



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

## “ESTUDIO DE LA MOLIENDA DE ÓXIDOS DE MOLIBDENO POR TERMOGRAVIMETRÍA”

### TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A:

P.D.I.I. CARLOS VIVEROS LEÓN

DIRECTOR: DR. JAIME GUERRERO PAZ

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, MAYO DE 2008



Un niño es una persona  
que continuará  
lo que tú empezaste...  
el destino de la humanidad  
está en tus manos.

ABRAHAM LINCOLN

El conocimiento entra por los ojos,  
siempre abiertos y una mano trabajadora,  
y no hay conocimiento que no sea poder.

JEREMY TAYLOR

Felices son aquellos que sueñan sueños  
y están dispuestos a pagar el precio  
para hacerlos realidad.

LEON J. SUENEN

## DEDICATORIAS

**A mis padres** Irene León Guerrero y Juan Viveros Guerrero por su incondicional apoyo a lo largo de mi vida, gracias a nuestros esfuerzos y sacrificios hoy hemos ganado una batalla mas, por ustedes soy lo que soy hoy, mañana y siempre. Agradezco de corazón su confianza me han enseñado que nada es imposible solo hay que trabajar. Gracias Familia Viveros León.

**A mis hermanos** Juan Alberto y Jesús Ángel por su apoyo y cariño, hoy mi triunfo lo comparto con ustedes, sigan estudiando con orgullo y dedicación vale la pena el esfuerzo.

**A la Familia Reyes León** por su incondicional apoyo y motivación a lo largo de mi vida, han sido y serán siempre un ejemplo a seguir. Gracias por ayudarnos.

## AGRADECIMIENTOS

A la **UAEH** por haberme formado como profesionalista y hacerme sentirme orgullosamente universitario.

A **CONACYT** por su apoyo económico recibido mediante el proyecto 46224 para la realización de este trabajo.

Al **Dr. Jaime Guerrero Paz** por su amistad y sus conocimientos compartidos para la realización del trabajo de investigación.

Al **M.C. Juan Hernández** por el apoyo de Microscopia Electrónica de Barrido.

Al **Dr. Fidel Pérez Moreno** por la ayuda y disponibilidad para usar el Analizador Termogravimétrico.

A la **Q. Aurora Méndez Marzo** por el apoyo de Análisis de Tamaño de Partícula.

---

---

# ÍNDICE

|                                                                                      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS.....                                                                | v    |
| LISTA DE TABLAS. ....                                                                | vii  |
| RESUMEN. ....                                                                        | viii |
| INTRODUCCIÓN. ....                                                                   | ix   |
| OBJETIVO: .....                                                                      | x    |
| JUSTIFICACIÓN: .....                                                                 | x    |
| CAPÍTULO 1 .....                                                                     | 1    |
| 1. ANTECEDENTES. ....                                                                | 1    |
| 1.1 El Molibdeno. ....                                                               | 1    |
| 1.1.2 Procesamiento de productos de molibdeno. ....                                  | 1    |
| 1.1.3 Aplicaciones del molibdeno.....                                                | 3    |
| 1.1.4 Producción mundial de molibdeno de mina .....                                  | 4    |
| 1.1.4.1 Producción de Mo en México .....                                             | 5    |
| 1.1.5 Causas del alto precio del molibdeno .....                                     | 6    |
| 1.1.5.1 Precio nominal del Mo período (2004 - 2006).....                             | 6    |
| 1.2 Molienda de polvos.....                                                          | 7    |
| 1.2.1 Características del polvo y parámetros de molienda en un molino de bolas. .... | 9    |
| 1.2.2 Mecanismos del proceso de molienda. ....                                       | 10   |
| 1.2.3 Molienda de óxidos de molibdeno.....                                           | 12   |
| 1.3 Reducción térmica de $\text{MoO}_3$ .....                                        | 12   |
| CAPÍTULO II .....                                                                    | 16   |
| EXPERIMENTACIÓN .....                                                                | 16   |
| 2.1 Material.....                                                                    | 16   |
| 2.1.1 Materias primas.....                                                           | 16   |
| 2.1.2 Gases. ....                                                                    | 17   |
| 2.2 Desarrollo experimental.....                                                     | 17   |
| 2.2.1 Análisis de tamaño de partícula. ....                                          | 19   |

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2. 2 Reducción térmica con H <sub>2</sub> (Análisis termogravimétrico).....                                             | 21 |
| 2.2.3 Observación por microscopía electrónica de barrido. ....                                                            | 22 |
| 2.3 Equipo.....                                                                                                           | 22 |
| 2.3.1 Equipo para reducir de MoO <sub>3</sub> a MoO <sub>2</sub> .....                                                    | 22 |
| 2.3.2 Caracterización. ....                                                                                               | 24 |
| CAPÍTULO III.....                                                                                                         | 26 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                                                                              | 26 |
| 3.1 Determinación de tamaño de partícula .....                                                                            | 26 |
| 3.1.1 Polvo de MoO <sub>3</sub> y MoO <sub>2</sub> sin moler.....                                                         | 26 |
| 3.1.2 Polvos molidos.....                                                                                                 | 28 |
| 3.1.2.1 MoO <sub>3</sub> y MoO <sub>2</sub> .....                                                                         | 29 |
| 3.1.2.2 Molienda de mezclas (MoO <sub>3</sub> + MoO <sub>2</sub> ) .....                                                  | 30 |
| 3.1.3 Diámetro mediano de polvos molidos. ....                                                                            | 33 |
| 3.2 Reducción térmica con H <sub>2</sub> de óxidos de Mo.....                                                             | 34 |
| 3.2.1 Reducción térmica con H <sub>2</sub> de polvos sin moler.....                                                       | 34 |
| 3.2.2 Reducción térmica con H <sub>2</sub> de polvos molidos MoO <sub>3</sub> .....                                       | 36 |
| 3.2.3 Reducción térmica con H <sub>2</sub> de polvos molidos MoO <sub>2</sub> . ....                                      | 40 |
| 3.2.3.1 Reactividad del MoO <sub>2</sub> durante lamolienda.....                                                          | 41 |
| 3.2.4 Reducción térmica con H <sub>2</sub> a M1, M2 y M3. ....                                                            | 42 |
| 3.2.5 Velocidad de reacción.....                                                                                          | 49 |
| 3.3 Recristalización en la molienda .....                                                                                 | 50 |
| 3.4 Forma y tamaño de partícula de polvos molidos y reducidos térmicamente con H <sub>2</sub><br>observados por MEB ..... | 52 |
| CONCLUSIONES .....                                                                                                        | 55 |
| ESTUDIOS FUTUROS.....                                                                                                     | 56 |
| GLOSARIO .....                                                                                                            | 59 |
| REFERENCIAS.....                                                                                                          | 62 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 Obtención de productos de Mo [9].....                                                                                                                            | 2  |
| Figura 1.2 Consumo mundial de Molibdeno 2006 [9].....                                                                                                                       | 3  |
| Figura 1.3 Consumo mundial de Mo por país [9].....                                                                                                                          | 4  |
| Figura 1.4 Precio del Molibdeno (2004- 2006)[12].....                                                                                                                       | 6  |
| Figura.1.5. Vista de la acción de fuerzas de impacto en un molino de bolas[14] .....                                                                                        | 8  |
| Figura 1.6 Graficas de frecuencia relativa y acumulativa de polvos sin moler y molidos de $\text{MoO}_3$ .....                                                              | 13 |
| Figura 1.7 Análisis TGA de polvos molidos a 0.5, 1.5 hrs y sin moler.[20]. .....                                                                                            | 14 |
| Figura 2.1 Tanques de hidrógeno y argón .....                                                                                                                               | 17 |
| Figura 2.2 Diagrama de flujo del desarrollo experimental .....                                                                                                              | 18 |
| Figura 2.3 Diagrama de flujo de materias primas a usar .....                                                                                                                | 19 |
| Figura 2.4 Horno eléctrico .....                                                                                                                                            | 23 |
| Figura 2.5 Flujometro .....                                                                                                                                                 | 23 |
| Figura 2.6 Tubo de cuarzo .....                                                                                                                                             | 23 |
| Figura 2.7 Balanza analítica.....                                                                                                                                           | 23 |
| Figura 2.8 Analizador termogravimétrico TGA .....                                                                                                                           | 24 |
| Figura 2.9 Analizador de tamaño de partícula ATP .....                                                                                                                      | 25 |
| Figura 2.10 Microscopio electronico de barrido MEB .....                                                                                                                    | 25 |
| Figura 3.1 Curvas de tamaño de partícula para polvos de $\text{MoO}_3$ y $\text{MoO}_2$ . a) curva de frecuencia relativa, b) curva de frecuencia relativa acumulativa..... | 26 |
| Figura 3.2 Fotomicrografías de polvos sin moler a y b) $\text{MoO}_3$ y c y d) $\text{MoO}_2$ .....                                                                         | 27 |
| Figura 3.3 Curvas de frecuencia relativa y acumulativa, a,b) $\text{MoO}_3$ , c,d) $\text{MoO}_2$ .....                                                                     | 28 |
| Figura 3.4 Fotomicrografías obtenidas por MEB a polvos de $\text{MoO}_2$ molidos a)0 hrs, b)0.5hrs, c)4hrs y d) 16 hrs. ....                                                | 29 |

