



UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN VOLUMEN
BOLAS/POLVO PARA LA MOLIENDA EFECTIVA DE
MATERIALES FRÁGILES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO DE MATERIALES

P R E S E N T A:

LAURA GUERRERO SAUCE

DIRIGIDA POR:

DR. JAIME GUERRERO PAZ

Pachuca de Soto, Hgo., Octubre 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 12 de octubre de 2022

Número de control: ICBI-D/1277/2022
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Laura Guerrero Sauce**, quien presenta el trabajo de titulación "**DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN VOLUMEN BOLAS/POLVO PARA LA MOLIENDA EFECTIVA DE MATERIALES FRÁGILES**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dr. Alberto Arenas Flores

Secretario: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Vocal: Dr. Jaime Guerrero Paz

Suplente: Dr. Jesús García Serrano

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAASYCC



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_jcibi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

DEDICATORIA

A mis padres

Jaime Guerrero Paz y Maribel Sauce Rangel

Este trabajo es para ustedes que educaron e hicieron de mi lo que soy ahora, que tuvieron paciencia y me brindaron su apoyo en todo momento, animándome a no rendirme e impulsándome a seguir adelante, jamás lo habría logrado sin ustedes. Agradezco infinitamente a Dios y al universo que ustedes sean mis padres, porque mejores padres no pude haber tenido, los amo.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis y padre, Dr. Jaime Guerrero Paz, por guiarme, apoyarme y ayudarme a no perderme en el camino, por darme tanto amor, por compartirme su sabiduría y por enseñarme que *“el tiempo es nuestro mejor aliado”*.

A mi mamá por su comprensión y apoyo en todo momento, por sus consejos y por toda la paciencia que tuvo conmigo y sobre todo por su amor incondicional.

A mi compañera de laboratorio y amiga Delin Ordoñez, por brindarme su amistad y hacer de este camino más ameno, por compartirme sus conocimientos, y por su ayuda, apoyo y consejos a lo largo de este tiempo.

A mis sinodales M. en C. Alberto Arenas Flores, Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández, Dr. Jesús García Serrano, Dr. Moisés Ocampo Fernández por su apoyo y tiempo dedicado al mejoramiento de este trabajo.

A I.Q. María Aurora Méndez Marzo y al Dr. Martín Reyes Pérez, por su apoyo con el Análisis de tamaño de partícula.

Al Dr. Fidel Pérez Moreno y al M. en C. Sergio Guzmán, por su apoyo con el Análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica.

A la Dra. Lis Tamayo Rivera, por su colaboración con Microscopía Electrónica de Barrido.

Y finalmente, a mis amigos por llenar mis días con risas, café y pláticas profundas.

RESUMEN

La molienda es un proceso donde un material en polvo refina su tamaño a través de la deformación, fractura y soldadura en frío de sus partículas. El efecto que tiene la cantidad de polvo utilizada influye en la efectividad de la molienda. El presente trabajo consistió en determinar la Relación Volumen Bolas/Polvo óptima para la molienda de sistemas cerámicos en la cual se logra el máximo refinamiento de tamaño de partícula, con la mínima contaminación de Fe. Se realizaron moliendas a diferentes tiempos a cuatro materiales representativos de cerámicos avanzados y tradicionales, siendo éstos, arcilla, vidrio ámbar, zircón y alúmina, utilizando diferentes Relaciones Volumen Bolas/Polvo. Se midieron tamaños de partícula por Difracción Láser, y se determinó la cantidad de Fe en los polvos molidos por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica. Se encontró que la Relación Volumen Bolas/Polvo de 10 fue la óptima para los cuatro sistemas cerámicos estudiados, lo que sugiere que, cualquier material frágil podría ser molido de manera efectiva usando dicha relación. Por otro lado, se encontró que los cerámicos de mayor tenacidad sufren menor contaminación de Fe durante su molienda y además requieren un tiempo largo (16 h) para alcanzar el máximo refinamiento de tamaño de partícula, siendo el caso de alúmina y vidrio. Por el contrario, materiales con menor tenacidad se contaminaron más de Fe durante la molienda, pero solo requirieron 4 h, siendo el caso de la arcilla y el zircón. Finalmente, los polvos molidos en condiciones óptimas alcanzaron porcentajes altos de volumen de material reactivo siendo %71.2, %37.7, %43.7 y %25.3 para alúmina, vidrio, arcilla y zircón respectivamente lo que permite que sea posible fabricar polvos con mayor área superficial utilizados como ayuda para la sinterización o para fabricar piezas sinterizadas a baja temperatura.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1 Materiales Cerámicos	2
2.2 Clasificación de materiales cerámicos	2
2.3 Procesos de fabricación de polvos cerámicos	4
2.4 Molienda	7
2.4.1 Parámetros que afectan la molienda.....	11
3. ANTECEDENTES	14
3.1 Efecto de la cantidad de Polvo en la efectividad de la Molienda	14
4. JUSTIFICACIÓN.....	15
5. OBJETIVOS.....	16
5.1 Objetivo General.....	16
5.2. Objetivos Específicos	16
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	17
6.1 MATERIA PRIMA.....	18
6.1.1 Arcilla.....	18
6.1.2 Vidrio Ámbar	19
6.1.3 Alúmina A13.....	19
6.1.4 Zircón	20
6.2 EQUIPO.....	21
6.3 AGENTE DE CONTROL EN LA MOLIENDA.....	22
6.5 MOLIENDA.....	22
6.5.1 Limpieza de Molinos	22
6.5.2 “Contaminación” de Molinos con Materia prima.....	23
6.5.3 Determinación de la RVB/P óptima	24
6.5.4 Preparación de polvo para molienda.....	25
6.6 CARACTERIZACIÓN.....	26
6.6.1 Análisis Químico: Espectroscopia de Absorción Atómica	26
6.6.2 Análisis de Tamaño de Partícula.....	27

7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
7.1	Caracterización de la materia prima	29
7.2	DETERMINACIÓN DE LA RVB/P ÓPTIMA PARA MATERIALES FRÁGILES	31
7.2.1	ARCILLA	32
7.2.1.1	Contaminación de Fe durante la molienda de arcilla a diferente RVB/P.....	32
7.2.1.2	Tamaño de partícula de arcilla como función de la RVB/P	33
7.2.2	VIDRIO	35
7.2.2.1	Contaminación de Fe durante la molienda de vidrio a diferente RVB/P	35
7.2.2.2	Tamaño de partícula de vidrio como función de la RVB/P	36
7.2.3	ZIRCÓN.....	37
7.2.3.1	Contaminación de Fe durante la molienda de zircón a diferente RVB/P.....	37
7.2.3.2	Tamaño de partícula de zircón como función de la RVB/P	38
7.2.4	ALÚMINA.....	40
7.2.4.1	Contaminación de Fe durante la molienda de alúmina a diferente RVB/P.....	40
7.2.4.2	Tamaño de partícula de alúmina como función de la RVB/P	40
7.3	DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE MOLIENDA PARA MATERIALES FRÁGILES	42
7.3.1	Tamaño de partícula de la arcilla como función del tiempo de molienda	42
7.3.2	Tamaño de partícula del vidrio como función del tiempo de molienda	44
7.3.3	Tamaño de partícula del zircón como función del tiempo molienda.....	46
7.3.4	Tamaño de partícula de Alúmina como función del tiempo de molienda	48
7.4	MOLIENDA EFECTIVA DE MATERIALES CERÁMICOS FRÁGILES.....	50
8.	CONCLUSIONES	60
	ANEXO 1	61
	Efecto del tiempo de sonicación en la dispersión de partículas.....	61
	ANEXO 2	65
	Efecto del metanol como agente de control en la molienda	65
9.	REFERENCIAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Diagrama de Flujo del Proceso de Fabricación de Materiales Cerámicos Convencionales (David W Richerson, 2018)	5
Figura 2.- Elementos clave de un molino de bolas típico (David W Richerson, 2018).	7
Figura 3.- Molienda en tiempos iniciales de a) Partículas Frágiles y b) Partículas Dúctiles	11
Figura 4.- Proceso de atrapamiento de un microvolumen de un polvo entre dos bolas	12
Figura 5.- Diagrama de Flujo de la Metodología Desarrollada	17
Figura 6.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Alúmina A13	20
Figura 7.- Secuencia de limpieza del molino de bolas	23
Figura 8.- Curvas de frecuencia en volumen (a) y frecuencia acumulativa (b), para ACT9 y ACT10	29
Figura 9.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Zircón inicial	30
Figura 10.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Vidrio Ámbar inicial.....	31
Figura 11.- Curva de % peso de contaminación de Hierro en polvos de Arcilla molidos por 16h a diferentes RVB/P's	32
Figura 12.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Arcilla, molida a diferente RVBP por 16 h	33
Figura 13.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro en polvos de vidrio molidos por 16 h a diferentes RVB/P's	35
Figura 14.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Vidrio Ámbar molido a diferentes RVB/P por 16 h.....	36
Figura 15.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro en polvos molidos de Zircón por 16h a diferentes RVB/P's	37
Figura 16.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Zircón molido a diferentes RVB/P por 16h.....	38
Figura 17.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro en polvos de Alúmina A13 molidos por 16h a diferentes RVB/P's.....	40
Figura 18.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Alúmina A13 molida a diferentes RVB/P por 16 h.....	41
Figura 19.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Arcilla molida con RVB/P 10 a diferentes tiempos	42
Figura 20.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para la molienda de Vidrio Ámbar con RVB/P 10 a diferentes tiempos	44
Figura 21.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para la molienda de Zircón con RVB/P 10 a diferentes tiempos	46

Figura 22.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para la molienda de Alúmina A-13 con RVB/P 10 a diferentes tiempos.....	48
Figura 23.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro durante la molienda por 16 h de Alúmina A13, Arcilla, Vidrio y Zircón a diferente RVB/P.....	50
Figura 24 Imágenes MEB de a) Alúmina 0h y b) Alúmina 16h.....	51
Figura 25 Imágenes de MEB de Vidrio Ámbar molido a) 4h y b) 16h.....	52
Figura 26 Imágenes de MEB de Arcilla molida a) 0h, b) 4h y c) 16h	53
Figura 27 Imágenes de MEB de Zircón molido a) 0h, b) 4h y c) 16h.....	54
Figura 28.- Gráficas de D50 (a) y % volumen reactivo (b) de las moliendas de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina a diferentes tiempos.....	56
Figura 29.- Efecto del baño ultrasónico en la dispersión de partículas de Arcilla (a) y (b) y Vidrio (c) y (d).....	63
Figura 30.- Formación de aglomerados en las paredes del molino	65
Figura 31.- Curvas de Frecuencia y Frecuencia acumulativa de la molienda con metanol (a) y sin metanol (b) de polvos de arcilla, molidos con una RVB/P 10 a diferentes tiempos. ..	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Técnicas de Procesamiento de Polvos cerámicos iniciales (Para obtener diferentes tamaños) (David W Richerson, 2016)	6
Tabla 2.- Fases minerales identificadas por DRX y semi cuantificadas por RIR (Relative Intensity Ratio) en el material arcilloso ACT9 y lama ACT10. (Hernandez, 2018)	19
Tabla 3.- Análisis Químico de Zircón Cfmex, 325#	20
Tabla 4.- Distribución de Tamaños de Bolas	21
Tabla 5.- Densidad de los cuatro materiales utilizados	25
Tabla 6.- Proporciones de Polvo y Metanol para las diferentes RVB/P utilizadas.	26
Tabla 7.- Contenido % peso Fe de Alúmina, Arcilla, Vidrio y Zircón	29
Tabla 8.- Valores de D50 de las moliendas de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina a diferentes tiempos	57
Tabla 9.- Valores de % volumen reactivo de las moliendas de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina a diferentes tiempos	57

1. INTRODUCCIÓN

La *Molienda* es una técnica de procesamiento de polvo en estado sólido en la cual se pueden presentar tres fenómenos, dependiendo sí el material a moler es cerámico o metálico: fractura, deformación plástica y soldadura en frío. La molienda ha demostrado que es una técnica capaz de procesar una variedad de polvos para una infinidad de aplicaciones debido a que presenta ciertos beneficios tales como, lograr tamaños de partícula de hasta $1\mu\text{m}$ o menos, formar soluciones sólidas, obtener estructuras conteniendo partículas dispersas, lograr estructuras tanto amorfas como nanocristalinas, así como también es posible promover reacciones químicas (Soni, P.R., 2000). Gracias a ello, la molienda se ha convertido en una técnica capaz de proveer materiales con propiedades inusuales para un amplio rango de aplicaciones.

Uno de los grandes inconvenientes de la molienda es la contaminación de Fe en el polvo molido, proveniente de los medios de molienda. Se han determinado parámetros que permiten hacer efectiva la molienda, dónde “molienda efectiva” hace referencia a lograr el máximo refinamiento de tamaño de partícula y reducir al mínimo la contaminación por Fe. Algunos de estos parámetros son: el tipo de molino, la distribución de tamaño de bola, el agente de control y la cantidad de polvo a moler. Este último, considerado como el parámetro más importante para lograr una molienda efectiva. Por otro lado, para el caso del aleado mecánico, que es una técnica de la molienda de polvos para producir aleaciones, principalmente aleaciones metálicas, éste se considera efectivo cuando se lleva a cabo la formación total de la aleación con la mínima contaminación de Fe. Para aleado mecánico de materiales dúctiles se conoce una relación efectiva de Volumen de Bolas/Polvo (RVB/P) de alrededor de 67 (Guerrero Paz, 2014). Esta relación indica que existe un volumen constante de polvo de materiales dúctiles para alear mecánicamente de manera efectiva. Hasta el momento no se ha determinado una RVB/P óptima para la molienda de materiales frágiles, tales como la mayoría de materiales cerámicos, por ello, este trabajo de investigación se propone encontrar un volumen de polvo único y óptimo que permita, que la molienda de los materiales frágiles, se lleve a cabo de una manera efectiva.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos que contienen elementos metálicos y no metálicos y que, debido a su tipo de enlace, covalente y/o iónico, y algunos hasta metálico, presentan una amplia variedad en sus propiedades físicas, térmicas, eléctricas, ópticas y mecánicas. Ellos son creados de manera natural (cerámicos tradicionales) o artificial (cerámicos avanzados). Éstos son materiales generalmente frágiles. También existen materiales considerados duros que tienen alto punto de fusión, elevada resistencia a la compresión y baja conductividad térmica y eléctrica. Sin embargo, también existen materiales suaves, ambos están representados en la tabla de dureza Mohs. A pesar de ser materiales conocidos como frágiles, existen también materiales cerámicos que presentan una alta tenacidad a la fractura, incluso mayor que la de algunas aleaciones, como el Si_3N_4 -SiC (Askeland, 1998).

Por otro lado, los materiales cerámicos pueden ser usados como elementos de construcción (ladrillo, cemento), piezas decorativas (Losetas, azulejos, vajillas), y hasta en aplicaciones muy especializadas como la industria aeroespacial, electrónica, automotriz, entre otras. Debido a esta versatilidad y complejidad tanto en sus propiedades como en sus aplicaciones, los materiales cerámicos son un campo de estudio de mucho interés.

2.2 Clasificación de materiales cerámicos

La existencia de materiales cerámicos data desde las primeras civilizaciones, el ladrillo es un claro ejemplo de ello. Los ladrillos han sido utilizados desde la época antigua como elementos de construcción, y hoy en día su uso se expande por todo el mundo. Al igual que los ladrillos, también las vajillas, el cemento y tejas surgieron desde épocas antiguas, pero a medida que ha transcurrido el tiempo, la evolución e incluso la creación de nuevos materiales cerámicos ha sido inevitable. Estos nuevos materiales conllevan un proceso riguroso y metódico de fabricación, donde la ciencia y tecnología juegan un papel muy importante. A estos nuevos materiales se les clasifica como *materiales cerámicos avanzados*, porque su

aplicación es específica y el proceso de fabricación requiere un control estricto en propiedades tales como:

- ***Pureza de las materias primas.*** Las impurezas son fuente de concentración de esfuerzos, disminuyendo la resistencia mecánica del producto final, también pueden afectar el funcionamiento de los materiales en aplicaciones eléctricas, magnéticas y ópticas. Por ello, cualquier alteración en la concentración de ciertos elementos puede afectar el funcionamiento del producto final.
- ***Distribución de tamaño de partícula.*** A la población de partículas de un material distribuido por cada incremento de tamaño, entre el tamaño mínimo y máximo presente; expresado por incremento o acumulativo, generalmente por fracción de peso o volumen, se le conoce como distribución de tamaño de partícula (ASM HANDBOOK, 1998). La distribución de tamaño de partícula tiene que ver con un mejor empaquetamiento de las partículas en la pieza consolidada a partir de polvos, por lo tanto, mayor densificación y menor porosidad. El tamaño de partícula está relacionado con el control del tamaño de grano en el producto final. Ralph H. Hershberger, clasifica a los polvos por su tamaño en polvos finos (polvos menores que 10 μm , pero mayores que 1 μm), polvos ultrafinos (polvos menores que 1 μm , pero mayores que 100 nm) y nanopolvos (polvos menores que 100 nm) (ASM HANDBOOK, 1998).
- ***Reactividad*** (tamaño de partícula menor a 1 μm). Entre más pequeño sea el tamaño de partícula, mayor será su área superficial y por consiguiente la temperatura y el tiempo de densificación serán menores. El área superficial es importante para procesos industriales y reacciones químicas porque, incluso con el mismo material, la actividad superficial y adsorción cambian de acuerdo con el área superficial, por ello es importante medir el área superficial para evaluar la capacidad de reactividad y adsorción de los materiales (MicrotracBEL Corp, 2019). Por otro lado, La fuerza principal que conlleva a la densificación de un polvo compactado a alta temperatura es el cambio en la energía libre de la superficie. Partículas muy pequeñas con gran área superficial, tienen valores de energía libre altos y por lo tanto tienen un fuerte impulso termodinámico para disminuir su área superficial mediante la unión entre

ellas. Partículas con tamaños de aproximadamente $1\mu\text{m}$ o menos, pueden ser compactadas y sinterizadas a altas temperaturas cerca de la densidad teórica. Un ejemplo es el Si_3N_4 sinterizado, donde, sí se utiliza polvo inicial con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente $2\mu\text{m}$, éste sinteriza solamente un 90% de la densidad teórica. Sin embargo, sí se utiliza polvo submicrométrico con un área superficial mayor que $10\text{ m}^2/\text{g}$, éste sinteriza arriba de 95% de la densidad teórica (David W Richerson, 2018). Esta propiedad dependerá del proceso de consolidación a utilizar, así como del área de aplicación del producto terminado.

