



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ALÚMINA POR MOLIENDA  
MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS METÁLICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**P R E S E N T A:**

**LAURA GUERRERO SAUCE**

**DIRECTOR:**

**DR. JAIME GUERRERO PAZ**

**CO DIRECTOR:**

**DR. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE**

Mineral de la Reforma, Hgo., a 05 de marzo de 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
 School of Engineering and Basic Sciences  
 Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 05 de marzo de 2026

Número de control: ICBI-D/346/2026  
 Asunto: Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada “**Obtención de Nanopartículas de Alúmina por Molienda Mediante el Uso de Aditivos Metálicos**” realizado por la sustentante **Laura Guerrero Sauce** con número de cuenta 260211 perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente  
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dr. Jaime Guerrero Paz  
 Director de tesis

Dr. Sebastián Díaz de la Torre  
 Codirector

Dr. Jesús García Serrano  
 Titular

Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano  
 Suplente

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
 Director de ICBI

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo  
 Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
 México. C.P 42184  
 Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

GVR/IBO  
 “Amor, Orden y Progreso”



uaeh.edu.mx

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) y a la Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), anteriormente CONAHCYT, por las facilidades brindadas para la culminación de esta tesis y por la beca nacional de posgrado otorgada con el número de CVU 1300113.

A mi director de tesis, el Dr. Jaime Guerrero Paz, por el acompañamiento, la atenta escucha y la experiencia compartida en el desarrollo del presente trabajo.

A mis sinodales, Dr. Sebastián Díaz de la Torre, Dr. Jesús García Serrano y Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano, por el tiempo invertido en enriquecer mi trabajo.

Al Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales y a la Dra. Lis Tamayo Rivera por su colaboración en microscopía electrónica de barrido.

A la M.C. Delin Ordoñez Hernández, al Dr. Jaime Guerrero Paz y al Dr. Jesús García Serrano, por su valioso apoyo en la enseñanza de la microscopía electrónica de transmisión.

Al personal administrativo del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, por su apoyo y orientación en todo momento durante el proceso.

Y, finalmente, a mis amigas que me recordaron la importancia de lo común de la vida, para que este camino fuera ameno.

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	6
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	8
<b>RESUMEN</b> .....	9
<b>ABSTRACT</b> .....	10
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	11
1.1. Materiales cerámicos .....	14
1.2. Nanopartículas cerámicas y sus aplicaciones .....	15
1.3. Síntesis de Nanopartículas .....	17
1.4. Molienda.....	19
1.5. Molienda de sistemas dúctil-frágiles. Mecanismo de fractura.....	23
1.5.1. Parámetros de la molienda .....	24
1.5.1.1. Agente de control.....	25
1.5.1.2. Tipos y número de impactos en la molienda.....	25
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	29
2.1. Obtención de nanopartículas por molienda.....	29
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	32
3.1.1. Objetivo general.....	32
3.1.2. Objetivos específicos .....	32
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	33
4.1. Materias primas.....	33
4.2. Equipo.....	34
4.3. Relación volumen bolas/polvo (RVB/P) .....	36
4.4. Metodología .....	37
4.4.1. Primera Etapa. Determinar la cantidad óptima de metal .....	38
4.4.1.1. Recuperación de nanopartículas por sedimentación.....	40
4.4.2. Segunda Etapa. Determinación del tiempo de molienda.....	41
4.5. Caracterización .....	42
4.5.1. Analizador de Tamaño de Partícula por Difracción Láser (ATP).....	42
4.5.2. Difracción de rayos X (DRX).....	44
4.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	44
4.5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	45

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	46
5.1. Caracterización de la materia prima .....	46
5.2. Molienda de alúmina sin aditivos metálicos .....	47
5.3. Efecto de la ductilidad del metal en la molienda de alúmina.....	50
5.3.- Efecto del contenido de aditivo metálico en la molienda de alúmina.....	54
5.3.1. Efecto del tiempo de molienda de la alúmina con aditivos metálicos .....	57
5.3.2. Formación de óxidos metálicos.....	64
5.4. Efectividad del proceso de lavado ácido.....	65
<b>CONCLUSIONES</b> .....	68
<b>ANEXO</b> .....	70
Tamaño y forma de las partículas de PbO formadas durante la molienda.....	70
<b>REFERENCIAS</b> .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura cristalina del corindón (cara lateral).....	15
<b>Figura 2.</b> Elementos clave de un molino de bolas típico [28] .....	21
<b>Figura 3.</b> Molienda en diferentes secuencias (de izquierda a derecha) iniciales de a) partículas dúctiles y b) partículas frágiles. Esquema de Fuerza (F) aplicada por la bola (B) a las partículas de polvo [30].....	22
<b>Figura 4.</b> Esquema del refinamiento de una partícula metal-cerámica: <b>a)</b> Partícula individual de material compuesto y <b>b)</b> Partículas aglomeradas.....	23
<b>Figura 5.</b> Parámetro de red vs tiempo de molienda para polvos de silicio y germanio (Ge 72 at. %Si) [14]. .....	27
<b>Figura 6.</b> Análisis del tamaño de partícula de polvos de $Al_2O_3$ , lixiviados de mezclas molidas de $Al_2O_3 - 25\% Al$ a diferentes tiempos, usando una relación volumen Bolas/Polvo de 90 [15].....	30
<b>Figura 7.</b> Imagen SEM mostrando aglomerados de partículas del sistema $Al_2O_3 - 25\% Al$ molidas 16 h [15].....	31
<b>Figura 8.</b> Mesa de rodillos giratorios y molino horizontal de bolas.....	35
<b>Figura 9.</b> bolas de acero carburizado de 1/2, 1/4 y 3/8 de pulgada, en un molino de bolas.....	36
<b>Figura 10.</b> Metodología experimental, primera etapa. ....	38
<b>Figura 11.</b> Metodología experimental, segunda etapa .....	42
<b>Figura 12.</b> Curvas de tamaño de partícula del polvo inicial de $Al_2O_3 A - 13$ .....	46
<b>Figura 13.</b> Difractograma del polvo inicial de $Al_2O_3 A - 13$ .....	47
<b>Figura 14.</b> Curvas de distribución del tamaño de partícula (DTP) para la alúmina molida a diferentes tiempos y sometida a lavado ácido. a) DTP; b) porcentaje de DTP acumulado .....	47
<b>Figura 15.</b> Curvas de distribución de tamaño de partícula (DTP) de polvos de alúmina molidos durante 16 h con diferentes aditivos metálicos agregados 15% en volumen y sometidos a lavado ácido.....	51
<b>Figura 16.</b> Imágenes de microscopía óptica digital de polvos de alúmina molidos con 15% de metal, obtenidas tras 16 h. a) Fe, b) Zn, c) Cu y d) Pb .....	53
<b>Figura 17.</b> Análisis de DRX para los sistemas de polvos molidos por 16 h de $Al_2O_3 - 5\% Fe$ , y $Al_2O_3 - 15\% Pb$ .....	54
<b>Figura 18.</b> Curvas de distribución de tamaño de partícula de polvos de alúmina molidos durante 16 h, con diferentes cantidades de aditivo metálico y sometidos a lavado ácido. a) y b) zinc, c) y d) cobre .....	55
<b>Figura 19.</b> Curvas de distribución de tamaño de partícula de polvos de alúmina molidos con la cantidad óptima de aditivo metálico, a diferentes tiempos y sometidos a lavado ácido: a) y b) 15% vol. Zn; c) y d) 25% vol. Cu.....	58
<b>Figura 20.</b> Imágenes de microscopía óptica digital de polvos $Al_2O_3 - 15\% Zn$ molidos durante: a) 16 h, b) 25 h, c) 50 h y d) 100 h.....	59
<b>Figura 21.</b> Imágenes de microscopía óptica digital de polvos $Al_2O_3 - 25\% Cu$ molidos durante: a) 16 h, b) 25 h, c) 50 h y d) 100 h.....	60

**Figura 22.** Imágenes de TEM de los sistemas de alúmina sometidos a lavado ácido. a)  $Al_2O_3 - 25\% Cu$ , 16 h; y b) fotografía de selected area diffraction pattern (SADP) ..... 63

**Figura 23.** Imágenes de TEM de los sistemas de alúmina sometidos a lavado ácido. a)  $Al_2O_3 - 5\% Pb$ , 100 h; y b) fotografía de “selected area diffraction pattern (SADP)” ..... 64

**Figura 24.** Imágenes de TEM del sistema  $Al_2O_3 - 25\% Cu$  16 h. a) campo claro, b) campo oscuro, c) planos cristalográficos identificados en el SADP ..... 65

**Figura 25.** Efecto del lavado ácido en muestras de alúmina molidas durante 16 h con aditivos metálicos. a)  $Al_2O_3 - 15\% Pb$  y b)  $Al_2O_3 - 5\% Fe$  ..... 66

**Figura 26.** Resultados del análisis de MEB-EDS del polvo de alúmina con 25 % de cobre, tras 16 h de molienda y limpieza con ácido nítrico  $HNO_3$  ..... 67

**Figura 27.** Imágenes de TEM del sistema alúmina- 5% de Pb 16 h. a) x120k, b) x800K, c) Planos identificados en el SADP ..... 70

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de nanopartículas [6-8].....	16
<b>Tabla 2.</b> Técnicas de síntesis de nanopartículas.....	18
<b>Tabla 3.</b> Características de la Molienda Mecánica.....	20
<b>Tabla 4.</b> Número de impactos de bola para varios ángulos de impacto y 15 bolas.....	26
<b>Tabla 5.</b> Relación de energía específica, tiempo de procesamiento y tamaño de partícula por tipo de molino [3, 13, 29, 38].....	29
<b>Tabla 6.</b> Datos técnicos de la Alúmina calcinada (A-13) [49].....	33
<b>Tabla 7.</b> Valores de ductilidad y de densidad metálica de los elementos puros empleados.....	34
<b>Tabla 8.</b> Distribución de tamaño de las bolas de acero carburizado [30].....	35
<b>Tabla 9.</b> Configuración de la relación volumen bolas/polvo y constantes de carga.....	37
<b>Tabla 10.</b> Configuración de la cantidad de alúmina ( $Al_2O_3$ ) y aditivos metálicos (M) para una RVB/P de 10.....	39
<b>Tabla 11.</b> Condiciones de lavado ácido para 5 g de polvo de alúmina-metal.....	39
<b>Tabla 12.</b> Condiciones experimentales óptimas para el refinamiento del tamaño de partícula de polvo de alúmina mediante molienda con aditivos metálicos.....	61

## RESUMEN

La molienda mecánica de baja energía, utilizada para el refinamiento de tamaño de partícula, ofrece una ruta de producción de alto volumen y bajo costo. Sin embargo, la energía impartida no es suficiente para alcanzar tamaños nanométricos bajo los parámetros de procesamiento establecidos. En este trabajo se estudió el uso de diferentes aditivos metálicos en la molienda de alúmina para mejorar el refinamiento de partículas, con el fin de alcanzar el tamaño nanométrico. Los polvos resultantes fueron caracterizados mediante análisis de tamaño de partícula por difracción láser (ATP), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de energía dispersa (MEB-EDS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Los resultados indican que, a mayor ductilidad del metal empleado como aditivo, mayor es el volumen de nanopartículas de alúmina obtenidas, siendo de 15 % y 25 % para zinc y cobre, respectivamente. Se determinó que la cantidad de aditivo metálico necesaria para alcanzar el volumen máximo de nanopartículas de alúmina es del 25 % vol. Asimismo, se observó que la alta ductilidad del metal controla dos procesos durante la molienda: la velocidad de refinamiento del tamaño de partícula de la alúmina (mayor con metales de baja ductilidad) y la capacidad de atrapamiento de nanopartículas de alúmina (mayor con metales de alta ductilidad). Finalmente, se identificó que el molino horizontal de bolas presenta un límite de efectividad de refinamiento (LER) de 300 nm para la alúmina. Este límite se alcanza a las 100 h de molienda cuando no se usan aditivos metálicos. Al emplear zinc y cobre, el LER de la alúmina se logra en 16 h y 25 h, respectivamente.

## ABSTRACT

Low-energy mechanical milling, used for particle size refinement, offers a high-volume, low-cost production route. However, the energy provided is not enough to reach nanometer-sized particles with the current processing settings. In this study, different metallic additives were used during alumina milling to improve particle refinement and obtain nanometer sizes. The resulting powders were characterized by laser diffraction particle size analysis (LDPSA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The results indicate that the higher the ductility of the metal used as an additive, the greater the volume fraction of alumina nanoparticles obtained, with values of 15% and 25% for zinc and copper, respectively. It was determined that the amount of metallic additive required to achieve the maximum volume fraction of alumina nanoparticles is 25%vol. Likewise, it was observed that the metal's ductility controls two processes during milling: the rate of alumina particle size refinement (higher with low-ductility metals) and the trapping capacity for alumina nanoparticles (higher with high-ductility metals). Finally, it was identified that the horizontal ball mill has a refinement effectiveness limit (REL) of 300 nm for alumina. This limit is reached after 100 hours of milling when no metallic additives are used. When using zinc and copper, the REL for alumina is achieved at 16 hours and 25 hours, respectively.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos se utilizan ampliamente en artículos de nuestra vida diaria: la taza donde tomamos café, la vajilla con la que comemos y el ladrillo de una vivienda son ejemplos representativos. Su resistencia a altas temperaturas, al desgaste y a la corrosión, así como su excelente estabilidad térmica y química, los convierten en materiales de gran interés para aplicaciones de mayor complejidad. Gracias a estas propiedades, los materiales cerámicos se han incorporado a sectores como el aeroespacial, el energético, el estructural y el automotriz, entre otros, impulsando avances científicos y tecnológicos en dichos ámbitos.

En la búsqueda de optimizar sus propiedades, surgieron los nanocerámicos, que exhiben características excepcionales en los ámbitos físico, químico y mecánico [1]. La reducción del tamaño de partícula a la escala nanométrica incrementa significativamente el área superficial y modifica el comportamiento estructural y funcional del material, lo que puede traducirse en mejoras en la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la respuesta dieléctrica. Estas propiedades han convertido a los nanocerámicos en materiales estratégicos para aplicaciones relacionadas con la innovación energética y el desarrollo de dispositivos avanzados [2].

Existen diversas técnicas para la obtención de nanopartículas cerámicas, entre ellas el método sol-gel, la precipitación química, la síntesis por combustión y la molienda mecánica. Muchas de estas metodologías implican procesos complejos, condiciones estrictas de control químico o costos de producción elevados [2-9]. En contraste, la molienda mecánica, además de ser ampliamente utilizada en la industria cerámica para la reducción de tamaño de partícula, representa una alternativa versátil y escalable, sin recurrir necesariamente a rutas químicas complejas [3, 10-19]. Asimismo, esta técnica destaca por su relativa simplicidad operativa, reproducibilidad y control mediante la optimización de sus parámetros de proceso.

La molienda mecánica consiste en someter polvos a impactos repetitivos mediante medios de molienda, tales como bolas de acero o de materiales cerámicos (alúmina, zirconia, carburo de tungsteno, entre otros). Aunque se trata de un proceso sencillo, involucra fenómenos físicos complejos asociados a la transferencia de energía durante las colisiones [20, 21]. En sistemas metálicos, estos impactos pueden inducir ciclos repetitivos de deformación plástica, soldadura en frío y fractura [12, 13]. Sin embargo, en materiales cerámicos frágiles como la alúmina, el mecanismo predominante es la fragmentación por fractura frágil, debido a su limitada capacidad de deformación plástica a temperatura ambiente. La energía acumulada durante los impactos también puede generar defectos estructurales y, bajo ciertas condiciones, favorecer transformaciones microestructurales que no ocurrirían espontáneamente en el entorno.

La energía mecánica suministrada al sistema no se destina exclusivamente a la reducción del tamaño de partícula. Una fracción significativa se transforma en calor, que se disipa a través de la microestructura de las partículas y del entorno inmediato del molino, incluyendo la atmósfera de trabajo, las paredes del recipiente y los medios de molienda. Otra parte de la energía se manifiesta como energía cinética residual y emisiones acústicas, lo que configura un balance energético complejo que influye directamente en la eficiencia del proceso.

La optimización de parámetros como el tiempo de molienda, la distribución y naturaleza de los medios de molienda, la relación bola/polvo, la cantidad de material procesado, la atmósfera y la presencia de agentes de control permite ajustar el mecanismo dominante y favorecer el refinamiento hasta la escala nanométrica [15, 22, 23].

Un agente de control de proceso es un aditivo incorporado durante la molienda con el propósito de modificar las interacciones entre partículas y mejorar la eficiencia del refinamiento. En sistemas metálicos, estos agentes suelen emplearse para minimizar la soldadura en frío; sin embargo, en sistemas cerámicos, su función

principal es reducir la aglomeración inducida por impacto y controlar la distribución del tamaño de partícula. Compuestos como el ácido esteárico y diversos alcoholes (metanol, etanol) se utilizan comúnmente con este fin, aunque existen numerosos aditivos cuya influencia no ha sido completamente estudiada, entre ellos ciertos polvos metálicos [24]. No obstante, la eficacia de los agentes de control está ligada a la naturaleza del material a moler, a la química del propio agente y a las condiciones operativas del molino.

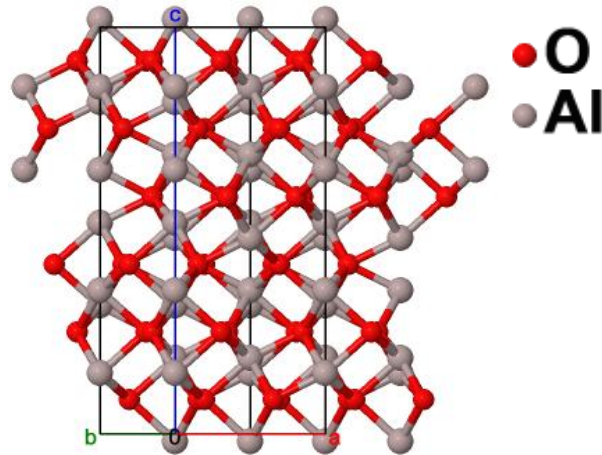
A pesar de que la molienda de alta energía es un área de estudio ampliamente documentada, existe un vacío de conocimiento respecto a las estrategias de refinamiento en equipos de baja energía. En este tipo de equipos, la energía impartida no es suficiente para alcanzar tamaños nanométricos bajo los parámetros de procesamiento establecidos. En este contexto, una alternativa prometedora para optimizar la eficiencia del refinamiento en condiciones de baja energía es, precisamente, la incorporación de aditivos metálicos. Cuando se emplean aditivos metálicos en la molienda de cerámicos, la fase metálica —debido a su carácter dúctil— puede deformarse plásticamente y recubrir parcialmente las partículas cerámicas. Este recubrimiento actúa como una barrera física que reduce la aglomeración y modifica la dinámica de impacto, lo que puede favorecer el refinamiento hasta tamaños nanométricos.

Esto representa un desafío técnico considerable y, en consecuencia, persiste la necesidad de desarrollar y optimizar métodos simples, de bajo costo y de alto rendimiento para la síntesis de nanopartículas cerámicas en equipos de baja energía.

## 1.1. Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos están formados por elementos metálicos y no metálicos. Pueden ser de origen natural o sintético y presentan una amplia variedad de propiedades, ya que sus enlaces pueden ser covalentes, iónicos o una mezcla de ambos. Se clasifican generalmente en cerámicos tradicionales y avanzados [25]. Estos materiales se encuentran en aplicaciones que van desde artículos cotidianos, como una taza de café, hasta componentes de alta tecnología en pantallas de dispositivos móviles o en naves espaciales. La complejidad de su aplicación depende directamente del tipo de cerámica y de las propiedades obtenidas durante su procesamiento.

Uno de los materiales clave en el desarrollo científico es la alúmina, destacada por su alta resistencia mecánica, elevada temperatura de fusión, resistencia a la abrasión, transparencia óptica y resistividad eléctrica. Se utiliza en componentes para hornos, herramientas de corte, biocerámicos, catalizadores y circuitos electrónicos [26]. Este material se extrae de la bauxita mediante el proceso Bayer, en el cual el mineral se pulveriza y se disuelve en una solución concentrada de  $NaOH$ ; posteriormente se precipita como  $Al(OH)_3$  y, finalmente, se calcina para obtener  $Al_2O_3$ . La fase estable de la alúmina a temperatura y presión ambientales es  $\alpha-Al_2O_3$ ; su estructura se muestra en la **Figura 1**. En esta, los átomos de aluminio ocupan dos tercios de los sitios intersticiales octaédricos dispuestos en una red hexagonal compacta de átomos de oxígeno.