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.5 Curvas de frecuencia relativa y acumulativa de mezclas a,b) M1, c,d)M2 y e,f) M3 .....                       | 30 |
| Figura 3.6 Fotomicrografías de mezclas polvos molidos a 16 hrs.....                                                     | 32 |
| Figura 3.7 Diámetro mediano de polvos sin moler y molidos.....                                                          | 33 |
| Figura 3.8 Pérdida de masa de los polvos sin moler de $\text{MoO}_3$ y $\text{MoO}_2$ . ....                            | 34 |
| Figura 3.9 Reducción térmica de $\text{MoO}_3$ a Mo. ....                                                               | 36 |
| Figura 3.10 Temperatura de inicio de reacción 1 para polvos molidos de $\text{MoO}_3$ .....                             | 38 |
| Figura 3.11 Velocidad de Reacción 1 para polvos molidos de $\text{MoO}_3$ .....                                         | 39 |
| Figura 3.12 Reducción térmica de $\text{MoO}_2$ a Mo. ....                                                              | 40 |
| Figura 3.13 Microestructura de transformación de fase $\text{MoO}_2$ a $\text{MoO}_3$ .....                             | 41 |
| Figura 3.14 Curvas de distribución de tamaño de partícula de polvos molidos de $\text{MoO}_2$ basados en el número..... | 42 |
| Figura 3.15 Reducción térmica a) M1, b)M2 y c)M3.....                                                                   | 43 |
| Figura 3.16 Esquema de RIM en mezclas de óxidos $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$ .....                                     | 45 |
| Figura 3.17 Temperatura de inicio de reacción 1 . ....                                                                  | 47 |
| Figura 3.18 Temperaturas de inicio de reacción 2.....                                                                   | 48 |
| Figura 3.19 Velocidad de reacción 1 .....                                                                               | 49 |
| Figura 3.20 Velocidad de reacción 2 .....                                                                               | 50 |
| Figura 3.21 Fotomicrografía de $\text{MoO}_3$ molido a 4hrs a) campo claro y b) campo oscuro .51                        |    |
| Figura 3.22 Fotomicrografía por MEB de la evolución de los polvos en el presente trabajo .....                          | 53 |
| Figura 3.23 Fotomicrografía de Mo obtenido a partir de la reducción térmica en la M1 a 4 hrs.....                       | 54 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1 Principales compañías que producen Mo de mina [9] .....                    | 4  |
| Tabla 1.2 Producción de minerales en México [11] .....                               | 5  |
| Tabla 1.3 Exportaciones Mexicanas según valor y destino.[11] .....                   | 5  |
| Tabla 2.1 IR para polvos de $\text{MoO}_3$ y $\text{MoO}_2$ .....                    | 20 |
| Tabla 2.2 IR para mezclas de óxidos .....                                            | 20 |
| Tabla 3.1 Diámetros modales de mezclas de M2 y M3 .....                              | 31 |
| Tabla 3.2 Temperaturas y % masa para polvos iniciales que indica la figura 3.5 ..... | 35 |
| Tabla 3.3 Temperaturas de inicio y fin de Reacción 1. ....                           | 39 |

## RESUMEN

Polvos molidos de óxido de molibdeno fueron analizados por termogravimetría con el fin de seguir las etapas de recuperación dinámica y recrystalización mediante el análisis de las temperaturas de inicio de reducción con Hidrógeno.

Los polvos de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_3 + X \text{ MoO}_2$  ( $X= 25, 50$  y  $75 \%$  vol.) fueron proporcionados por un trabajo anterior [22]. Los polvos fueron molidos a 0.5, 4 y 16 hrs en un molino horizontal de bolas. Estos polvos fueron posteriormente reducidos con hidrógeno en el analizador termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés). Los polvos fueron caracterizados con el analizador de tamaño de partícula (ATP) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

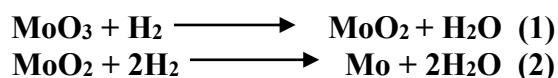
Los resultados de TGA hacen suponer que los polvos molidos almacenan energía por el aumento de defectos tales como: dislocaciones, bandas de corte, vacancias y límites de grano pero además se intuye que se lleva a cabo una recuperación dinámica y recrystalización en estas etapas, los defectos son reacomodados y/o eliminados de tal forma que, el material adquiere estructuras más estables tales como granos más finos, inclusive del orden de nanómetros en los polvos molidos. Lo anterior esta basado en los diferentes valores de las temperaturas de inicio de la primera reacción de reducción con  $\text{H}_2$  que sufren los polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos por diferentes tiempos.

Se obtuvieron agregados de Molibdeno metálico con tamaños de 100 a 500  $\mu\text{m}$  a partir de la reducción térmica con hidrógeno de polvos molidos de óxidos de molibdeno. Los agregados tienen una estructura porosa y están formados por partículas de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .

## INTRODUCCIÓN

Cuando se trabaja la molienda, la mayor parte de la energía mecánica generada se convierte en calor y el resto es almacenada en forma de defectos en los polvos de tal modo que aumenta la energía de los mismos. El almacenaje de energía es esencialmente debido a la creación de defectos (bandas de corte, dislocaciones, vacancias, límites de grano) formados durante la molienda. El hecho de que existan este tipo de defectos dentro de los polvos posibilita la presencia de procesos de recuperación de tal forma que se llegue a un estado de mínima energía por el reacomodo de los mismos [1]. Tales procesos de recuperación son posibles de manera estática o dinámica, el primero involucra el suministro de calor externo, el segundo resulta durante la misma deformación de los polvos.

Por otro lado, durante la reducción térmica del  $\text{MoO}_3$  con  $\text{H}_2$ , ocurren dos reacciones [2] que requieren el suministro de calor:



Tales reacciones se presentan a temperaturas diferentes. La primera reacción se ve principalmente afectada por la condición inicial de los polvos, es decir, dependerá de la cantidad de defectos y área superficial que contenga el polvo.

Los polvos, al ser molidos, modifican su energía debido a la cantidad de defectos introducidos. Tal condición, puede ser detectada usando la técnica de termogravimetría.

Varios investigadores [3,4] han estudiado mecanismos bajo los cuales se llevan a cabo las reacciones de desoxidación del  $\text{MoO}_3$  y han determinado energías de activación. También se encontraron reportes que indican el efecto de la velocidad de calentamiento en la velocidad de reacción [5,6]. Igualmente, se encontraron reportes de análisis de fases y posibles mecanismos de reducción en función de las diferentes condiciones de reducción [3, 6,7]. No se encontraron reportes para determinar la condición energética de polvos molidos por termogravimetría.

## **OBJETIVO:**

Estudiar el fenómeno de recuperación dinámica en la molienda de óxidos de molibdeno, mediante la técnica de termogravimetría.

Para conseguir el objetivo general es necesario alcanzar los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar los polvos molidos de óxidos de molibdeno mediante la técnica de analizador de tamaño de partícula.
2. Analizar por termogravimetría los polvos sin moler y molidos de los óxidos de molibdeno.
3. Conocer la evolución de energía almacenada en polvos molidos con respecto al tiempo de molienda, apoyándose del cálculo de las temperaturas de inicio de cada reacción.

## **JUSTIFICACIÓN:**

El proceso de molienda de polvos involucra etapas de deformación, fractura y soldadura en frío de los mismos. Cada una de estas etapas es predominante en cierto tiempo durante la molienda, dependiendo principalmente de las propiedades mecánicas del polvo. Estudios de molienda con diferentes tipos de materiales han sido hechos por diferentes investigadores utilizando diferentes técnicas de caracterización. Sin embargo, no se han encontrado estudios que involucren a la termogravimetría para entender el proceso de molienda. Se espera que con el presente estudio se amplíe el entendimiento de lo que le ocurre internamente a los polvos durante la molienda a partir de la interpretación de los resultados de este trabajo de investigación.

# **CAPÍTULO 1**

## ***1. ANTECEDENTES***

### **1.1 El Molibdeno.**

Es un elemento metálico de transición de la tabla periódica. El número atómico del molibdeno es 42. Fue descubierto en 1778 por el químico sueco Karl Wilhelm Scheele. Es un metal plateado, duro y maleable. El molibdeno se disuelve en ácido nítrico y agua regia y es atacado por los álcalis fundidos. El aire no lo ataca a temperaturas normales, pero arde a temperaturas por encima de los 600 °C formando óxido de molibdeno. El molibdeno tiene un punto de fusión de 2610 °C, un punto de ebullición de 5560 °C y una densidad de 10.2 g/cm<sup>3</sup> [8].

El molibdeno no existe libre en la naturaleza, sino en forma de minerales, siendo la más importante la molibdenita. Ocupa el lugar 56 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y es un oligoelemento importante del suelo donde contribuye al crecimiento de las plantas [8].

#### **1.1.2 Procesamiento de productos de molibdeno.**

La figura 1.1 muestra un diagrama de los productos de molibdeno generados a partir de los concentrados de molibdenita (MoS<sub>2</sub>) provenientes del proceso de flotación selectiva o lixiviación, dependiendo de si el mineral de molibdeno es un subproducto de la producción de cobre o un producto de mina primaria.

La tostación de la molibdenita genera un óxido de molibdeno de grado técnico, que al ser tratado térmicamente en presencia de hierro da origen al ferromolibdeno.

El óxido de molibdeno grado técnico es refinado para obtener trióxido de molibdeno puro. En la industria de los lubricantes, el concentrado de molibdenita (MoS<sub>2</sub>) debe estar refinado para ser utilizado [9].