Es importante considerar estas propiedades al momento de procesar el polvo cerámico, ya que afectan directamente al funcionamiento del producto final. La mayoría de los productos cerámicos son fabricados a partir de polvos, requiriendo un tamaño de partícula deseado en el polvo inicial.

2.3 Procesos de fabricación de polvos cerámicos

Generalmente para fabricar piezas cerámicas se utiliza como materia prima polvo cerámico, el cual es compactado y densificado a altas temperaturas para obtener una microestructura con tamaño de grano pequeño y uniforme y con mínima porosidad.

La Figura 1 esquematiza la secuencia de procesos e inspecciones que deben realizarse entre la preparación del polvo inicial y la entrega del producto final en la fabricación de piezas cerámicas convencionales.

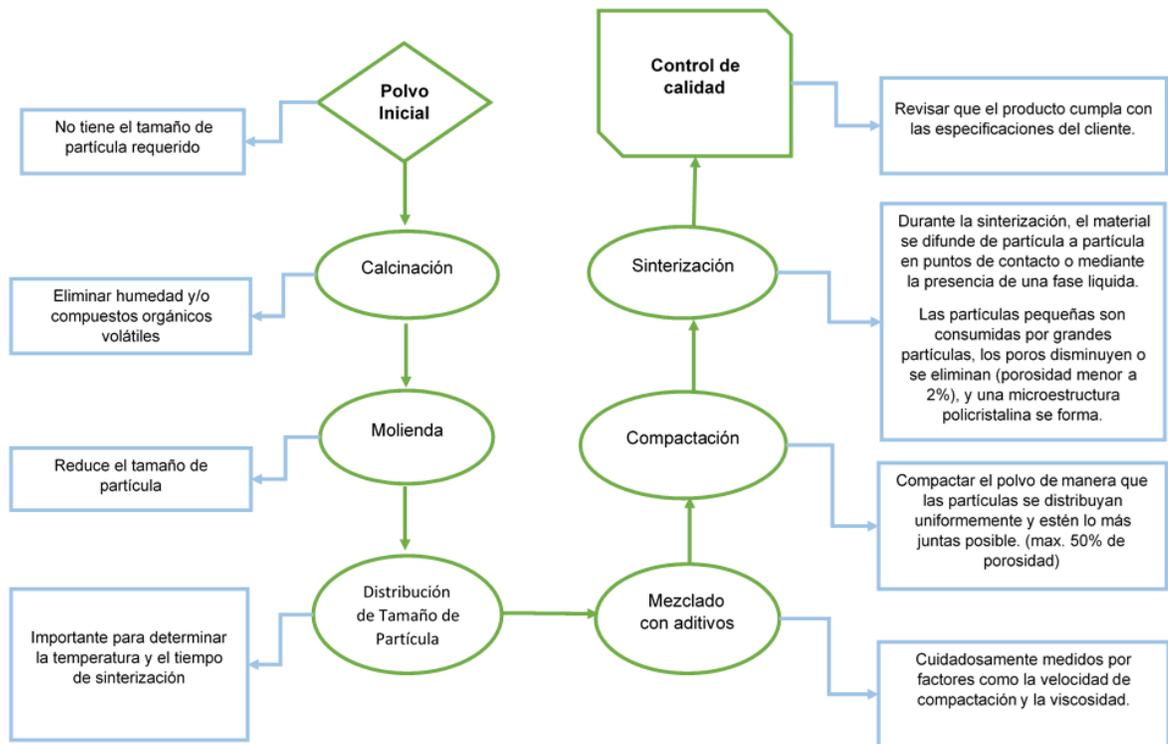


Figura 1.- Diagrama de Flujo del Proceso de Fabricación de Materiales Cerámicos Convencionales (David W Richerson, 2018)

Los polvos iniciales no tienen un tamaño óptimo para los pasos subsecuentes, por ello necesitan pasar por molienda, seguido de un control de la calidad para verificar que se haya alcanzado el tamaño deseado. Muchos cerámicos convencionales como la cerámica de vajillas, baños, pisos, ladrillos industriales, entre otros, requieren a la molienda como una etapa en sus procesos.

Por otro lado, el control del tamaño de partícula de los polvos de cerámicos avanzados puede ser alcanzado por procesos mecánicos o químicos. En la Tabla 1 se enlistan los diversos procesos de preparación del polvo.

Tabla 1.- Técnicas de Procesamiento de Polvos cerámicos iniciales (Para obtener diferentes tamaños) (David W Richerson, 2018)

PROCESOS MECÁNICOS	PROCESOS QUÍMICOS	DIVERSOS
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cribado ▪ Sedimentación ▪ Clasificación por aire ▪ Molienda ▪ Trituración con Rodillos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Precipitación ▪ Sol-Gel ▪ Mezcla líquida ▪ Descomposición ▪ Plasma ▪ Laser ▪ Secado por congelamiento ▪ Secado por queroseno caliente ▪ Hidrotérmico 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Calcinación ▪ Lecho fluidizado ▪ Horno rotatorio ▪ Síntesis por combustión

Mediante procesos químicos se obtienen polvos de alta pureza y tamaños de partícula extremadamente finos, sin embargo, generalmente son procesos costosos y de baja producción. Por otro lado, los procesos mecánicos, como la molienda, refinan el tamaño de partícula en lapsos pequeños de tiempo, pero generalmente pueden llegar a contaminar seriamente los polvos. Durante la molienda, el polvo se encuentra girando dentro de un molino con bolas de acero, en donde, el continuo impacto entre el polvo, las bolas y la superficie interna del molino, provocan el desgaste de los medios de molienda generando contaminación de hierro en los polvos.

2.4 Molienda

La molienda, es una de las técnicas mayormente usadas para el acondicionamiento de un polvo cerámico. La Figura 2 esquematiza este proceso.

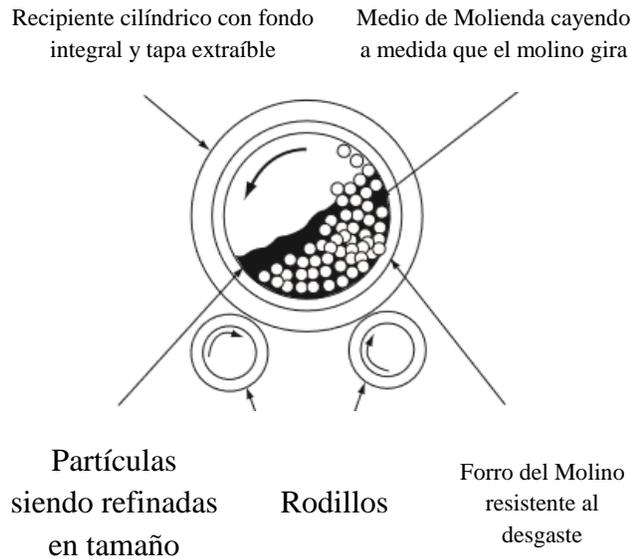


Figura 2.- Elementos clave de un molino de bolas típico (David W Richerson, 2018).

El proceso consiste en colocar el polvo con un medio de molienda (bolas, pequeños cilindros, barras o rodillos) en un contenedor cilíndrico que se encuentra rotando horizontalmente en su eje. Los medios de molienda de alta densidad pueden lograr un tamaño de partícula fino mucho más rápido que medios de molienda de baja densidad. Los materiales comúnmente usados como medios de molienda se enlistan a continuación en orden descendiente de acuerdo con la densidad de cada uno:

- Carburo de Tungsteno (WC)
- Acero
- ZrO_2
- Al_2O_3
- SiO_2

En la molienda, la contaminación es un problema. Mientras el tamaño de partícula se está reduciendo, las paredes del molino y los medios de molienda se están desgastando. La contaminación puede ser controlada con una cuidadosa selección de los materiales del molino y medios de molienda. Si la contaminación de los medios de molienda es una consideración muy crítica, la molienda puede ser conducida con medios hechos a partir de la misma composición que el polvo a procesarse. Moler polvo de Al_2O_3 con medios de porcelana o SiO_2 , resulta en 0.1% de contaminación por hora. Algunos polvos de Si_3N_4 molidos en molinos de porcelana con cilindros de porcelana, obtuvieron 6% de contaminación en 72 horas de molienda. La contaminación en Si_3N_4 resultó en una disminución en la resistencia a altas temperaturas y en la resistencia a la termofluencia (Askeland, 1998). Otra manera de disminuir la contaminación en polvos molidos es utilizar la lixiviación para eliminar el Fe.

La molienda puede realizarse en húmedo o en seco. La molienda en húmedo consiste en hacer una suspensión (25% peso) que contenga a las partículas que serán molidas. Debido a que el polvo está en suspensión, la aglomeración de partículas no ocurre y por lo tanto se logra buena homogeneización y se alcanzan tamaños de partícula más finos (Soni, P.R., 2000). En la molienda en seco, el polvo resultante no necesita ser separado de un líquido, pero la mayor preocupación en este tipo de molienda es la aglomeración en las orillas del molino. Para prevenir esto, se pueden añadir lubricantes secos, los cuales recubren la superficie del polvo y disminuyen la afinidad de humedecerse. Esto, en general, ayuda a evitar la aglomeración (grupos de partículas unidos entre sí) y resulta en un aumento de la velocidad de molienda y mayor reducción en el tamaño de partícula.

En un molino de bolas se pueden procesar polvos de naturaleza frágil, dúctil o polvos compuestos frágil – frágil, dúctil – dúctil y frágil – dúctil. Durante la molienda de partículas dúctiles, el proceso inicial y predominante es la compresión por el impacto de los medios de molienda. Las partículas individuales son impactadas repetidamente siendo deformadas plásticamente, y después de un cierto tiempo de molienda, las partículas se deforman tanto que comienzan a formarse grietas. Éstas, por su parte, se propagan provocando la fractura de las partículas. Finalmente, la *agregación* de las partículas ocurre por soldadura en frío o auto cohesión. Posteriormente, la tendencia a soldarse y fracturarse llega a un punto de equilibrio, y el tamaño de partícula se mantiene constante. A medida que el proceso continúa, la dureza

de las partículas incrementa y con ello, la resistencia para soportar un esfuerzo sin fracturarse aumenta. (ASM HANDBOOK, 1998)

En la molienda de materiales frágiles, debido a su naturaleza, ocurren solamente dos fenómenos: fractura y soldadura en frío. De acuerdo con la teoría de Griffith, los materiales frágiles tienen grietas muy diminutas dispersas dentro del material y la fractura se propaga a través de ellas a un esfuerzo determinado que dependerá del tamaño de la grieta (ASM HANDBOOK, 1998). Así mismo, Gilvary identificó tres tipos de defectos (superficie, volumen o lineal) con respecto a su posición en la superficie o en el interior de una partícula individual. La distribución de estos defectos es independiente de cada una, debido a la orientación aleatoria de la superficie de fractura y del esfuerzo de fractura. Durante la molienda de materiales cerámicos, las partículas se mueven entre los medios de molienda y entre la pared del molino. Las paredes del molino, junto con la carga de bolas, ejercen una fuerza sobre las partículas del polvo, primero deformándolas elásticamente, para después fracturarlas, donde esfuerzos de corte, compresión y tensión contribuyen al rompimiento de las mismas, fragmentándolas en partículas más finas. Posteriormente, las partículas finas tienden a agregarse por soldadura en frío, aumentando su tamaño, y adoptando una forma cercana a la esférica. La etapa de deformación plástica que ocurre en la molienda de materiales metálicos está ausente en la molienda de materiales cerámicos. Por otro lado, el proceso de molienda de un polvo de naturaleza frágil – dúctil es similar al de aleado mecánico, donde ocurren las mismas etapas que en polvos dúctiles. Usualmente se obtiene una dispersión fina y homogénea de la fase frágil en la matriz dúctil (Soni, P.R., 2000).

Durante la molienda, el tiempo y energía requeridos para producir la fractura, varía con el tipo de proceso y los medios de molienda. La función primordial de un molino es aplicar un esfuerzo a tantas partículas individuales como sea posible para inducir la fractura con el mínimo gasto de energía. Si la partícula se deforma plásticamente, la fractura será difícil de inducir y la probabilidad de que falle más adelante se reducirá, requiriendo de mayor tiempo de molienda, este es el caso de los materiales dúctiles.

A medida que los fragmentos disminuyen en tamaño, la tendencia a *agregarse* aumenta, entendiéndose como agregación a la unión de partículas a niveles atómicos, imposibles de separarse (soldadura entre partículas). La resistencia a la fractura también aumenta. Así

mismo, La finura de partículas se aproxima a un límite, a medida que aumente el tiempo de molienda.

Los siguientes factores contribuyen a limitar la molienda:

- Aumento gradual de la resistencia a la fractura
- Aumento de la cohesión entre partículas con la disminución del tamaño de partícula causando agregación.
- Recubrimiento de los medios de molienda por partículas finas que amortiguan las partículas al impactarse.
- Aumento de la dureza de la superficie de las partículas

En general, la manera en que un polvo se deforma plásticamente o se fractura durante los tiempos iniciales de molienda, dependerá de sus características, dúctil o frágil. La Figura 3 esquematiza este comportamiento de partículas frágiles y dúctiles (Martínez, 2006).

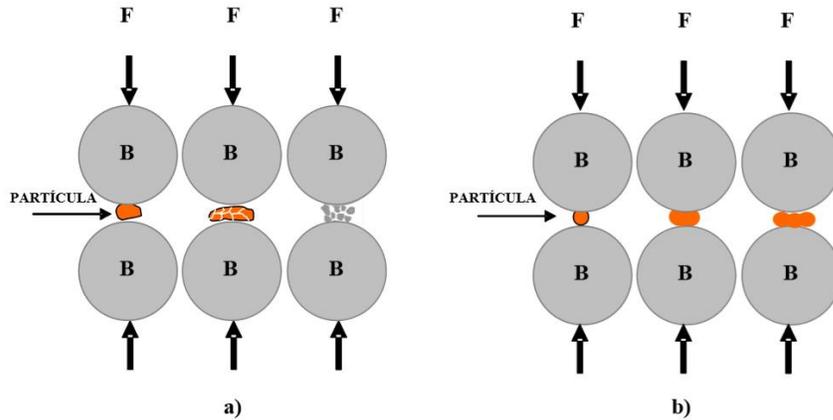


Figura 3.- Molienda en tiempos iniciales de a) Partículas Frágiles y b) Partículas Dúctiles

(ASM HANDBOOK, 1998)

En la Figura 3a se observa el comportamiento típico de una partícula frágil, como es el caso de los materiales cerámicos. La fuerza de compresión que ejercen las dos bolas sobre la partícula ocasiona que la partícula se fragmente y posteriormente se fracture rompiéndose en partículas más finas, creando así polvo fino rápidamente.

Por el contrario, en la figura 3b, se ilustra el comportamiento típico de una partícula dúctil, donde la fuerza de compresión ejercida sobre la misma, la deforma plásticamente, adquiriendo primero una forma de hojuela y posteriormente de escama.

Durante la molienda de cualquier material, el producto final puede verse afectado por una serie de parámetros tales como: la distribución de tamaño de bolas, el material del que están hechos los medios de molienda (molino y balines), el agente de control, la velocidad del molino, la atmósfera empleada y la cantidad de polvo añadido.

2.4.1 Parámetros que afectan la molienda

Los medios de molienda en los molinos de bolas viajan a diferentes velocidades, como consecuencia, la fuerza de colisión, la dirección y la energía cinética entre dos o más elementos varía enormemente entre la carga de bolas. (ASM HANDBOOK, 1998).

Para asegurar la efectividad de la molienda de cualquier material, se deben cuidar ciertos aspectos que pueden afectar positiva o negativamente a las propiedades finales del polvo. Estos aspectos se conocen con el nombre de “*parámetros de la molienda*” y varían según las propiedades que se quieran obtener. Los más importantes son la energía de impacto, la distribución de tamaño de bola y la cantidad de polvo.

La energía de impacto dependerá del tipo de molino y de la densidad y tamaño de las bolas utilizadas durante la molienda, así como de las propiedades y estructura que quieran obtenerse, por ejemplo, si se requiere un polvo con estructura cristalina, altas energías de impacto deben aplicarse y si, por el contrario, lo que se busca es la amorfización del polvo, se deben aplicar bajas energías de impacto (Soni, P.R., 2000). La microestructura de las partículas al final de la molienda consiste básicamente de nanocristales (nanogranos). Esto explica la alta resistencia a continuar fracturándose por el impacto de las bolas.

El siguiente parámetro importante es la distribución de tamaño de bola. Para conocer su importancia es primordial entender como es el comportamiento del polvo cuando es impactado y atrapado por las bolas. La Figura 4 esquematiza este comportamiento.

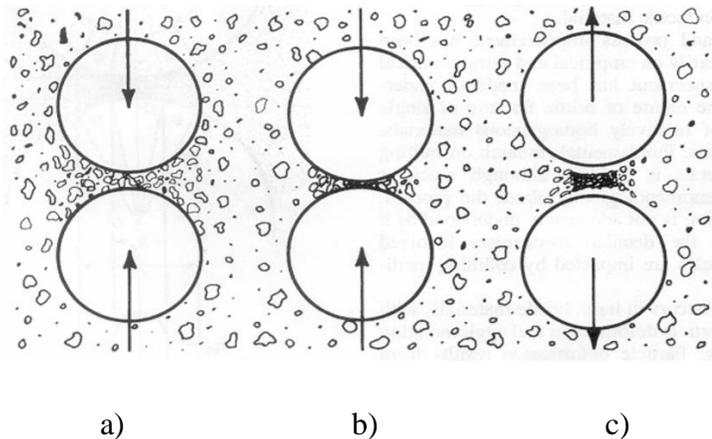


Figura 4.- Proceso de atrapamiento de un microvolumen de un polvo entre dos bolas

(ASM HANDBOOK, 1998, pág. 54)

Durante el impacto, un volumen de polvo es atrapado entre dos bolas (Figura 4a), si la fuerza de impacto es suficiente, el volumen atrapado del polvo se compactará para formar una partícula aglomerada (Figura 4b), la cual es liberada después del impacto cuando las bolas

son impulsadas por la energía elástica (Figura 4c). Si el enlace ocurre por soldadura en frío en la superficie de las partículas impactadas por las bolas, y la fuerza de tal enlace es grande, el aglomerado de partículas no se romperá y se formará un agregado. Al aumentar la proporción de bolas de diferentes tamaños, se aumenta el número de colisiones (Morales, 2015).

Finalmente, la cantidad de polvo añadida al molino, mejor conocida como “Relación Volumen Bolas/Polvo” (RVB/P) o “Relación Másica Bolas/Polvo” (RMB/P), influye en la efectividad de la molienda. El polvo absorbe la energía mecánica transmitida a través de los medios de molienda, la cual promoverá la deformación plástica, fractura y soldadura en frío de las partículas. Por lo tanto, si se tiene poca cantidad de polvo en el molino, éste será “suficientemente” molido, en caso contrario, el polvo no logrará absorber la suficiente energía.