**Figura 1.** Estructura cristalina del corindón (cara lateral).

Existen cuatro tipos principales de alúmina utilizados en la industria: calcinada, tabular, fundida e hidratada. El tamaño de partícula influye directamente en la resistencia mecánica, la porosidad, las propiedades ópticas, así como en la temperatura y el tiempo de sinterización. Por ello, considerando el impacto de la morfología en las propiedades finales, el estudio de las nanopartículas de alúmina resulta de gran relevancia.

## 1.2. Nanopartículas cerámicas y sus aplicaciones

Una nanopartícula es aquella que posee al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica; es decir, su tamaño es inferior a 100 nm. Las nanopartículas pueden variar en dimensiones (cero, unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales), forma (esféricas, cilíndricas, tubulares, planas o irregulares) o estructura (cristalinas o amorfas). En la **Tabla 1** se presentan ejemplos de estos nanocerámicos según su clasificación.

**Tabla 1.** Clasificación de nanopartículas [6-8]

Criterio de clasificación	Tipo	Descripción y ejemplos
Dimensión	Cero-dimensional (0D)	Tres dimensiones en la escala nanométrica. Ej.: fullereno, nanopartículas de óxidos o de metales.
	Unidimensional (1D)	Dos dimensiones en la escala nanométrica. Ej.: nanotubos de carbono.
	Bidimensional (2D)	Una dimensión en la escala nanométrica: el espesor. Ej.: monocapas, grafeno, caolinita.
	Tridimensional (3D)	Sus tres dimensiones están fuera del rango de nm. Ej.: cualquier material micro o macrométrico.
Forma	Esférica	Alta relación volumen-superficie. Ej.: nanopartículas de oro, de alúmina.
	Alargada	Una dimensión es dominante. Ej.: nanovarillas de óxido de zinc, nanocables de Si.
	Tubular	Estructuras cilíndricas huecas. Ej.: nanotubos de C.
	Plana	Estructuras en forma de hoja o lámina con un espesor nanométrico. Ej.: grafeno.
Estructura	Cristalina	Los átomos están arreglados en una red periódica y en ordenamiento de corto y largo alcance. Ej.: nanopartículas de metales y de cerámicos.
	Amorfa	Los átomos están dispuestos aleatoriamente con arreglos de corto alcance. Ej.: nanopartículas de sílice amorfa, algunos polímeros nanoestructurados, vidrios metálicos amorfos.

Como se observa en la **Tabla 1**, la versatilidad de los nanomateriales permite obtener propiedades específicas mediante el control de su morfología y ordenamiento atómico.

A medida que las dimensiones disminuyen, las propiedades de la partícula cambian debido a efectos cuánticos y de superficie [6, 27]. El incremento del área superficial, junto con una elevada estabilidad térmica y química, caracteriza a las nanopartículas cerámicas. Estas ventajas se aprovechan en el sector energético, en aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía, como la fotocatalisis y las celdas solares.

En los dispositivos de almacenamiento más utilizados, como capacitores y baterías, la integración de nanopartículas cerámicas mejora su rendimiento. Un capacitor

fabricado con nanopartículas cerámicas presentará una capacitancia mayor y una resistencia dieléctrica más alta, así como menores pérdidas de energía. En cuanto a las baterías, dado que las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie, el aumento del área superficial del electrodo incrementa su capacidad específica [2].

Además de las ventajas mencionadas, las nanopartículas cerámicas ofrecen alta resistencia mecánica, dureza, biocompatibilidad (esencial para el transporte de fármacos y la ingeniería de tejidos) y una conductividad eléctrica condicionada por el tamaño y la proporción de las partículas. En ciertos sistemas, la constante dieléctrica y la resistividad resultan inversamente proporcionales al tamaño de partícula. Asimismo, las propiedades ópticas pueden modificarse, destacándose la fluorescencia para su uso en sensores y en técnicas de imagen. Esta versatilidad permite su implementación en diversas industrias, desde la aeroespacial y la automotriz hasta la salud y la electrónica.

Las nanopartículas juegan un papel importante en la mejora de las propiedades y, por ende, en la eficiencia y el rendimiento de estos dispositivos (y de muchos otros). El cambio en las propiedades está influido no solo por el tamaño de partícula, sino también por la técnica de síntesis empleada. En este sentido, la producción de nanopartículas conlleva retos significativos, como el control de la morfología y la pureza, así como la necesidad de desarrollar procesos escalables y de bajo costo [2].

### 1.3. Síntesis de Nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas se agrupan en dos enfoques: síntesis de abajo hacia arriba (ascendente) y de arriba hacia abajo (descendente). En la *ascendente*, la construcción de nanopartículas se realiza de la nucleación y el crecimiento gradual de átomos o moléculas. Las nanopartículas obtenidas mediante esta síntesis tendrán un tamaño y una pureza muy controlados [3, 6, 8]. Por el contrario, la síntesis *descendente* parte de materiales a escala macroscópica

(1 mm), donde la reducción a tamaño nanométrico se lleva a cabo mediante fuerzas mecánicas o térmicas [6]. La elección dependerá de los objetivos de síntesis y de las propiedades finales deseadas. En la actualidad, se busca desarrollar nuevos métodos y optimizar los actuales para mejorar las propiedades finales del polvo y, sobre todo, aumentar la capacidad de producción. Algunas técnicas relevantes y sus características se presentan en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Técnicas de síntesis de nanopartículas

Enfoque	Técnica	Características
	Síntesis Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A partir de precursores químicos en solución.</li> <li>• Reducción, precipitación y coprecipitación</li> </ul>
Síntesis de abajo-hacia-arriba	Síntesis biológica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de organismos vivos mediante procesos biológicos controlados.</li> <li>• Respetuosa con el medio ambiente</li> <li>• Partículas con formas y tamaños específicos.</li> </ul>
	Auto ensamblaje Deposición de capa atómica (ALD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organización y ensamblaje en estructuras más grandes mediante interacciones moleculares controladas.</li> <li>• Deposición controlada de capas atómicas que permite construir estructuras nanoestructuradas capa por capa.</li> </ul>
Síntesis de arriba-hacia-abajo	Molienda mecánica (MA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fragmentación de partículas grandes y reducción a tamaño nanométrico mediante su fractura por impacto mecánico.</li> </ul>
	Procesos de pulverización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulverización láser o catódica.</li> </ul>
	Descomposición Térmica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de calor para descomponer precursores sólidos en nanopartículas.</li> <li>• Común en la síntesis de óxidos metálicos.</li> </ul>

Aunque un tanto antigua, mas no descontinuada, la elección de la técnica por molienda para la fabricación de nanopartículas parece ser una alternativa potencial debido a que presenta distintas ventajas en comparación con otras, a saber:

- Mayor entendimiento actual de los distintos mecanismos fisicoquímicos de la conminución del tamaño de partículas, gracias a la introducción de técnicas modernas de molienda de alta energía en medios secos y húmedos.

- El proceso no requiere necesariamente el uso de reactivos químicos, lo que lo convierte en una técnica amigable con el medio ambiente.
- En algunos casos, el equipo utilizado es de bajo costo y puede construirse en el taller.
- La molienda es fácilmente escalable, lo cual es un aspecto importante para aplicaciones industriales.
- Es versátil, ya que se pueden sintetizar partículas de distintas composiciones y materiales para obtener nanocompuestos y aleaciones.
- El proceso se opera a temperatura ambiente.
- Puede activar la superficie de las partículas, lo que suele mejorar la reactividad y la dispersión de las nanopartículas.
- Existe la posibilidad de obtener nuevos sistemas monocristalinos.
- Obtención de nuevos sistemas de nanocompuestos policristalinos.
- Bajo costo de producción de nanoestructuras.
- Se puede controlar con precisión el tamaño de partícula mediante el ajuste de parámetros como el tiempo de molienda, la velocidad del molino, la relación volumen bolas/polvo, la distribución y el tamaño de los medios de molienda, así como mediante el uso de agentes de control.

Aunque la molienda mecánica ofrece muchas ventajas, también presenta algunas limitaciones, como retos técnicos para obtener partículas menores de 100 nm, el posible aumento de la contaminación derivado del desgaste del equipo y la necesidad de un control cuidadoso de los parámetros del proceso [3, 13, 22]. Además, la eficiencia de la técnica puede variar según el material y la aplicación específica.

#### 1.4. Molienda

La molienda mecánica es una de las técnicas más utilizadas en el procesamiento de polvos cerámicos. Por medio de esta técnica es posible obtener aleaciones de materiales que, de otra forma, no podrían unirse, dispersarse ni homogeneizarse y refinar el tamaño de partícula, incluso a escala nanométrica. La molienda se realiza

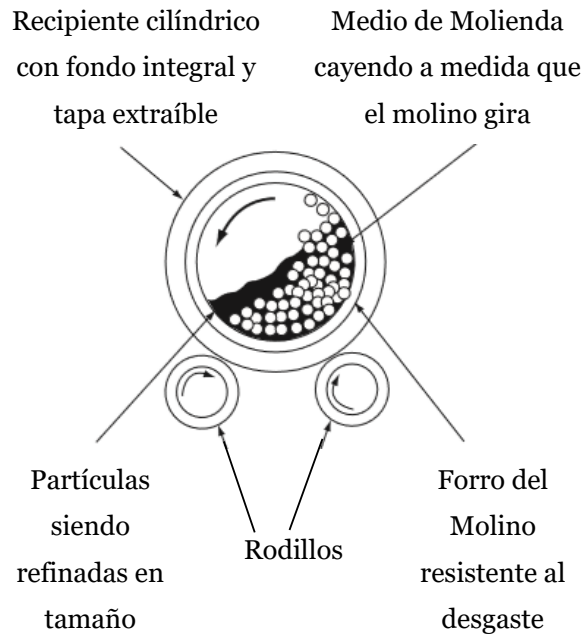
en húmedo o en seco y puede ser de alta o de baja energía [3]. La elección entre la molienda en seco y en húmedo, así como entre alta y baja energía, dependerá de las propiedades de los materiales a procesar, de los objetivos y de las limitaciones específicas de proceso. La molienda mecánica es fundamental en la fabricación y la investigación de materiales avanzados. Una de las ventajas más importantes de la molienda de baja energía es su escalabilidad, lo que significa que es aplicable para alcanzar altos volúmenes de producción. En la

**Tabla 3** se describen algunas características de la molienda mecánica.

**Tabla 3.** Características de la Molienda Mecánica

Molienda Mecánica		
	Alta energía	Baja energía
Características	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Produce nanopartículas de alta calidad con tamaños controlados.</li> <li>● Puede generar altas temperaturas</li> <li>● Menor tiempo de operación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Produce Nanopartículas</li> <li>● Menos generación de calor y menor probabilidad de reacciones no deseadas.</li> <li>● Estabilidad.</li> <li>● Largos tiempos de procesamiento</li> <li>● Escalabilidad.</li> </ul>

El proceso de molienda mecánica de baja energía suele realizarse en un molino horizontal de bolas. El molino gira horizontalmente en su eje, provocando una caída en cascada de las bolas y el polvo (ver **Figura 2**).

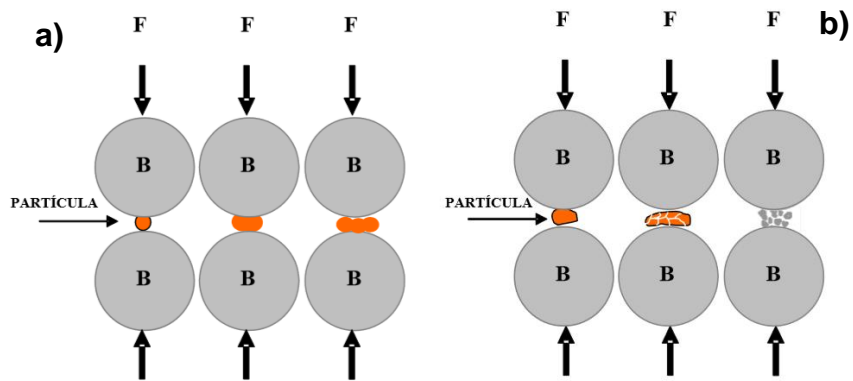


**Figura 2.** Elementos clave de un molino de bolas típico [28]

El evento principal del proceso de molienda es la colisión bola-polvo. Las partículas se mueven entre los medios de molienda y las paredes del molino, y se someten a deformaciones plásticas y procesos de fractura, lo que conduce a la incorporación de defectos y a un refinamiento continuo. Las partículas iniciales, ahora más finas, tienden a agregarse mediante soldadura en frío, lo que aumenta su tamaño y las hace adoptar una forma cercana a la esférica. La resistencia a la fractura también aumenta. Asimismo, la finura de partículas se aproxima a un punto de equilibrio, a medida que aumenta el tiempo de molienda [12, 29]. La naturaleza de estos procesos depende en gran medida del comportamiento mecánico de los componentes del polvo, de sus equilibrios de fase y del estado de tensión durante la molienda, por lo que difiere entre metales puros y combinaciones de componentes dúctiles/frágiles, dúctiles/frágiles o frágiles/frágiles [12].

El comportamiento fisicoquímico del polvo durante la molienda dependerá del tipo de material. Si se trata de un material dúctil (ver **Figura 3-a**), como los metales, sucederán tres fenómenos; deformación plástica, fractura y soldadura en frío. En un principio, las partículas serán impactadas y, por ende, deformadas plásticamente. Después de un tiempo, las partículas deformadas comienzan a fracturarse debido

a la formación y propagación de grietas. Finalmente, la **agregación** de las partículas se produce mediante soldadura en frío o por autocohesión. Entendiéndose como *agregación de partículas* a nivel atómico, imposible de separar (soldadura entre partículas). Los procesos de soldadura y fractura se repiten constantemente hasta alcanzar un punto de equilibrio en el que el tamaño de partícula permanece constante, ya que la dureza de las partículas aumenta y, con ello, la resistencia a soportar un esfuerzo sin fracturarse aumenta [30].



**Figura 3.** Molienda en diferentes secuencias (de izquierda a derecha) iniciales de a) partículas dúctiles y b) partículas frágiles. Esquema de Fuerza (F) aplicada por la bola (B) a las partículas de polvo [30]

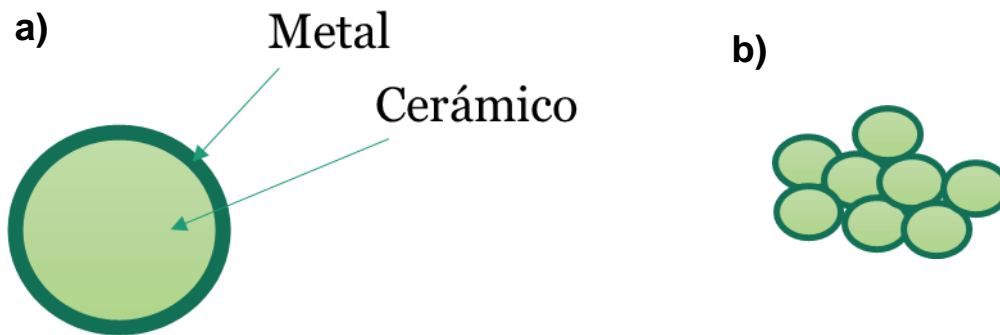
En el caso de los materiales frágiles como los cerámicos (ver **Figura 3-b**), el proceso predominante es la fractura; no obstante, en escenarios específicos también pueden experimentar soldadura en frío [31-34]. Se ha observado que, durante el procesamiento de estos materiales, la fractura permite el refinamiento hasta alcanzar un tamaño límite. Sin embargo, en la molienda de alúmina se ha evidenciado que, al alcanzar una escala nanométrica, ocurre el fenómeno de soldadura en frío [31]. También se ha observado la soldadura en frío en partículas nanométricas de sílice amorfa [31] y silicio [32] bajo condiciones de deformación mecánica en experimentos in situ de microscopía electrónica. Lo anterior sugiere que la reducción a dimensiones nanométricas favorece la aparición de este fenómeno en materiales de naturaleza frágil.

Asimismo, para que la molienda de cualquier polvo sea efectiva, es importante controlar y optimizar parámetros como el tiempo de molienda, la relación volumen

bolas/polvo, la distribución de tamaños de bolas, la atmósfera y el agente de control [22, 23]. La optimización y el control de estos vuelven a la molienda una técnica versátil en la síntesis de nanopartículas para producir aleaciones y nanomateriales de alta calidad, con características específicas y propiedades mejoradas.

### 1.5. Molienda de sistemas dúctil-frágiles. Mecanismo de fractura

La **Figura 4-a** esquematiza una partícula individual compuesta (ideal), en la que el aditivo metálico recubre la superficie de la partícula de alúmina.



**Figura 4.** Esquema del refinamiento de una partícula metal-cerámica: **a)** Partícula individual de material compuesto y **b)** Partículas aglomeradas

Durante la molienda de polvos cerámicos con bajas cantidades de metal, este último participa activamente en la transferencia de energía a las partículas de alúmina y contribuye a mantenerlas dispersas al reducir las fuerzas de van der Waals. De este modo, actúa como un agente de control que protege y aísla las partículas cerámicas, permitiendo que las bolas impacten y fracturen partículas individuales. Esto facilita un refinamiento eficiente que se traduce en una distribución más fina y homogénea de tamaños de partícula.

A medida que la molienda progresa, las partículas cerámicas de mayor tamaño se fragmentan sucesivamente en partículas más finas como consecuencia de la fractura frágil inducida por impacto. De manera paralela, la fase metálica experimenta una deformación plástica severa y un endurecimiento por trabajo; una vez alcanzado un nivel crítico de endurecimiento, su capacidad de deformación

disminuye y comienza a fracturarse. Este fenómeno favorece la ruptura de las partículas compuestas formadas durante el proceso, dando lugar a fragmentos de menor tamaño y contribuyendo al refinamiento microestructural del sistema (ver **Figura 4-b**).

#### 1.5.1. Parámetros de la molienda

Una molienda eficiente es aquella en la que se obtiene el tamaño de partícula más fino, en el menor tiempo posible y con la menor contaminación. Esto es posible optimizando parámetros clave del proceso, que son independientes entre sí:

- Tiempo de molienda.
  - El tiempo de molienda óptimo juega un papel importante en la eficiencia del proceso, ya que, generalmente, un tiempo prolongado puede ocasionar una alta contaminación del polvo final y una gran agregación de partículas.
- Relación volumen bolas/polvo.
  - Debido a que el polvo absorbe la energía mecánica transmitida a través de los medios de molienda, trabajar con pequeñas cantidades de polvo en el molino podría garantizar que este esté “suficientemente” molido; de lo contrario, el polvo no logrará absorber suficiente energía y no se refinará [23].
- Tamaño y distribución de bolas.
  - La combinación de diferentes tamaños de bolas puede acelerar el proceso, ya que aumenta el número de puntos de impacto entre la bola y el polvo.
- Agente de control.
  - Controla la soldadura en frío para evitar la agregación.
  - Evita aglomerados

Para obtener nanopartículas de alúmina en este trabajo, se estudió el efecto del agente de control, específicamente de tipo metálico.

#### 1.5.1.1. Agente de control

Debido a la alta energía de colisión durante la molienda, las partículas del polvo tienden a soldarse en frío, lo que provoca la formación de agregados de tamaño milimétrico. Un agente de control suele añadirse al polvo para reducir este efecto. El agente de control se adsorbe en la superficie de las partículas del polvo, minimizando el efecto de soldadura en frío entre ellas e inhibiendo la agregación. Los agentes de control son compuestos orgánicos o inorgánicos y pueden usarse en forma sólida, líquida o gaseosa [10, 13, 27].

La fractura y la soldadura en frío son los procesos más importantes en la molienda; el predominio de uno u otro afectará el tamaño de partícula final del polvo. Sí, durante la molienda, el proceso dominante es la soldadura en frío; las partículas de polvo se agregan y, como resultado, el tamaño de partícula aumenta. Por otro lado, el tamaño de partícula puede disminuir hasta alcanzar tamaños finos e incluso nanométricos si el proceso dominante es la fractura [10]. Con un agente de control, es posible lograr que el proceso de fractura predomine sobre el de soldadura en frío, lo que favorece el refinamiento del tamaño de partícula del polvo.