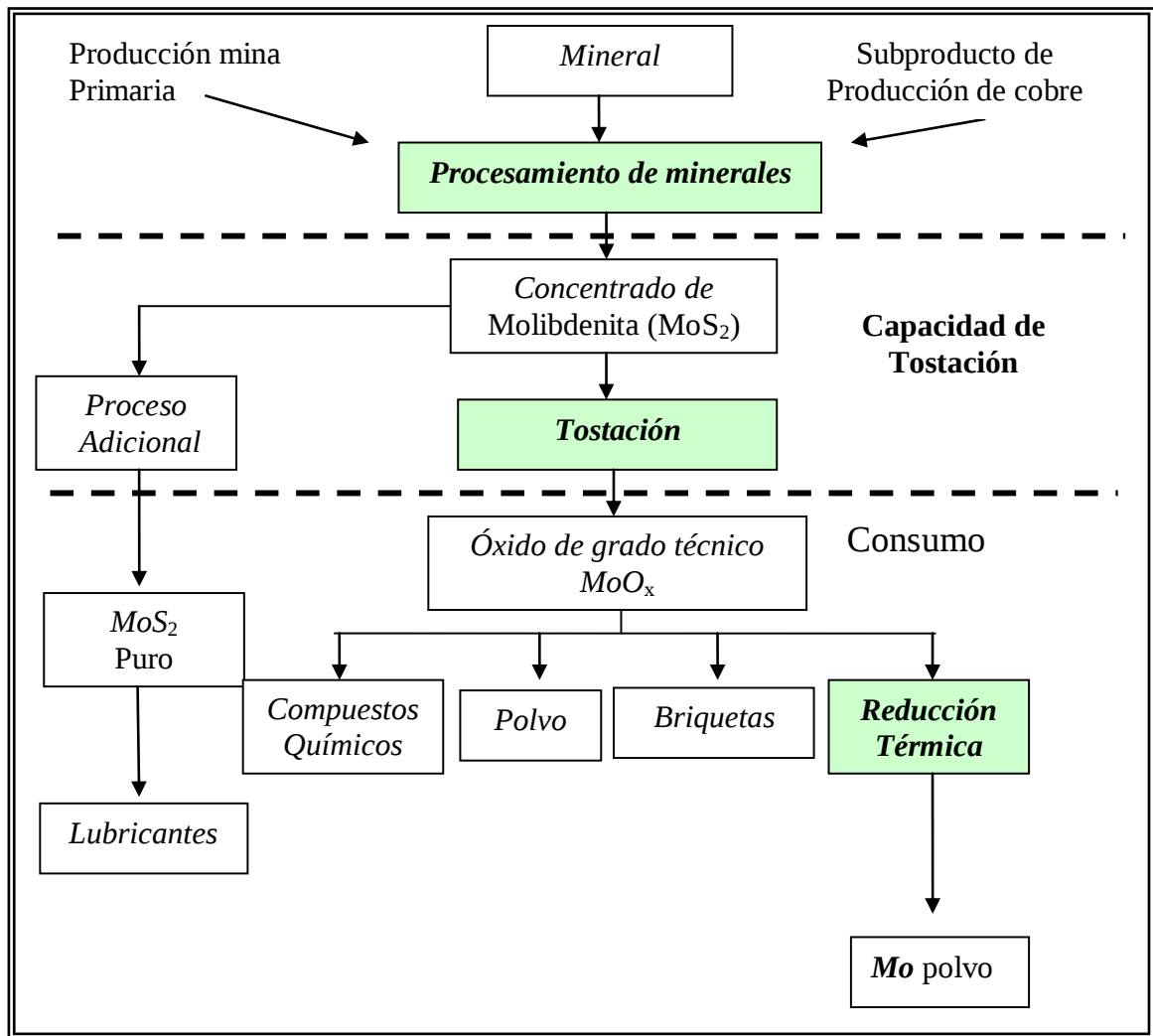


Figura 1.1 Obtención de productos de Mo [9].

### 1.1.3 Aplicaciones del molibdeno.

Al adicionar ferromolibdeno (FeMo) y/o trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) durante la fundición de los aceros, éstos adquieren mayor dureza, mejor ductilidad, así como, mayores propiedades mecánicas a altas temperaturas. De esta forma, la aleación es utilizada en la construcción, para hacer piezas de aviones y piezas forjadas de automóviles. La constante preocupación por el medio ambiente ha estimulado a la industria de los catalizadores a utilizar molibdeno como aditivo. El alambre de molibdeno se usa en tubos electrónicos. El metal sirve también como electrodo en los hornos de vidrio. El sulfuro de molibdeno se usa como lubricante en medios que requieren altas temperaturas [9].

Las aleaciones no ferrosas ocupan el 3% de la demanda total de molibdeno. Se utilizan en las turbinas de motor de jets, centrales nucleares, turbinas de gas, exploración del espacio, aviación en general y recipientes de reactor nuclear.

El molibdeno aleado con renio (Mo-41%peso Re y Mo-47.5%peso Re) se utiliza en electrónica, programas espaciales e industrias nucleares. El acero al Molibdeno se utiliza extensivamente en tuberías del petróleo, gas y agua en todo el mundo [10]. La figura 1.2 y 1.3 muestran el consumo mundial de Molibdeno.

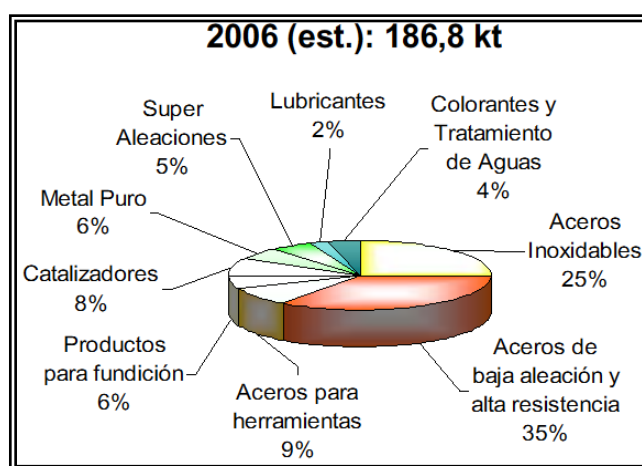


Figura 1.2 Consumo mundial de Molibdeno 2006 [9].

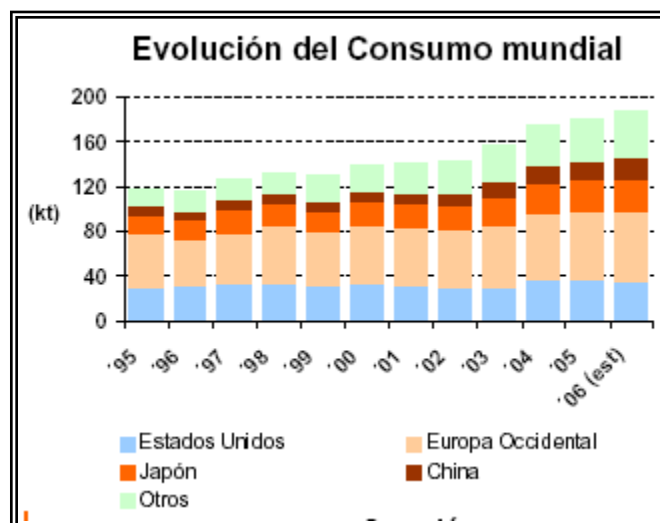


Figura 1.3 Evolución del consumo mundial de Mo por país [9].

#### 1.1.4 Producción mundial de molibdeno de mina.

El molibdeno es obtenido de minas primarias que producen cerca del **38%** de la producción mundial y como subproducto de minas productoras de cobre (**62%**).

La Tabla 1.1 muestra las principales minas productoras de molibdeno a nivel mundial durante el 2006. Como país, México ocupó el 4º lugar mundial durante ese año [9].

Tabla 1.1 Principales compañías que producen Mo de mina [9].

| Compañía                  | País                         | Producción (t) | Operaciones                                     |
|---------------------------|------------------------------|----------------|-------------------------------------------------|
| Phelps Dodge              | EEUU                         | 31.297         | Henderson, Bagdad y Sierrita                    |
| Codelco                   | Chile                        | 27.323         | Cod. Norte, Teniente, Andina, Salvador          |
| Rio Tinto (Kenecott Utah) | EEUU                         | 16.800         | Bingham Canyon (EEUU)                           |
| Blue Pearl Mining         | Canadá                       | 13.154         | Thompsons Creek (EEUU), Endako (Canadá)         |
| Grupo México              | México                       | 11.557         | La Caridad (México), Cuajone y Toquepala (Perú) |
| JDC                       | China                        | 10.886         | Huaxián                                         |
| Antofagasta Plc           | Chile                        | 9.707          | Los Pelambres (Chile)                           |
| BHP Billiton-TC-Xstrata   | Australia<br>Canadá<br>Suiza | 8.121          | Antamina (Perú)                                 |
| Luan Chuan                | China                        | 4.990          | Luan Chuan Mining Corp (China)                  |

### 1.1.4.1 Producción de Mo en México.

La producción de mineral de molibdeno ocupa un lugar importante en la producción nacional de minerales metálicos tal como lo muestra la tabla 1.2 [11].

Tabla 1.2 Producción de minerales en México durante el 2004 [11].

| México en la producción mundial de minerales metálicos (año 2004) |                |                       |
|-------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|
|                                                                   | Producción     | Lugar a nivel mundial |
| Plata                                                             | 2 569 478 Kg   | 3°                    |
| Plomo                                                             | 118 482 t      | 5°                    |
| <b>Molibdeno</b>                                                  | <b>3 731 t</b> | <b>6°</b>             |
| Zinc                                                              | 426 361 t      | 6°                    |
| Manganeso                                                         | 135 893 t      | 8°                    |
| Oro (kg)                                                          | 21 825 Kg      | 9°                    |
| Cobre                                                             | 405 540 t      | 11°                   |
| Fierro                                                            | 6 887 069 t    | 13°                   |

La tabla 1.3 muestra las exportaciones Mexicanas más importantes según valor y destino.