De cualquier manera, se debe tener en cuenta que todos estos parámetros son independientes uno del otro, y gracias a ello se puede optimizar uno o varios, de acuerdo con las condiciones de experimentación deseadas. Y si las condiciones de molienda son cuidadosamente controladas, es posible obtener una población importante de nanopartículas en el polvo molido .

3. ANTECEDENTES

3.1 Efecto de la cantidad de Polvo en la efectividad de la Molienda

El primer antecedente encontrado fue el realizado por Eskandarany, donde se pretendió amorfizar la aleación $Al_{50}Ta_{50}$ por aleado mecánico. Se encontró que la amorfización depende de la energía cinética proveniente de los medios de molienda, y a su vez, del número de veces en que las partículas se pueden soldar. El aumentar la RMB/P acelera notablemente la velocidad de amorfización y se logra el máximo refinamiento de tamaño de partícula, sin embargo, también aumenta la contaminación de Fe proveniente del desgaste de los medios de molienda. Por el contrario, si la RMB/P es menor, la amorfización ocurrirá lentamente, pero la contaminación de Fe disminuirá. En este trabajo se encontró una RMB/P óptima de 36, donde se obtiene la amorfización de la aleación y el menor contenido de Fe (menos de 1at%) (El-Eskandarany, 2001).

En un reporte del grupo de investigación de cerámicos de nuestra universidad (Guerrero Paz, 2014), se estudió igualmente el efecto que tiene la cantidad de polvo en el aleado mecánico de sistemas dúctiles en molinos horizontales de bolas. Se propuso que los materiales dúctiles son molidos con un volumen único de polvo, independientemente de los metales a alear, por lo tanto, se propuso utilizar una relación de volumen en lugar de utilizar una relación de masa. La RVB/P óptima propuesta en este trabajo fue de 67. En el caso de utilizar la RMB/P, no habrá una relación única óptima, ya que dependerá de la densidad del polvo a moler.

Una RVB/P efectiva es aquella que tiene la cantidad de polvo necesaria para cubrir la superficie de los balines y paredes del molino durante la molienda, llevando al mínimo posible la contaminación de hierro proveniente de los medios de molienda, al mismo tiempo que se refina al máximo el tamaño de partícula.

Finalmente, debido a que no se encontraron estudios sobre una RVB/P efectiva para materiales frágiles, el presente trabajo pretende encontrar dicho valor.

4. JUSTIFICACIÓN

En la industria cerámica, la molienda es una de las técnicas más importantes, usada para controlar la distribución y tamaño de las partículas. Las propiedades que el polvo obtiene durante la molienda son únicas. Una de ellas es la reactividad, la cual permite obtener mejoras en propiedades de productos sinterizados debido a su alta área superficial. La reactividad en los polvos es caracterizada por el alto contenido en % volumen de polvo menor a 1µm. La molienda es un proceso industrial que puede llegar a generar una fracción grande de polvo reactivo en el polvo molido. Es por ello que este proceso se ha convertido en un campo de estudio de sumo interés.

Las propiedades finales del polvo se ven directamente afectadas por ciertos parámetros durante la molienda. Hasta el momento, la cantidad de polvo a moler es considerada como la más importante para lograr una molienda efectiva. La cantidad de polvo a moler está relacionada con la cantidad de bolas contenidas en el molino que se va a utilizar. Este parámetro fue primeramente estudiado por Eskandarany et al (El-Eskandarany, 2001) en sistemas de polvos dúctiles. En otro estudio se encontró que, para lograr una molienda efectiva de polvos dúctiles en molinos horizontales de bolas, existe una RVB/P óptima y única de 67 (Guerrero Paz, 2014) . Esta relación es única solo sí se usa en volumen y no en masa.

Después de una revisión bibliográfica, no se encontró trabajo alguno donde se haya estudiado la molienda efectiva en materiales frágiles. Por ello, en este trabajo de investigación se propone encontrar la RVB/P óptima y única para la molienda de este tipo de polvos. Esto permitirá moler de manera efectiva cualquier material frágil en un molino horizontal de bolas. Este tipo de molino es el usado industrialmente, por lo cual, el presente estudio cobra relevancia tecnológica.

Se sabe que los materiales cerámicos se clasifican en materiales cerámicos avanzados y tradicionales, por ello, para la experimentación del presente proyecto se eligieron al vidrio y arcilla, clasificados como materiales cerámicos tradicionales, y al zircón y alúmina, clasificados como materiales cerámicos avanzados, ambos grupos son materiales frágiles representativos.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Encontrar la Relación Volumen Bolas/Polvo para moler materiales frágiles donde se logre el máximo refinamiento de tamaño de partícula y la menor contaminación de hierro proveniente de los medios de molienda.

5.2. Objetivos Específicos

1. Determinar la Relación volumen Bolas/Polvo óptima para Zircón, Alúmina, Arcilla y Vidrio.
2. Determinar el tiempo de molienda óptimo, en el cual se logra la molienda efectiva de Zircón, Alúmina, Arcilla y Vidrio.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La figura 5 muestra el diagrama de flujo de la metodología seguida en el presente trabajo.

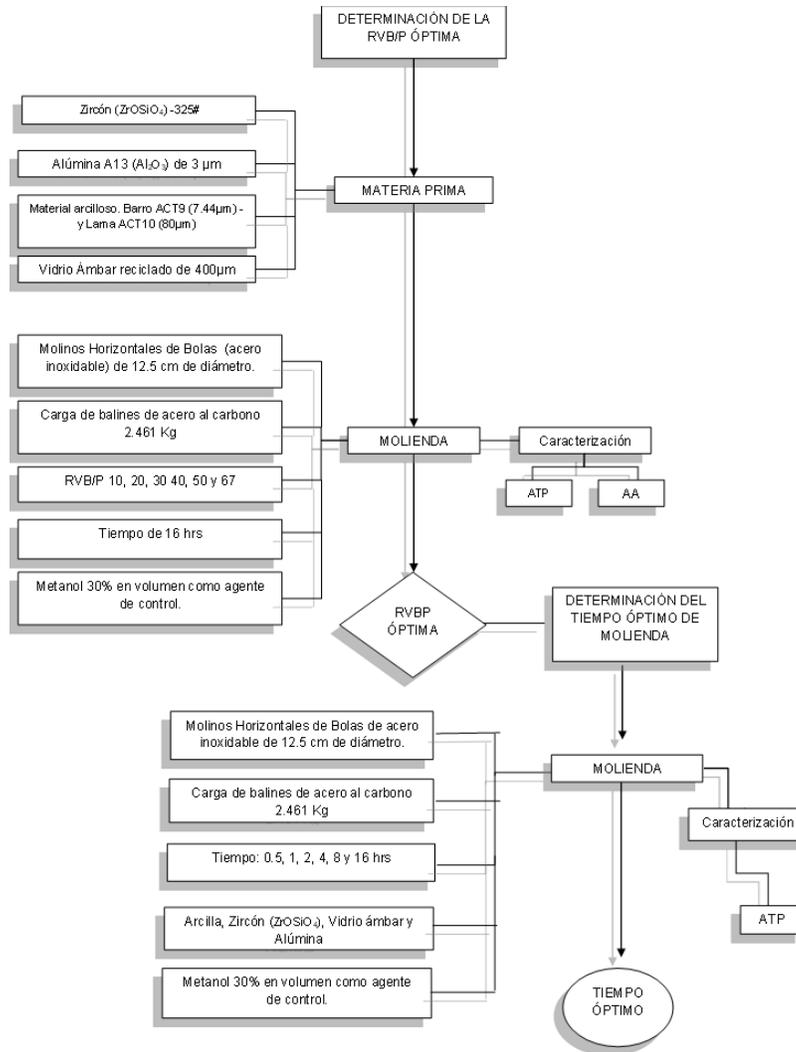


Figura 5.- Diagrama de Flujo de la Metodología Desarrollada

El proceso experimental consistió en someter la materia prima (Alúmina, Zircón, Vidrio y Arcilla) a molienda, variando la RVB/P durante 16 horas, usando como agente de control alcohol metílico. Se realizó un análisis de tamaño de partícula por difracción laser y un análisis químico por absorción atómica a los polvos para determinar su contenido de Fe. Posteriormente, se eligió una sola relación volumen bolas/polvo donde se observará el

máximo refinamiento de partícula y la mínima contaminación de Fe. Finalmente se realizaron moliendas de los cuatro materiales a diferentes tiempos de molienda utilizando la RVB/P óptima.

6.1 MATERIA PRIMA

Para la experimentación, se seleccionaron dos materiales de cerámicos tradicionales y dos de cerámicos avanzados: Arcilla de la región de El Arenal-Actopan, Hidalgo (una mezcla de barro y lama, términos utilizados en el sector ladrillero), Vidrio Ámbar triturado, Alúmina Alcoa A-13 no reactiva y “Harina” de Zircón.

6.1.1 Arcilla

Esta materia prima consta de dos materiales, barro (material altamente plástico) y lama (arena fina de río) identificados como ACT9 y ACT10 respectivamente (Hernandez, 2018). La mezcla de ambos será designada con el término “Arcilla”. La mezcla de barro-lama utilizada en el presente trabajo tiene una proporción en peso de 40 – 60, y representa una condición óptima para preparar ladrillos con la resistencia mecánica más alta posible para dicho material. Este material ya fue caracterizado por difracción de rayos X por el grupo de trabajo de Cerámicos de nuestra universidad (Hernandez, 2018). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2.- Fases minerales identificadas por DRX y semi cuantificadas por RIR (Relative Intensity Ratio) en el material arcilloso ACT9 y lama ACT10. (Hernandez, 2018)

	PDF	Mineralogía	Análisis Semicuantitativo %			
			ACT9	Total	ACT10	Total
Cuarzo	01-070-7344	Cuarzo	5.7	5.7	20	25.9
	00-039-1425	Cristobalita			5.9	
Feldespatos	01-076-0926	Albita cálcica		61.1	24.6	68.6
	00-010-0393	Albita	31.5			
	00-041-1486	Anortita			44	
	00-018-1202	Anortita sódica	20			
	00-008-0048	Ortoclasa	9.6			
Filosilicatos	01-070-1869	Moscovita	32.5	33.2	1.7	3.7
	01-078-4316	Vermiculita	0.7			
	00-034-0166	Vermiculita			2	
Ind.	00-043-0665	Ferrotschermakita			1.1	1.8
	00-033-0664	Hematita			0.7	

6.1.2 Vidrio Ámbar

Se utilizó vidrio ámbar proveniente de la trituración de botellas recicladas. Las botellas fueron quebradas en una trituradora de mandíbulas en 4 ciclos, reduciendo en cada ciclo la distancia de separación entre las placas de trituración. Por último, el vidrio final triturado se refinó de tamaño en un pulverizador de discos para alcanzar un tamaño de partícula máximo de 0.841 mm (-#20).

6.1.3 Alúmina A13

Se utilizó Alúmina calcinada no reactiva Alcoa tipo A13 que ha sido también caracterizada previamente por el grupo de trabajo de Cerámicos de nuestra Universidad (Vigueras, 2018). Este material tiene un D50 de 2.66µm (figura 6b), presenta 5 valores modales de 0.284, 1.52, 11.83, 24.95 y 57.77 µm (figura 6a), un tamaño máximo 101.1µm y mínimo 0.044 µm (0.012%) (figura 6a) y un volumen de partículas reactivas de 24.9% (figura 6b).

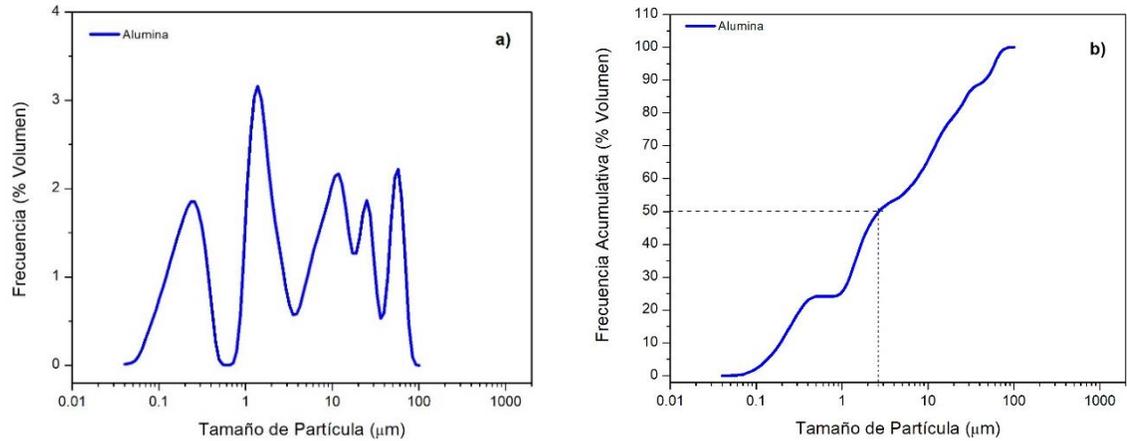


Figura 6.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Alúmina A13

6.1.4 Zircón

Se utilizó “harina” de zircón comercial marca CFMEX con una granulometría inicial de - 325#. La composición química de dicho material se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.- Análisis Químico de Zircón Cfmex, 325#

Compuesto	Especificaciones	Típico
ZrSiO ₄	98.5% min.	98.8%
TiO ₂	0.15% max.	0.12%
Fe ₂ O ₃	0.1% max.	0.08%
Al ₂ O ₃	1.5% max	1.0%
Radioactividad U + Th	4.3 Bq/g	

6.2 EQUIPO

Para el desarrollo experimental de este trabajo, se utilizó el siguiente equipo:

- Molinos horizontales de bolas.
 - Molinos de acero inoxidable AISI 304, de un diámetro interior de 12.5 cm y una longitud de 12.5 cm.
 - Los molinos trabajaron a una velocidad de 110 rpm en una mesa de rodillos, controlados por un motor eléctrico. Esta velocidad fue la que provocó el movimiento en cascada de los balines (bolas) en el interior del molino
 - Cada molino contiene una carga de 2461gr de bolas de acero al carbono endurecido superficialmente por carburizado. La distribución de tamaños de bolas utilizada en el presente trabajo se muestra en la tabla 4, la cual fue calculada con la siguiente relación (SMI Mineral Processing HandBook, 1985) :

$$Y = \left(\frac{X}{B}\right)^{3.8}$$

Dónde:

X = diámetro de bola utilizada

B = diámetro de la bola más grande (constante)

Y = fracción en peso de bolas a agregar

Tabla 4.- Distribución de Tamaños de Bolas

Tamaño (pulg)	Porcentaje (% peso)	Peso (g)
$\frac{1}{4}$	7	172.27
$\frac{3}{8}$	33	812.13
$\frac{1}{2}$	60	1476.6

6.3 AGENTE DE CONTROL EN LA MOLIENDA

Se ha demostrado que los agentes de control, reducen las fuerzas de la soldadura en frío de tal modo que inhiben la aglomeración y/o agregación de las partículas (Martínez, 2006). Así mismo, en un trabajo previo (Vigueras, 2018), se determinó que el metanol usado como agente de control en una proporción de 30% en volumen, en la molienda de mezclas de materiales frágiles-dúctiles era el adecuado para tener una molienda efectiva. Por ello, se eligió al metanol como agente de control para todas las moliendas realizadas en este trabajo de investigación.

6.5 MOLIENDA

6.5.1 Limpieza de Molinos

Con el fin de evitar que el polvo se contamine con residuos de algún otro material previamente molido, los molinos deben pasar por un proceso de limpieza. La figura 7 muestra la secuencia de limpieza, la cual se describe a continuación:

- a) Agregar alcohol etílico comercial al molino hasta cubrir por completo todos los balines.
- b) Cerrar y colocar el molino en la mesa de rodillos por 5 minutos.
- c) Abrir el molino y vaciar su contenido en coladeras de plástico, separando el alcohol etílico de los balines.
- d) Extender los balines en papel periódico para permitir que el alcohol etílico se evapore y los balines queden completamente secos. Una vez que los balines estén secos, son regresados al molino, el cual se mantiene tapado para evitar contaminación hasta su uso.

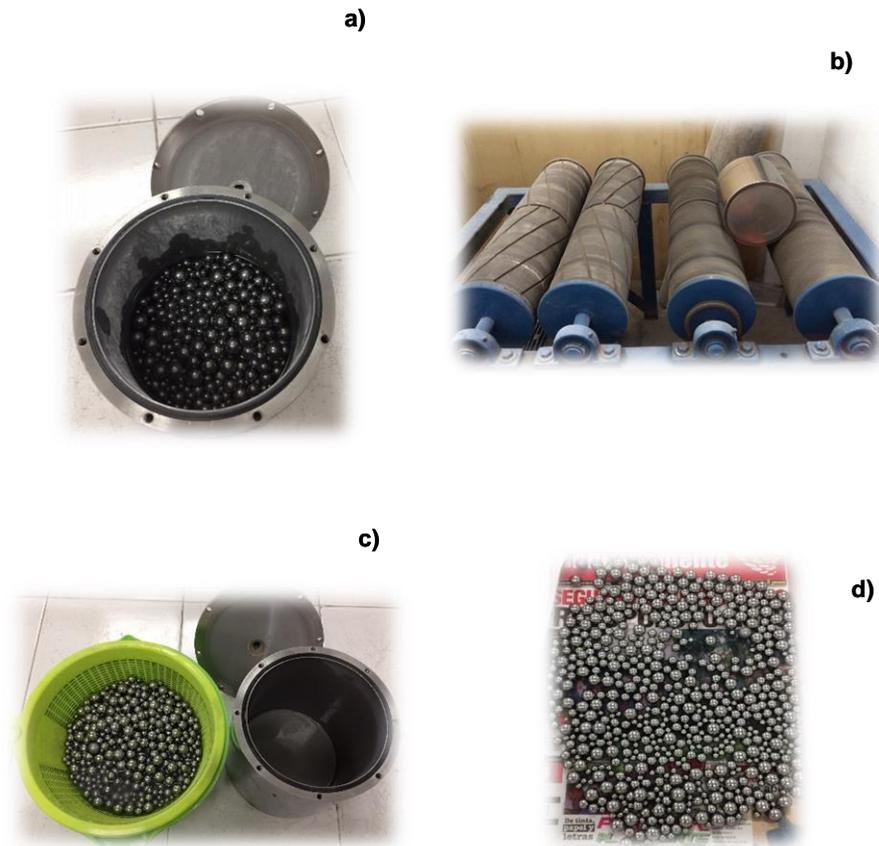


Figura 7.- Secuencia de limpieza del molino de bolas

6.5.2 “Contaminación” de Molinos con Materia prima

Una vez que los molinos a utilizar pasaron por el proceso de limpieza descrito anteriormente, se procede a “contaminar” el molino y medios de molienda con la materia prima a moler. Para ello, se debe agregar una pequeña cantidad del polvo a moler en el interior de los molinos; después de cerrarlos se ponen a girar en la mesa de rodillos por 5 minutos y posteriormente, el polvo es recuperado y desechado.