#### 1.5.1.2. Tipos y número de impactos en la molienda

Con el desarrollo de la molienda por aleado mecánico (AM), surgió el interés de diversos investigadores por explicar y modelar este proceso, entre ellos los trabajos de Maurice y Courtney (MC) [21, 35-37]. Estos autores describieron los mecanismos del AM, simplificando el análisis a un único tipo de impacto. En su modelo, enfatizan que la interacción entre los medios de molienda y el polvo es el factor determinante de la transferencia de energía. Bajo este enfoque, describen la colisión entre bolas recubiertas de polvo como una colisión hertziana equivalente a la de dos bolas sin recubrimiento de polvo. Las ecuaciones del modelo predicen cómo los impactos que ocurren durante la molienda repercuten en los fenómenos de AM que afectan el tamaño, la forma y las propiedades del polvo. Sin embargo, la eficiencia del proceso depende de la naturaleza de estos impactos.

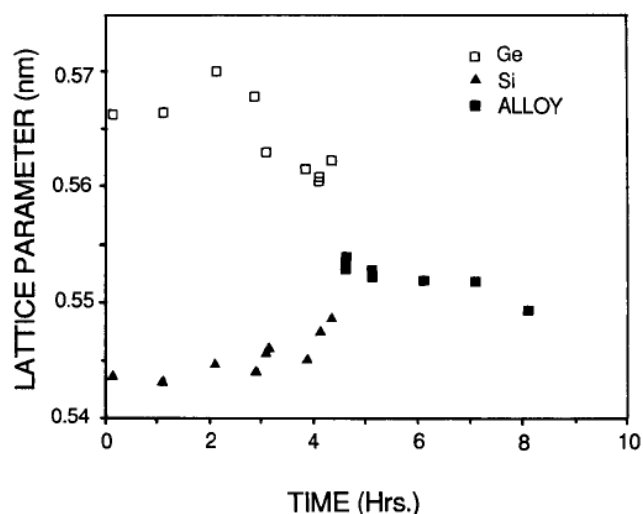
En estudios realizados en molinos de alta energía tipo SPEX, se ha determinado que ocurren 2,000 impactos por segundo, de los cuales solo una fracción del 0.4 % se considera altamente energética [14]. A este tipo de impacto se le conoce como “impacto normal”, debido a que ocurre a un ángulo de 90° (ver **Tabla 4**) [14]. El modelo de MC considera que cada impacto normal está acompañado de una gran cantidad de impactos no normales (1 a 10°). Estos representan la mayoría de las colisiones y contribuyen a la intensidad de la energía suministrada al polvo [21, 36].

**Tabla 4.** Número de impactos de bola para varios ángulos de impacto y 15 bolas

Ángulo de impacto (°)	Número de impactos (0.50 s)	Número de impactos (1.00 s)	Fracción de impactos (%)
1 a 10	268	508	25.40
11 a 20	251	491	24.55
21 a 30	214	439	21.95
31 a 40	107	227	11.35
41 a 50	7	7	0.35
51 a 60	113	233	11.65
61 a 70	108	213	10.65
71 a 80	4	4	0.2
81 a 90	8	8	0.4

*Nota.* Los ángulos cercanos a 90° representan impactos directos, mientras que los de 0 a 10° representan impactos tangenciales. Adaptado de [14].

Como se muestra en la **Figura 5**, el parámetro de red del germanio disminuye mientras que el del silicio aumenta hasta converger en la formación de la aleación en un tiempo de entre 4 y 5 h. Al contrastar estos resultados con la **Tabla 4**, se observa una correlación directa entre el número de impactos y el tiempo en el que ocurre la aleación. Bajo esta premisa y considerando que cada partícula de polvo experimenta un impacto normal cada 33 min [14, 21, 36], el tiempo de 4 a 5 h observado en la **Figura 5** equivale a aproximadamente ocho impactos normales, lo cual resulta suficiente para completar la formación de la aleación del sistema Ge-Si.



**Figura 5.** Parámetro de red vs. tiempo de molienda para polvos de silicio y germanio (Ge 72 at. %Si) [14]

Las ecuaciones desarrolladas por Maurice y Courtney para determinar el número de impactos (ver **(Ecuación 1)**) y el tiempo necesario para que todas las partículas del polvo reciban un impacto normal (ver **(Ecuación 2)**) están diseñadas para aplicarse a cualquier tipo de molino, ya que la principal variable en dichas ecuaciones es la velocidad de impacto, la cual depende estrictamente del tipo de molino.

$$\frac{V_p}{V_c} = \frac{4}{\sqrt{3}} \left( \frac{R_b \rho_B^{1/2} H_v^{1/2}}{\rho_p C R h_o v} \right) \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde:

- $R_b =$  radio de bola (m)
- $\rho_B =$  densidad de la bola  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
- $H_v =$  Dureza relativa del material
- $\rho_p =$  densidad del polvo  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
- $CR =$  relación de carga
- $h_o =$  radio hertziano
- $v =$  velocidad de impacto  $\left(\frac{m}{s}\right)$

$$\tau = \left( \frac{1}{60\Gamma} \right) \frac{V_p}{V_c} \text{ (Ecuación 2)}$$

Donde:

- $\tau = \text{tiempo}$
- $\Gamma = \text{frecuencia de impacto}$

## 2. ANTECEDENTES

Con la intención de dispersar nanopartículas cerámicas de  $Y_2O_3$  en una aleación de níquel, Benjamin J.S. (1970) desarrolló el proceso conocido actualmente como “*aleado mecánico*”, mediante el cual, además de dispersar, fue posible combinar metales para obtener aleaciones que no podían obtenerse por fundición o metalurgia de polvos [18]. Aunque el término *aleado mecánico* se ha generalizado y se aplica a los metales, también puede aplicarse a mezclas de polvos cerámicos. Por ejemplo, a partir de la mezcla  $Fe_2O_3/Cr_2O_3$  se puede obtener una solución sólida de  $(Fe, Cr)_2O_3$  con un tamaño de grano promedio de 20 nm [26]; un caso similar se observa para  $ZrO_2/Y_2O_3$  [38]. El endurecimiento de metales mediante la dispersión de partículas cerámicas se convirtió en un tema muy popular [7, 9, 11, 16-19, 39-43].

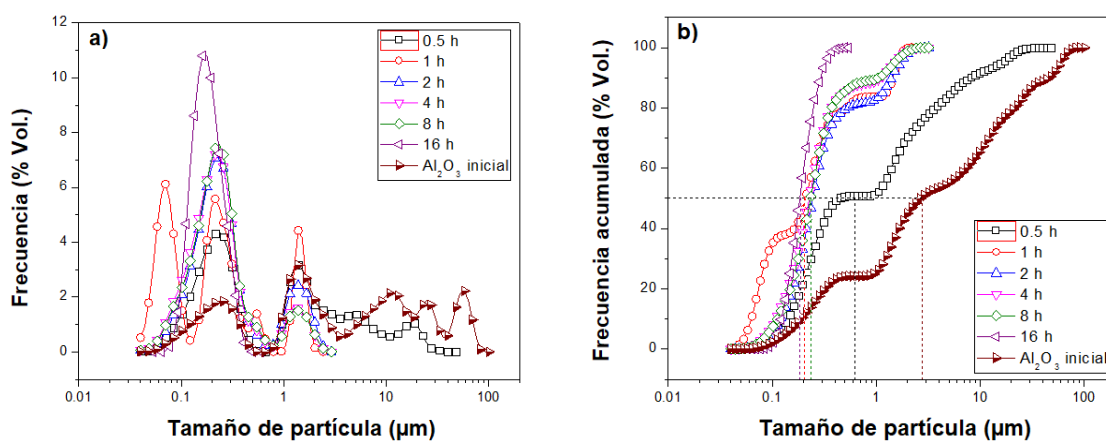
### 2.1. Obtención de nanopartículas por molienda

La molienda mecánica, como técnica de síntesis de nanopartículas cerámicas, es ampliamente empleada debido a su versatilidad y escalabilidad. En la **Tabla 5** se presentan distintos molinos y sus respectivas capacidades de producción.

**Tabla 5.** Relación de energía específica, tiempo de procesamiento y tamaño de partícula por tipo de molino [3, 13, 29, 38]

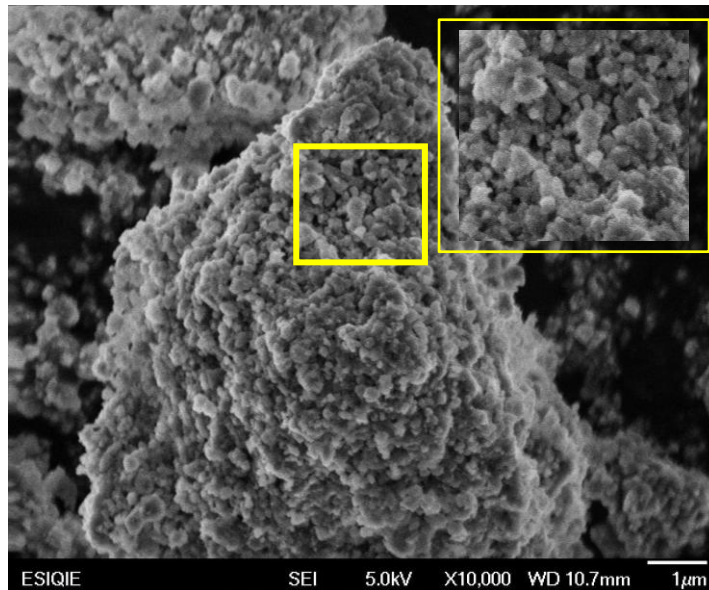
Molino	Energía Específica	Volumen por ciclo	Tamaño de partícula	Tiempo promedio de molienda
Horizontal de bolas	Baja energía (10–50 kWh/kg)	10–50 L (Escala industrial)	100–500 nm	16–100 h
Magnético uni-ball-mill II (Eje horizontal)	Baja energía (10–50 kWh/kg)	10–50 L (Escala industrial)	50–500 nm	10–100 h
Planetario (Eje vertical)	Energía intermedia	5–50 ml (laboratorio)	10–100 nm	1–30 h
Vibratorio spex 8000 M	Alta energía (50–500 kWh/kg)	5–50 ml (laboratorio)	10–100 nm	1–30 h

Los óxidos ( $Al_2O_3, ZrO_2$ ) son los más estudiados, seguidos de los carburos ( $SiC, B_4C$ ) y de los nitruros ( $Si_3N_4, TiN$ ). El tamaño promedio obtenido es de 10–100 nm en un tiempo de 10–30 h [2, 11, 17, 44-46]. Suryanarayana (2001) demostró que los molinos planetarios son más eficientes en la producción de nanopartículas de  $Al_2O_3$  (~30 nm) [13]. Koch (2007) reportó que a través de la molienda de alta energía en molinos SPEX es posible obtener nanopartículas de  $ZrO_2$  (20–50 nm) en un tiempo de entre 5–10 h, pero en volúmenes limitados (~10 ml) [29]. Baláž et al. (2008) compararon la escalabilidad en molinos de atrición y planetarios y concluyeron que la alta energía es más eficaz para la síntesis de nanoestructuras, pero con menor capacidad volumétrica [47]. Karagedov (2003) reportó que, mediante la molienda de alta energía en un molino planetario y el uso de aditivos inorgánicos (metales), es posible lograr un tamaño de partícula promedio de 20–40 nm en alúmina en tiempos de 15–45 min [24, 48]. Finalmente, Viguera (2018) [15] encontró que, mediante la molienda de baja energía en molinos horizontales de bolas con el uso de aluminio como aditivo, es posible obtener un polvo de alúmina con un tamaño de partícula promedio de 200 nm, además de un 30 % de nanopartículas en 1 h (ver **Figura 6-b**).



**Figura 6.** Análisis del tamaño de partícula de polvos de  $Al_2O_3$ , lixiviados de mezclas molidas de  $Al_2O_3$  – 25 % Al a diferentes tiempos, usando una relación volumen Bolas/Polvo de 90 [15]

En la **Figura 7** se presenta una imagen de SEM que muestra las nanopartículas de alúmina dispersas en aluminio, con un tamaño aproximado de 200 nm.



**Figura 7.** Imagen SEM mostrando aglomerados de partículas del sistema  $Al_2O_3 - 25\% Al$  molidas 16 h [15]

Dado que en la molienda de baja energía tanto la energía del sistema como la capacidad de fractura de la alúmina son limitadas, resulta de gran interés incorporar al proceso de molienda distintos aditivos metálicos para aprovechar sus propiedades mecánicas y mejorar el refinamiento del tamaño de partícula con el fin de alcanzar el tamaño nanométrico. Esto representa un avance hacia procesos de síntesis de baja energía a nanoescala más eficientes, técnicamente y económicamente viables; además, permitirá no solo la obtención de nanopartículas de alúmina, sino también la comprensión de los mecanismos de molienda en este tipo de sistemas.

### **3. OBJETIVOS**

#### 3.1.1. Objetivo general

Obtener nanopartículas de alúmina mediante molienda de baja energía, utilizando aditivos metálicos y optimizando los parámetros del proceso.

#### 3.1.2. Objetivos específicos

- Establecer la influencia de la ductilidad del hierro, zinc, cobre y plomo en el refinamiento de partículas de alúmina.
- Determinar la cantidad óptima de hierro, zinc, cobre y plomo para lograr el máximo refinamiento de las partículas de alúmina.
- Relacionar la presencia o ausencia del fenómeno de soldadura en frío en las partículas de alúmina molidas con la ductilidad del metal.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se detallan los materiales, el equipo, así como la metodología y las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo de investigación. Las condiciones de molienda son resultados óptimos obtenidos a partir de investigaciones anteriores del grupo de cerámicos de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) [22]. Para evitar la contaminación por sustancias no deseadas, se utilizó un molino en cada sistema de estudio.

### 4.1. Materias primas

Se utilizó alúmina calcinada de baja reactividad de la marca ALTAMIS (tipo A-13), con pureza del 99.8 % (ver **Tabla 6**), un tamaño de partícula promedio de 3.5  $\mu\text{m}$  y una fracción de partículas reactivas del 24.9 % (correspondiente a partículas menores de 1  $\mu\text{m}$ ).

**Tabla 6.** Datos técnicos de la Alúmina calcinada (A-13) [49]

Alúmina calcinada del tipo A-13				
Propiedades/Método	unidades	Típico	Min.	Máx.
Área superficial específica (BET)	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	11	7.5	17
Tamaño de partícula D50	( $\mu\text{m}$ )	3.6	-	-
Composición química				
$\text{Al}_2\text{O}_3$ por diferencia	(%)	99.8	-	-
$\text{Na}_2\text{O}$	(%)	0.12	-	0.30
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	(%)	0.02	-	0.03
$\text{SiO}_2$	(%)	0.01	-	0.03

Asimismo, se utilizaron polvos metálicos comerciales de malla #325, con una pureza del 98 % en hierro, zinc, cobre y plomo. La selección de los polvos metálicos se realizó con base en su ductilidad, disponibilidad y asequibilidad.

Dado que el incremento de la energía de impacto y la energía cinética transferida al sistema dependen directamente de las propiedades físicas del aditivo, en la **Tabla 7** se presentan los valores de ductilidad y densidad de los metales utilizados. Estos son factores determinantes de los mecanismos de fractura y de refinamiento

descritos anteriormente. Los valores de ductilidad reportados en la **Tabla 7** corresponden a propiedades tabuladas para metales puros de alta pureza, obtenidos de bases de datos de propiedades de materiales [50, 51].

**Tabla 7.** Valores de ductilidad y de densidad metálica de los elementos puros empleados

Metal	Ductilidad (% elongación en 2 pulgadas)	Resistencia a la cedencia (MPa)	UTS (MPa)	Densidad ( $g/cm^3$ )	Estructura cristalina
Plomo( <i>Pb</i> )	93	8	12	11.34	FCC
Cobre( <i>Cu</i> )	60	117	210	8.96	FCC
Hierro( <i>Fe</i> )	45	150	200	7.87	BCC
Zinc ( <i>Zn</i> )	36	172-207	250- 300	7.14	HCP

## 4.2. Equipo

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron molinos horizontales de bolas de baja energía, fabricados de acero inoxidable AISI 304 y cargados con balines de acero endurecido superficialmente mediante carburizado. Estos molinos tienen un diámetro interior y una longitud de 12.5 cm, además de un diseño hermético que permite controlar la atmósfera interna (si se requiere). Los molinos operan sobre una mesa de rodillos giratorios a una velocidad de trabajo constante de 110 rpm, equivalente al 92.4 % de la velocidad crítica, controlada mediante un motor eléctrico; esta condición provocó el movimiento en cascada de los balines en el interior del molino. En la **Figura 8** se muestran ambos elementos.



**Figura 8.** Mesa de rodillos giratorios y molino horizontal de bolas.

Cada molino operó con una carga de 2461 g, cuya distribución de tamaños se calculó según la **Ecuación 3** [30], detallada en la **Tabla 8**.

$$Y = \left(\frac{X}{B}\right)^{3.8} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$X$  = *diámetro de bola utilizada*

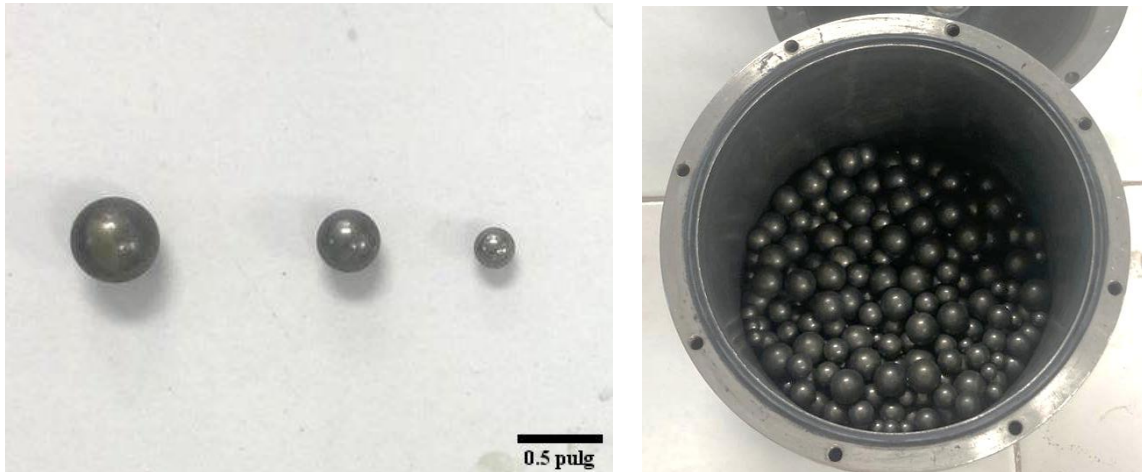
$B$  = *diámetro de la bola más grande (constante)*

$Y$  = *fracción en peso de bolas a agregar*

**Tabla 8.** Distribución de tamaño de las bolas de acero carburizado [30]

Tamaño (pulg)	Porcentaje (% peso)	Peso (g)
$\frac{1}{4}$	7	172.27
$\frac{3}{8}$	33	812.13
$\frac{1}{2}$	60	1476.60
Total	100	2461.00

La **Figura 9** muestra el acomodo de las bolas en el molino, así como las bolas individuales de cada tamaño empleado.



**Figura 9.** bolas de acero carburizado de 1/2, 1/4 y 3/8 de pulgada, en un molino de bolas

#### 4.3. Relación volumen bolas/polvo (RVB/P)

La **relación volumen bolas/polvo (RVB/P)** es un parámetro que expresa la proporción entre el volumen de la carga de bolas ( $V_b$ ) con el volumen del polvo ( $V_p$ ). La relación volumen bolas/polvo se expresa como:

$$RVBP = \frac{V_b}{V_p} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde  $V_b$  es:

$$V_b = \frac{m}{\delta} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

De acuerdo con la **(Ecuación 4)**, cualquier variación en la RVB/P modificará la cantidad de polvo a cargar en el molino de manera inversamente proporcional; es decir, a medida que disminuye el valor de la RVB/P, la cantidad de polvo aumenta.