Tabla 1.3 Exportaciones Mexicanas según valor y destino [11].

| Exportaciones de minerales según valor y país de destino (año 2004)                                                                                              |                    |                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|
| Minerales                                                                                                                                                        | *Miles de pesos    | Principales países de destino               |
| Plata (incluida la plata dorada y la platinada), en bruto.                                                                                                       | 7 794 133.9        | Estados Unidos de América (E.U.A.) y Japón. |
| <b>Minerales de molibdeno y sus concentrados.</b>                                                                                                                | <b>3 575 179.7</b> | <b>Japón y E.U.A.</b>                       |
| Minerales de cobre y sus concentrados.                                                                                                                           | 1 610 479.2        | China y E.U.A.                              |
| Zinc con un contenido superior o igual a 99.99% (zinc afinado).                                                                                                  | 1 327 549.9        | E.U.A. y Guatemala.                         |
| * Se eligieron los minerales que mayor ganancia le aportan al país, aunque existen otros, como la grava que son importantes, pero por su volumen de exportación. |                    |                                             |

### 1.1.5 Causas del alto precio del molibdeno.

- Industria mundial del acero: Importante demanda de los productores de aceros especiales de Europa y Asia.
- Merma en la capacidad productiva de las minas de China : Cierre de un número importante de minas primarias en la región de Huludao por problemas de seguridad.
- “Ajustada” oferta de óxido de molibdeno técnico por capacidad de tostación limitada en el mundo occidental: Cochilco estima un déficit de 2.578 t de capacidad de tostación en el mundo occidental en el año 2006. México tiene una capacidad de tostación mundial del 9 % y es realizada por la compañía Molymex S.A ubicada en el estado de Sonora, México [9].

#### 1.1.5.1 Precio nominal del Mo período (2004 – 2006).

La figura 1.4 muestra la evolución del precio de Mo en el mercado internacional.

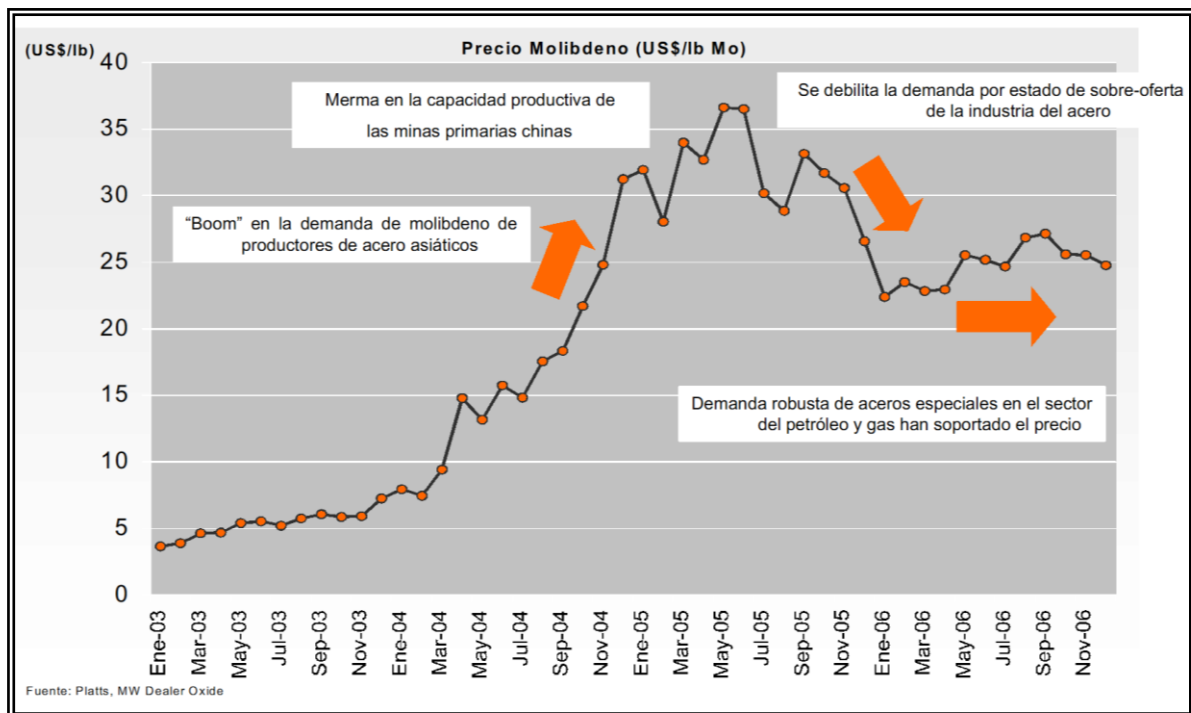


Figura 1.4 Precio del Molibdeno (2004- 2006) [12].

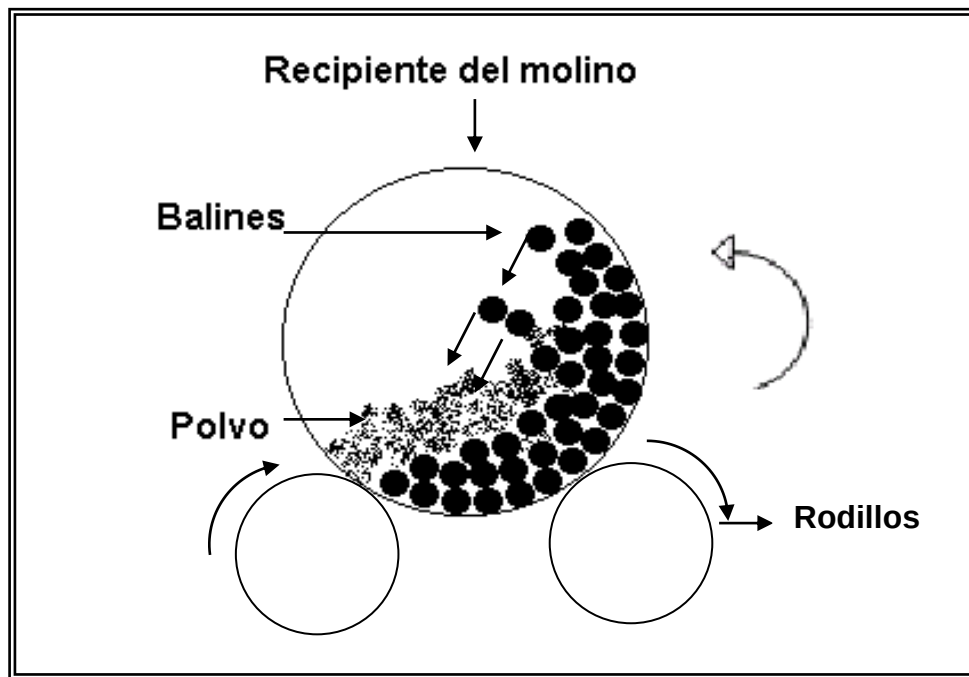
## 1.2 Molienda de polvos.

La molienda es el método primario para reducir el tamaño de partículas grandes y de partículas aglomeradas. Es un método industrial para la obtención de nanopartículas y polvos ultrafinos de cerámicos tales como carburos, aunque una de sus desventajas es su alta contaminación de Fe. Sin embargo, presenta una gran ventaja como la alta producción [13].

Existen diferentes tipos de molinos para llevar a cabo la molienda tales como:

- Molino Vibratorio SPEX
- Molino planetario
- Molino atricionador
- Molino horizontal rotatorio Simoloyer
- Molino Horizontal de bolas

Uno de los más utilizados e importantes es el molino horizontal de bolas, considerado como uno de los más efectivos en la reducción de tamaño de partícula de polvos y alta producción. El molino horizontal de bolas es un dispositivo de molienda característico disponible. Durante la molienda, las fuerzas actúan en las partículas para modificar su forma y tamaño (*Ver figura 1.5*). El impacto, el desgaste, el esfuerzo de corte, y la compresión afectan al tamaño y forma de la partícula [14].



*Figura.1.5. Vista de la acción de fuerzas de impacto en un molino de bolas [14].*

La molienda de materiales frágiles y dúctiles es de fundamental interés en la investigación y económicamente importante en aplicaciones industriales.

**Los objetivos de la molienda son:**

- Reducción de tamaños de partícula.
- Aumento de tamaños de partícula.
- Cambio de forma (hojuelas en el caso de materiales dúctiles).
- Aglomeración.
- Formación de aleación al estado de sólido (aleación mecánica).
- Mezcla en estado sólido (aleación incompleta).
- Modificación, cambio o alteración de las propiedades del metal (densidad, fluidez y endurecimiento en el caso de aleación mecánica).
- Obtención de fases metaestables (fuera de equilibrio) tal como aleaciones amorfas, soluciones sólidas sobresaturadas y estructuras nanocristalinas.

### **1.2.1 Características del polvo y parámetros de molienda en un molino de bolas.**

Los parámetros de la molienda en un molino de bolas son los tipos de medios de molienda (material de bolas), la velocidad del molino, la superficie de las bolas, la distribución de tamaños de bolas y su densidad.

La velocidad del molino es una variable importante, ya que permite que actúen las fuerzas de colisión y que se transmita la energía cinética entre dos o más elementos de molienda. El movimiento de las bolas varía mucho, actuando también las fuerzas de fricción entre los elementos de molienda. Estas últimas fuerzas son derivadas por el movimiento rotacional de los balines dentro del molino y el contacto de las paredes con las bolas.

