on milling time,» *Mater. Des.*, nº 28, pp. 2113-2120, 2007.
- [14] S. S. Razavi Tousi, R. Yazdani Rad, E. Salahi, I. Mobasherpour y M. Razavi, «Production of Al-20 wt.% Al₂O₃ composite powder using high energy milling,» *Powder Technology*, nº 192, pp. 346-351, 2009.
- [15] S. Bertrand, T. Michalet, A. Giraud, M. Parlier, A. Bataille, R. Duclos y J. Crampon, «Processing, microstructure and mechanical strength of reaction-bonded Al₂O₃ ceramics,» *Ceramics International*, nº 29, pp. 735-744, 2003.
- [16] Q. Han, R. Setchi y S. L. Evans, «Synthesis and characterisation of advanced ball-milled Al-Al₂O₃ nanocomposites for selective laser melting,» *Powder Technology*, nº 297, pp. 183-192, 2016.
- [17] D. Poirier, R. A. L. Drew, M. L. Trudeau y R. Gauvin, «Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum nanocomposites,» *Mater. Sci. Eng. A.*, nº 527, pp. 7605-7614, 2010.
- [18] H. Su, W. Gao, Z. Feng y Z. Lu, «Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites,» *Materials Design*, nº 36, pp. 590-596, 2012.
- [19] F. Essl, J. Bruhn, R. Janssen y N. Claussen, «Wet milling of Al-containing powder mixtures as precursor materials for reaction bonding of alumina (RBAO) and reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A),» *Materials chemistry and physics*, nº 61, pp. 69-77, 1999.
- [20] M. T. Khorshid, S. A. J. Jahromi y M. M. Moshksar, «Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al₂O₃ particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion,» *Materials Design*, nº 31, pp. 3880-3884, 2010.
- [21] J. Naser, W. Riehemann y H. Ferkel, «Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders,» *Materials Science and Engineering*, pp. 467-469, 1997.
- [22] F. Tang, M. Hagiwara y J. M. Schoenung, «Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured Al-5083/SiCp composites prepared by cryomilling,» *Materials Science and Engineering*, nº A407, pp. 306-314, 2005.
- [23] D. C. Jia, «Influence of SiC particulate size on the microstructural evolution and mechanical properties of Al-6Ti-6Nb matrix composites,» *Materials Science and Engineering*, nº A289, pp. 83-90, 2000.

- [24] H. Ferkel y B. L. Mordike, «Magnesium strengthened by SiC nanoparticles,» *Materials Science and Engineering*, nº A298, pp. 193-199, 2001.
- [25] N. Claussen y S. WU, «Processing and properties of Reaction-Bonded Al₂O₂ (RBAO) and mullite ceramics,» vol. V.4, 1990.
- [26] R. Ramírez Martínez, Efecto de la distribución de tamaño de bola en la molienda de Cu, CuO y el aleado mecánico de Cu-15% atómico de Al en un molino horizontal de bolas, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, 2006.
- [27] L. Guerrero, Tesis en proceso.
- [28] A. T. Osorio, Obtención de nanopartículas de MoO₃ en un molino de baja producción, Pachuca, Hidalgo, México, 2005.
- [29] B. D. Cullity y S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc., 2001.
- [30] E. Suvaci, G. Simkovich y G. L. Messing, «The Reaction-Bonded Aluminum Oxide process: I, the effect of attrition milling on the solid-state oxidation of aluminum powder,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 2, nº 83, pp. 299-305, 2000.
- [31] W. F. Smith y J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, México: McGraw-Hill, 2006.
- [32] J. Morales Güeto, *Tecnología de los materiales cerámicos*, España: Díaz de Santos, 2005.
- [33] J. S. Haggerty y Y. M. Chiang, «Reaction-Based Processing Methods of Ceramics and Composites,» 1990.
- [34] T. D. Fletcher, A. H. Heuer, S. Wu y N. Claussen, «Microstructural Evolution in Reaction-Bonded Al₂O₃ Ceramics,» 1991.
- [35] S. Wu, D. Holz y N. Claussen, «Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxide Ceramics,» 1990.
- [36] N. Claussen, «Processing, reaction mechanisms and properties of oxidation-formed Al₂O₃-matrix composites,» vol. V. 4., 1993.
- [37] S. Wu y N. Claussen, «Fabrication and Properties of Low-Shrinkage Reaction-Bonded Mullite,» 1990.
- [38] S. Okada, «Development and Applications of Porous Ceramic Materials,» 1984.

- [39] D. Trim y A. Stanislaus, «Appl. Catalysis,» vol. V. 21., 1986.
- [40] D. Holz, M. Geerken, S. Wu, R. Janssen y N. Claussen, «HIP of Reaction-Bonded Alumina (RBAO) with Various Ratios of Open-to-Closed Porosity,» 1990.
- [41] M. P. Groover, Fundamentos de manufactura moderna. Materiales, procesos y sistemas, México: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., 1997.
- [42] J. Liu, Y. Li, Y. Li, S. Sang y S. Li, «Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent.,» *Ceramics International*, nº 42, pp. 8221-8228, 2016.
- [43] Z. Zivcová, E. Gregorová, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot y C. Poulter, «Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent.,» *Journal of the European Ceramic Society*, nº 29, pp. 347-353, 2009.
- [44] N. Claussen, S. X. Wu y D. Holz, «Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: processing, reaction mechanisms and properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, nº 14, pp. 97-109, 1994.
- [45] J. Luyten, J. Coymans y R. Leysen, «Shaping of a RBAO-membrane support,» *Key Engineering Materials*, pp. 132-136, 1997.
- [46] C. Falamaki, A. Aghaei y N. R. Ardestani, «RBAO membranes/catalyst supports with enhanced permeability,» *Journal of the European Ceramic Society*, nº 21, pp. 2267-2274, 2001.
- [47] N. Claussen, T. Le y S. Wu, «Low-shrinkage reaction bonded alumina,» *Journal of the European Ceramic Society*, nº 5, pp. 29-35, 1989.
- [48] V. A. Mayer, Annual book of ASTM standards, Eagan, MN, U.S.A.: No found, 2013.