En este sentido, una RVB/P efectiva es aquella que permite una carga óptima de polvo en el molino. Una cantidad excesiva de polvo reduciría la energía de impacto de los medios de molienda al incrementar el área de contacto entre las bolas y las partículas, lo que impediría el refinamiento eficiente. Por otro lado, una cantidad insuficiente de polvo podría provocar su contaminación debido al desgaste de los medios de molienda, al no existir suficiente polvo que evite el contacto directo bola-bola o pared-bola. Con base en investigaciones previas del grupo de cerámicos de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), se determinó que una RVB/P de 10 es la óptima para la molienda de polvos cerámicos [22], cuyos valores de configuración se resumen en la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Configuración de la relación volumen bolas/polvo y constantes de carga

RVB/P	Carga de bolas (g)	Volumen de bolas (cm <sup>3</sup> )	Volumen del polvo (cm <sup>3</sup> )
10	2461	313.50	31.53

#### 4.4. Metodología

El desarrollo experimental de este trabajo se dividió en dos etapas, en las cuales se manipularon y midieron las siguientes variables:

##### **Etapas 1: Determinación de la cantidad óptima de aditivo**

En esta etapa, el objetivo fue identificar qué porcentaje de aditivo metálico (*Pb*, *Zn*, *Fe* y *Cu*) favorece un mayor refinamiento del tamaño de partícula de la alúmina.

- **Variable independiente:** cantidad de aditivo metálico (0 %, 5 %, 15 %, 20 % y 25 % en volumen).
- **Variable dependiente:** tamaño de partícula de la alúmina tras la molienda y fracción volumétrica de nanopartículas.
- **Variables constantes:** tiempo de molienda (16 h), RVB/P 10, carga de bolas y velocidad del molino (110 rpm).

## Etapa 2: Determinación del tiempo óptimo de molienda.

Una vez seleccionada la cantidad de aditivo metálico más eficiente para cada metal (*Pb*, *Zn*, *Fe* y *Cu*), se procedió a evaluar el refinamiento del tamaño de partícula de la alúmina en función del tiempo de molienda.

- **Variable independiente:** tiempo de molienda (16 h, 25 h, 50 h y 100 h).
- **Variables dependientes:** tamaño de partícula de la alúmina tras la molienda y la fracción volumétrica de nanopartículas.
- **Variables constantes:** cantidad óptima de aditivo metálico para cada sistema, RVB/P 10, carga de bolas y velocidad del molino (110 rpm).

### 4.4.1. Primera Etapa. Determinar la cantidad óptima de metal

La metodología detallada se presenta en la **Figura 10**.

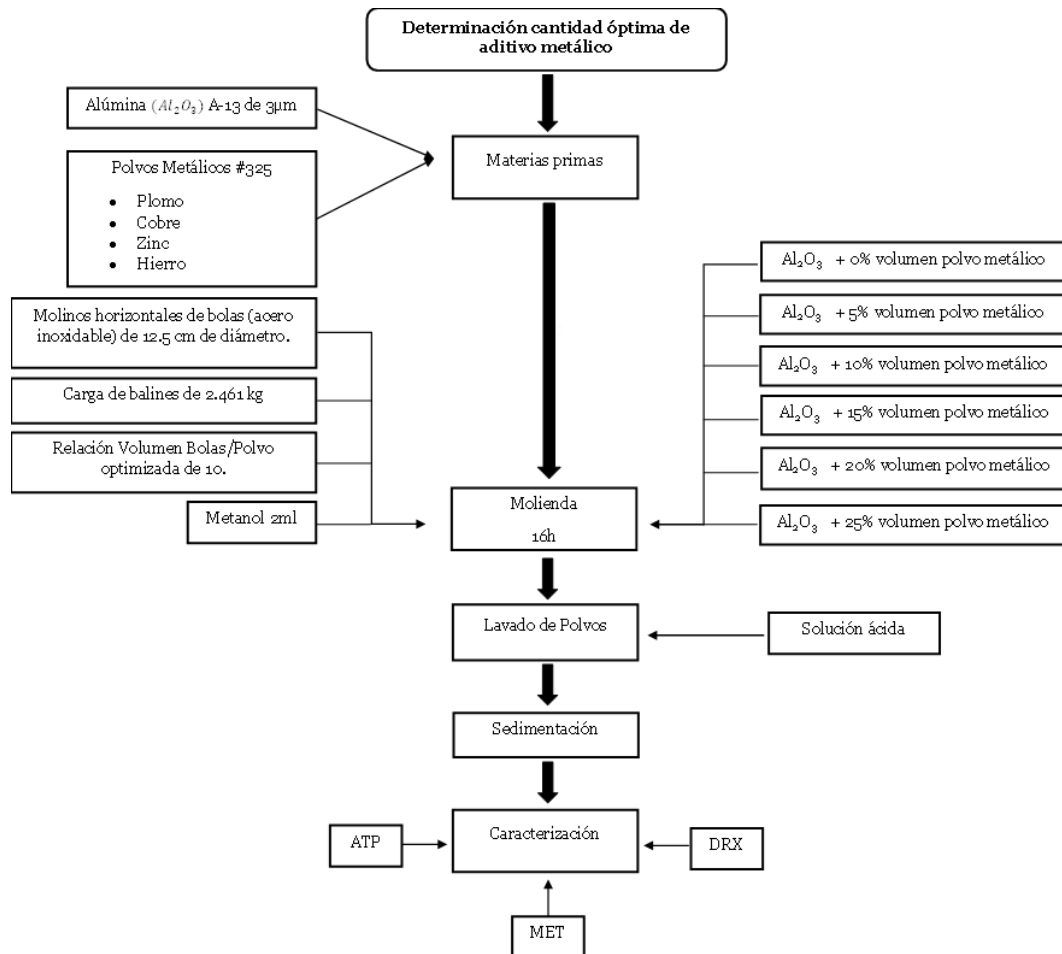


Figura 10. Metodología experimental, primera etapa

Se realizaron moliendas con diferentes contenidos de aditivo metálico (5-25 % en volumen); dicha proporción garantiza la consistencia volumétrica en todas las muestras, independientemente del tipo de metal empleado. Se utilizó una relación volumen bolas/polvo (RVB/P) optimizada de 10, un tiempo de molienda constante de 16 h y 2 ml de metanol como agente de control [22]. La cantidad de polvo empleada para cada composición  $Al_2O_3 - \% Vol. M$ , se muestra en la **Tabla 10**.

**Tabla 10.** Configuración de la cantidad de alúmina ( $Al_2O_3$ ) y aditivos metálicos (M) para una RVB/P de 10

Composición	Alúmina (g)	Hierro (g)	Plomo (g)	Zinc (g)	Cobre (g)
$Al_2O_3 - 0 \% Vol. M$	124.77	-	-	-	-
$Al_2O_3 - 5 \% Vol. M$	118.54	12.34	17.79	11.18	14.04
$Al_2O_3 - 10 \% Vol. M$	112.30	24.67	35.58	22.35	28.09
$Al_2O_3 - 15 \% Vol. M$	106.06	37.01	53.37	33.53	42.13
$Al_2O_3 - 20 \% Vol. M$	99.82	49.35	71.17	44.71	56.18
$Al_2O_3 - 25 \% Vol. M$	93.58	61.68	88.96	55.88	70.22

Tras el proceso, los polvos se lavaron en una solución ácida de  $HCl$  (para hierro, plomo y zinc) o  $HNO_3$  (para cobre), con el fin de *eliminar* el aditivo metálico y la posible contaminación por el desgaste de los medios de molienda. Las condiciones específicas de limpieza para cada metal se presentan en la [Tabla 11](#). El origen de la referencia.. Finalmente, los polvos se analizaron mediante diversas técnicas de caracterización.

**Tabla 11.** Condiciones de lavado ácido para 5 g de polvo de alúmina-metal

Metal	Ácido	Cantidad (ml)	Temperatura (°C)
Hierro		70	100
Plomo	HCl	70	100
Zinc		30	-
Cobre	$HNO_3$	25	-

En los sistemas con  $Fe, Pb$  y  $Zn$ , se empleó ácido clorhídrico ( $HCl$ ) debido a su alta eficiencia para disolver metales de transición y metales pesados, formando cloruros solubles. En el caso del hierro y el plomo, el uso de la temperatura acelera la disolución. Por otro lado, dado que el cobre no reacciona con ácidos no oxidantes

como el ácido clorhídrico ( $HCl$ ), se utilizó ácido nítrico ( $HNO_3$ ) para su disolución. Debido a que la reacción entre  $HNO_3$  y el  $Cu$  es exotérmica, no fue necesario elevar la temperatura; además, el calentamiento del ácido nítrico incrementaría la toxicidad y la emisión de vapores nitrosos.

#### 4.4.1.1. Recuperación de nanopartículas por sedimentación

Se aisló la fracción nanométrica mediante sedimentación fraccionada, según la ley de Stokes. Este principio establece que la velocidad de caída de una partícula esférica en un fluido viscoso depende de su radio y de la diferencia de densidades, según la **(Ecuación 6)**:

$$V_s = \frac{2r^2g(\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde:

- $V_s$ : *velocidad de sedimentación*
- $r$ : *radio de la partícula*
- $g$ : *gravedad*
- $\rho_p$ : *densidad de la partícula*
- $\rho_f$ : *densidad del fluido*
- $\eta$ : *viscosidad dinámica de la partícula*

El procedimiento práctico consistió en dispersar el sólido en un cristizador de 10 cm de diámetro con metanol. Tras calcular la velocidad de sedimentación para el tamaño de partícula objetivo y definir una altura de caída, se determinó el tiempo de reposo necesario mediante la **(Ecuación 7)**:

$$t = \frac{h}{V_s} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Una vez transcurrido dicho tiempo, las partículas de mayor tamaño y densidad sedimentaron en el fondo, mientras que las nanopartículas permanecieron en suspensión en la fase superior. Se procedió a succionar el sobrenadante para separar la fracción fina.

#### 4.4.2. Segunda Etapa. Determinación del tiempo de molienda

Para determinar el efecto de utilizar un metal en el refinamiento del tamaño de partícula, se realizaron moliendas con la cantidad óptima de metal determinada en la etapa 1, variando el tiempo de molienda a 16, 25, 50 y 100 h. Los polvos resultantes fueron lavados en una solución ácida, según las condiciones descritas anteriormente. Posteriormente, los polvos lavados se analizaron mediante las diferentes técnicas de caracterización propuestas. La metodología detallada se presenta en la **Figura 11**.

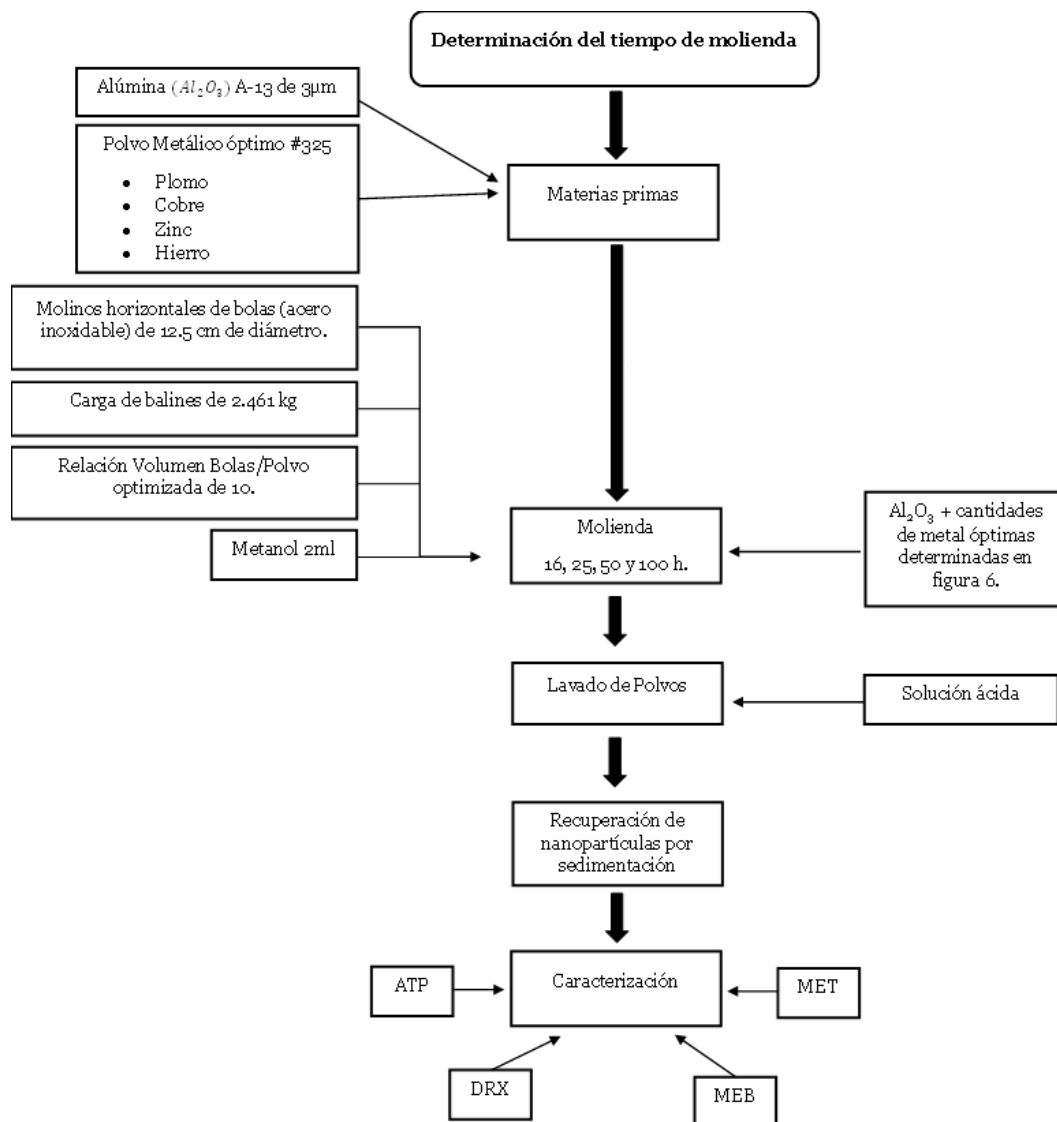


Figura 11. Metodología experimental, segunda etapa

## 4.5. Caracterización

### 4.5.1. Analizador de Tamaño de Partícula por Difracción Láser (ATP)

Se utilizó un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Beckman Coulter LS-13320), equipado con una lámpara de tungsteno que proporciona un haz de luz con una longitud de onda de 750 nm y un rango de medición de 0.04 a 2000 µm. Cuando la muestra presenta partículas de menos de 400 nm, es necesario utilizar el sistema **PIDS** (dispersión diferencial de intensidad polarizada), en el que intervienen tres longitudes de onda: 450, 600 y 900 nm. Asimismo, se

debe considerar el índice de refracción complejo en la medición, ya que las partículas menores de 400 nm son fácilmente atravesadas por el láser, lo que otorga mayor relevancia al fenómeno de absorción. El análisis por difracción láser se basa en la teoría de Mie, en la que el índice de refracción complejo desempeña un papel fundamental (ver **(Ecuación 8)**).

$$IR = n - ik \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Donde la parte real ( $n$ ) indica el cambio de velocidad del frente de onda a medida que la luz atraviesa una interfaz. La absorción (o atenuación) de la luz a través de un medio se indica con  $k$  y se modela mediante la llamada componente imaginaria  $i$ .

La dispersión adecuada de la muestra asegura la precisión en el análisis del tamaño de partícula. El proceso de dispersión dependerá del material a analizar; para alúmina, es posible seguir dos métodos:

1. Preparar una suspensión en un recipiente de plástico de 200 ml con balines de alúmina de 5 mm de diámetro. Añadir dos gramos de alúmina y alcohol metílico hasta cubrir por completo los balines de alúmina. Posteriormente, el recipiente se coloca en giro sobre una mesa de rodillos durante 24 h. Al finalizar, se recupera la suspensión retirando los balines y se toma una muestra para su análisis.
2. Preparar una suspensión de alúmina con un pH ácido, aproximadamente pH 4. El punto de carga cero (PZC) suele situarse entre los pH 8 y 9. Por lo tanto, trabajar a un pH de 4 es la mejor estrategia para mantener las partículas cargadas positivamente y evitar que se aglomeren [48, 52-55].

Posterior al proceso de dispersión, el polvo se sonicó durante 5 min en un baño ultrasónico de la marca Branson, modelo 2510R-MTH, con una potencia de 100 W a 42 kHz. Se ha reportado que la sonicación, bajo las condiciones empleadas en el

presente trabajo, es necesaria para la desaglomeración completa de las partículas [56].

#### 4.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de caracterización por difracción de rayos X se basa en los principios de la interferencia constructiva y destructiva de las ondas de rayos X al interactuar con un cristal. De acuerdo con la ley de Bragg, la difracción ocurre cuando los rayos X inciden sobre un cristal y son reflejados por los planos de la red cristalina. La interferencia constructiva de las ondas reflejadas da lugar a patrones de difracción característicos que contienen información sobre la disposición atómica del cristal. Matemáticamente, la ley de Bragg se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde

- $d$  = distancia entre los planos
- $\theta$  = ángulo de incidencia
- $n$  = orden del pico de difracción
- $\lambda$  = longitud de onda de los rayos x

El estudio de los polvos molidos y lixiviados, con el fin de determinar la presencia de contaminación por los medios de molienda, se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Inel, modelo EQUINOX 2000, con detector curvo, radiación Co-K $\alpha$ 1 y monocromador de germanio. Cada difractograma se obtuvo con una exposición a los rayos X de 1 h. La identificación de fases y el análisis semicuantitativo se realizaron con el software comercial Match, versión 3.16.

#### 4.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica utiliza un haz de electrones en lugar de la luz visible para obtener imágenes de alta resolución de las muestras. La lente magnética enfoca el haz de electrones para barrer la superficie de la muestra, y los detectores registran las

señales emitidas. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, resultan diferentes señales como son:

- Electrones retrodispersados
- Electrones secundarios
- Rayos X característicos

Se usó un microscopio marca JEOL it300 y la señal EDS para cuantificar Fe y/o detectar la presencia de los metales utilizados como aditivos en mezclas de polvo molido, sin lixiviar y lixiviadas, de alúmina. Se trabajó a 20 kV y a una distancia de trabajo de 10.3 mm. La preparación de las muestras siguió el protocolo habitual: colocar los polvos sobre cinta de grafito y aplicar una fina capa de oro mediante sputtering.

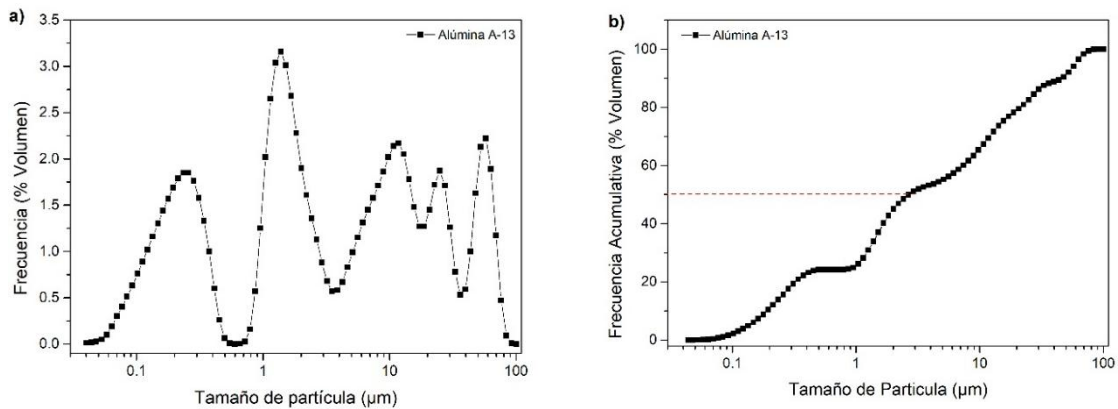
#### 4.5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de alta resolución que utiliza haces de electrones para obtener imágenes detalladas de muestras ultrafinas. En TEM, un haz de electrones se genera y se enfoca sobre una muestra extremadamente delgada. A medida que los electrones atraviesan la muestra, interactúan con los átomos y generan una serie de fenómenos, como la dispersión elástica e inelástica y la difracción. La información contenida en estas interacciones proporciona detalles sobre la estructura cristalina, la composición química elemental y la morfología de la muestra. La forma y el tamaño de los polvos fueron estudiados con un microscopio electrónico de transmisión de ultra alta resolución (HRTEM) JEOL, modelo JEM-2100, con red de 0.14 nm. Se trabajó a un voltaje de 200 kV. Los polvos se dispersaron en metanol y fueron depositados sobre rejillas de cobre con una película de grafito amorfo.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización de la materia prima

En la **Figura 12** se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula del polvo de alúmina inicial.



**Figura 12.** Curvas de tamaño de partícula del polvo inicial de  $Al_2O_3$  A – 13

Este presenta una distribución multimodal, con picos en tamaños de partícula de alrededor de 1.27, 10, y 100 µm (ver **Figura 12-a**), indicando la presencia de partículas más grandes con un tamaño de partícula de entre 0.5 y 100 µm. El 50 % de las partículas ( $D_{50}$ ) se encuentra por debajo de 3 µm (ver **Figura 12-b**).