6.5.3 Determinación de la RVB/P óptima

La Relación Volumen Bolas/Polvo se describe como la relación entre el volumen de la carga de bolas (Vb) y el volumen del polvo (Vp), la cual se expresa de la siguiente forma:

$$RVB/P = \frac{Vb}{Vp} \quad (1)$$

Si se quiere conocer la cantidad de polvo que debe colocarse en el molino, de la ecuación 1 se debe despejar el volumen del polvo (Vp), resultando lo siguiente:

$$Vp = \frac{Vb}{RVB/P} \quad (1)$$

Para calcular el volumen de la carga de bolas (Vb), se utiliza la fórmula de densidad (ρ):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

La masa de la carga de bolas depende del tamaño del molino. Para el caso del molino de 12.5 cm de diámetro por 12.5 cm de longitud, se utilizó una carga de bolas de acero de 2461 g. Con la ecuación 3 se puede calcular el volumen de la carga de bolas, Vb , a partir de su masa (m), utilizando el valor de densidad del acero que es de 7.85 g/cm³.

Una vez que se determina el volumen de bolas, es posible determinar el volumen de polvo usando la ecuación 2 para diferente RVB/P utilizada.

Para conocer la masa de polvo, basta con dividir el volumen del polvo (Vp) entre la densidad del polvo (ρ_p):

$$\text{Peso del polvo} = \frac{Vp(\text{cm}^3)}{\rho_p \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} \quad (4)$$

La tabla 5 muestra los valores de densidad de los cuatro polvos utilizados en el presente trabajo.

Tabla 5.- Densidad de los cuatro materiales utilizados

Material	Densidad (g/cm³)
Zircón	4.67
Vidrio Ámbar	2.5
Arcilla	2.5
Alúmina	3.98

6.5.4 Preparación de polvo para molienda

La tabla 6 indica las masas de polvo para cada material y el volumen de metanol correspondiente al 30 % vol. para cada RVB/P utilizada. Para este trabajo las RVB/P 10 y 67 se seleccionaron como límites para asegurar el refinamiento del polvo a tiempos cortos de molienda. La RVB/P de 67 fue estudiada en el presente trabajo debido a que dicho valor fue reportado como el valor efectivo para el aleado mecánico de materiales dúctiles, por lo que se usará como valor de referencia.

Tabla 6.- Proporciones de Polvo y Metanol para las diferentes RVB/P utilizadas.

RVB/P	Volumen del Polvo (cm³)	Zircón (g)	Alúmina (g)	Arcilla (g)	Vidrio Ámbar (g)	Metanol (ml)
10	31.503	146.40	123.83	70.22	78.37	13.44
20	15.6752	73.20	61.91	35.11	39.18	6.72
30	10.4501	48.80	41.27	23.40	26.12	4.48
40	7.8376	36.60	30.95	17.55	19.59	3.36
50	6.2701	29.28	24.76	14.04	15.67	2.69
67	4.6792	21.85	18.48	10.48	11.69	2.01

Para iniciar con la molienda, cada polvo, previamente pesado, se colocó en un recipiente pequeño y se le añadió la cantidad de metanol correspondiente para mezclarlo homogéneamente. Posteriormente, la mezcla obtenida polvo-metanol, se añadió al molino de bolas, se cerró y se puso a girar en la mesa de rodillos durante el tiempo seleccionado.

6.6 CARACTERIZACIÓN

6.6.1 Análisis Químico: Espectroscopia de Absorción Atómica

Para la determinación del contenido de hierro en los polvos, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica.

“En química analítica, la espectrometría de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución.” (Pérez, 2019)

Las muestras de polvos molidos y sin moler de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina fueron preparadas para realizar un proceso conocido como “digestión”, donde las muestras (polvo recuperado de molienda) son diluidas en una solución de agua destilada (10ml) y ácido nítrico (3ml) a una temperatura de 190 °C y presión de 190 PSI en un horno de microondas por 25 minutos. Al terminar la digestión, la solución se aforó a 25 ml en un matraz, para después

decantar y eliminar la presencia de sólidos (restos del polvo no digerido) en la solución. La solución, sin presencia de sólidos, fue puesta en un equipo de espectroscopia de absorción atómica marca Varían, modelo 880, y el análisis se llevó a cabo por duplicado. 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 y acetileno.

6.6.2 Análisis de Tamaño de Partícula

El análisis se realizó con un analizador de tamaño de partícula basado en la técnica de difracción láser, marca Beckman & Coulter, modelo LS 13320.

Las muestras de polvos molidos y sin moler de Arcilla, Zircón, y Vidrio fueron preparadas para análisis de la siguiente manera; Se preparó una solución acuosa de 2% de Hexametáfosfato de Sodio (HMNa) con agua destilada. Dicha solución es la empleada para dispersar las partículas. Posteriormente, en un vaso de precipitados de 50 ml se agregó la muestra de polvo a la solución de HMNa de tal forma que se observara cierta transparencia en su agitación. Para ayudar a la dispersión de partículas se realizó sonicación por 10 minutos empleando un baño ultrasónico marca Branson, modelo 2510R-MTH, con energía suministrada de 100 W a 42 KHz. Se ha reportado que la sonicación bajo las condiciones usadas en el presente trabajo es necesaria para la completa desaglomeración de partículas. (Xiaoling Tan, 2017)

Para el caso de la Alúmina, fue necesario preparar una suspensión en un recipiente de plástico de 200 ml, un tercio del volumen total de este recipiente fue llenado con balines de alúmina de 5 mm de diámetro. Se añadieron 2 gramos de polvo de Alúmina y alcohol metílico grado técnico hasta cubrir por completo los balines de alúmina. Posteriormente, el recipiente se puso a girar sobre una mesa de rodillos por 24 horas. Al término de ese tiempo, los balines se retiraron y se tomó una muestra de la suspensión para el análisis. Debido a que este proceso tiene como objetivo dispersar las partículas de Alúmina, no fue necesario sonicar. (Vigueras, 2018).

Al iniciar la medición de tamaño de partícula, el equipo se debe de llenar con líquido sin partículas para su ajuste a cero. Para la medición de partículas de alúmina, se utilizó una mezcla 50-50 de agua destilada y alcohol metílico grado técnico. Para los otros casos, se utilizó agua destilada.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de la materia prima

Los resultados de espectrometría de absorción atómica para la determinación de Fe presente en la materia prima se muestran en la tabla 7.

Tabla 7.- Contenido % peso Fe de Alúmina, Arcilla, Vidrio y Zircón

Material	Contenido de Fe inicial (% peso)
Arcilla	2.43
Vidrio	0.40
Zircón	0.40
Alúmina	0.15

La arcilla presenta el valor más alto de contaminación de Fe, y la alúmina el valor más bajo.

Las curvas de distribución de tamaño de partícula para la arcilla sin moler se muestran en la Figura 8.

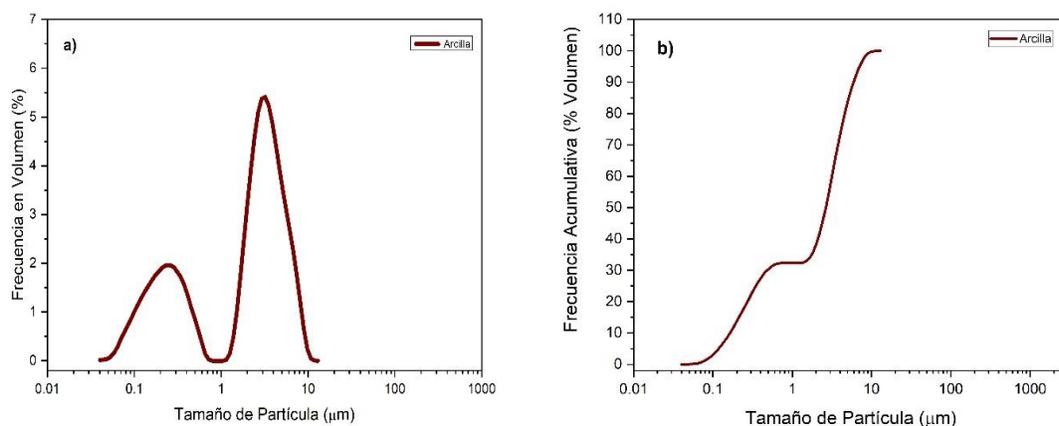


Figura 8.- Curvas de frecuencia en volumen (a) y frecuencia acumulativa (b), para ACT9 y ACT10

Al mezclar el barro ACT9 y la lama ACT10 se forma lo que conocemos como Arcilla, la Figura 8 presenta las curvas de distribución de tamaño de partícula, la curva roja representa a la arcilla la cual tiene dos picos en. 0.258 μm y 4.655 μm y un tamaño máximo de 92.1 μm . La arcilla tiene un D-50 de 2.423 μm

Las curvas de distribución de tamaño de partícula para el Zircón sin moler se muestran en la Figura 9.

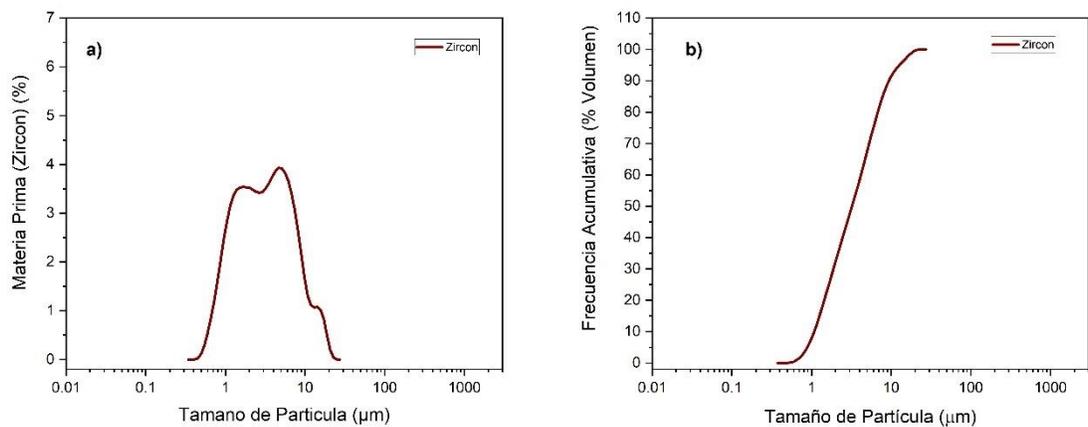


Figura 9.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Zircón inicial

El tamaño máximo de partícula del zircón sin moler es de 24.95 μm y un tamaño mínimo encontrado de 0.412 μm (Figura 9a). Se presentan dos poblaciones importantes con valores modales de 1.52 μm y 4.65 μm respectivamente (Figura 9a), y un D50 de 3.20 μm (Figura 9b). Este material contiene un volumen de partículas reactivas (< 1 μm) de 6.63% vol. (Figura 9b).

Las curvas de distribución de tamaño de partícula para el vidrio ámbar sin moler se muestran en la Figura 10.

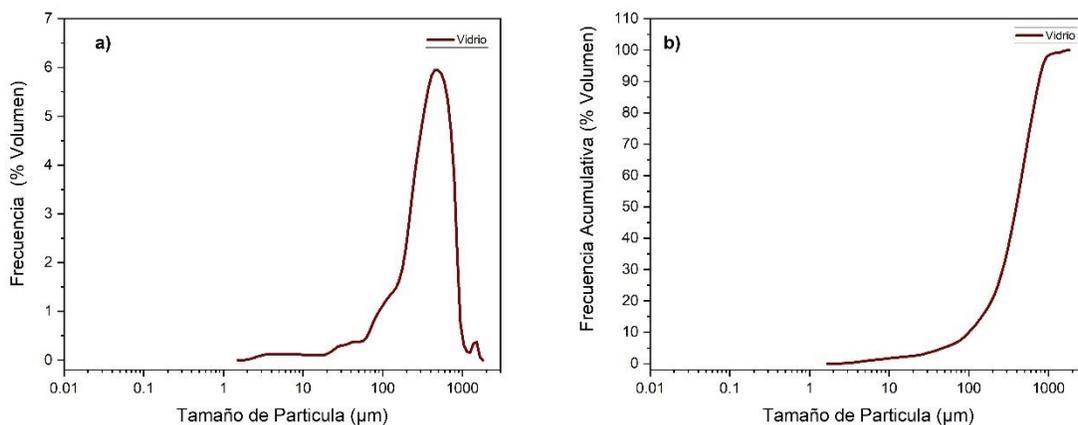


Figura 10.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Vidrio Ámbar inicial

Para el vidrio ámbar triturado, el tamaño máximo de partícula es de 1660 μm y un tamaño mínimo de 1.83 μm (Figura 10a), presenta una población importante con valor modal de 542 μm (Figura 10a), y un D50 de 409 μm (Figura 10b). El vidrio sin moler, no presenta población de partículas reactivas.

El polvo de Alúmina A13 fue previamente caracterizado por nuestro grupo de Cerámicos, mostrando los resultados previamente en la sección 7.2.2.

7.2 DETERMINACIÓN DE LA RVB/P ÓPTIMA PARA MATERIALES FRÁGILES

Es importante recalcar que las moliendas de los 4 materiales en estudio fueron realizadas por un tiempo de 16 h, asegurando su completo procesamiento (Guerrero Paz, 2014).

7.2.1 ARCILLA

7.2.1.1 Contaminación de Fe durante la molienda de arcilla a diferente RVB/P

Los resultados del análisis de absorción atómica de los polvos molidos de la mezcla de material arcilloso y lama, a diferentes RVB/P, se muestran en la Figura 11.

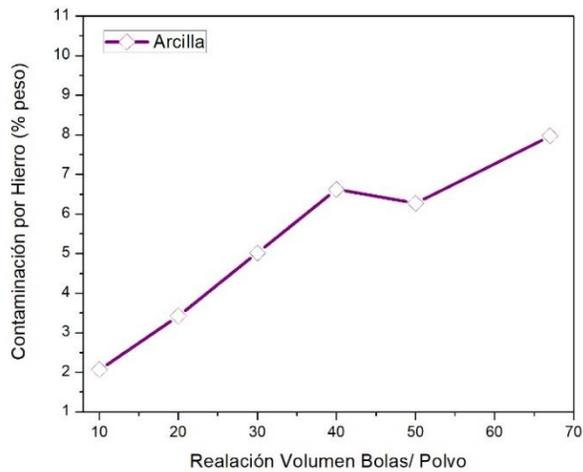


Figura 11.- Curva de % peso de contaminación de Hierro en polvos de Arcilla molidos por 16h a diferentes RVB/P's

El contenido inicial de hierro en la arcilla es de 2.43%. Este valor fue sustraído en el contenido de Fe determinado en el material molido para mostrar solo la contaminación proveniente de los medios de molienda. En la figura 11 se observa que conforme aumenta la RVB/P, aumenta el contenido de Fe en el polvo de Arcilla. El menor contenido de hierro (2.07%) se obtiene con la RVB/P 10. El mayor contenido de hierro (7.97%) correspondió a una RVB/P de 67. Por lo tanto, la arcilla se ve severamente contaminada al incrementar la RVB/P.

7.2.1.2 Tamaño de partícula de arcilla como función de la RVB/P

Los resultados del análisis de tamaño de partícula por difracción láser de los polvos de arcilla a diferentes RVB/P's molidos durante 16 horas, se muestran en la Figura 12.

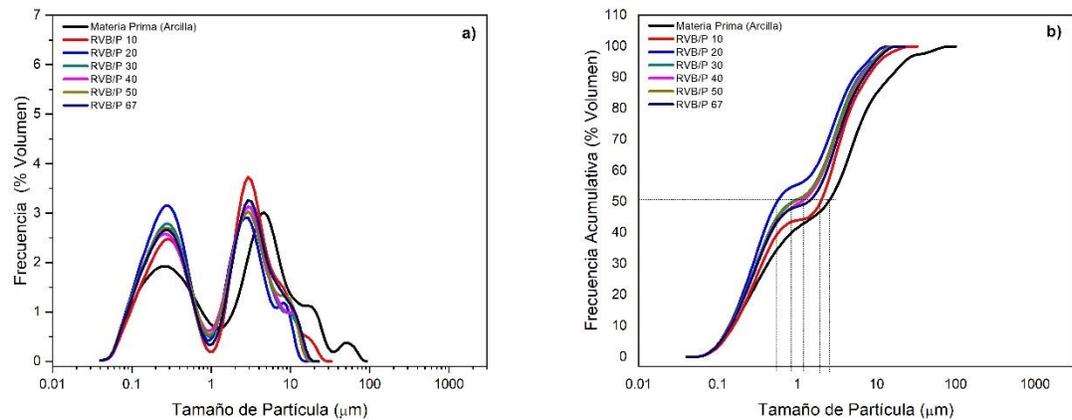


Figura 12.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Arcilla, molida a diferente RVBP por 16 h

El material inicial presenta un D50 de 2.92 μm (Figura 12b) y un tamaño máximo de partícula de 92 μm (Figura 12a). Se observan dos poblaciones importantes con valores modales de 0.3 μm y 5 μm, así como también otras dos poblaciones a tamaños mayores de 5 μm y 50 μm (Figura 12a).

Todas las curvas de diferentes RVB/P's corresponden a polvos molidos por 16 h, donde se observa, de manera general en todas ellas, dos poblaciones importantes con valores modales de 0.3 μm y 3 μm (Figura 12a). Lo anterior puede explicarse debido a que ocurren dos fenómenos durante la molienda de polvos cerámicos: la fractura y la soldadura en frío de partículas. Las partículas iniciales seguramente son cristales, o, dicho de otra manera, partículas monocristalinas, las cuales, durante la molienda se rompen en fragmentos cada vez más finos del orden de algunas decenas de nanómetros, los cuales pueden llegar a soldarse en frío, formando así, poblaciones de partículas policristalinas. Estas partículas

policristalinas, con tamaño de grano nanométrico, serán más resistentes a la fractura que partículas monocristalinas del mismo tamaño debido a la alta presencia de límites de grano.