La superficie áspera o dura de las bolas es un factor importante en la molienda, ya que la superficie muy áspera y una gran energía de fricción, incrementan la acción abrasiva. Las fuerzas de fricción ejercen una acción de desgaste entre las partículas, reduciendo su tamaño por atrición y produciendo deterioro o desgaste en la superficie de las bolas.

Las fuerzas de impacto reducen los tamaños de partículas en la molienda, éstas son deseables para el proceso de deformación de los polvos metálicos, como la producción de hojuelas de polvo. La molienda por atrición es más efectiva en polvos finos para moler materiales duros y dúctiles. En este tipo de molienda predominan las fuerzas por atrición y las fuerzas por impacto. Cuando las fuerzas son muy enérgicas, la soldadura puede ocurrir entre las partículas de polvo, entre las partículas de polvos y las bolas y entre las partículas de polvo y las paredes del molino.

La fuerza de impacto es directamente proporcional a la masa y velocidad de los medios de molienda. Consecuentemente, el ritmo del proceso y la acción de las fuerzas en las partículas son una función directa del diámetro efectivo y la masa del cuerpo de la molienda. Las fuerzas de colisión varían mucho, debido al movimiento complejo de los

medios de molienda y la variación de velocidad, así como a la longitud de la trayectoria de las partículas. La viscosidad del fluido en la molienda también afecta el ritmo de colisión.

Generalmente, el tamaño y la densidad de los medios de molienda seleccionados son criterios determinantes en base a la deformación y la resistencia a la fractura que presenten. Para bolas de materiales duros y frágiles, la resistencia a la fractura es el único criterio de selección. Los medios de molienda grandes de materiales densos son usados en moliendas para obtener partículas grandes. Mientras que los medios de molienda de diámetros más pequeños son usados para moliendas finas, por ejemplo cerámicos.

La selección del material de los balines es importante. Aunque los balines de carburo de tungsteno son económicos para usarse en pequeña escala en la molienda experimental, pueden ser prohibidos para algunas operaciones a gran escala. El acero inoxidable puede no ser disponible en grandes cantidades en ciertos tamaños, de esta manera las condiciones óptimas de molienda no pueden ser satisfechas. [15]

### 1.2.2 Mecanismos del proceso de molienda.

Los cambios en la morfología y tamaño de la partícula que ocurren durante la molienda de polvos metálicos son producidos por los procesos de microforjado, fractura y la agregación [15].

**Microforjado.** El proceso predominante inicial durante la molienda es la compresión de partículas de metales dúctiles por impacto con los medios de molienda. Las partículas individuales o grupos de partículas son repentinamente impactadas por los medios de molienda con poco o ningún cambio en la masa.

**Fractura.** Después de un periodo de molienda, las partículas individuales en su tamaño se deforman, iniciando con agrietamiento, después alargándose y finalmente ocurriendo la fractura de las partículas. La formación de fisuras, grietas o defectos e inclusiones en las partículas facilitan la fractura de partículas. Las fisuras que contienen las

partículas de forma irregular y esponjosa facilitan la compresión. Algunos metales como Sb, Bi, Si, Mg, Cr, y aleaciones intermetálicas frágiles tales como Cu-Al, Al-Mg y P-Cu pueden ser molidas fácilmente.

**Agregación.** La formación de agregados de partículas puede ocurrir por soldadura en frío, interacción mecánica (agarre mecánico) de superficies rugosas.

El mecanismo de molienda lo describe Carl C. Koch para partículas dúctiles, el cual consiste de una etapa de microforjado inicial en el cual las partículas son deformadas en ausencia de soldadura en frío y fractura. El estado secundario corresponde a la fractura de la partícula por un mecanismo de falla por fatiga y/o por la fragmentación de hojuelas endurecidas, generando por este mecanismo fragmentos que puede continuar reduciéndose en tamaño. Cuando la fractura domina, el rol del microforjado es omitido.

Las partículas altamente deformadas (particularmente hojuelas) se fragmentan en partículas más finas, debido a esfuerzos de acoplamiento entre partículas finas. Estas últimas forman agregados (partículas que consisten de muchas partículas más pequeñas fuertemente unidas por soldadura en frío). Eventualmente, en la molienda dichos agregados son continuamente deformados, microforjados y fragmentados hasta alcanzar un equilibrio de formación y fragmentación de dichos agregados en presencia de esfuerzos.

Cuando la soldadura en frío que ocurre entre partículas es el proceso dominante, se forman agregados que pueden alcanzar tamaños del orden de milímetros. Cuando la etapa dominante es la fragmentación, se alcanzan tamaños de partícula del orden de nanopolvos. Es importante mencionar que la formación por soldadura en frío de agregados es un proceso no adecuado para la obtención de los nanopolvos. El predominio de cada una de las etapas depende de la naturaleza misma del material a refinar en tamaño de partícula, pero también de otras variables de proceso importantes, tales como, los aditivos o agentes de control, la cantidad de polvo a moler y la cantidad de fluido a emplear como agente de control.

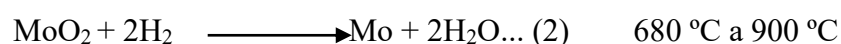
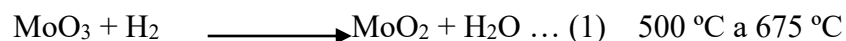
### 1.2.3 Molienda de óxidos de molibdeno.

Diferentes trabajos han sido reportados sobre molienda de polvo de  $\text{MoO}_3$ . Mestl [16] estudiaron los cambios fisicoquímicos inducidos a polvos de  $\text{MoO}_3$  por molienda. Resultados de mediciones de área superficial por BET (Brunauer, Emmett, and Teller) indicaron un alto grado de refinamiento de tamaño de partícula en el orden de 50 nm. Ellos detectaron por difracción de rayos X (DRX) la presencia de una capa superficial amorfa en las partículas de  $\text{MoO}_3$  molidas. Debido a los resultados obtenidos ellos suponen la presencia de defectos de corte, lo que sugiere una forma de refinamiento de tamaño de partícula característica para materiales laminares como el  $\text{MoO}_3$ .

Poluborayov [17] estudiaron el comportamiento de fractura y agregación de partículas de  $\text{MoO}_3$  durante la molienda. Ellos detectaron la presencia de partículas tan finas como 7 nm durante la molienda. Ellos sugieren que a tiempos de molienda tan cortos como 5 segundos, los polvos se fracturan en una proporción de hasta 10% en peso a tamaños menores de 10 nm; posteriormente los polvos son agregados.

### 1.3 Reducción térmica de $\text{MoO}_3$ .

Se ha reportado [2] que durante la reducción térmica del  $\text{MoO}_3$  con  $\text{H}_2$ , ocurren dos reacciones:



Los mismos autores encontraron por análisis térmico diferencial de estudios isotérmicos que la primera reacción es exotérmica y que inicia en  $500^\circ\text{C}$  y termina en  $675^\circ\text{C}$ . La segunda reacción es endotérmica e inicia en  $680^\circ\text{C}$  y termina en  $900^\circ\text{C}$ . Las energías de activación para la primera y segunda reacción fueron 113 kJ/mol y 99 kJ/mol respectivamente.

Sichen encontraron de estudios no isotérmicos que la energía de activación para la primera reacción es de 211 kJ/mol y para la segunda reacción es de 85 kJ/mol. Estos valores sugieren que la primera reacción está controlada por reacción química en la superficie, y que la segunda reacción está controlada por la difusión de  $H_2$  y  $H_2O$  en los huecos de la muestra [18].

Mosesman [19] estudió la primera reacción de reducción térmica del  $MoO_3$  por difracción de rayos X in-situ. Este investigador estudió  $MoO_3$  de tamaño fino y grueso pero no indicó los valores de tamaños de partícula. Él encontró temperaturas de inicio de reacción de 493 °C y 421 °C para el  $MoO_3$  grueso y fino respectivamente.

En la primera reacción, existe una diferencia en la energía de activación [2 y 18] debido a que el estudio no isotérmico se cree que el  $H_2$  actúa químicamente en la superficie del polvo y el estudio isotérmico no define como esta controlada la difusión de  $H_2$ .

En la UAEH se realizaron trabajos para estudiar el efecto del tamaño de partícula en la reducción térmica pero solo con dos tamaños diferentes [20]. Se realizaron estudios no isotérmicos por análisis termogravimétrico utilizando polvos molidos y sin moler con diferente tamaño de partícula, los cuales fueron caracterizados por análisis de tamaño de partícula (ver figura 1.6).

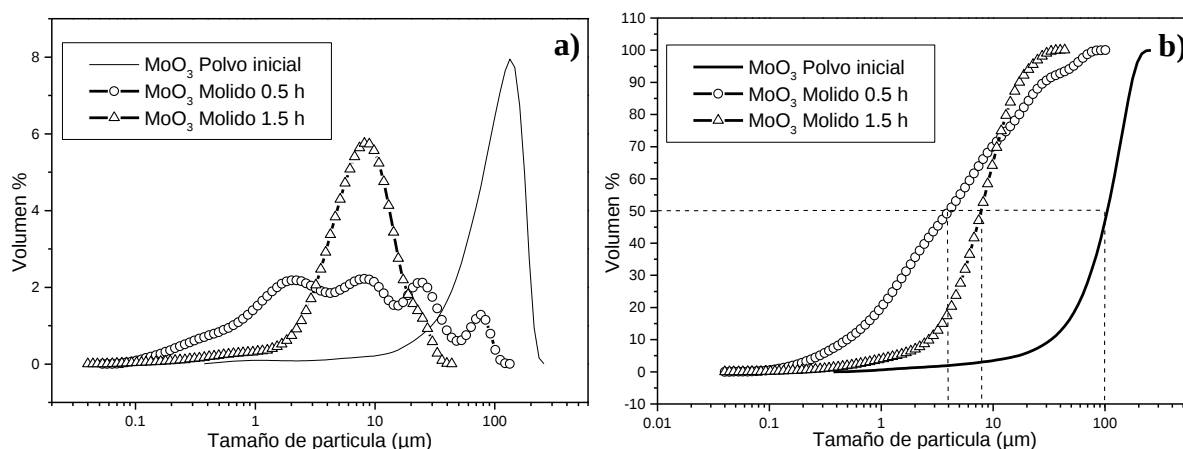


Figura 1.6 Graficas de frecuencia relativa y acumulativa de polvos sin moler y molidos de  $MoO_3$ .