En la **Figura 13** se muestra el patrón de difracción de la alúmina, se puede observar que están presentes  $\alpha$ -alúmina [PDF 96-900-8082] y  $\theta$ -alúmina [PDF 96-120-006] [57]. Esta última en una proporción de 10.6 %, según el análisis cuantitativo realizado en el software comercial Match.

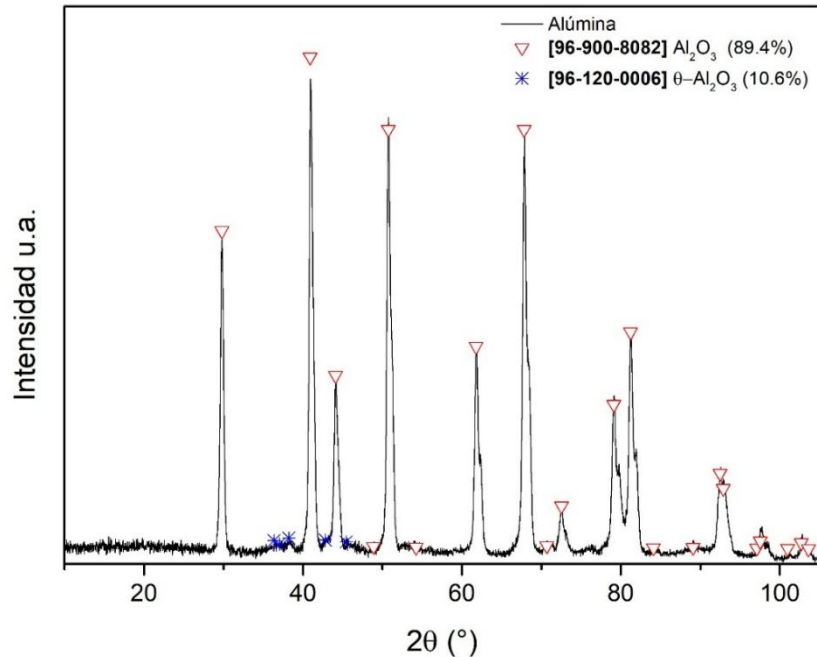


Figura 13. Difractograma del polvo inicial de  $Al_2O_3$  A – 13

## 5.2. Molienda de alúmina sin aditivos metálicos

Con la intención de comparar el efecto de la adición de polvos metálicos en el refinamiento del tamaño de partícula de alúmina, se realizaron moliendas sin aditivo alguno. En la **Figura 14** se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula de la molienda de alúmina sin aditivos metálicos.

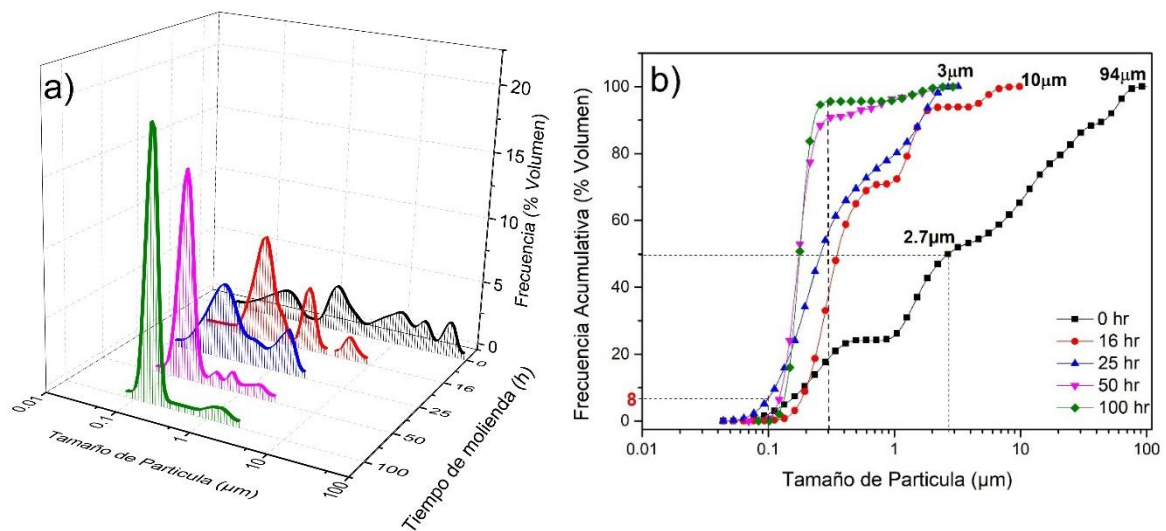


Figura 14. Curvas de distribución del tamaño de partícula (DTP) para la alúmina molienda a diferentes tiempos y sometida a lavado ácido. a) DTP; b) porcentaje de DTP acumulado

El material inicial muestra una distribución multimodal de 5 poblaciones con valores modales de 250 nm, 1.37, 12, 26 y 56  $\mu\text{m}$ , y un  $D_{50}$  de 2.7  $\mu\text{m}$ . Esto indica que el polvo inicial contiene una mezcla de partículas finas, intermedias y gruesas.

La tendencia principal observada en la **Figura 14** es una reducción progresiva del tamaño de partícula promedio a medida que aumenta el tiempo de molienda. Desde el inicio de la molienda, se observa que las partículas más grandes son las primeras en fragmentarse, ya que los picos con valores modales de 12, 26 y 56  $\mu\text{m}$  del material inicial ya no son observables en el material molido. A partir de 25 h solo se observan dos picos con valores modales de 200 nm y 1.68  $\mu\text{m}$ , y a tiempos largos de molienda predomina el pico con valor modal de 164 nm. Por otro lado, durante la formación de nanopartículas, el material inicial presenta una población de partículas menores de 100 nm, equivalente al 2% en volumen (ver **Figura 14-b**). A tiempos cortos de molienda (25 h) se generan nuevas nanopartículas, aproximadamente un 8% en volumen. A medida que aumenta el tiempo de molienda, las nanopartículas generadas, al parecer, se agregan y, a tiempos largos, la población de nanopartículas ya no es detectada por el equipo. La presencia de un pico tan alto con valor modal de 164 nm y la ausencia de partículas nanométricas, indica que las partículas finas han alcanzado su límite de fractura y comienzan a agregarse entre ellas, por lo tanto, a tiempos largos de molienda el evento de agregación se vuelve dominante.

Por otro lado, debido a la técnica de preparación de la muestra, que asegura la completa dispersión de las partículas en un medio líquido, se evita la aglomeración de partículas durante la medición. Por lo tanto, el análisis de tamaño de partícula (ATP) por difracción láser es una técnica que permite estudiar el fenómeno de agregación de nanopartículas durante la molienda de materiales frágiles.

En general, se sabe que en la molienda de materiales frágiles solo ocurre el fenómeno de fractura. Sin embargo, estudios recientes han reportado que el fenómeno de soldadura en frío ocurre en nanopartículas de alúmina durante la molienda [31]. También se ha observado la soldadura en frío en partículas

nanométricas de sílice amorfa [31] y de silicio [32] bajo condiciones de deformación mecánica, mediante experimentos in situ de microscopía electrónica. Lo anterior sugiere que la reducción a dimensiones nanométricas favorece la aparición de este fenómeno en materiales de naturaleza frágil.

Por consiguiente, la *agregación* de nanopartículas de alúmina observada en la **Figura 14** podría atribuirse al fenómeno de soldadura en frío, dado que se ha descartado la aglomeración. No obstante, se requieren estudios adicionales mediante técnicas como el análisis BET para profundizar en la comprensión de este fenómeno.

Para entender el proceso de refinamiento del tamaño de partícula mediante los eventos de fractura y de agregación, es necesario utilizar el concepto teórico de impactos normales que ocurren durante la molienda. En la **sección 1.5.1.2** del marco teórico se describió este concepto. Ahí se indicó que el impacto normal es el que permite que ocurran los eventos de deformación plástica, fractura y soldadura en frío *en los metales*. Este tipo de impacto es el de menor frecuencia, pero el de mayor energía. Se determinó que 33 min es el tiempo durante el cual todas las partículas dentro de un molino SPEX sufren su primer impacto normal. También se estableció que se requerían 8 impactos normales para alejar mecánicamente los sistemas metálicos de ese equipo. Este dato puede considerarse constante para alejar mecánicamente cualquier sistema metálico en cualquier equipo de molienda, lo que permite calcular el tiempo del primer impacto para los molinos horizontales de bolas, siempre y cuando se cuente con el dato preciso del tiempo efectivo de molienda para alejar por completo un sistema metálico.

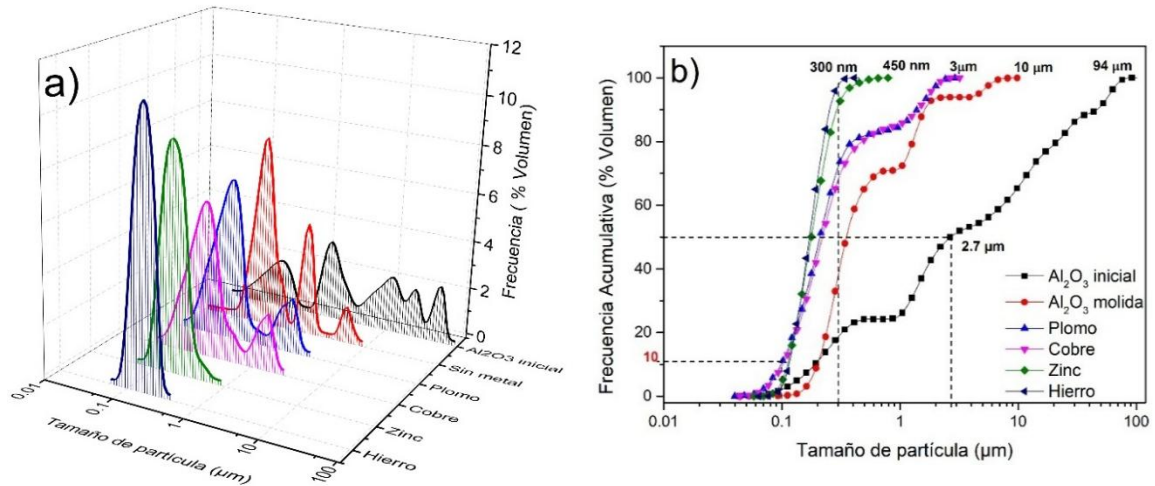
Se ha encontrado que el aleado mecánico en un molino horizontal de bolas se realiza en 100 h [23]. Por lo tanto, es posible estimar el tiempo en el que todas las partículas sufren su primer impacto normal en este tipo de equipo: 12.5 h. Con base en lo anteriormente expuesto y analizando los resultados de la **Figura 14**, con el concepto de impacto normal, todas las partículas mayores a 10  $\mu\text{m}$  fueron fracturadas, generando nuevas partículas que aumentaron las poblaciones de los

dos picos de valores modales más pequeños en su primer impacto normal. En ese primer impacto normal también se produjo la agregación de las nanopartículas iniciales y de las nuevas formadas durante la fractura de las partículas grandes. En el segundo impacto normal, las partículas mayores de 3  $\mu\text{m}$  se fracturan y solo coexisten partículas de dos poblaciones con valores modales de 200 nm y 1.68  $\mu\text{m}$ . Se genera una población de nanopartículas del 8 % en volumen. Después del tercer impacto, se deduce un equilibrio entre los eventos de fractura y agregación, ya que ambos picos permanecen: el de menor valor modal (164 nm) aumenta en altura, mientras que el segundo disminuye. La población de nanopartículas prácticamente desaparece, lo que indica que sufrieron agregación. Cada partícula sufrió un total de 8 impactos normales durante las 100 h de molienda. Este número de impactos corresponde a la molienda de alta energía (molino SPEX) durante 4 h 24 min.

Aunque la molienda se realizó sin un aditivo metálico, se observó el comportamiento esperado del proceso. A medida que aumenta el tiempo de molienda, el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, la eficiencia de la molienda para reducir aún más el tamaño de partícula por debajo de 100 nm disminuye debido a la tendencia a la agregación de las partículas más finas. Reafirmando la necesidad de incluir un aditivo que evite la agregación de partículas y contribuya a aumentar la eficiencia del proceso para generar una población importante de nanopartículas.

### 5.3. Efecto de la ductilidad del metal en la molienda de alúmina

La influencia del efecto dúctil de los aditivos metálicos en el refinamiento del tamaño de partícula de la alúmina mediante molienda durante 16 h puede observarse en las curvas de tamaño de partícula de la **Figura 15**.



**Figura 15.** Curvas de distribución de tamaño de partícula (DTP) de polvos de alúmina molidos durante 16 h con diferentes aditivos metálicos agregados 15 % en volumen y sometidos a lavado ácido

El polvo molido sin aditivo se refinó a un tamaño máximo de partícula de  $9.78 \mu\text{m}$  y, además, prácticamente desapareció su volumen inicial de nanopartículas. La molienda de alúmina con metales de baja ductilidad, como el zinc y el hierro, promueve una formación mínima de nanopartículas de alúmina, pero se logra una fragmentación completa de partículas en el rango submicrométrico. Por el contrario, utilizando metales de alta ductilidad (plomo y cobre) como ayuda en la molienda, se logra un volumen de nanopartículas de alúmina del 10 %, pero aún se observan partículas de hasta  $3 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, se pueden reconocer dos comportamientos de los polvos metálicos según su ductilidad. Los polvos de baja ductilidad, como zinc y hierro, facilitan el refinamiento ultrafino del tamaño de partícula de todo el polvo, lo que se manifiesta en curvas monomodales. Los metales de alta ductilidad, como el plomo y el cobre, favorecen la formación de nanopartículas (menores de  $100 \text{ nm}$ ) y presentan curvas bimodales, con tamaños máximos de  $3 \mu\text{m}$ . La alta ductilidad de los metales permitirá aumentar su área superficial debido a su mayor adelgazamiento, lo que favorecerá su contacto con una mayor cantidad de nanopartículas de alúmina formadas durante la fractura de las partículas más grandes y, por lo tanto, se evitará la agregación de las partículas más finas.

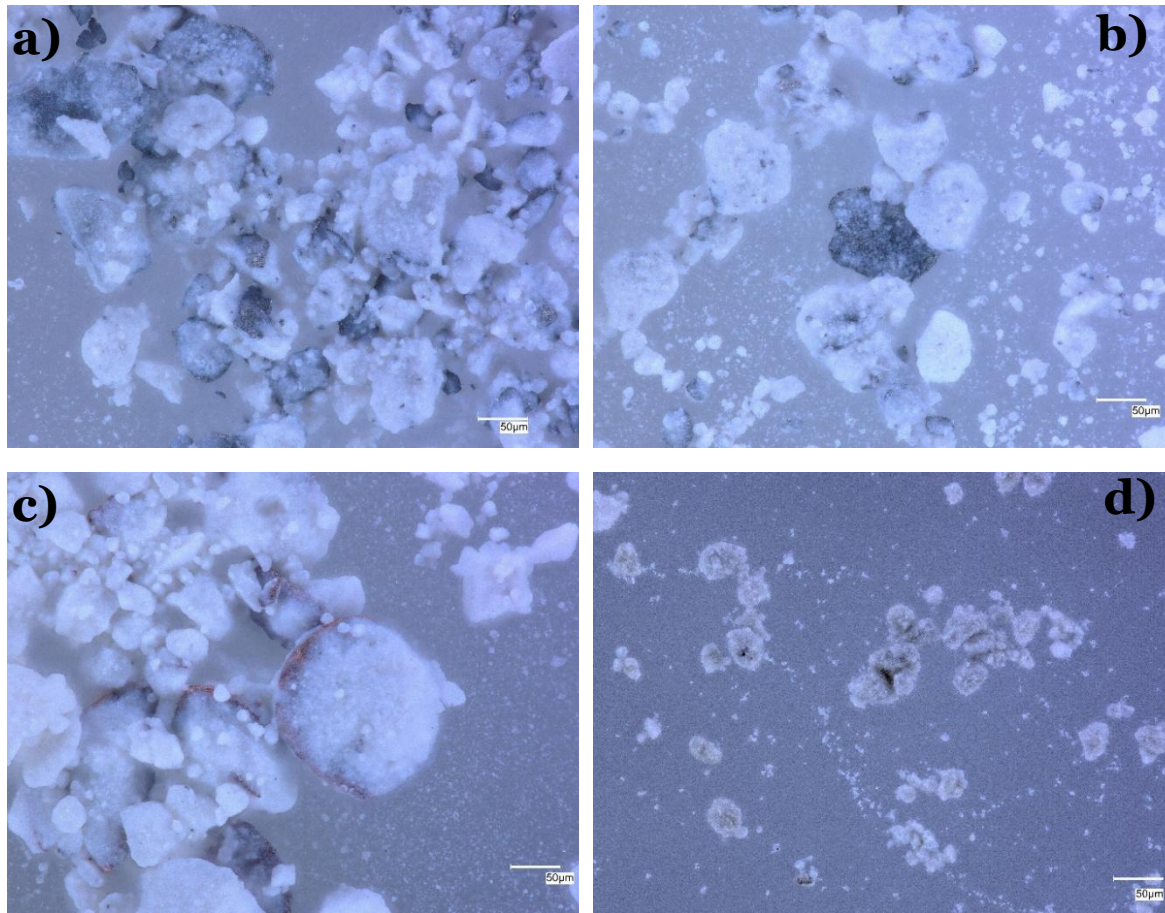
Si se relaciona el efecto del aditivo metálico en la molienda de polvos de alúmina con el concepto de impactos normales, es posible comprender mejor los eventos

de fractura y agregación que experimentan las partículas de alúmina. Las curvas de la **Figura 15** muestran los resultados de un solo impacto normal que sufren los polvos de los sistemas alúmina-metal, dado que el tiempo estimado para un impacto normal es de 12.5 h. Es posible entonces establecer que un solo impacto normal es suficiente para fragmentar todas las partículas iniciales de alúmina a un tamaño menor de 300 nm, tal como lo muestran las curvas correspondientes a metales de baja ductilidad (la de Fe). Por otro lado, en ese mismo primer impacto, se observa la formación de nanopartículas de alúmina al emplear un metal de alta ductilidad como aditivo. Es decir, los aditivos metálicos permiten establecer, sin lugar a dudas, que la fragmentación de las partículas más grandes y la agregación de las más pequeñas son fenómenos que ocurren en el primer impacto normal. Sin embargo, la fractura es claramente predominante en este primer impacto debido a la desaparición de las partículas iniciales más grandes. También es posible establecer que los metales de baja ductilidad son más eficaces para permitir la fractura de las partículas más grandes, mientras que los metales de alta ductilidad son más eficaces para evitar la agregación de las nanopartículas.

A partir del análisis anteriormente descrito, se puede deducir que, en el caso de la molienda de polvos de alúmina sin aditivos metálicos, en el primer impacto normal todas las partículas de alúmina alcanzarían un tamaño máximo de 300 nm, con una población de nanopartículas de aproximadamente 10% en volumen, pero también, en ese primer impacto normal sucederían eventos de agregación que crearían una nueva población de partículas de valor modal de alrededor de 1.5  $\mu\text{m}$  y tamaño máximo de 10  $\mu\text{m}$ . Las partículas agregadas estarían mayoritariamente formadas por partículas de todos los tamaños inferiores a 300 nm.