Inicialmente, el material presenta aproximadamente un 33% volumen de partículas menores a 1 μm , y al molerlo con una RVB/P de 10, este volumen se incrementa a 44 %. El material molido con una RVB/P de 10, posee un D50 de 2 μm y un tamaño de partícula máximo de 30 μm . Por otro lado, los polvos molidos con una RVB/P 20 poseen un 55.7% volumen de partículas submicrométricas, un D50 de 0.545 μm y un tamaño máximo de partícula de 15.65 μm . La cantidad de partículas submicrométricas (material reactivo) que contiene el polvo final, es bastante alta, y la facilidad con la que este material se reduce en tamaño mediante la molienda, sugiere que éste puede ser útil como ayuda para la sinterización.

La cantidad de polvo a moler con estas dos RVB/P's (10 y 20) es mayor que con las demás relaciones, disminuyendo en gran medida la contaminación por desgaste de los medios de molienda, debido a que el polvo los recubre evitando o disminuyendo el desgaste.

7.2.2 VIDRIO

7.2.2.1 Contaminación de Fe durante la molienda de vidrio a diferente RVB/P

Los resultados del análisis de absorción atómica de los polvos molidos por 16 h a diferente RVB/P de vidrio ámbar se muestran en la Figura 13.

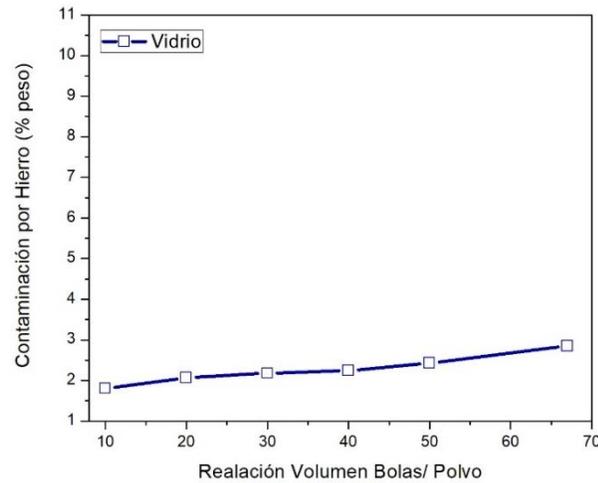


Figura 13.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro en polvos de vidrio molidos por 16 h a diferentes RVB/P's

El contenido de Fe inicial para el vidrio ámbar sin moler es de 0.4%. Este valor fue sustraído de los polvos molidos para mostrar solo el Fe proveniente de los medios de molienda. El polvo de vidrio molido con una RVB/P de 10 como producto de la contaminación durante el proceso de molienda, presenta un contenido de Fe de 1.81% peso. El aumento en el contenido de Fe conforme cambia la RVB/P no parece ser tan pronunciado. Cuando la cantidad de polvo es muy poca, como en el caso de la RVB/P 67, el contenido de Fe aumenta hasta 2.85% peso. Dicho aumento de Fe, comparado con lo observado para la arcilla molida, es relativamente bajo. Es decir, el vidrio tiene un comportamiento diferente durante la molienda al observado por la arcilla, debiéndose probablemente a su diferente comportamiento mecánico durante la fractura y/o a la forma de partícula resultante.

7.2.2.2 Tamaño de partícula de vidrio como función de la RVB/P

Los resultados del análisis de tamaño de partícula para el vidrio ámbar molido a diferentes RVB/P por 16 horas se muestran en la Figura 14.

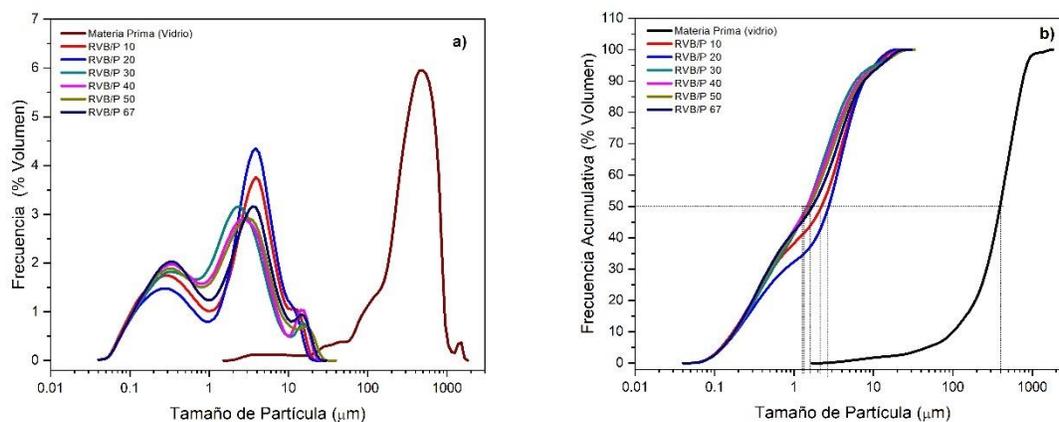


Figura 14.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Vidrio Ámbar molido a diferentes RVB/P por 16 h

El vidrio ámbar sin moler presenta un tamaño máximo partícula de 1660 μm y un tamaño mínimo de 1.6 μm (Figura 14b), un valor modal de 494 μm (Figura 14a), un D50 de 409 μm (Figura 14b) y no presenta partículas submicrométricas. Esta curva se observa desplazada hacia tamaños grandes con respecto a las demás mostradas en la figura 14. Las curvas de polvo de vidrio ámbar molido a 16 h a diferentes RVB/P's muestran dos poblaciones importantes con valores modales aproximados de 0.28 μm y 3 μm (Figura 14a), estas dos poblaciones también las presentan los polvos molidos de arcilla. Con una RVB/P de 10, el vidrio alcanza un tamaño máximo de partícula de 22.73 μm (Figura 14a), un 39% volumen de partículas reactivas y un D50 de 2.2 μm (Figura 14b). Esta RVB/P es la que representa el mayor volumen de polvo molido de todas las RVB/P's estudiadas.

7.2.3 ZIRCÓN

7.2.3.1 Contaminación de Fe durante la molienda de zircón a diferente RVB/P

Los resultados del análisis de absorción atómica de los polvos molidos de zircón a diferentes RVB/P's se muestran en la Figura 15.

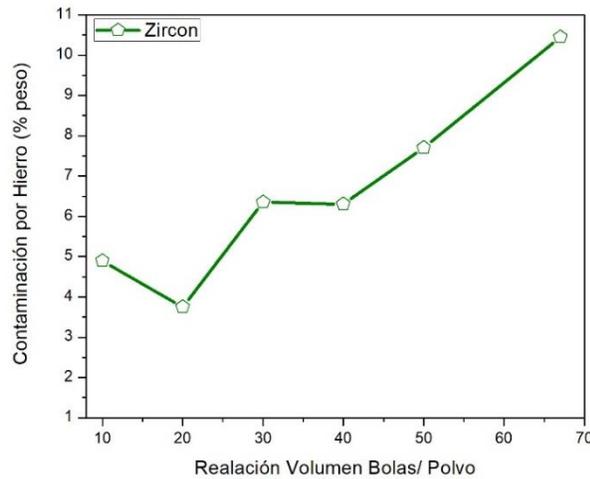


Figura 15.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro en polvos molidos de Zircón por 16h a diferentes RVB/P's

La harina de zircón sin moler tiene un bajo porcentaje de Fe (0.4%). Dicho valor fue sustraído en el valor determinado de Fe en los polvos molidos. Este material presenta un aumento considerable en el contenido de Fe a medida que aumenta la RVB/P. A una RVB/P de 20 se tiene el menor contenido de Fe (3.75%) y con una RVB/P 67 se tiene el mayor contenido de Fe (10.4%). Este mismo comportamiento lo presenta la arcilla. Se esperaría que la menor contaminación de Fe durante la molienda la proporcionara la RVB/P de 10 debido a que esta relación representa el mayor volumen molido. Tal discrepancia puede ser debida a error experimental.

7.2.3.2 Tamaño de partícula de zircón como función de la RVB/P

Los resultados del análisis de tamaño de partícula para zircón molido a diferentes RVB/P por 16 horas se muestran en la Figura 16.

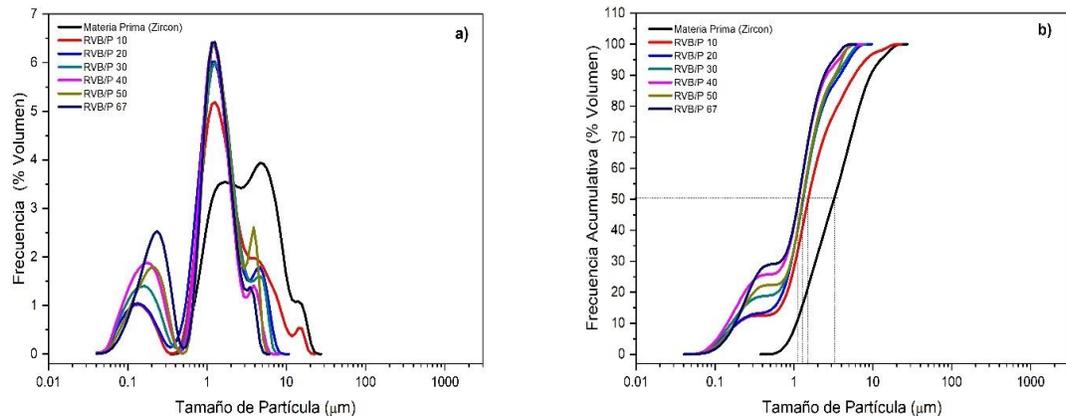


Figura 16.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Zircón molido a diferentes RVB/P por 16h

El zircón sin moler tiene un tamaño máximo de partícula de 25 μm y un tamaño mínimo de 0.375 μm (Figura 16b), un D-50 de 3 μm y aproximadamente 10% volumen de partículas por debajo de 1 μm (Figura 16b). Por otro lado, por medio de la molienda, se crean dos poblaciones importantes con valores modales en el orden de 0.2 μm y 1.26 μm . Estas poblaciones, al igual que en el vidrio y la arcilla, están presentes, solamente disminuyen o aumentan ligeramente su volumen cuando varía la RVB/P.

El valor mínimo que el Analizador de tamaño de partícula puede detectar es de 0.04 μm , y en la molienda de zircón y de los demás materiales antes descritos, se logra alcanzar tal límite, lo que indica que la molienda puede producir partículas más pequeñas que ese valor.

Con una RVB/P de 67, el tamaño máximo es de 5.61 μm (Figura 16a), un diámetro mediano de 1.15 μm y un 39% en volumen de partículas reactivas (Figura 16b). Al parecer con menos material, el zircón se refina más en tamaño, pero si observamos la figura 15, la contaminación

por Fe a una RVB/P 67 es muy alta (10.4%). Una de las características para considerar óptima la molienda de un polvo es tener un mínimo de contaminación por los medios de molienda, por lo que la RVB/P 67 no sería la adecuada.

Con una RVB/P 10, el 25.5% de las partículas se encuentran por debajo de 1 μm , el diámetro mediano a esta RVB/P es de 1.52 μm , el tamaño máximo de partícula es de 20.7 μm y el contenido de Fe es de 4.90% peso (Figura 15). Con una RVB/P de 20, el 31% de partículas son submicrométricas, el diámetro mediano es de 1.38 μm , el tamaño máximo de partícula es de 8.94 μm y el contenido de Fe es de 3.75% peso (Figura 15.)

Para este material una RVB/P de 10 o 20, tiene una gran población de partículas finas y el contenido de Fe es el más bajo.

7.2.4 ALÚMINA

7.2.4.1 Contaminación de Fe durante la molienda de alúmina a diferente RVB/P

Los resultados del análisis de absorción atómica de los polvos molidos de alúmina a diferentes RVB/P se muestran en la Figura 17.

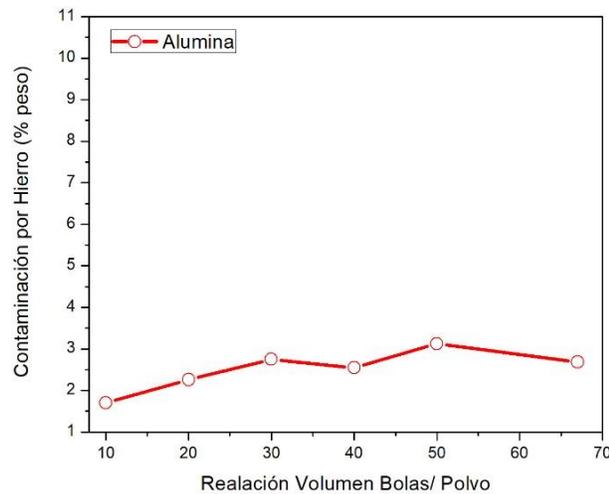


Figura 17.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro en polvos de Alúmina A13 molidos por 16h a diferentes RVB/P's

El contenido inicial de hierro en alúmina es muy bajo (0.15%), este valor fue sustraído de las mediciones por absorción atómica para construir la gráfica. A medida que aumenta la RVB/P el contenido de hierro aumenta desde 1.7% peso (RVB/P 10) hasta alrededor de 2.68% peso (RVB/P 67). Es decir, el aumento del contenido de Fe con el aumento de la RVB/P es considerado pequeño. Este comportamiento es muy parecido al observado para el vidrio molido

7.2.4.2 Tamaño de partícula de alúmina como función de la RVB/P

Los resultados del análisis de tamaño de partícula para Alúmina molida a diferente RVB/P por 16 horas se muestran en la Figura 18.

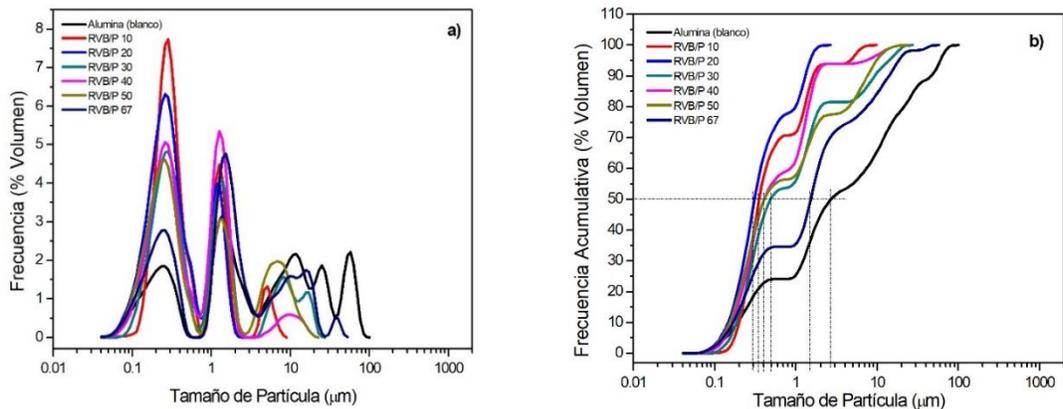


Figura 18.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Alúmina A13 molida a diferentes RVB/P por 16 h

En la figura 18a se observa que la alúmina sin moler tiene tamaños de partícula muy grandes, del orden de 100 μm y un tamaño mínimo de partícula de 0.044 μm (Figura 18b). Presenta 5 poblaciones con valores modales de 0.284, 1.52, 11.83, 24.95 y 57.77 μm (Figura 18a), 24.9% volumen de partículas reactivas y un D50 de 2.66 μm y (Figura 18b).

Conforme varía la cantidad de polvo a 16 horas de molienda, las dos poblaciones más importantes (las de valores modales más pequeños) están presentes desde la materia prima y solo aumentan o disminuyen con respecto a la variación de la RVB/P. Las tres poblaciones con los valores modales más grandes en la materia prima, desaparecen durante la molienda para la molienda de alúmina con una RVB/P de 20, y para la molienda de las demás RVB/P's se forman nuevas poblaciones con valores modales más pequeños.

En la Figura 18a se puede observar que la RVB/P de 10 presenta el pico más alto de la población con valor modal de 0.284 μm . El D50 para una RVB/P de 10, es de 0.342 μm (Figura 18b), y su tamaño máximo de partícula es de 8.943 μm (Figura 18a). Con esta relación, el % volumen de partículas reactivas es de 71.2%. Se observa que la RVB/P 20 tiene un 80% de partículas reactivas, y su tamaño máximo de partícula es de 2.4 μm , sin embargo, esta RVB/P alcanza un valor mayor de contenido de hierro (2.26%) que la de RVB/P 10. Este resultado en alúmina posibilita que estas RVB/P's sean utilizadas para producir polvo

reactivo utilizado para sinterización de cerámicos modernos a baja temperatura previo a una lixiviación para la eliminación de Fe.

7.3 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE MOLIENDA PARA MATERIALES FRÁGILES

Con base en los resultados obtenidos, se sugiere que la RVB/P óptima para una molienda efectiva para los 4 sistemas frágiles (Vidrio, Arcilla, Zircón y Alúmina) sea la de 10, para un tiempo de molienda de 16 h, dónde se logra un alto refinamiento de tamaño de partícula y una mínima contaminación de Fe. Conociendo esto, el siguiente paso fue determinar el tiempo óptimo de molienda, para lo cual se realizaron pruebas a diferentes tiempos desde 0.5 h hasta 16 h.

7.3.1 Tamaño de partícula de la arcilla como función del tiempo de molienda

En la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos para los polvos molidos de arcilla a diferentes tiempos con la Relación Volumen Bolas/Polvo óptima de 10.

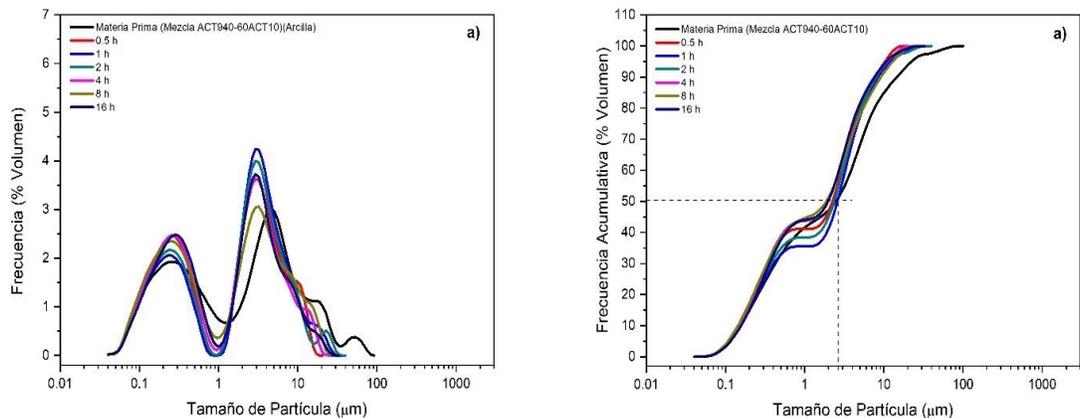


Figura 19.- Curvas de Frecuencia en Volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para Arcilla molida con RVB/P 10 a diferentes tiempos

Durante la molienda de Arcilla se nota que el material se adhería a la superficie del molino, teniendo una apariencia húmeda y cubriendo completamente algunos balines. Creemos que esto se debe a que la cantidad de metanol utilizada en la molienda, era excesiva. Por ello, se realizaron pruebas con menor cantidad de metanol (7% vol) en molienda de vidrio y arcilla (ver anexo 2). Los resultados indican que no hubo cambio sustancial en el refinamiento de tamaño de partícula.