Se utilizó polvo sin moler (polvo inicial) con una curva de distribución unimodal (*ver figura 1.6a*) y un diámetro mediano (D50) de  $\sim 100 \mu\text{m}$  (*ver figura 1.6b*). También se utilizó polvo molido a 0.5h, presentando una curva de distribución multimodal (*ver figura 1.6a*) y un D50 de  $\sim 4 \mu\text{m}$  [6]. Finalmente, se utilizó un polvo molido a 1.5h compuesto de una mezcla de fases de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  en proporción desconocida, presentando una curva de distribución unimodal bien definida (*ver figura 1.6a*) y un D50 de  $\sim 8 \mu\text{m}$  (*ver figura 1.6b*) [21].

Se observa en la grafica de distribución de tamaño de partícula (*ver figura 3.16 a*) una curva multimodal para el  $\text{MoO}_3$ , al mezclar el  $\text{MoO}_3$  con  $\text{MoO}_2$  se observa una curva unimodal, por lo que en el presente estudio se usaran mezclas de óxidos para determinar si existe la presencia de recuperación dinámica de en TGA.

La figura 1.7 muestra los resultados de TGA para los polvos molidos y sin moler durante la reducción térmica con  $\text{H}_2$  hasta  $1000^\circ\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  [20].

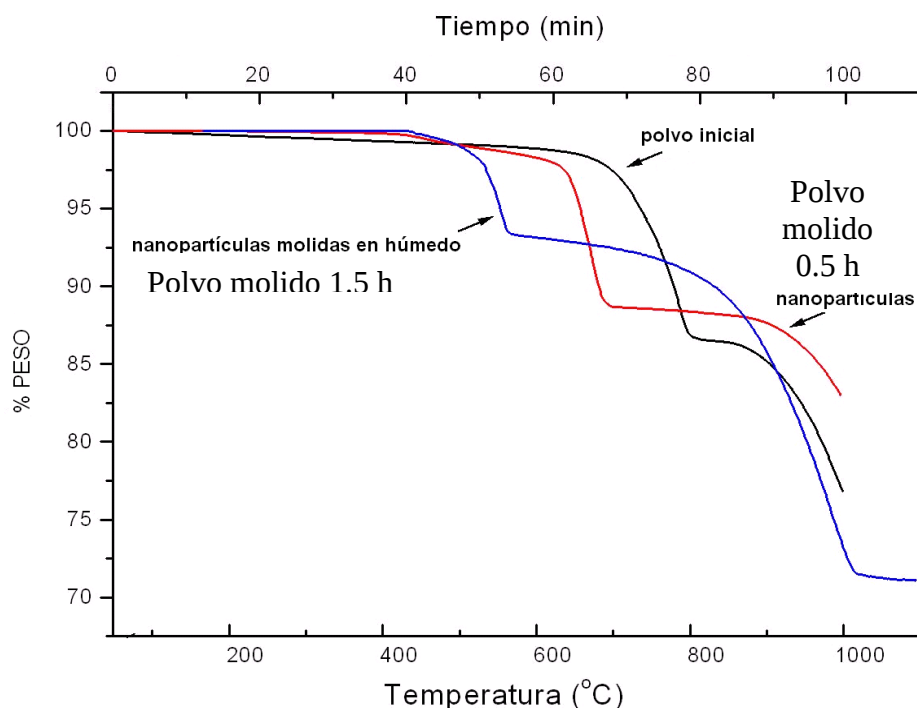


Figura 1.7 Análisis termogravimétrico de polvos molidos a 0.5hrs, 1.5 hrs y sin moler [20].

En la figura 1.7 se observa que la temperatura de inicio y fin de la reacción 1 inicia antes cuando el polvo es refinado (comparar curva de polvo inicial con polvo molido a 0.5h). También se puede observar el efecto de usar mezclas de óxidos en la temperatura de inicio y fin de la reacción 1 (comparar polvo inicial y polvo molido 0.5h con polvo molido a 1.5hrs).

Se observa que el refinamiento de tamaño de partícula y la mezcla de óxidos de molibdeno afectan las temperaturas de inicio de las reacciones.

Es importante señalar que la temperatura de inicio de la reacción 1 depende de manera muy importante de la condición inicial del polvo. Es decir, esa temperatura se verá afectada por la cantidad de energía almacenada en los polvos.

Tal almacenamiento de energía en los polvos se debe principalmente a la cantidad de defectos introducidos durante la molienda.

La energía total de defectos esta representada por la siguiente ecuación.

$$E_T = E_{LG} + E_{SP} + E_D$$

$E_T$  = Energía total de defectos

$E_{SP}$  = Energía superficial de partícula

$E_{LG}$  = Energía de Limite de grano

$E_D$  = Energía de Dislocaciones

Por lo tanto, el desarrollo del presente trabajo pretende profundizar en el estudio de la molienda, particularmente para detectar la presencia de la recuperación dinámica por termogravimetría. No se han encontrado estudios referentes al respecto.

## CAPÍTULO II

### *EXPERIMENTACIÓN*

#### 2.1 Material.

Para el logro de este trabajo de investigación se utilizó el siguiente material:

##### 2.1.1 Materias primas.

Estos polvos molidos fueron proporcionados de un trabajo del grupo de investigación del Dr. Guerrero [22]

- **Trióxido de Molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ):** se utilizó polvo de la empresa Molymex del tipo denominado “alta solubilidad”. La pureza reportada por el proveedor fue de 99.44 %.
- **Dióxido de Molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ):** se obtuvo a partir de la reducción de  $\text{MoO}_3$  en una atmósfera de hidrógeno-argón a 600 °C por 15 minutos.
- **Polvos Molidos:** Se utilizó polvo molido de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  y mezclas de ambos. Dichos polvos fueron molidos bajo las condiciones siguientes:
  - ✓ Polvo de  $\text{MoO}_3$  molido por 0.5hrs, 4hrs y 16hrs, con una relación de volumen Bolas/Polvo (RVB/P) igual a 90.
  - ✓ Polvo de  $\text{MoO}_2$  molido por 0.5hrs, 4hrs y 16hrs, con una RVB/P de 124.
  - ✓ Mezcla de polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  en proporciones de 25, 50 y 75% Volumen (M1, M2, y M3) respectivamente. Cada una de estas mezclas fue molida a 0.5hrs, 4hrs y 16hrs con una RVB/P de 90.

### 2.1.2 Gases.

**Hidrógeno-Argón (4%-96%):** Se utilizó una atmósfera de  $H_2$  con Ar con un flujo de 100 ml/min para la reducción térmica de los óxidos de molibdeno en el analizador termogravimétrico (TGA). El hidrógeno es un gas incoloro e inodoro y altamente explosivo por lo que su manejo requiere de mucho cuidado ( ver figura 2.1).



*Figura 2.1 Tanque de Hidrógeno-Argón.*

## 2.2 Desarrollo experimental.

El desarrollo experimental consistió básicamente en desoxidar polvos con diferentes tamaños de partícula. El esquema que se presenta en la figura 2.2 muestra el desarrollo experimental.