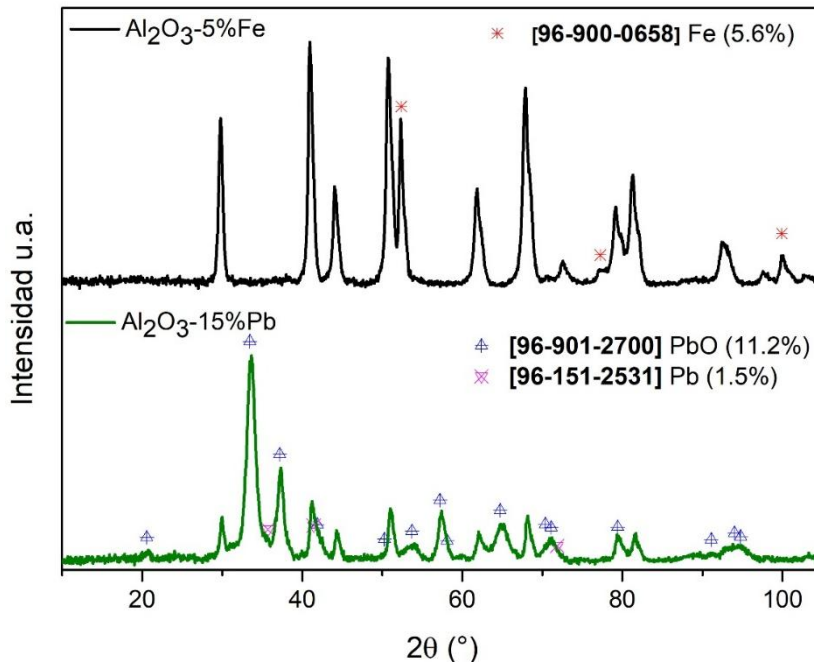
Para un mejor entendimiento de la interacción entre las partículas de alúmina y las diferentes partículas metálicas durante la molienda, se obtuvieron imágenes de microscopía óptica digital de polvos molidos durante 16 h, presentadas en la **Figura 16**. El hierro, el zinc y el cobre presentan una morfología laminar en forma de hojuela, mientras que el plomo presenta una morfología semiesférica irregular, lo

que desvía del comportamiento laminar esperado en los metales. Al parecer, el plomo fue afectado por la atmósfera presente en el molino.



**Figura 16.** Imágenes de microscopía óptica digital de polvos de alúmina molidos con 15 % de metal, obtenidas tras 16 h. a) Fe, b) Zn, c) Cu y d) Pb

Para conocer el grado de afectación por oxidación de los polvos metálicos durante la molienda, se analizaron mediante difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la **Figura 17** para los sistemas con Pb y Fe.

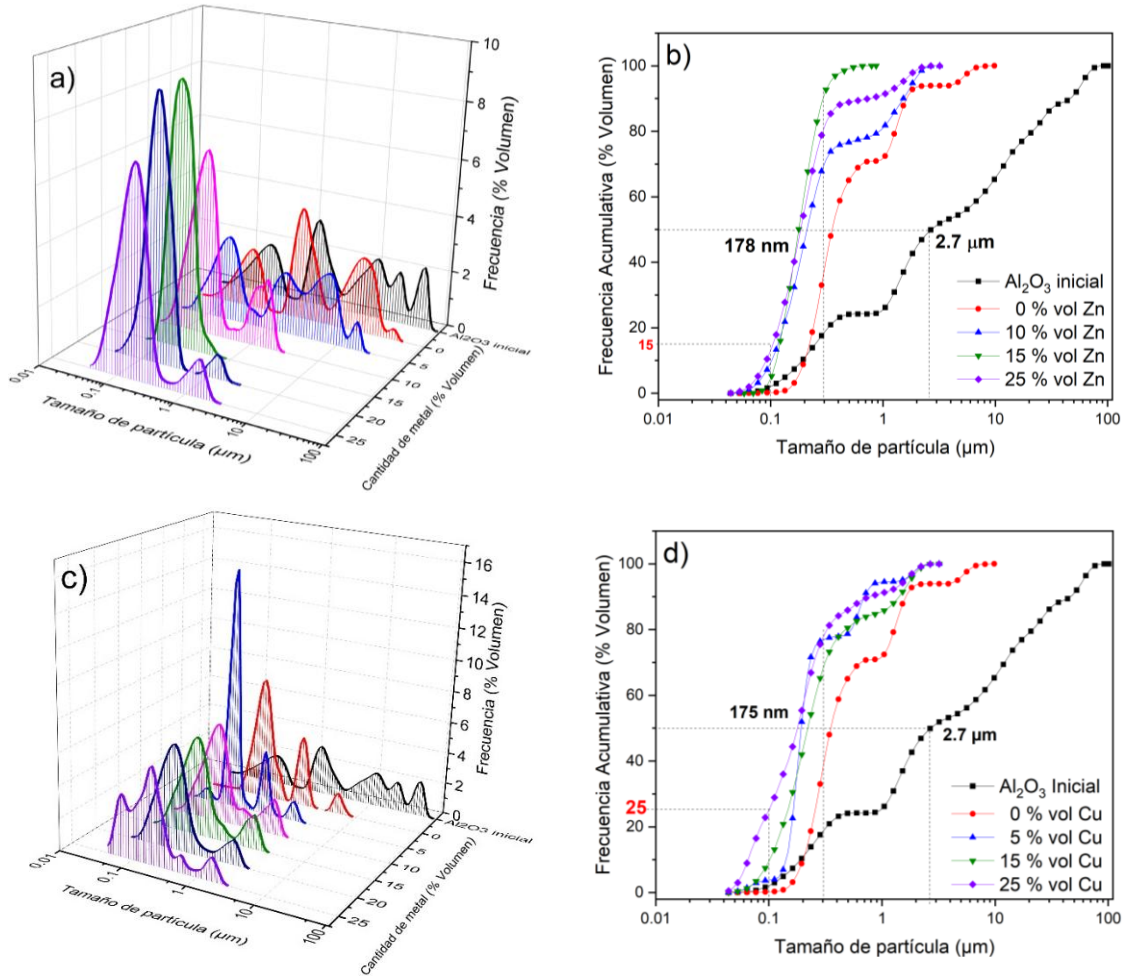


**Figura 17.** Análisis de DRX para los sistemas de polvos molidos por 16 h de  $Al_2O_3 - 5\% Fe$ , y  $Al_2O_3 - 15\% Pb$

Se determina que se produjo una oxidación predominante del Pb, en contraste con la indetectable del Fe. Esta susceptibilidad del plomo a la oxidación durante la molienda se atribuye a la alta porosidad de la capa de óxido formada en la superficie [58]. Debido a lo anteriormente expuesto, se puede decir que la forma redondeada observada en la **Figura 27** (ver **ANEXO**) puede explicarse por la disgregación completa de plomo transformado en óxido de plomo.

### 5.3.- Efecto del contenido de aditivo metálico en la molienda de alúmina

En la **Figura 18** se presentan los resultados sobre el tamaño de partícula de los polvos de alúmina molidos durante 16 h, con 5 %, 10 %, 15 %, 20 % y 25 % en volumen de zinc y cobre, respectivamente, y sometidos a lavado ácido. Estos dos metales representan los de baja y alta ductilidad, respectivamente.



**Figura 18.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de polvos de alúmina molidos durante 16 h, con diferentes cantidades de aditivo metálico y sometidos a lavado ácido. a) y b) zinc, c) y d) cobre

Ambos metales son efectivos para reducir el tamaño de partícula de alúmina desde la región micrométrica hasta la región submicrométrica/nanométrica (el valor modal del pico más alto va de 162 a 177 nm), ya que sus curvas de frecuencia acumulativa se desplazan hacia la izquierda respecto de la correspondiente a la alúmina molida sin aditivo metálico. La adición de metal, usado como agente de control, facilita el refinamiento de la alúmina al disminuir los eventos de contacto entre partículas de alúmina durante la molienda, maximizando la producción de partículas finas generadas por la fractura de las partículas más grandes y evitando su agregación debido al mayor número de contactos entre partículas nanométricas de alúmina y del metal.

Utilizando metales de baja ductilidad, como el zinc (ver **Figura 18 a-b**), se observa que el refinamiento del tamaño de partícula de alúmina se realiza de forma gradual a medida que aumenta el contenido de metal. Usando metales con alta ductilidad, como el cobre (ver **Figura 18 c-d**), el refinamiento es inmediato y se mantiene constante a medida que aumenta el contenido de este metal. A fin de determinar el contenido óptimo de cada aditivo metálico tras 16 h de molienda, se establecieron tres criterios de selección basados en la eficiencia del refinamiento y la viabilidad del proceso.

- Maximización de la fracción volumétrica de nanopartículas obtenidas: Dado que la prioridad del presente trabajo es la obtención de nanopartículas, se busca, idealmente, alcanzar el 100 % del volumen total del polvo en dichos tamaños.
- Porcentaje acumulado de partículas submicrométricas (< 300 nm): Se definió este valor como el límite de efectividad del refinamiento (LER). Este valor corresponde al límite superior (extremo derecho) de la población de partículas más fina, cuyo valor modal se sitúa alrededor de 170 nm.
- Optimización del contenido de aditivo metálico: Se busca satisfacer los criterios anteriores utilizando la menor cantidad posible de aditivo metálico (% vol.). Una menor cantidad de aditivo metálico reduce los costos y la complejidad del proceso de lavado ácido.

La combinación de estos criterios permite identificar la cantidad de aditivo metálico que maximiza la fracción volumétrica de nanopartículas sin comprometer la pureza final de la alúmina ni elevar los costos de procesamiento.

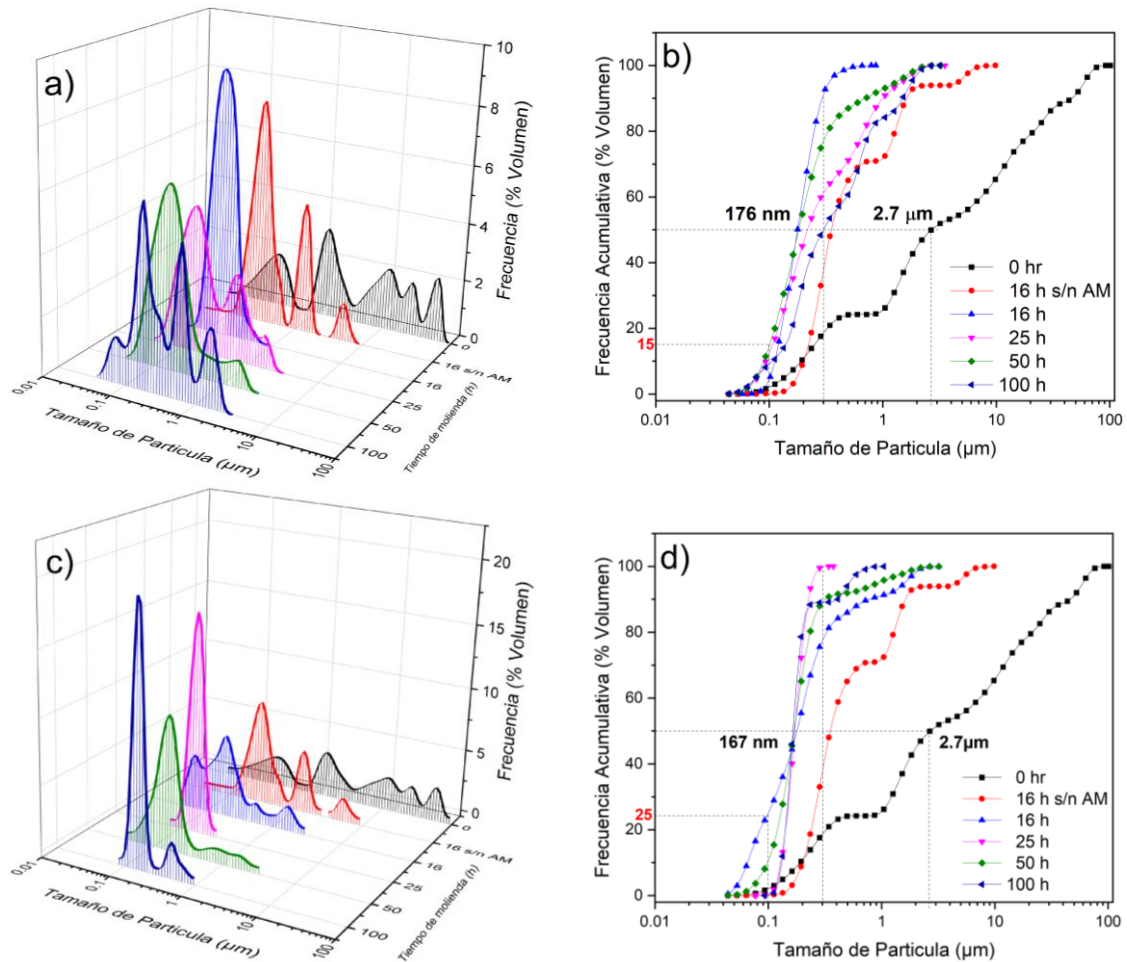
De acuerdo con estos criterios de selección, la molienda con 25 % de zinc obtuvo el mayor volumen de nanopartículas, que fue del 13 %, pero solo presentó el 83 % del volumen de partículas de menos de 300 nm. Por otro lado, el sistema con 15 % de zinc muestra un volumen de polvo de alúmina ultrafino menor a 300 nm (93 %), pero con un volumen de nanopartículas bajo (2 %).

En el caso de usar cobre al 25 % vol. durante la molienda de alúmina (ver **Figura 18 c-d**), se alcanza el volumen máximo de nanopartículas (25 %); además, el 83 % vol. del polvo se encuentra por debajo de 300 nm. Se observa que el aumento del contenido de cobre está directamente relacionado con el volumen de nanopartículas de alúmina generado. Finalmente, es importante señalar que en la molienda de alúmina con cobre se forma un nuevo pico a la izquierda de la gráfica de distribución de tamaño de partícula, con un valor modal de 66 nm. Este pico se observa claramente en las moliendas con contenidos de cobre de 5 y 25 %, lo que indica que este metal, debido a su alta ductilidad, puede atrapar nanopartículas en mayor volumen que los metales de baja ductilidad.

Por lo anteriormente discutido, se establece que el 25 % de cobre representa la cantidad óptima para alcanzar el volumen máximo de nanopartículas de alúmina durante la molienda a 16 h. Adicionalmente, se concluye que el zinc con un contenido de 15 % en volumen representa el contenido ideal para alcanzar el volumen máximo de polvo de alúmina de menos de 300 nm a 16 h de molienda. Estas composiciones se emplean para determinar el tiempo óptimo de molienda cuando se utilizan metales como aditivos para refinar el tamaño de partícula de la alúmina.

#### 5.3.1. Efecto del tiempo de molienda de la alúmina con aditivos metálicos

La **Figura 19** muestra los resultados de la molienda realizada en diferentes tiempos para los sistemas de alúmina con 15 % vol. de zinc y de alúmina con 25 % vol. de cobre, ambos sometidos a lavado ácido y utilizando las cantidades óptimas de aditivo previamente determinadas.

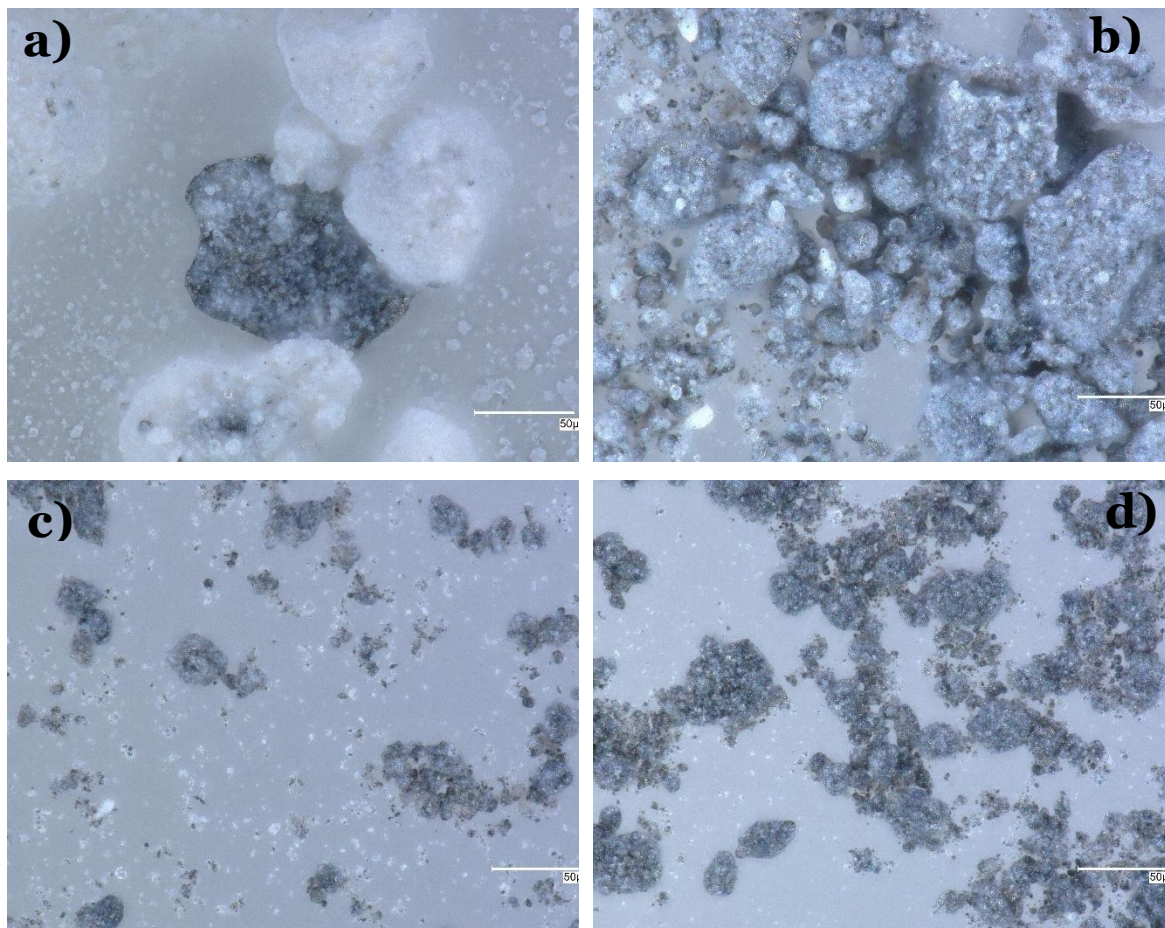


**Figura 19.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de polvos de alúmina molidos con la cantidad óptima de aditivo metálico, a diferentes tiempos y sometidos a lavado ácido: a) y b) 15 % vol. Zn; c) y d) 25 % vol. Cu

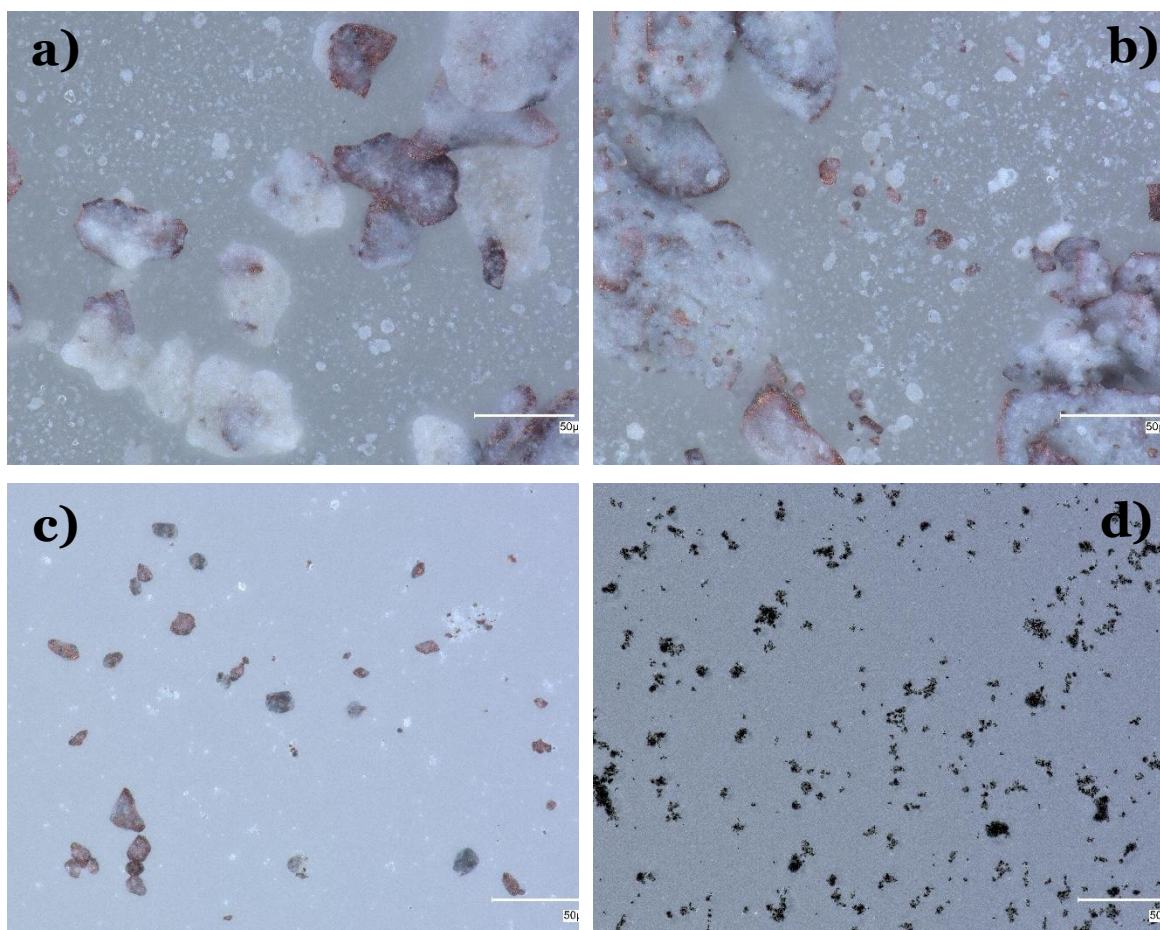
El mayor volumen de nanopartículas de alúmina se obtiene en el sistema alúmina-cobre molido durante 16 h, con un contenido de 25 %. Tras este tiempo, las partículas de alúmina pueden agregarse debido a la pérdida de ductilidad del cobre por endurecimiento por deformación. Esto puede deducirse de las curvas de frecuencia y de frecuencia acumulativa de 25 h de molienda, que son similares a las del sistema alúmina-zinc de 16 h. El mayor volumen de partículas con tamaño máximo de 300 nm también se logra con el sistema alúmina-cobre molido durante 25 h, con volumen del 100 %. Adicionalmente, la molienda del sistema alúmina-zinc alcanza un volumen de partículas del 93 % con un tamaño máximo de 300 nm.