La materia prima, con tamaño máximo de partícula de 63.41 μm contiene inicialmente un 33% en volumen de partículas submicrométricas, un diámetro mediano de 2.66 μm (figura 19b). Al igual que en los demás materiales, se observan nuevamente dos poblaciones con valores modales en 0.25 y 3.2 μm (Figura 19a).

A partir de 0.5 h, el 41% de partículas son submicrométricas. Al aumentar el tiempo de molienda a 4, 8 y 16 h, el D-50 (2 μm) se mantiene muy parecido y la población con valor modal de 3.2 μm disminuye en volumen mientras que la de 0.25 μm , aumenta. Con un tiempo corto de molienda (0.5 h), el tamaño máximo al que logra refinarse la mezcla de material arcilloso es de 18.86 μm (Figura 19a) con un D-50 de 2.2 μm y con un 41% de partículas submicrométricas ($< 1 \mu\text{m}$) (Figura 19b).

Si la molienda se realiza a un tiempo de 4 h se obtiene un 43.7% de partículas submicrométrica, un diámetro mediano de 2 μm y un tamaño máximo de partícula de 24.95 μm .

Si la molienda se realiza a un tiempo de 8 h, se obtiene un gran volumen de partículas submicrométricas (44.4%), un diámetro mediano de 1.8 μm , y un tamaño máximo de partícula de 21.39 μm .

Con esta gráfica, deducimos que el material arcilloso, al no ser un material duro, se refina fácilmente en tamaño mediante la molienda y a cortos tiempos. Con un tiempo de 0.5h y a una RVB/P de 10, podemos obtener una gran cantidad de material reactivo para ser usado como ayuda para la sinterización y al ser un tiempo corto de molienda, la contaminación de Fe generada debería ser menor que la determinada a 16h (Figura 11).

7.3.2 Tamaño de partícula del vidrio como función del tiempo de molienda

En la figura 20 se presentan las curvas para vidrio molido a diferentes tiempos.

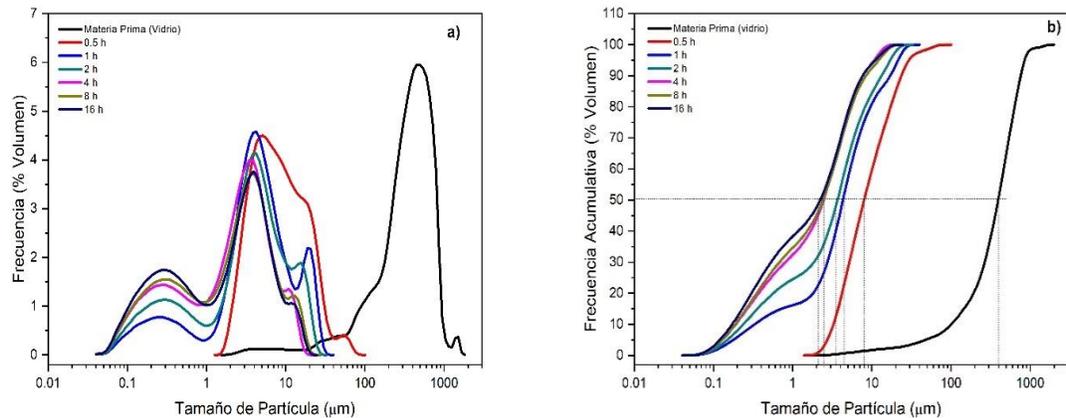


Figura 20.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para la molienda de Vidrio Ámbar con RVB/P 10 a diferentes tiempos

Caso contrario a la arcilla, el vidrio requiere más tiempo de molienda para lograr refinar su tamaño. A medida que aumenta el tiempo, las poblaciones de partículas de tamaños grandes disminuyen y se forman dos nuevas poblaciones con valores modales de 0.28 y 3.86 μm respectivamente (Figura 20a). También se observa que el volumen de material reactivo (<1μm) aumenta con el tiempo de molienda (4, 8 y 16 h) (Figura 20b).

El polvo molido a 0.5 h no presenta ninguna población de partículas submicrométricas (Figura 20a), pero sí partículas grandes de hasta alrededor de 100 μm y un D50 de 8.14 μm (Figura 20b). Es a partir del tiempo de 4 h donde el volumen de material reactivo incrementa considerablemente, conteniendo un 32% en volumen de partículas submicrométricas. Además, se alcanza un tamaño máximo de partícula de 20.7 μm y un D50 de 2.42 μm.

El polvo molido a 8h (Figura 20b) contiene un 34.1% volumen de partículas submicrométricas, un D50 de 2.423 μm y un tamaño máximo de partícula de 24.95 μm (Figura 20a). Finalmente, el polvo molido a 16 h alcanza un 37.7 % de partículas

submicrométricas (Figura 20b), con un D50 de 2.2 μm y un tamaño máximo de partícula 22.73 μm (Figura 20a).

El tiempo de 4h parece ser el indicado para moler vidrio y obtener un gran volumen de material reactivo (Figura 20a) con la mínima contaminación de Fe (Figura 13).

7.3.3 Tamaño de partícula del zircón como función del tiempo molienda

En la Figura 21 se presentan las curvas para los polvos molidos de zircón a diferentes tiempos con una RVB/P de 10.

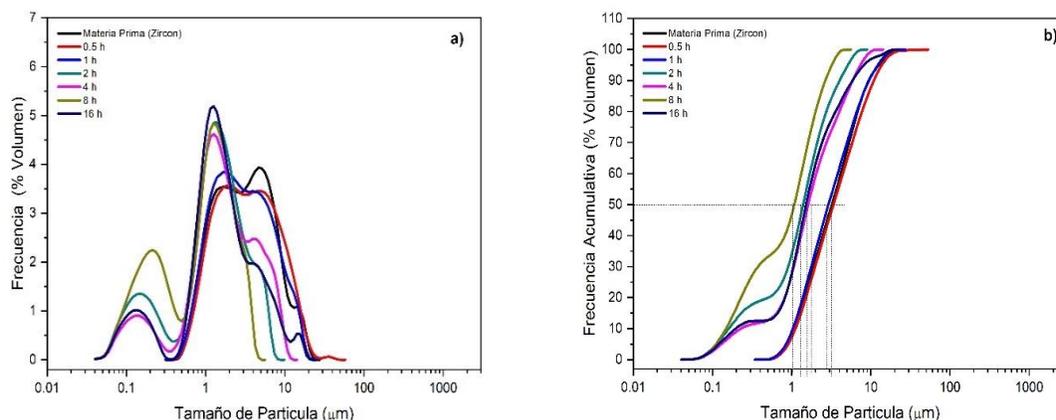


Figura 21.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para la molienda de Zircón con RVB/P 10 a diferentes tiempos

La curva del material inicial mostrada en la Figura 21a indica que, el polvo tiene dos poblaciones importantes con valores modales de alrededor de 1.52 μm y 4.65 μm , mostrando un D50 de 3.20 μm (ver Figura 21b), pero contiene pequeña proporción de partículas reactivas (6.63% volumen) (Figura 21b).

A medida que avanza el tiempo de molienda, se observa cómo la población inicial, con valor modal de 4.65 μm , va disminuyendo en volumen hasta desaparecer completamente en 8 h de molienda (Figura 21a). Este rompimiento gradual de la población de las partículas más grandes forma otra población de partículas más pequeñas, con valor modal de 0.15 μm , a partir de las 2 h de molienda. Por otro lado, la población inicial de partículas con valor modal de alrededor de 1.5 μm se mantiene durante todo el tiempo de molienda (Figura 21a).

Cuando la molienda se realiza a 0.5 h, el polvo tiende a agregarse presentando tamaños de partícula de hasta 52.62 μm (Figura 21a), pero a medida que aumenta el tiempo de molienda, el polvo agregado se fractura y se suelda en frío una y otra vez, permitiendo la permanencia

en el tiempo de dos poblaciones importantes con los valores modales de alrededor de 0.15 μm y 1.5 μm .

A partir de 2 h de molienda, un volumen significativo de partículas reactivas (31.9%) aparece. También el tamaño máximo de partícula presenta una disminución importante de 8.943 μm . En el polvo molido a 8h se alcanza el valor máximo de volumen de partículas reactivas (44.7%), el D50 más pequeño (1.149 μm) y el tamaño máximo de partícula más bajo (5 μm). A un tiempo de 16 h, el volumen de partículas reactivas se ve disminuido (25.5%) lo que sugiere que el proceso de soldadura en frío se vuelve dominante. A este tiempo el tamaño máximo de partícula y el D50 se incrementan a 20.7 μm y 1.52 μm respectivamente.

Debido a que el zircón es de los polvos que más se contaminan durante la molienda, el tiempo óptimo para este debe ser un tiempo corto. En un tiempo de 2h, se logra obtener un volumen significativo de partículas reactivas y la menor contaminación de Fe.

7.3.4 Tamaño de partícula de Alúmina como función del tiempo de molienda

En la Figura 22 se presentan las curvas para los polvos molidos de alúmina a diferentes tiempos con una RVB/P de 10.

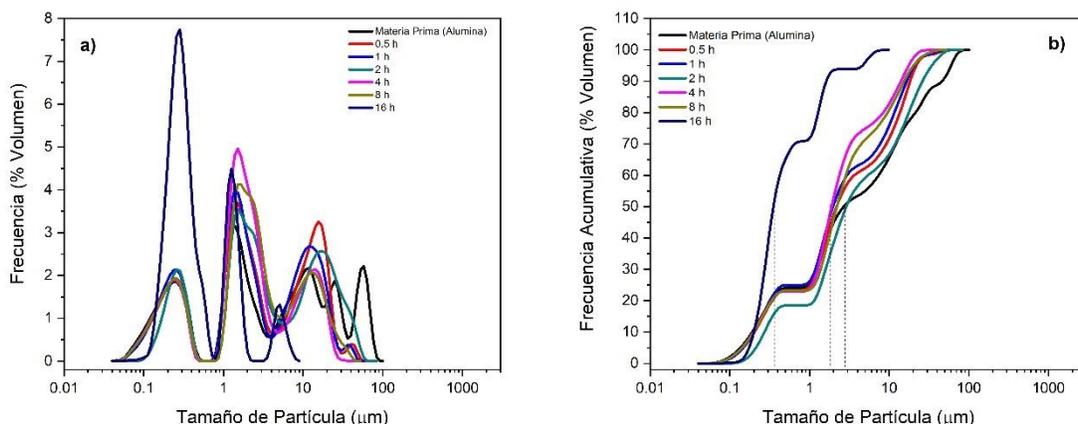


Figura 22.- Curvas de Frecuencia en volumen (a) y Frecuencia Acumulativa (b) para la molienda de Alúmina A-13 con RVB/P 10 a diferentes tiempos

El comportamiento de Alúmina durante la molienda, a diferentes tiempos, es completamente distinto a los demás materiales. Inicialmente, y como ya se ha descrito, este material sin moler presenta 5 poblaciones con valores modales de 0.284, 1.52, 11.83, 24.95 y 57.77 μm (Figura 22a). Conforme transcurre el tiempo de molienda las poblaciones iniciales de mayor valor modal desaparecen mientras que las poblaciones con valores modales de 0.284 μm y 1.52 μm se mantienen presentes durante todos los tiempos de molienda, solo disminuyendo o aumentando su volumen. Adicionalmente, a un tiempo de molienda de 16h se crea otra población con valor modal de 5.11 μm.

En comparación con los tres materiales, los cuales refinan su tamaño de partícula en tiempos de molienda relativamente cortos (4 y 8 h), la Alúmina, en tiempos cortos, alcanza un bajo volumen de partículas submicrométricas 23.4% (4 h) y 23.3% (8 h), un diámetro mediano de 1.8 μm y 2.2 μm respectivamente, y un tamaño máximo de partícula de 43.67 μm (4 h) y 47.94 μm (8 h).

A un tiempo de molienda más largo (16 h), un mayor volumen de partículas reactivas se alcanza (71.2%), con un D50 de 0.342 μm y un tamaño máximo de partícula de 8.9 μm . A este tiempo, la población con valor modal de 15.65 μm desaparece, pero se forma una nueva población, con valor modal de 5.11 μm , mientras que las poblaciones con valor modal de 0.284 y 1.53 μm se mantienen.

Debido a que la alúmina es un material muy duro (9 en la escala de Mohs), se considera que este material necesitará más tiempo de molienda para poder refinar su tamaño de partícula.

7.4 MOLIENDA EFECTIVA DE MATERIALES CERÁMICOS FRÁGILES

Los resultados del análisis de absorción atómica de los polvos molidos a diferentes RVB/P's por 16 h de alúmina, arcilla, vidrio y zircón, presentados anteriormente, se agrupan en la Figura 23.

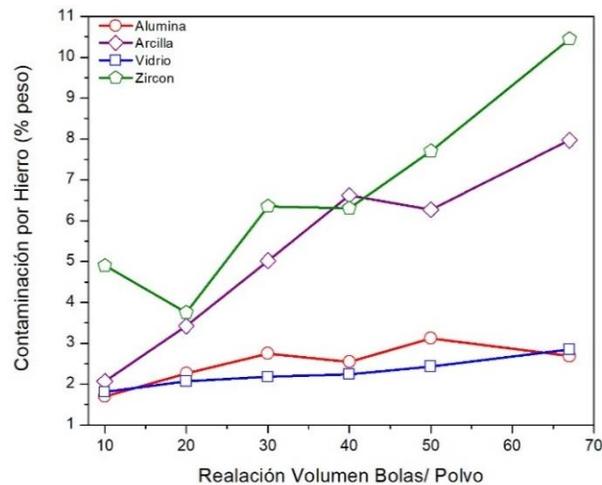


Figura 23.- Curva de % peso de Contaminación de Hierro durante la molienda por 16 h de Alúmina A13, Arcilla, Vidrio y Zircón a diferente RVB/P

La Figura 23 indica que hay dos tipos de cerámicos, los que presentan una contaminación pronunciada con Fe durante la molienda conforme aumenta la RVB/P, y los que al variar la RVB/P, la contaminación por Fe se mantiene casi constante. Este resultado puede ser explicado si se consideran las variables que contribuyen al desgaste o abrasión de metales por partículas cerámicas. Las principales variables son la dureza, el tamaño y la forma de las partículas abrasivas. Entre mayor dureza presente una partícula, ésta será más abrasiva, Entre más grandes sean las partículas (10 a 100 μm) más abrasivas serán. Finalmente, una forma angular de la partícula será más abrasiva que una forma redondeada, sobre todo a tamaños submicrométricos (Ian Hutchings, 2017). Por lo anterior, es posible sugerir que la forma angular de la partícula cerámica en tamaño submicrométrico es más susceptible a contaminarse de Fe debido a que la forma de filos/aristas propicia el desgaste acelerado de los medios de molienda.

Para comprobar esta hipótesis, se tomaron muestras de 0h, 4h y 16h de molienda de los cuatro materiales y se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL it300, ubicado en la escuela superior de Apan de la UAEH. Las imágenes resultantes se muestran a continuación.

Las partículas del polvo inicial de Alúmina presentan una nula angularidad en su superficie (Figura 24-a). Durante la molienda (Figura 24-b), se observa como las partículas submicrométricas siguen conservando su forma redondeada.

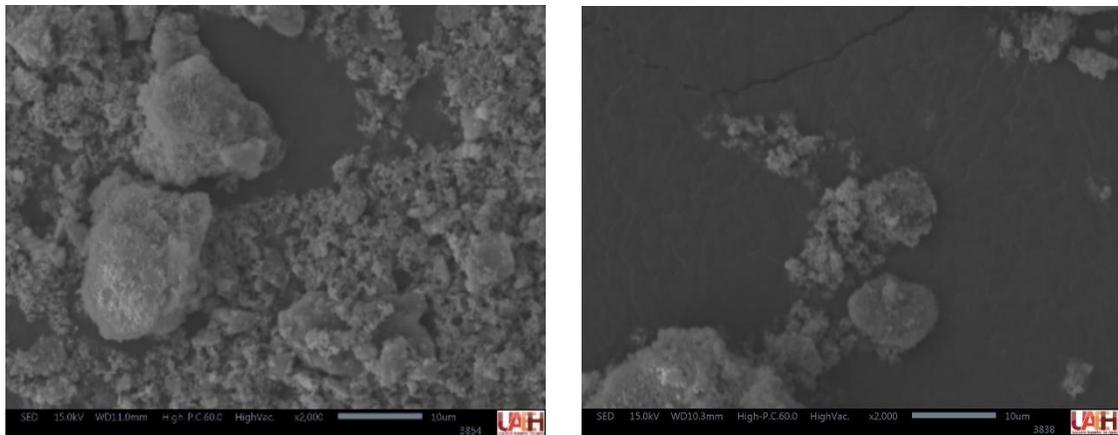


Figura 24 Imágenes MEB de a) Alúmina 0h y b) Alúmina 16h

Para el caso de vidrio se observa en la Figura 25a que las partículas presentan bordes con filos, pero después de 16h, estos bordes comienzan a redondearse en las partículas submicrométricas. Este cambio en la forma de sus partículas, explicaría por qué el vidrio es menos susceptible a contaminarse con Fe.