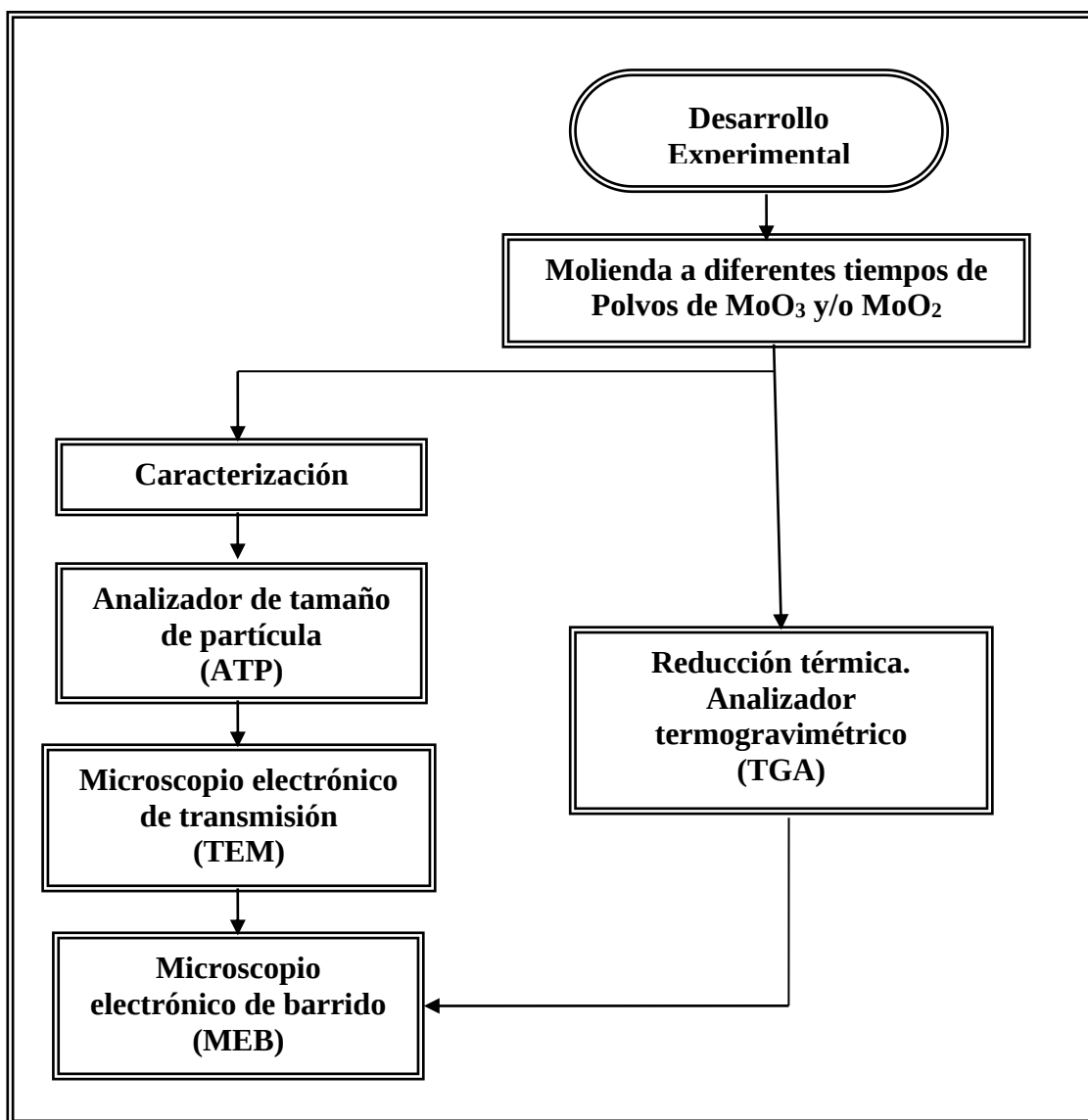


Figura 2.2 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

Con el fin de contar con diferentes óxidos, se emplearon polvos de MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub> y mezclas ambos óxidos a diferentes condiciones, las cuales se mostraron en el punto 2.1. El esquema de la figura 2.3 muestra los diferentes tipos de polvos.

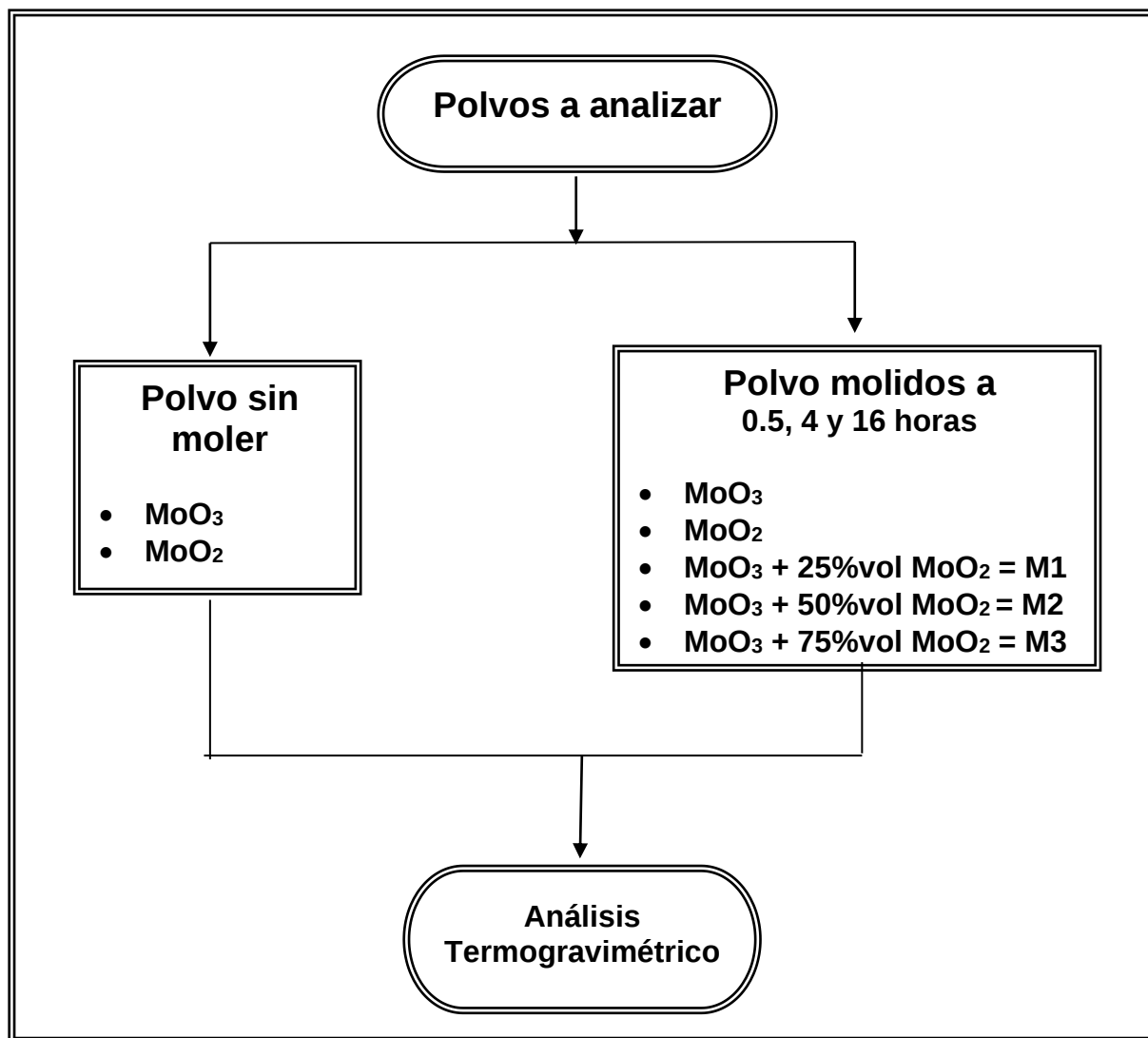


Figura 2.3 Diagrama de flujo de materias primas a usar.

### 2.2.1 Análisis de tamaño de partícula.

El análisis de tamaño de partícula se realizó en suspensiones de agua desionizada con polvo. La medición se realizó bajo el principio de difracción láser de partículas usando un equipo Beckman & Coulter, modelo LS13320. La suspensión se preparó de tal manera que el polvo estuviera completamente disperso por medio de agitación constante y que tuviera un grado de transmitancia de 40% a 60%. La suspensión así preparada se introdujo directamente en el equipo y se llevó a cabo la medición.

El análisis de tamaño partícula por difracción láser requiere de valores de índice de refracción, tanto de valores reales como imaginarios. Los valores de índice de refracción de la parte real fueron obtenidos de referencias [23]. Los valores imaginarios del índice de refracción correspondieron a la absorbancia medida a diferentes longitudes de onda utilizando un equipo de ultravioleta visible marca Perkin Elmer, modelo Lambda 40 que se encuentra en el centro de investigación química. Los valores del índice de refracción usados en este trabajo se muestran en las tablas 2.1 y 2.2 para los diferentes materiales.

Tabla 2.1 IR para polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ .

| Índice de Refracción (IR) para MoO <sub>3</sub> y MoO <sub>2</sub> |                       |            |       |                  |      |                  |                      |            |         |                  |  |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|-------|------------------|------|------------------|----------------------|------------|---------|------------------|--|
| MoO <sub>3</sub>                                                   | Trióxido de Molibdeno | Parte Real |       | Parte Imaginaria |      | MoO <sub>2</sub> | Dióxido de Molibdeno | Parte Real |         | Parte Imaginaria |  |
|                                                                    |                       | 2.15       | λ(Å□) | K                | 2.00 |                  |                      | λ(Å□)      | K       |                  |  |
|                                                                    |                       |            | 450   | 0.72956          |      |                  |                      | 450        | 0.28312 |                  |  |
|                                                                    |                       |            | 600   | 0.42578          |      |                  |                      | 600        | 0.25846 |                  |  |
|                                                                    |                       |            | 750   | 0.30462          |      |                  |                      | 750        | 0.30383 |                  |  |
|                                                                    |                       |            | 900   | 0.25375          |      |                  |                      | 900        | 0.32298 |                  |  |

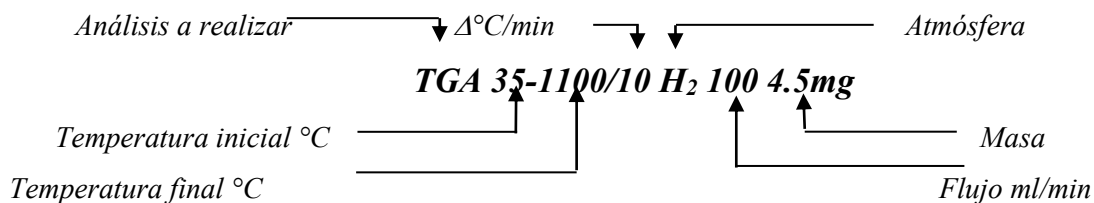
Tabla 2.2 IR para mezclas de óxidos.

| Índice de Refracción (IR) para Mezclas   |            |                     |         |         |         |
|------------------------------------------|------------|---------------------|---------|---------|---------|
| $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$<br>Mezclas | Parte Real | $\lambda(\text{Å})$ | M1      | M2      | M3      |
|                                          |            |                     | K       | K       | K       |
|                                          | 2.1        | 450                 | 0.12623 | 0.24672 | 0.17149 |
|                                          |            | 600                 | 0.22728 | 0.33782 | 0.27783 |
|                                          |            | 750                 | 0.2202  | 0.34666 | 0.27169 |
|                                          |            | 900                 | 0.2573  | 0.39334 | 0.31961 |

### 2.2.2 Reducción térmica con H<sub>2</sub> (Análisis termogravimétrico).

En esta etapa de la experimentación se determinó la pérdida de masa que ocurre en cada reacción de la reducción térmica con H<sub>2</sub> de los diferentes polvos empleados molidos a diferentes tiempos. Se identificaron las temperaturas y tiempos en los cuales inician y terminan dichas reacciones para cada polvo.