Estos resultados indican la importancia del primer impacto normal que ocurre durante la molienda para el refinamiento del tamaño de partícula de la alúmina. El uso de metales de alta ductilidad evita la agregación de las nanopartículas formadas. Tras este impacto, la ductilidad del metal disminuye y resulta ineficaz para la obtención de nanopartículas de alúmina.

Para entender mejor cómo afecta la pérdida de ductilidad de los metales durante la molienda de alúmina, la **Figura 20** y **Figura 21** muestran imágenes de microscopía óptica digital de polvos de alúmina molidos a 16 h, 25 h, 50 h y 100 h con 15 % de zinc y 25 % de cobre respectivamente.



**Figura 20.** Imágenes de microscopía óptica digital de polvos  $Al_2O_3 - 15\% Zn$  molidos durante: a) 16 h, b) 25 h, c) 50 h y d) 100 h.



**Figura 21.** Imágenes de microscopía óptica digital de polvos  $Al_2O_3 - 25\% Cu$  molidos durante: a) 16 h, b) 25 h, c) 50 h y d) 100 h.

El refinamiento ocurre de forma gradual con el zinc (ver **Figura 20**). Inicialmente, se observan partículas de zinc en forma de hojuelas que, a medida que aumenta el tiempo de molienda, se rompen y se refinan hasta alcanzar tiempos prolongados de molienda. Por otro lado, a 16 h de molienda con 25 % de cobre (ver **Figura 21**), se observan partículas en forma de hojuela hasta 25 h. Conforme transcurre el tiempo de molienda, el polvo se observa disperso con partículas muy finas y notablemente más pequeñas. La fragmentación de las partículas metálicas y su tendencia a la esferoidización se deben al endurecimiento por deformación que sufren a medida que aumenta el tiempo de molienda.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los metales analizados son efectivos para reducir el tamaño de partícula de la alúmina y generar nanopartículas; sin embargo,

debido a que cada metal presenta características y limitaciones distintas, la eficiencia en el refinamiento del tamaño de partícula y la generación de nanopartículas de alúmina dependerá de un equilibrio entre la ductilidad del metal, la cantidad de metal y el tiempo de molienda.

La optimización de los parámetros de molienda se orientó a maximizar el refinamiento del tamaño de partícula, minimizando tanto el tiempo de molienda como la cantidad de aditivo metálico. En la **Tabla 12** se presentan las condiciones óptimas obtenidas para cada aditivo, destacando la fracción volumétrica de nanopartículas y la eficiencia en el refinamiento del tamaño de partícula. Para efectos de comparación, se incluyen los resultados sin el uso de aditivos metálicos.

**Tabla 12.** Condiciones experimentales óptimas para el refinamiento del tamaño de partícula de polvo de alúmina mediante molienda con aditivos metálicos

Aditivo	Concentración de metal (% vol.)	Fracción nanométrica de alúmina (% vol.)	Fracción de alúmina menor a 300 nm (% vol.)	Tiempo de molienda (h)
Cobre	25	25	77	16
		0	100	25
Zinc	25	13	83	16
		15	62	25
Hierro	15	3	93	16
		2	98	16
Ninguno	0	8	54	25
		0	95	100

De acuerdo con los criterios establecidos, si el objetivo es maximizar la fracción volumétrica de nanopartículas de alúmina, el cobre resulta ser el aditivo más eficaz; este genera un 25 % vol. tras 16 h de molienda con una concentración del 25 % de aditivo. Además, con esta concentración de cobre es posible obtener la totalidad del polvo de alúmina con un tamaño menor a 300 nm, aunque esto requiere prolongar el tiempo de molienda a 25 h.

Por otra parte, los metales de baja ductilidad, como el zinc, pueden alcanzar un máximo del 13 % vol. de partículas nanométricas al aumentar la cantidad del metal (25 % vol.) o el tiempo de molienda (25 h). No obstante, los aditivos de baja

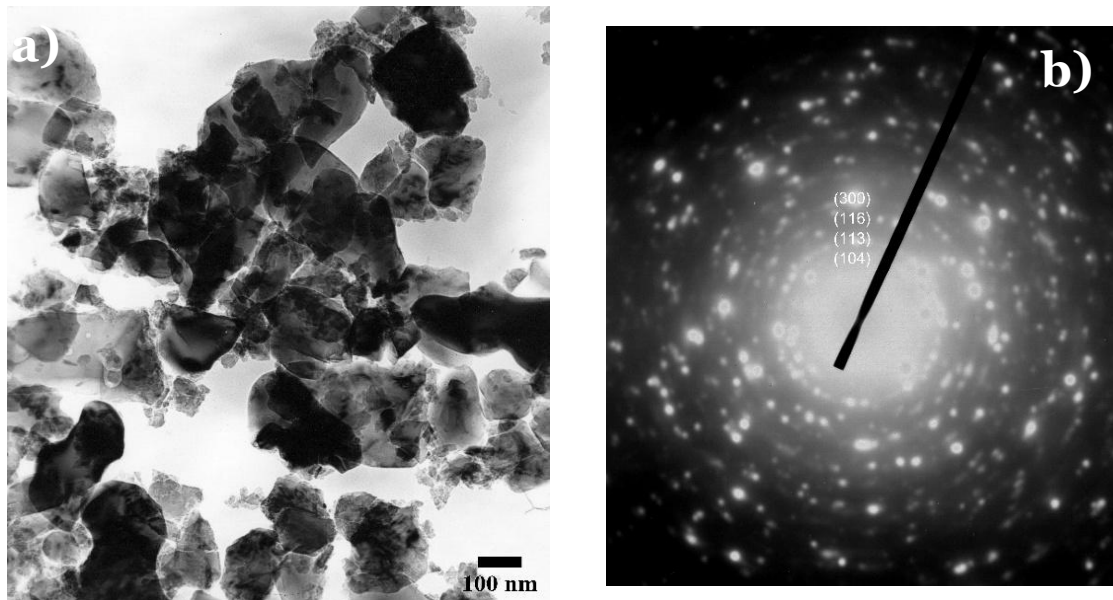
ductilidad, en una proporción del 15 % (Fe o Zn), tienen la ventaja de obtener volúmenes altos (hasta 98 %) de partículas menores de 300 nm en un tiempo de molienda de 16 h. En contraste, para la molienda de alúmina sin aditivos metálicos, se observa que la fracción nanométrica máxima es de apenas 8 % vol. en 25 h de molienda, requiriendo hasta 100 h para alcanzar volúmenes significativos de partículas menores de 300 nm.

Finalmente, se puede establecer que el uso de aditivos metálicos en la molienda de alúmina, empleando un molino horizontal de bolas, permite aumentar el volumen de nanopartículas hasta un 25 %, u obtener casi el volumen total de polvo con tamaño menor a 300 nm en tan solo 16 h. Estos resultados representan una mejora significativa en la eficiencia del proceso de molienda frente a la molienda convencional sin aditivos metálicos.

Una posible alternativa para aumentar el volumen de nanopartículas de alúmina sería utilizar un metal que no endurezca por deformación, como el plomo, cuidando de que no se oxide durante la molienda. Este aumento de volumen de nanopartículas se produciría en el segundo impacto normal. Otra posibilidad sería aumentar la energía de impacto, lo cual es posible en molinos de alta energía. El aditivo metálico a utilizar debería ser un metal de baja ductilidad para obtener todo el polvo con un tamaño máximo inferior a 100 nm. Finalmente, otra posibilidad sería utilizar una RVB/P mayor que la empleada en este trabajo, posiblemente igual o superior a la de la molienda de metales [15, 23]. En este caso, se deberá utilizar como aditivo un metal de alta ductilidad, como el cobre o el aluminio. En la sección de antecedentes se reportó el trabajo realizado en nuestro laboratorio, utilizando aluminio a una proporción de 25 % vol., obteniéndose una concentración de nanopartículas de alúmina de 30 % vol. [15].

La **Figura 22** presenta imágenes de microscopía electrónica de transmisión de partículas de alúmina obtenidas tras el lavado con ácido de polvos molidos ( $Al_2O_3$  –

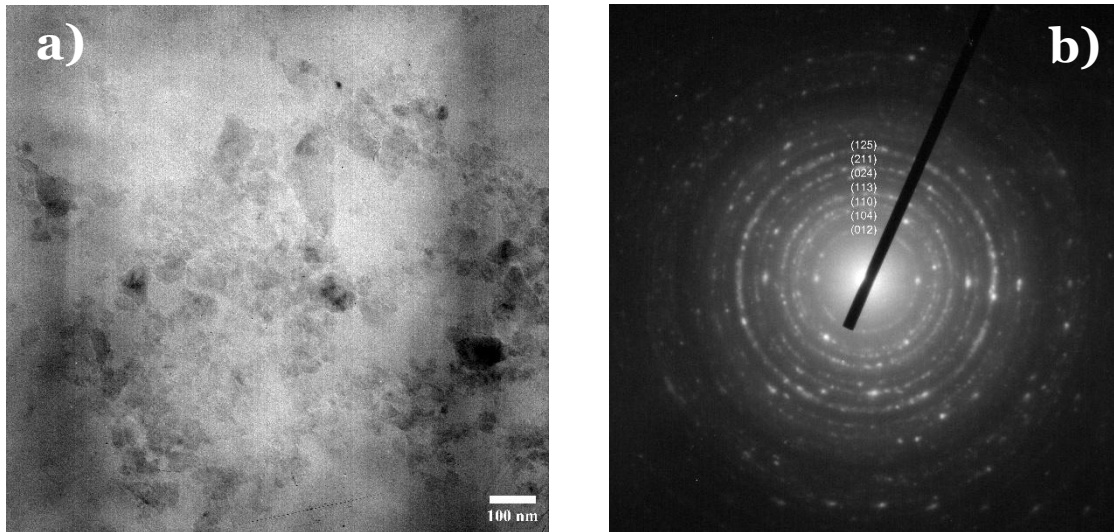
25 % *Cu*) durante 16 h. En ellas se aprecian tanto nanopartículas individuales como aglomerados.



**Figura 22.** Imágenes de TEM de los sistemas de alúmina sometidos a lavado ácido. a)  $Al_2O_3$  – 25 % *Cu*, 16 h; y b) fotografía de *selected area diffraction pattern* (SADP)

Las partículas de alúmina tienen formas irregulares y redondeadas (ver **Figura 22 a**) y presentan tamaños entre 30 y 300 nm. Por otro lado, el patrón de difracción presentado en la **Figura 22-b** muestra anillos bien definidos correspondientes a los planos (104), (113), (116) y (300) de la alúmina [COD 96-101-0915]. Este patrón de difracción es característico de los tamaños descritos anteriormente.

Con el fin de obtener un contraste en el patrón de difracción de polvos de tamaño inferior a 100 nm, se separó el material mediante sedimentación. Este proceso se realizó con polvos molidos de alúmina con 5% vol. de Pb, previamente sometidos a lavado ácido. El proceso de sedimentación se describe en la sección 4.4. La **Figura 23-a** muestra la fracción nanométrica del polvo de alúmina recuperada tras el proceso de sedimentación.

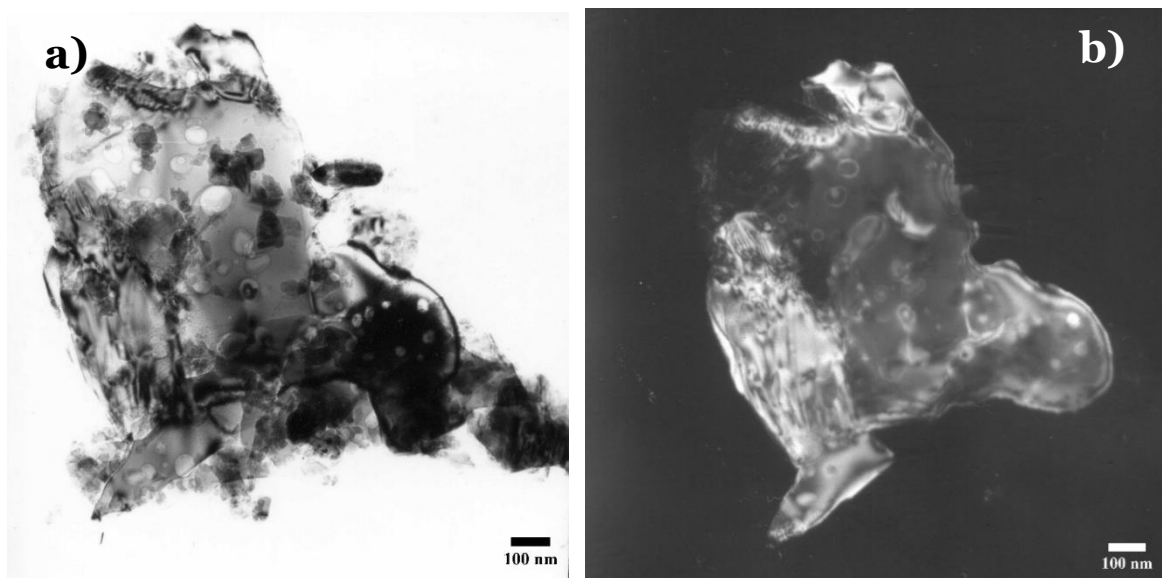


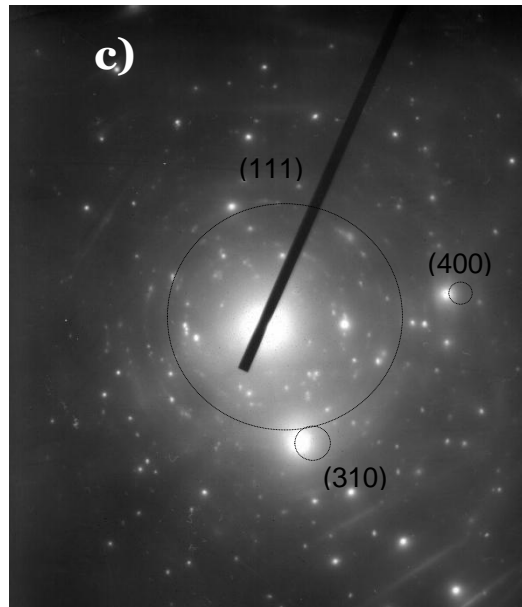
**Figura 23.** Imágenes de TEM de los sistemas de alúmina sometidos a lavado ácido. a)  $Al_2O_3 - 5\% Pb$ , 100 h; y b) fotografía de “selected area diffraction pattern (SADP)”

El patrón de difracción (ver **Figura 23-b**) presenta una serie de anillos más definidos, lo cual es típico de polvos nanocrystalinos. La identificación de los planos (012), (110), (024), (211) y (125) [COD 96-101-0915] confirma la presencia de la fase de alúmina.

### 5.3.2. Formación de óxidos metálicos

Las micrografías de TEM para la muestra de  $Al_2O_3 - 25\% Cu$  tras 16 h de molienda se muestran en la **Figura 24**.





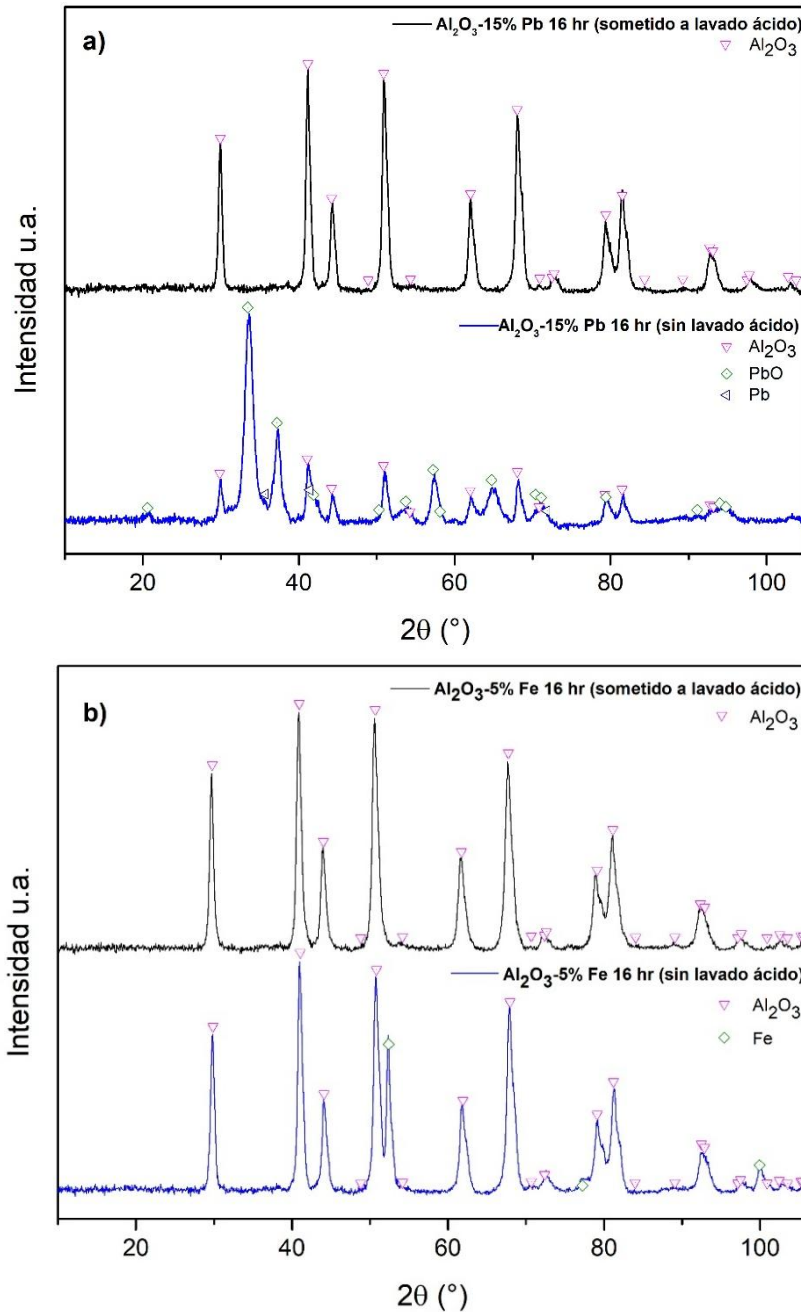
**Figura 24.** Imágenes de TEM del sistema  $Al_2O_3 - 25\% Cu$  16 h. a) campo claro, b) campo oscuro, c) planos cristalográficos identificados en el SADP.

En la imagen de campo claro se observa una distribución heterogénea de fases de tamaños irregulares. La imagen de campo oscuro (ver **Figura 24-b**) se obtuvo seleccionando el punto más brillante (reflexión de mayor intensidad) en el patrón de difracción (ver **Figura 24-c**), el cual, tras el proceso de indexación, se identificó como el plano (113) del  $CuO$  [COD 96-101-1149]. En consecuencia, las regiones de alto contraste corresponden a la fase  $CuO$ . Adicional a este proceso, se identificaron los planos (111) y (400) de cobre [COD 96-151-2505].