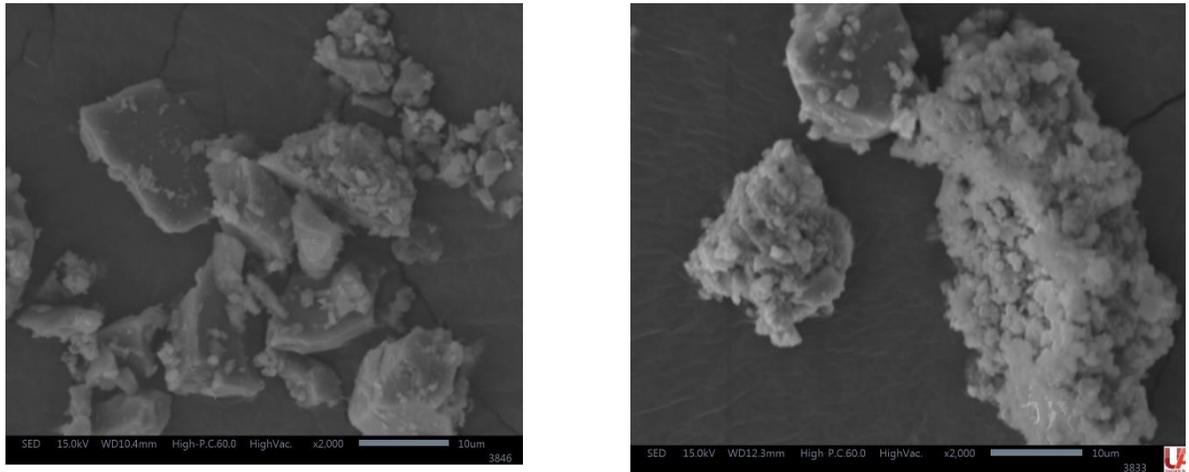


Figura 25 Imágenes de MEB de Vidrio Ámbar molido a) 4h y b) 16h

Las partículas de arcilla (Figura 26a) en un inicio tienen forma predominante angular las cuales con 4 h de molienda aún siguen observándose. Después de 16 h de molienda se observa que los bordes comienzan a redondearse ligeramente, pero las partículas nunca pierden la forma angular (Figura 26c). Estas partículas angulares deben ser de cuarzo y/o feldespato, que son los materiales que constituyen a la arcilla.

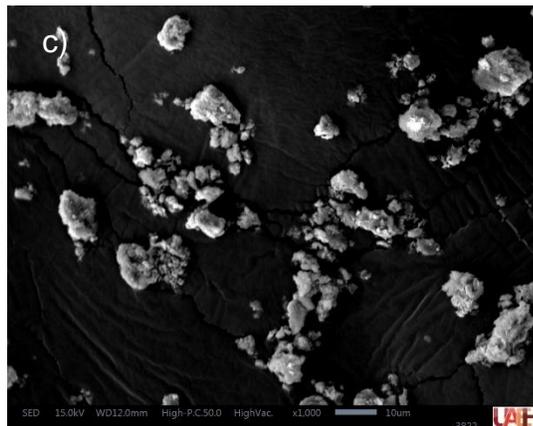
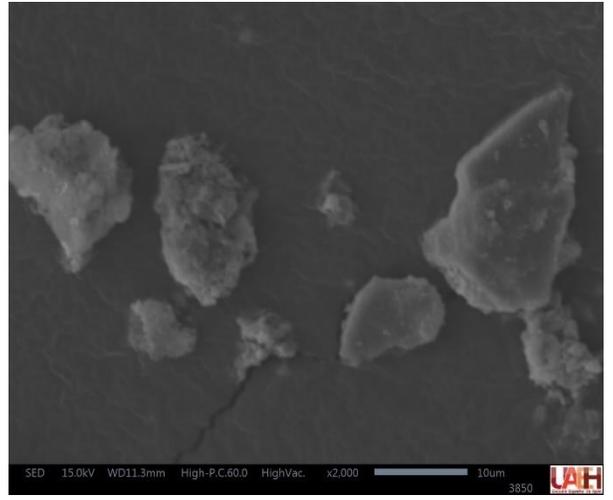
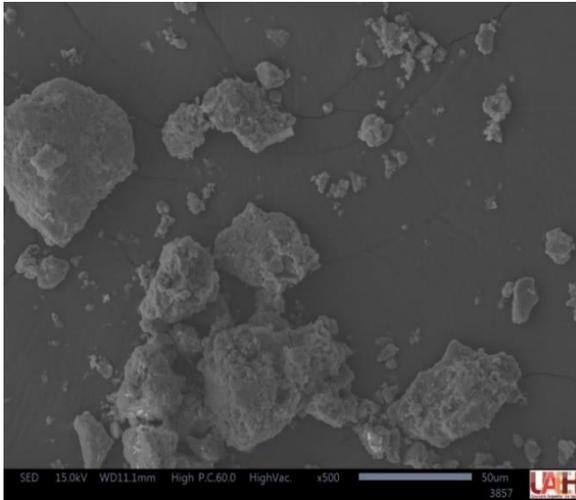


Figura 26 Imágenes de MEB de Arcilla molida a) 0h, b) 4h y c) 16h

Y finalmente, para Zircón desde un inicio (Figura 27a) la forma de sus partículas es angular y esta forma prevalece durante 4 y 16 h de molienda (Figura 27b y 27c).

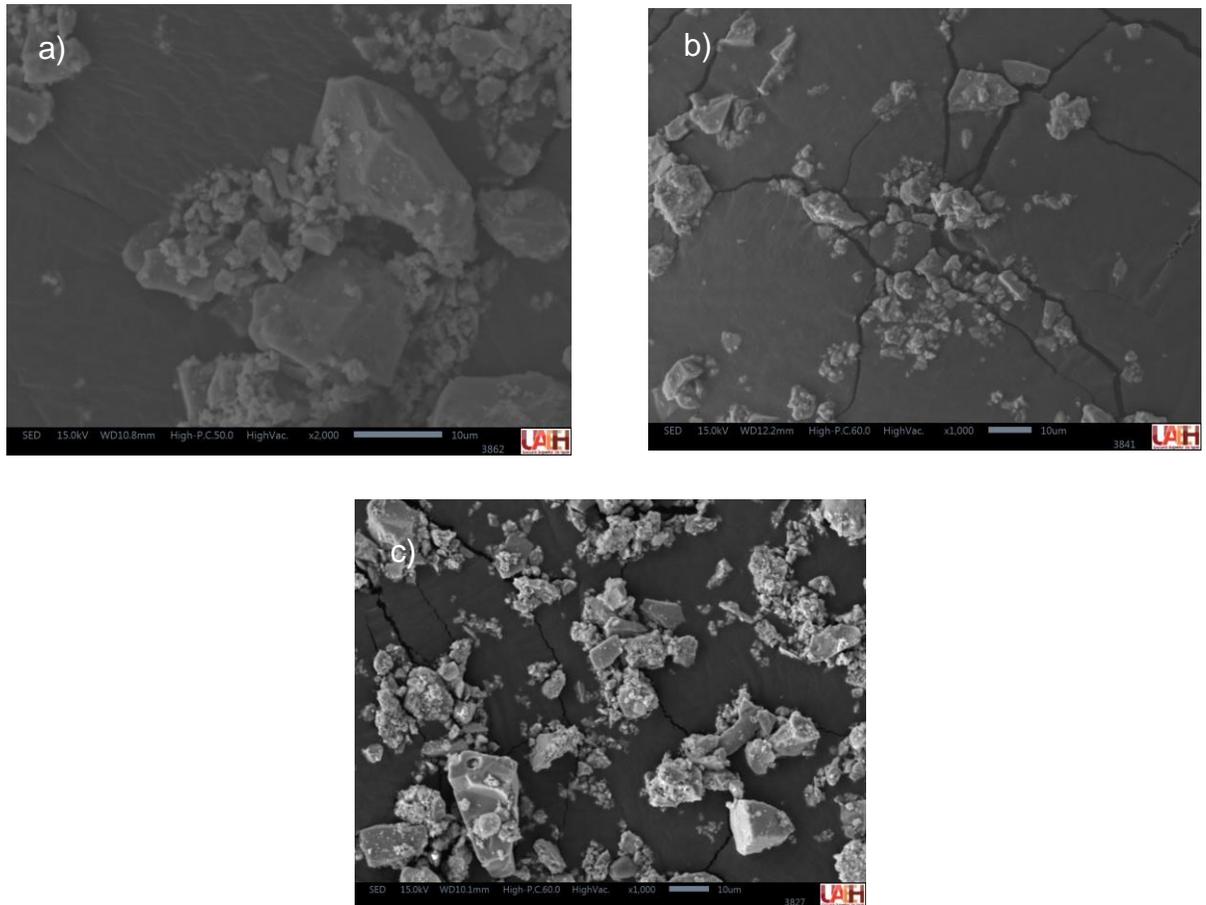


Figura 27 Imágenes de MEB de Zircón molido a) 0h, b) 4h y c) 16h

Por lo tanto, se puede establecer que los polvos cerámicos con partículas de forma angular, como la arcilla y el zircón, tienden a contaminarse de Fe en mayor proporción durante la molienda, ya que esta forma angular se mantiene a tamaños submicrométricos, y propicia mayor desgaste de los medios de molienda que los materiales con partículas con formas redondeadas como alúmina o vidrio.

La diferencia en contaminación de Fe que presentan estos dos tipos de materiales podría explicarse si existe una gran diferencia en las poblaciones de partículas submicrométricas a tiempos cortos de molienda, lo que implicaría mayor número de puntos de contacto metal-

cerámico donde ocurriría la interacción de los medios de molienda con el polvo (Juárez Campos, N, 2019).

Por otro lado, cuando la RVB/P aumenta, una menor cantidad de polvo es molida, por lo que se esperaría un mayor desgaste de los medios de molienda. En general eso se observa en la Figura 23, siendo muy pronunciado dicho aumento de Fe en polvos molidos de arcilla y zircón. En el caso de los polvos molidos de alúmina y vidrio dicho aumento es muy pequeño. Los valores más pequeños de contaminación de Fe se observan a una RVBP de 10 para todos los polvos. El contenido de hierro en alúmina y vidrio es de 1.7 y 1.8% respectivamente mientras que, para Zircón y Arcilla, el contenido de hierro es de 4.9 y 2.07 %.

El comportamiento en estos materiales se puede explicar con los dos procesos dominantes que ocurren durante la molienda de materiales frágiles; fractura y soldadura en frío. Al inicio de la molienda, ocurre la fractura de las partículas del polvo y debido a su naturaleza frágil, las partículas no sufren deformación plástica. Con la fractura, las partículas se refinan en tamaño y conforme avanza la molienda, las partículas fracturadas empiezan a soldarse con otras partículas y se forman poblaciones de partículas con tamaños relativamente grandes. Entonces, si existe un gran volumen de partículas finas, el proceso que predomina es la fractura. Por lo tanto, la molienda de materiales frágiles busca obtener el máximo volumen de partículas reactivas con la menor contaminación de Fe posible.

En la Figura 28 se presentan las gráficas de D50 y % Volumen reactivo de polvos de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina molidos a diferentes tiempos.

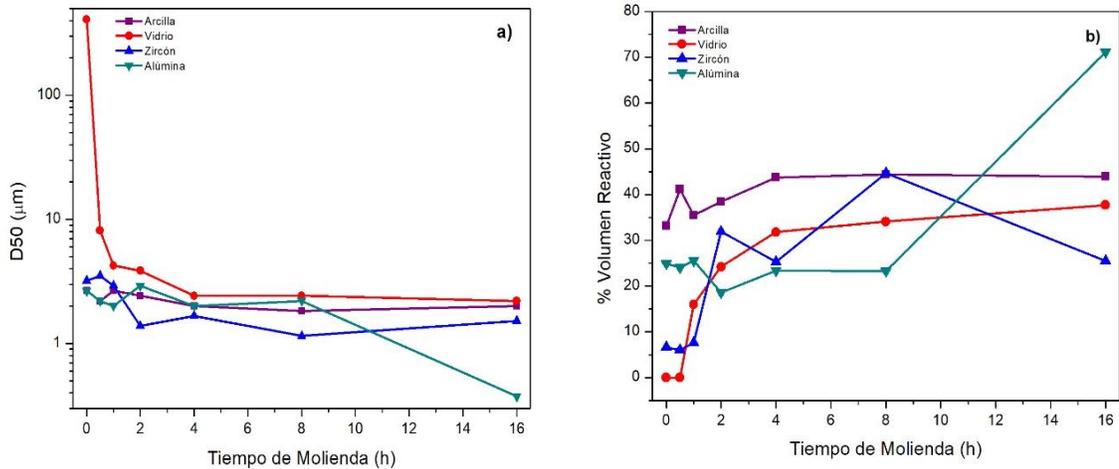


Figura 28.- Gráficas de D50 (a) y %volumen reactivo (b) de las moliendas de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina a diferentes tiempos

Para los cuatro materiales se observa que a mayor tiempo de molienda se obtiene el D50 con menor tamaño de partícula (Figura 28a) pero esto no se cumple con todos hablando de volumen de partículas reactivas (Figura 28b). Para el caso de Alúmina y vidrio es conveniente someterlos a tiempos largos de molienda, el D50 a este tiempo es de 0.375 μm y 2.207 μm (Tabla 8) y el volumen reactivo es de 71.2% y 37.7% (Tabla 9) respectivamente. Por el contrario, para Arcilla y Zircón a menores tiempos de molienda se obtienen mejores resultados. El D50 de cada uno obtenido a un tiempo de molienda de 4h (Tabla 8) es de 2.011 μm y 1.668 μm , y el volumen reactivo logrado es 43.7% y 25.3% (Tabla 9), debido a que la contaminación por Fe depende del tiempo de molienda, la elección del tiempo de molienda es muy importante.

Tabla 8.- Valores de D50 de las moliendas de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	D50 (µm)			
	Arcilla	Vidrio	Zircón	Alúmina
0	2.66	409.6	3.205	2.66
0.5	2.207	8.147	3.519	2.207
1	2.66	4.24	2.92	2.011
2	2.423	3.863	1.385	2.92
4	2.011	2.423	1.668	2.011
8	1.832	2.423	1.149	2.207
16	2.011	2.207	1.52	0.375

Tabla 9.- Valores de %volumen reactivo de las moliendas de Arcilla, Vidrio, Zircón y Alúmina a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	Volumen reactivo (%)			
	Arcilla	Vidrio	Zircón	Alúmina
0	33.2	0	6.63	24.9
0.5	41.1	0	6.04	24
1	35.5	16	7.65	25.6
2	38.4	24.2	31.9	18.6
4	43.7	31.8	25.3	23.4
8	44.4	34.1	44.7	23.3
16	43.9	37.7	25.5	71.2

En la Tabla 10 se muestran los resultados de tamaño máximo de partícula, D50 y % de volumen reactivo a la RVB/P y tiempo de molienda considerados como óptimos. Para materiales que presentan una mayor resistencia a la fractura como el vidrio y alúmina, el tiempo óptimo de molienda es de 16 h (Tabla 10). Y para el caso de materiales fácilmente fracturables como la arcilla y el zircón, el tiempo óptimo, considerando que estos materiales son más susceptibles a contaminarse de Fe, es de 4h (Tabla 10).

Tabla 10.- Tamaño máximo, D50 y % volumen reactivo a tiempo y RVB/P óptimos

Material	RVB/P	Tiempo de molienda (h)	Tamaño máx. de partícula (µm)	D50 (µm)	% Volumen reactivo
Alúmina	10	16	8.943	0.342	71.2
Vidrio			22.73	2.207	37.7
Arcilla	4	4	24.95	2.011	43.7
Zircón			12.99	1.668	25.3

El conseguir un gran volumen de partículas reactivas a través de la molienda, como es el caso de la alúmina (Tabla 10), es de suma importancia, ya que la reducción del tamaño de partícula aumenta el área superficial de la misma, facilitando la difusión durante la sinterización. El polvo reactivo generalmente es demandado en la fabricación de piezas cerámicas sinterizadas a temperaturas más bajas que las habituales, logrando una microestructura de grano fino, lo que provoca un aumento en sus propiedades mecánicas. En un trabajo futuro se buscará obtener por molienda polvos cerámicos 100% submicrométricos mediante el uso de diversos aditivos.

Y finalmente, es interesante explicar un fenómeno que se presenta con respecto a la obtención del máximo refinamiento de tamaño de partícula. La Tabla 11 nos presenta los valores modales (µm) para los cuatro materiales estudiados y podemos observar que se distinguen dos poblaciones importantes en los cuatro*, una población de partículas submicrométricas y otra de partículas con tamaños superiores y cercanos a 1 µm. Se observa un mismo valor modal de 0.284 µm en polvos molidos de arcilla, vidrio y alúmina con una RVB/P de 10. El Zircón presenta un valor aún menor que es de 0.162 µm. Por otro lado, el valor modal de la

segunda población para zircón es de 1.149 μm para alúmina de 1.261 μm , para la arcilla de 3.205 μm y para el vidrio de 3.86 μm . Como trabajo a futuro, se busca encontrar la explicación de la presencia de estas dos poblaciones en la molienda de materiales frágiles usando microscopía electrónica de transmisión para observar la microestructura.

Tabla 11.- Valores modales (μm) para la arcilla, vidrio, alúmina y zircón molidos 16h

RVB/P	Arcilla			Vidrio			Alúmina			Zircón		
Materia Prima	0.258	3.205					0.284	1.52	11.83	1.52 4.65		
10	0.284	3.205		0.284	3.86	12.99	0.284	1.261	5.11	0.162	1.149	15.65
20	0.284	2.92	8.147	0.284	3.86		0.284	1.261		0.162	1.149	4.655
30	0.284	3.205	9.817	0.342	2.207	17.18	0.284	1.261	8.147	0.148	1.149	4.655
40	0.284	3.205	10.78	0.342	2.66	15.65	0.284	1.261	9.818	0.178	1.149	3.863
50	0.284	3.205	9.817	0.342	3.205	18.86	0.284	1.52	5.61	0.195	1.149	3.863
67	0.284	3.205		0.342	3.863	15.65	0.284	1.52	10.78	0.235	1.149	3.519

8. CONCLUSIONES

1. Se encontró que la RVB/P de 10 es la relación óptima para la molienda de materiales frágiles, con ella se logra obtener un gran volumen de partículas reactivas, el máximo refinamiento del tamaño de partícula y la mínima contaminación de Hierro.
2. Se encontraron dos tiempos óptimos de molienda. Para materiales cerámicos de alta tenacidad y resistencia, como vidrio y alúmina, el tiempo óptimo fue 16 h, mientras que, para materiales cerámicos más fácilmente fracturables, como zircón y arcilla, el tiempo considerado óptimo es de 4 h.
3. La energía que suministra el molino es constante, independientemente del polvo, sin embargo, los polvos dúctiles consumen mayor energía de molienda porque además de fracturarse y soldarse en frío, se deforman plásticamente, caso contrario con los cerámicos, los cuales solo se fracturan y se sueldan en frío. (ASM HANDBOOK, 1998) Por ello, para la molienda de materiales cerámicos frágiles, se podrá refinar mayor cantidad de polvo en un tiempo más corto a comparación de los materiales dúctiles.
4. Si los parámetros encontrados en este trabajo de investigación, se siguen, se puede suponer una molienda efectiva de cualquier material cerámico.