#### 5.4. Efectividad del proceso de lavado ácido

Los polvos de alúmina, molidos y sometidos a lavado ácido, se analizaron mediante DRX y MEB-EDS para cuantificar la contaminación por hierro proveniente de los medios de molienda y del aditivo utilizado.

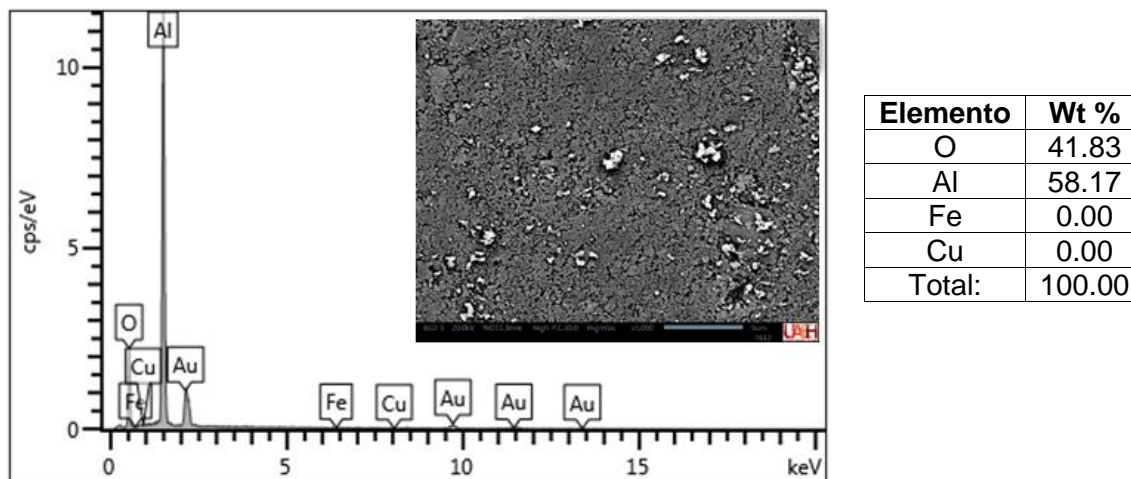
La **Figura 25** muestra difractogramas de rayos X de polvos de alúmina antes y después del lavado ácido, en muestras de alúmina molidas durante 16 h con plomo (15 %) y con hierro (5 %).



**Figura 25.** Efecto del lavado ácido en muestras de alúmina molidas durante 16 h con aditivos metálicos. a)  $Al_2O_3$  – 15 % Pb y b)  $Al_2O_3$  – 5 % Fe

En los difractogramas de las muestras sin limpieza de ambos sistemas se identificaron picos de alta intensidad correspondientes a las fases de  $PbO$ ,  $Pb$  y  $Fe$ . No obstante, tras el proceso de limpieza, dichas señales desaparecen por completo. Por lo tanto, se confirma que el lavado ácido es una acción complementaria eficaz para eliminar aditivos metálicos y contaminantes.

La **Figura 26** presenta los resultados del análisis de espectroscopía de energía dispersa (EDS) realizado en un microscopio electrónico de barrido para la muestra de alúmina molida con 25 % de cobre, durante 16 h.



**Figura 26.** Resultados del análisis de MEB-EDS del polvo de alúmina con 25 % de cobre, tras 16 h de molienda y limpieza con ácido nítrico ( $HNO_3$ )

En el espectro de EDS predominan los picos de aluminio y oxígeno, junto con señales menores de hierro, cobre y oro; este último derivado del recubrimiento conductivo. Tras la cuantificación final, las trazas de Fe y Cu resultaron no significativas.

Por lo expuesto anteriormente, puede decirse que el tratamiento con ácidos es eficaz para eliminar los aditivos metálicos empleados en la molienda de alúmina.

## CONCLUSIONES

- Es posible obtener nanopartículas de alúmina mediante molienda de baja energía, utilizando metales como aditivos; la ductilidad y la cantidad son las variables que afectan el rendimiento. Al aumentar la ductilidad del metal, se incrementa el volumen de nanopartículas de alúmina obtenidas, siendo de 13 % y 25 % para zinc y cobre, respectivamente. Lo anterior puede explicarse por la relación entre la ductilidad, el grado de deformación plástica y el aumento del área superficial. Por otro lado, la cantidad necesaria de metal (cobre o zinc), utilizada como aditivo para maximizar el volumen alcanzado de nanopartículas de alúmina, fue de 25 % vol.
- La ductilidad del metal controla dos procesos durante la molienda: la velocidad de refinamiento del tamaño de partícula de la alúmina (mayor con metales de baja ductilidad) y la capacidad de atrapamiento de nanopartículas de alúmina (mayor con metales de alta ductilidad).
- Se identificó que el molino horizontal de bolas presenta un límite de efectividad de refinamiento (LER) de 300 nm para la alúmina. Trabajos futuros buscarán determinar si este valor es igual o distinto en otros cerámicos. El uso de aditivos metálicos reduce el tiempo de molienda necesario para alcanzar el LER de alúmina. Al emplear zinc y cobre, el LER se alcanza en 16 h y 25 h, respectivamente, y sin aditivos se requieren 100 h.
- En este trabajo se dedujo, a partir de la teoría de Maurice y Courtney, el tiempo necesario para que todo el polvo en un molino horizontal de bolas sufra un impacto normal (máxima energía disponible en el sistema para ser transferida a los polvos), el cual es de 12.5 h. Los aditivos metálicos permiten establecer que la fragmentación de las partículas más grandes y la agregación de las más pequeñas son fenómenos que ocurren desde el inicio de la molienda (primer impacto normal). Sin embargo, la fractura es

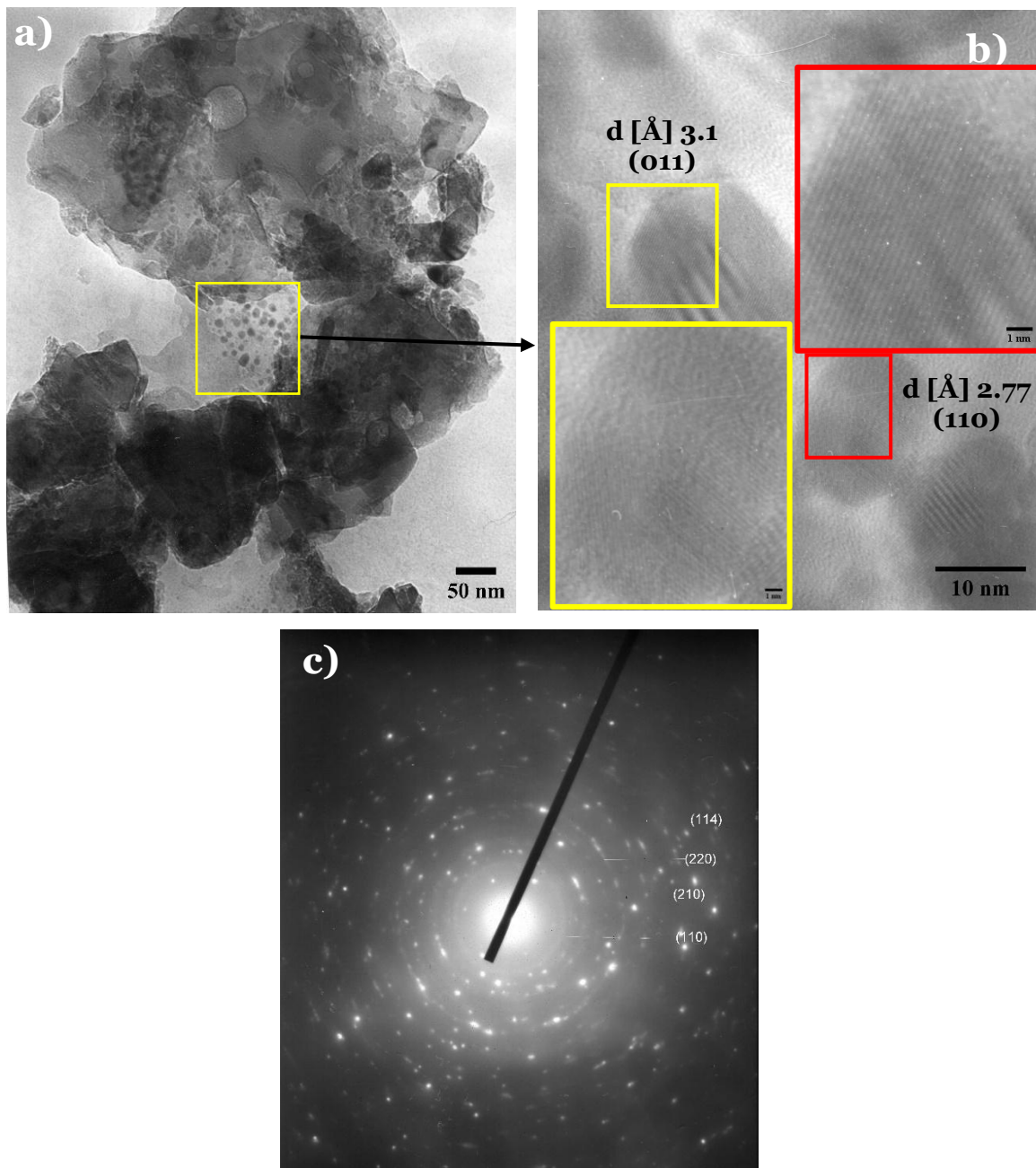
claramente predominante en este primer impacto debido a la desaparición de las partículas iniciales más grandes.

- La ductilidad varía según el tipo de metal y el tiempo de molienda. Los metales sufren deformación plástica al ser sometidos a cargas, lo que causa endurecimiento por deformación y, por esa razón, una disminución de su ductilidad. Por esta razón, el cobre pierde su capacidad para evitar la agregación de nanopartículas de alúmina durante el segundo impacto. Una posible alternativa para aumentar el volumen de nanopartículas de alúmina sería utilizar un metal que no endurezca por deformación, como el plomo, cuidando de que no se oxide durante la molienda. Este aumento de volumen de nanopartículas se produciría en el segundo impacto normal.
- Considerando los resultados obtenidos en este trabajo, se propone una teoría sobre la evolución del tamaño de partícula durante la molienda de alúmina sin aditivos metálicos: Durante el tiempo en el que transcurre el primer impacto normal en todo el polvo (12.5 h), ocurren de manera simultánea los eventos de fractura y soldadura en frío (agregación). La fractura genera partículas menores de 300 nm, conteniendo aproximadamente 25 % vol. de nanopartículas. La existencia de las nanopartículas de alúmina permite que la soldadura en frío se lleve a cabo en este material, uniendo partículas de mayor tamaño. Es decir, las nanopartículas son el componente principal para que ocurra este fenómeno.
- El tratamiento con ácidos resultó ser una etapa complementaria eficaz para eliminar tanto los aditivos metálicos empleados como los contaminantes provenientes de los medios de molienda.

## ANEXO

### Tamaño y forma de las partículas de PbO formadas durante la molienda

En la **Figura 27** se observa la microestructura del sistema alúmina-5 % de plomo tras 16 h de molienda.



**Figura 27.** Imágenes de TEM del sistema alúmina- 5% de Pb 16 h. a) x120k, b) x800K, c) Planos identificados en el SADP

Las imágenes de TEM muestran una distribución de partículas irregulares y de nanopartículas esféricas de aprox. 8.7 nm (ver **Figura 27**<sub>Error! No se encuentra el origen de la referencia.</sub>**-a**). Estas nanopartículas se observaron a x800k (ver **Figura 27-b**), y la indexación de las distancias interplanares (3.1 y 2.77 Å) confirma que las nanopartículas corresponden a PbO [COD 96-901-2700] en los planos (011) y (110). El patrón de difracción de área selecta (ver **Figura 27-c**) permitió identificar las reflexiones (110), (220) y (114) del PbO, así como el plano (210) de la fase de alúmina [COD 96-101-0915].

## REFERENCIAS

1. Shashikumar, U., et al., *Nanoceramics: Fabrication, properties and its applications towards the energy sector*. Fuel, 2023. **336**: p. 126829.
2. Subramanian, Y., et al., *7 - Challenges in the synthesis of ceramic nanoparticles and its applications in the energy sector*, in *Advanced Ceramic Coatings for Energy Applications*, R.K. Gupta, et al., Editors. 2024, Elsevier. p. 117-152.
3. Yadav, T., R.M. Yadav, and D. Singh, *Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites*. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**: p. 22-48.
4. Van der Biest, O., *Nanoceramics: Issues and Opportunities*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013. **10**(4): p. 565-576.
5. Bekele, E.A., H.A. Korsaa, and Y.M. Desalegn, *Electrolytic synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle from aluminum scrap for enhanced methylene blue adsorption: experimental and RSM modeling*. Scientific Reports, 2024. **14**(1): p. 16957.
6. Anu Mary Ealia, S. and M.P. Saravanakumar, *A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. **263**(3): p. 032019.
7. Ghorbani, H., *A Review of Methods for Synthesis of Al Nanoparticles*. Oriental Journal of Chemistry, 2014. **30**: p. 1941-1949.
8. Zanella, R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño*. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología, 2014. **5**.
9. Khayati, G.R. and K. Janghorban, *Preparation of nanostructure silver powders by mechanical decomposing and mechanochemical reduction of silver oxide*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. **23**(5): p. 1520-1524.
10. Lü, L. and M.O. Lai, *The Mechanical Alloying Process*, in *Mechanical Alloying*, L. Lü and M.O. Lai, Editors. 1998, Springer US: Boston, MA. p. 23-67.
11. Reid, C.B., et al., *A study in the mechanical milling of alumina powder*. Ceramics International, 2008. **34**(6): p. 1551-1556.
12. Soni, P.R., *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. 2000.
13. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1): p. 1-184.
14. Davis, R.M., B. McDermott, and C.C. Koch, *Mechanical alloying of brittle materials*. Metallurgical Transactions A, 1988. **19**(12): p. 2867-2874.
15. Guzmán-Vigueras, S.L., *Efectividad de la molienda de polvos del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al usando molinos horizontales de bolas*. 2018, Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo: México. p. 129.
16. Hesabi, Z.R., A. Simchi, and S.M.S. Reihani, *Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Al matrix composites*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **428**(1): p. 159-168.

17. Arbain, R., M. Othman, and S. Palaniandy, *Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling*. Minerals Engineering, 2011. **24**(1): p. 1-9.
18. Benjamin, J.S., *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943-2951.
19. Carreño-Gallardo, C., et al., *Dispersion of silicon carbide nanoparticles in a AA2024 aluminum alloy by a high-energy ball mill*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **586**: p. S68-S72.
20. Venkataraman, K.S. and K.S. Narayanan, *Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects*. Powder Technology, 1998. **96**(3): p. 190-201.
21. Maurice, D.R. and T.H. Courtney, *The physics of mechanical alloying: A first report*. Metallurgical Transactions A, 1990. **21**(1): p. 289-303.
22. Guerrero-Sauce, L., *Determinación de la relación volumen Bolas/Polvo efectiva para la molienda de materiales frágiles*, in *Cerámicos*. 2022, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: México. p. 70.
23. Guerrero-Paz, J., *Ductile Powders Mechanically Alloyed in an Effective Way*. Advanced Materials Research, 2014. **976**: p. 119-123.
24. Karagedov, G. and N. Lyakhov, *Mechanochemical Grinding of Inorganic Oxides*. KONA Powder and Particle Journal, 2003. **21**: p. 76-87.
25. Richerson, D.W. and W.E. Lee, *Modern ceramic engineering*. 4 ed. 2018, New York, NY: Productivity Press. 812.
26. Shackelford, J.F. and R.H. Doremus, *Ceramic and glass materials*. 2008, New York, NY: Springer. 202.
27. Garnett, E., L. Mai, and P. Yang, *Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires*. Chemical Reviews, 2019. **119**(15): p. 8955-8957.
28. Richerson, D., *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Third Edition*. 2005.
29. Koch, C.C., *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications*. second ed. Vol. 1. 2006, United States of America: William Andrew Publishing. 719.
30. Committee, A.S.M.H., *ASM Handbook, Volume 7: Powder Metallurgy*. ASM Handbook, ed. P.K. Eisen. Vol. 7. 2015, Materials Park, Ohio: ASM International.
31. Li, L., et al., *High-purity disperse  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by high-energy ball milling*. Advanced Powder Technology, 2018. **29**(9): p. 2194-2203.
32. Amrute, A., et al., *High-surface-area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite*. Science, 2019. **366**: p. 485-489.
33. Guo, Y., et al., *Nanoscale cold welding of glass*. Matter, 2024. **7**(12): p. 4390-4397.
34. Wang, Y.-c., et al., *Thermal treatment-induced ductile-to-brittle transition of submicron-sized Si pillars fabricated by focused ion beam*. Applied Physics Letters, 2015. **106**: p. 081905.

35. Maurice, D. and T.H. Courtney, *Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995. **26**(9): p. 2431-2435.
36. Maurice, D. and T.H. Courtney, *Modeling of mechanical alloying: Part I. deformation, coalescence, and fragmentation mechanisms*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994. **25**(1): p. 147-158.
37. Maurice, D. and T.H. Courtney, *Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995. **26**(9): p. 2437-2444.
38. Davis, R.M. and C.C. Koch, *Mechanical alloying of brittle components: Silicon and germanium*. Scripta Metallurgica, 1987. **21**(3): p. 305-310.
39. Karagedov, G.R., S.S. Shatskaya, and N.Z. Lyakhov, *Role of metal additives in mechanochemical phase transformation of zirconia*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(18): p. 7964-7971.
40. Martínez-González, J., Flores Gil, A., Reyes-Contreras, D., Viguera Santiago, Enrique, García-Orozco, I., *Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica*, in *Materiales Avanzados y Nanomateriales: Aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*, G.M.B. Enrique Viguera Santiago, Editor. 2022, OmniaScience. p. 201–238.
41. Khadem, S.A., S. Nategh, and H. Yoozbashizadeh, *Structural and morphological evaluation of Al–5vol.%SiC nanocomposite powder produced by mechanical milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 2221-2226.
42. Sheibani, S., et al., *Structural evolution in nano-crystalline Cu synthesized by high energy ball milling*. Materials Letters, 2007. **61**: p. 3204-3207.
43. Wang, W., et al. *Influence of Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Alumina Ceramics*. Materials, 2022. **15**, DOI: 10.3390/ma15082956.
44. Gaffet, E., et al., *Effects of high energy ball milling on ceramic oxides*. Materials Science Forum, 1997. **235-238**: p. 103-108.
45. Wu, K., et al., *Irregularly Shaped Iron Nitride Nanoparticles as a Potential Candidate for Biomedical Applications: From Synthesis to Characterization*. ACS Omega, 2020. **5**(20): p. 11756-11767.
46. Karagedov, G. and N. Lyakhov, *Nano alpha-alumina powders and dense ceramics*. International Journal of Modern Physics B, 2012. **24**.
47. Baláž, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. 2008. 1-413.
48. Karagedov, G.R. and N.Z. Lyakhov, *Preparation and sintering of nanosized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(5): p. 559-572.
49. Almatís GmbH, *Americas Regional Product Data: Calcined and Reactive Aluminas for Refractories*. 2024, Almatís: Frankfurt, Germany.
50. MatWeb, L.L.C., *MatWeb: Online Materials Information Resource*. 2024.
51. Committee, A.S.M.H., *ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM Handbook, ed. J.R. Davis. Vol. 2. 1990, Materials Park, Ohio: ASM International.

52. Karagedov, G.R. and N.Z. Lyakhov, *NANO ALPHA-ALUMINA POWDERS AND DENSE CERAMICS*. International Journal of Modern Physics B, 2010. **24**(06n07): p. 738-749.
53. Singh, B.P., et al., *Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **291**(1): p. 181-186.
54. Liu, H. and W. Zhao, *Influence of pH Value and Dispersants on the Alumina Suspension Stability*. Advanced Materials Research, 2012. **610-613**: p. 56-59.
55. Evanko, C.R., D.A. Dzombak, and J.W. Novak, *Influence of surfactant addition on the stability of concentrated alumina dispersions in water*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **110**(3): p. 219-233.
56. Tan, X., et al., *Evaluation of the particle sizes of four clay minerals*. Applied Clay Science, 2016. **135**.
57. Gitzen, W.H., *Alumina as a ceramic material*. 1970, Ohio: The American Ceramic Society.
58. Pavlov, D., *Chapter 5 - Leady Oxide*, in *Lead-Acid Batteries: Science and Technology (Second Edition)*, D. Pavlov, Editor. 2017, Elsevier: Amsterdam. p. 245-273.