ANEXO 1

Efecto del tiempo de sonicación en la dispersión de partículas

El ultrasonido es un método utilizado en procesos físicos (homogeneización, emulsificación y la dispersión), químicos y biológicos y su función principal es romper aglomerados y dispersar partículas de un sólido, que se mantienen unidas por fuerzas de atracción de diversa naturaleza física y química. El baño ultrasónico, genera ondas acústicas, las cuales se propagan por el medio líquido, y resultan en ciclos de alta y baja presión, con velocidades que dependerán de la frecuencia. Durante el ciclo de baja presión, las ondas crean pequeñas burbujas de vacío en el líquido. Cuando las burbujas llegan a un volumen donde ya no pueden absorber más energía, colapsan violentamente durante un ciclo de alta presión. A este fenómeno se le conoce como “cavitación”, y cavitación es la “formación, crecimiento y el colapso de burbujas en un líquido”.

Por otro lado, entre más alta sea la amplitud, la velocidad a la que la presión disminuye e incrementa en cada golpe será más alta. El volumen de desplazamiento de cada golpe aumenta resultando en un gran volumen de cavitación (tamaño de burbuja y/o número). Cuando se aplica a dispersiones, altas amplitudes muestran destrucción a partículas sólidas. Para dispersar/desaglomerar la amplitud recomendada es de 10 a 30 micrones (Hielscher).

La mayoría de las aplicaciones del ultrasonido se basan en los efectos de cavitación, una de ellas es la reducción del tamaño de partícula por ruptura de aglomerados. Cuando el tamaño de partícula se reduce, las características del material cambian. Mediante la reducción del tamaño de partícula, el área superficial del material incrementa. Debido a esto, un gran porcentaje de átomos pueden interactuar con la materia. La aglomeración y agregación bloquean el área superficial del contacto con otras superficies. (Hielscher)

En el trabajo “The Effect of Ultrasonic Treatment on the Particle Size and Specific Surface Area of LaCoO_3 ” sintetizaron polvo de LaCoO_3 por medio de molienda (Molino planetario de bolas a una velocidad de 300rpm y un tiempo de 2h), calentamiento (calcinación a 600°C por 90min) y operaciones de lavado (con agua destilada en un baño ultrasónico a diferentes, frecuencia de 40kHz y energía de 95 W) y encontraron que, con el aumento del tiempo de

sonicación, incrementa también el área superficial mientras que el tamaño de partícula promedio disminuye. Concluyendo que el tamaño de partícula del polvo puede mejorarse usando tiempos largos (6min). (S. Sompech, 2011)

En el trabajo *“The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite”* (F. Franco, 2003), se estudió el efecto del baño ultrasónico en el tamaño de partícula y estructura de una caolinita (KGa-1). La reducción del tamaño de partícula puede ser controlado a través de diferentes variables como lo son el poder del baño ultrasónico, cantidad de muestra, y el tiempo del tratamiento. Con un tiempo de 20 h el tamaño de partícula se redujo y como consecuencia el área superficial aumentó. Aunque tiempos prolongados de ultrasonido conllevan a la aglomeración. Contrario a la molienda, la sonicación no causó la amorfización de la caolinita, pero si aumentó el desorden estructural

Para comprobar el efecto que tiene sonicar los polvos en la dispersión de partículas, se hizo una comparación con los resultados de ATP para Arcilla y vidrio. La figura 29 muestra dicha comparación.

Sin tiempo de sonicación

Tiempo de sonicación de 10min

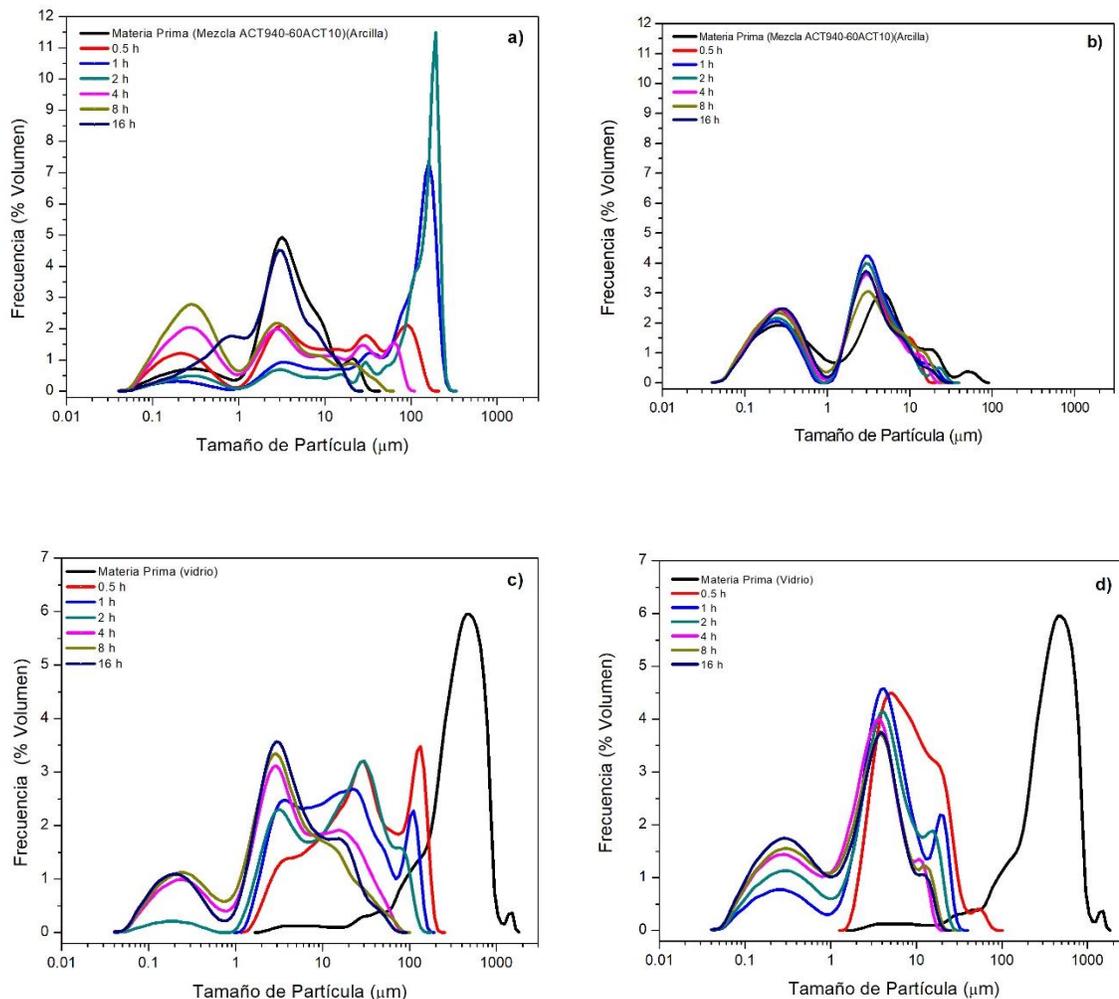


Figura 29.- Efecto del baño ultrasónico en la dispersión de partículas de Arcilla (a) y (b) y Vidrio (c) y (d)

En las curvas de tamaño de partícula para arcilla sin tiempo de sonicación, se observan poblaciones de partículas con tamaños mayores a 100 μm, debido a la presencia de aglomerados (Figura 29a). Cuando los polvos se sonicán por 10 minutos (Figura 29b), los aglomerados presentes se rompen, desplazando esas poblaciones y reduciendo el tamaño debajo de 100 μm.

Con el vidrio ocurre lo mismo, inicialmente presenta tamaños de hasta 300μm (Figura 29c) debido a las partículas aglomeradas sin dispersar, y cuando se le aplica ultrasonido por 10

min (Figura 29d) los aglomerados se rompen y el tamaño de partícula se reduce hasta $40\mu\text{m}$ (Figura 29d).

En las gráficas presentadas, se observa la presencia de dos poblaciones, una de partículas submicrométricas y otra de partículas de $1-3\ \mu\text{m}$. Si observamos las gráficas de los polvos sin sonicar, estas dos poblaciones se presentan, aunque en baja proporción.

En la Figura 29, se observa claramente la importancia que tiene el desaglomerar y dispersar las partículas antes de realizar un análisis de tamaño de partícula para obtener resultados consistentes. Esto hace del baño ultrasónico un medio eficaz y de suma importancia para la dispersión y desaglomeración de partículas.

ANEXO 2

Efecto del metanol como agente de control en la molienda

Los agentes de control reducen las fuerzas de la soldadura en frío de tal modo que inhiben la aglomeración y/o agregación de las partículas (Martínez, 2006). La formación de aglomerados durante la molienda se esquematiza en la Figura 30 (Trejo Osorio, 2005).

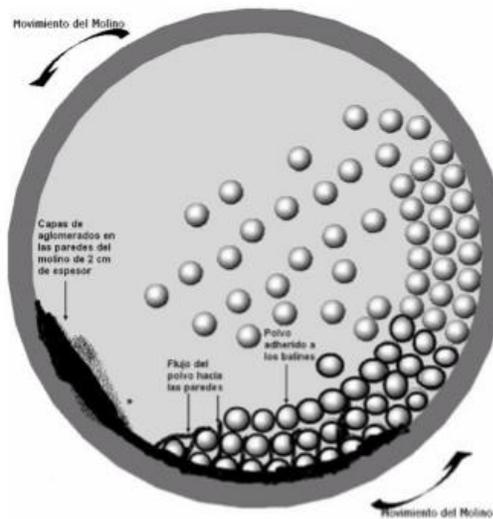


Figura 30.- Formación de aglomerados en las paredes del molino

Con el fin de comprobar la efectividad de utilizar metanol como agente de control en la molienda, se realizó una molienda extra de arcilla sin metanol. Para el análisis, los polvos se dispersaron en una solución de 0.2% en peso de HMNa en un baño ultrasónico por 10 min. La Figura 31 muestra los resultados de dicho análisis.

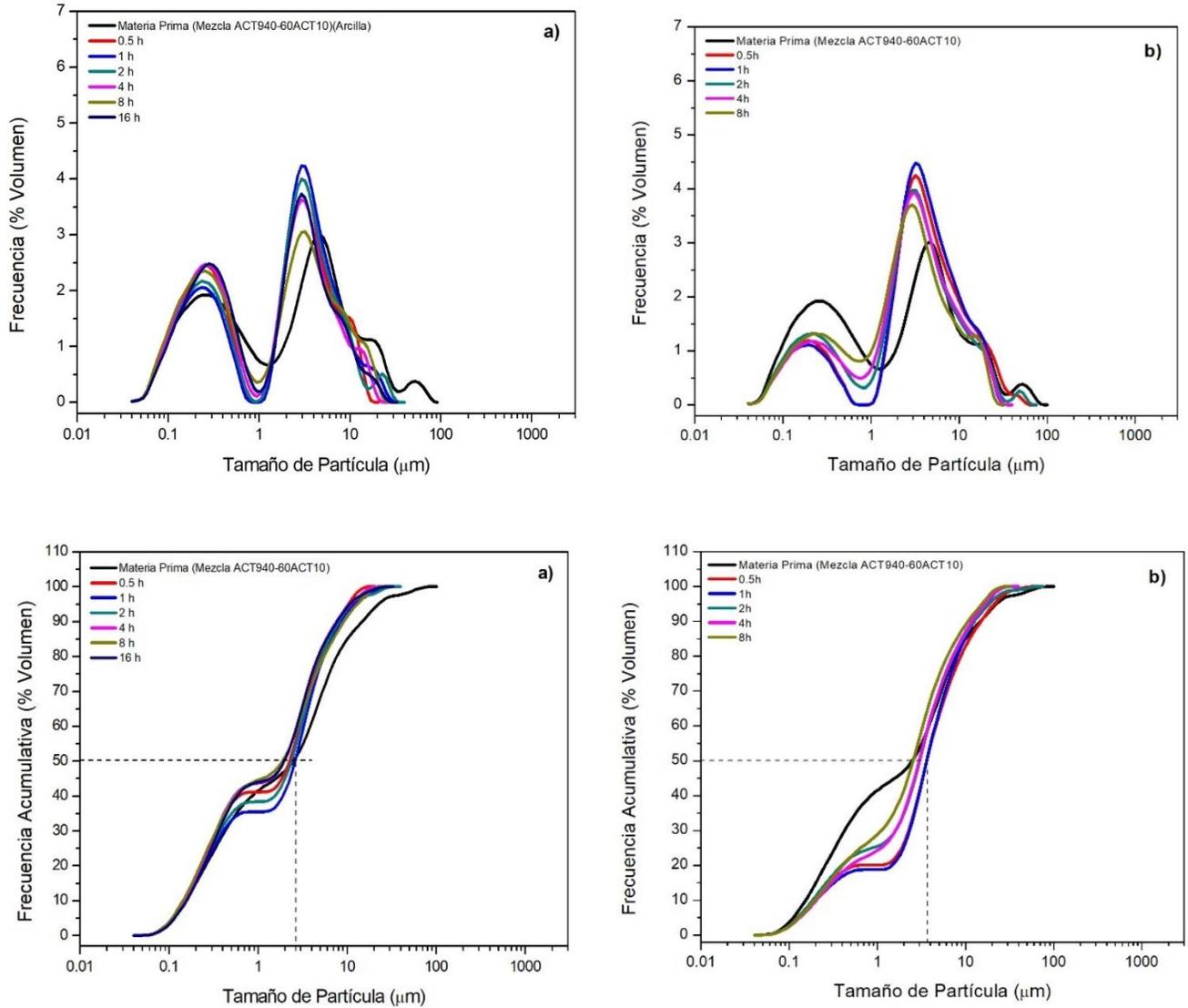


Figura 31.- Curvas de Frecuencia y Frecuencia acumulativa de la molienda con metanol (a) y sin metanol (b) de polvos de arcilla, molidos con una RVB/P 10 a diferentes tiempos.

El metanol recubre las partículas y reduce la fricción, dando pie a que las partículas continúen fracturándose y reduciendo su tamaño, evitando de igual manera el desgaste de los medios de molienda. Esto se observa claramente en las Figuras 28a, dónde la población de partículas por debajo de 1 μm alcanza un volumen de 45% en 8h de molienda. Por el contrario, en la molienda de arcilla sin metanol (Figura 31b) en un tiempo de 8h, el volumen de partícula por debajo de 1μm es de 25%. Esto puede deberse a que, al no haber ningún agente de control,

las partículas estén soldándose en frío y así aumentando en tamaño de partícula y disminuyendo el volumen de partículas submicrométricas.

Si lo que se busca es la reducción del tamaño de partícula y un gran volumen de partículas submicrométricas, se recomienda el uso de metanol como agente de control.

9. REFERENCIAS

- Ashby, M. F. (1999). *Materials Selection in Mechanical Design* (2da edición ed.). Department of Engineering, Cambridge University, England: Butterworth Heinemann.
- Askeland, D. R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Missouri: International Thomson Editores.
- ASM HANDBOOK. (1998). *Powder Metal Technologies and Applications* (Vol. 7). ASM Advisory Board.
- asturnatura.com*. (2019). Retrieved from corindón:
<https://www.asturnatura.com/mineral/corindon/715.html>
- Chauruka, S. R., Hassanpour, A., Brydson, R., Roberts, K. J., Ghadiri, M., & Stitt, H. (2015). Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. *Chemical Engineering Science*(134), 774-783.
- David W Richerson, W. E. (2018). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design* (Cuarta ed.). CRC Press.
- Díaz, R. A. (2013). *PRODUCCION DE UNA ALEACION NANOESTRUCTURADA FeAl MEDIANTE ALEACIÓN MECÁNICA Y SU CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL*. Avances en Ciencia e Ingeniería .
- El-Eskandarany, M. S. (2001). *MECHANICAL ALLOYING FOR FABRICATION OF ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*. Cairo, Egipto: NOYES PUBLICATIONS.
- F. Franco, L. P. (2003, 12). *The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite*. España.
- Guerrero Paz, J. (2014). Ductile powders mechanically alloyed in an effective way. *Advanced Materials Research*, 976, 119-123.
- Guerrero, L. (n.d.). *Tesis en proceso*.
- Hernandez, D. O. (2018). ABATIMIENTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN DE LADRILLOS ESTRUCTURALES. *Tesis*. Pachuca, Hidalgo.
- Hielscher, T. (n.d.). ULTRASONIC PRODUCTION OF NANO-SIZE DISPERSIONS AND EMULSIONS. *ENS'05 Paris, France, 14-16 December 2005*.

- Ian Hutchings, P. S. (2017). *Tribology. Friction and wear of engineering materials*. Butherworth Heinemann. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00006-4>
- Martínez, R. R. (2006, Febrero). EFECTO DE LA DISTRIBUCION 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". *Tesis*. Pachuca.
- MicrotracBEL Corp. (2019). *Seminar on Adsorption : Specific Surface Area*. Retrieved from Specific Surface Area and Particle Size: <https://www.microtrac-bel.com/en/tech/bel/entry47.html>
- Morales, C. M. (2015). ANALISIS DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES AlTiNi, AlTiSi y AlTiFe MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA. Sevilla.
- Osorio, A. T. (2005). "*Obtención de nanopartículas de Mo₃ en un molino de baja producción*". Pachuca.
- P. R., S. (2000). *Mechanical alloying. Fundamentals and applications*. Stevenage, England: Cambridge International Science Publishing.
- Pérez, G. (2019). *Espectrometría de absorción atómica*. Retrieved from ESPECTROMETRIA .COM: https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin_atmica
- Rocas y Minerales*. (2016). Retrieved from Zircón: <https://www.rocasyminales.net/zircon/>
- Rocas y Minerales*. (2016). Retrieved from Alúmina: <https://www.rocasyminales.net/alumina/>
- S. Sompech, e. a. (2011). The Effect of Ultrasonic Treatment on the Particle Size and Specific Surface Area of LaCoO₃. *SciVerse ScienceDirect*, 32 , 1012 – 1018.
- SMI Mineral Processing HandBook. (1985). *Mineral Processing Handbook*. (M. a. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Ed.) New York: N.L. Weiss, Kingsport Press.
- Soni, P.R. (2000). *MECHANICAL ALLOYING, Fundamentals and Applications*. UK: Cambridge International Science Publishing.
- Trejo Osorio, A. (2005, Noviembre). Obtención de nanopartículas de MoO₃ en un molino de baja producción. Pachuca, Hidalgo.

Vigueras, S. L. (2018). Efectividad de la molienda de polvos del sistema Al_2O_3-Al , usando molinos horizontales de bolas. *Tesis*. Pachuca, Hidalgo.

Xiaoling Tan, F. L. (2017). Evaluation of the particle sizes of four clays minerals. *Applied clay Science* 135, 313-324.

Ying Shi, X. H. (1997). Fabrication of Hot-Pressed Zircon Ceramics: Mechanical Properties and Microstructure. *Ceramics International*, 457-462.

Juárez-Campos, N. Comentarios con Natalia Juárez Campos (mayor área superficial en polvos suaves que en polvos duros, lo que significa mayor número de puntos de contacto metal-cerámico durante la molienda.)