Para lograr ver estos cambios se utilizó el Analizador termogravimétrico (TGA). La preparación de los polvos a analizar es muy sencilla ya que sólo hay que pesar 4.5 mg y colocarlos en un crisol de alúmina y taparlo. En la manipulación de los polvos y del crisol se debe usar únicamente una espátula y las pinzas, nunca tocar el polvo ni el crisol con las manos ya que se pueden contaminar. El crisol es colocado con las pinzas sobre el plato que está en la cámara del analizador, cerrando la cámara para dar inicio al programa con la siguiente configuración.



El proceso dura 106.5 min en completarse. El programa grafica automáticamente la pérdida de masa con respecto al tiempo y la temperatura. Al final del análisis, el programa indica a que temperatura se puede sacar la muestra de la cámara del analizador, la velocidad de enfriamiento no se programo, por lo que el equipo automáticamente enfría a una velocidad de aproximadamente de 35 °C. La muestra es recuperada, almacenada y etiquetada para caracterización subsecuente.

### 2.2.3 Observación por microscopía electrónica de barrido.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) a 15 KV para observar la forma y tamaños de las partículas en polvos de materias primas y polvos caracterizados por TGA. La preparación de las muestras se realiza en porta muestras de bronce, en el cual se adhiere una cinta de grafito conductora doble cara para colocar los polvos a analizar. Posteriormente, todas las muestras son recubiertas depositando una película de oro por evaporación para hacerlas conductoras. Se colocan las muestras en la cámara de MEB para analizarlas a altos y bajos aumentos.

## 2.3 Equipo.

En la experimentación del presente trabajo se utilizó equipo de procesamiento así como equipo de caracterización.

### 2.3.1 Equipo para reducir de $\text{MoO}_3$ a $\text{MoO}_2$ .

Se utilizó un horno eléctrico con perforaciones centrales en la parte trasera y delantera del mismo que sirve para introducir el tubo de cuarzo, que por el cual pasa la atmosfera inerte (Ar) y la reductora ( $\text{H}_2$ ) controlada mediante un flujómetro.

**Horno eléctrico:** Este equipo está controlado mediante un tablero digital marca Honeywell, modelo DC1020, el cual incrementa la temperatura de 0 °C a 1200 °C. El horno tiene resistencias de Fe-Cr-Al, conectadas en serie (*ver figura 2.4*). El horno cuenta con un tubo de cuarzo de diámetro de ½ pulgada, resistente a altas temperaturas (*ver figura 2.6.*), y con dos flujómetros marca Gilmont instruments, modelo 150MM, con salida máxima de 150 mil/min (*ver figura 2.5*).



*Figura 2.4 Horno eléctrico.*



*Figura 2.5 Flujómetros.*



*Figura 2.6 Tubo de cuarzo.*

**Balanza analítica:** Se utilizó una balanza analítica marca OHAUS, modelo AS60 para la medición de la cantidad de polvo a usar en TGA. La balanza tiene una precisión de 0.0001g (ver figura 2.7)



*Figura 2.7 Balanza analítica.*

**Analizador termogravimétrico (TGA):** Equipo marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851. Alcanza una velocidad de calentamiento de 0.1 °C hasta 20 °C por minuto, con una temperatura máxima de trabajo de 1600 °C y una temperatura mínima de 25 °C. Este equipo se empleó para reducir polvos molidos de MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub> y mezclas de ambos óxidos en atmósfera de H<sub>2</sub>-Ar (4-96) con un flujo de 100 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (*ver figura 2.8*).



*Figura 2.8 Analizador termogravimétrico TGA*

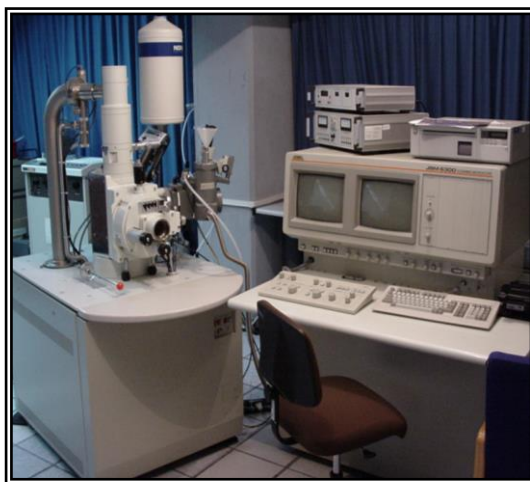
### 3.3.2 Caracterización.

**Analizador de tamaño de partícula (ATP):** Equipo marca Beckman & Coulter, modelo LS 13320. Este equipo determina la distribución de tamaño de partículas suspendidas en los polvos de acuerdo al principio de difracción de luz (*ver figura 2.9*).



*Figura 2.9 Analizador de tamaño de partícula ATP*

- **Microscopio Electrónico de Barrido (MEB):** Equipo marca Jeol, modelo JSM6300. Equipo utilizado para obtener imágenes tridimensionales de los polvos (morfología) molidos y reducidos en TGA (ver figura 2.10).



*Figura 2.10 Microscopio eletrônico de barrido MEB.*

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Determinación de Tamaño de Partícula.

Se presentan los resultados de medición de tamaño de partícula para los polvos sin moler (materia prima) y molidos.

##### 3.1.1 Polvo de $\text{MoO}_3$ y $\text{MoO}_2$ sin moler.

En la figura 3.1 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula obtenidas por difracción láser de polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  sin moler.

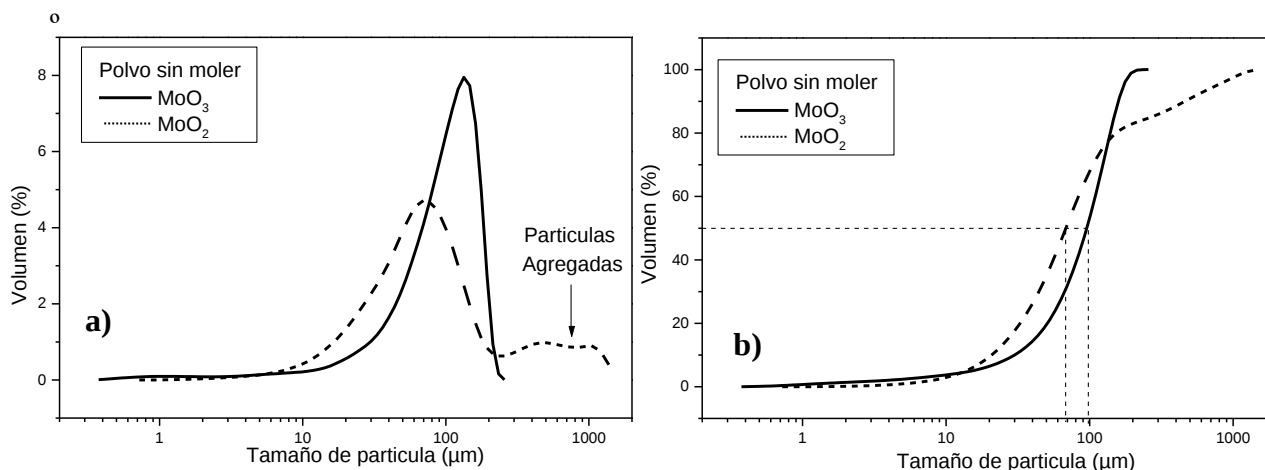


Figura 3.1 Curvas de tamaño de partícula para polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ . a) Curva de frecuencia relativa, b) Curva de frecuencia relativa acumulativa.

En la figura 3.1a, se observa una población de partículas de  $\text{MoO}_3$  menor a 250  $\mu\text{m}$ . Se observa también que el polvo de  $\text{MoO}_2$  presenta una población importante de partículas de tamaño mayor a 250  $\mu\text{m}$ . El polvo de  $\text{MoO}_2$  fue obtenido en nuestro laboratorio a partir de la desoxidación del mismo polvo de  $\text{MoO}_3$  empleado en este trabajo. La desoxidación se efectuó a 600°C durante 15 min en atmósfera de hidrógeno. La población de partículas de  $\text{MoO}_2$  mayor que 250  $\mu\text{m}$ , observada en la figura 3.1a, se formó durante la desoxidación, lo que sugiere que ocurrió soldadura de algunas partículas de  $\text{MoO}_2$  debido a el tratamiento térmico.

En la figura 3.1b se muestra la curva de frecuencia relativa acumulativa del tamaño de partícula para  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ . Se observa que el diámetro mediano ( $D_{50}$ ) para el polvo  $\text{MoO}_3$  es de  $94.7 \mu\text{m}$  y para el  $\text{MoO}_2$  es de  $67.82 \mu\text{m}$ . El  $D_{50}$  es menor para el  $\text{MoO}_2$ , lo que significa que se pierde masa en el proceso de desoxidación para partículas individuales, causando la disminución de su tamaño.

En la figura 3.2 se observan imágenes obtenidas por MEB a diferentes aumentos de los polvos sin moler de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ .

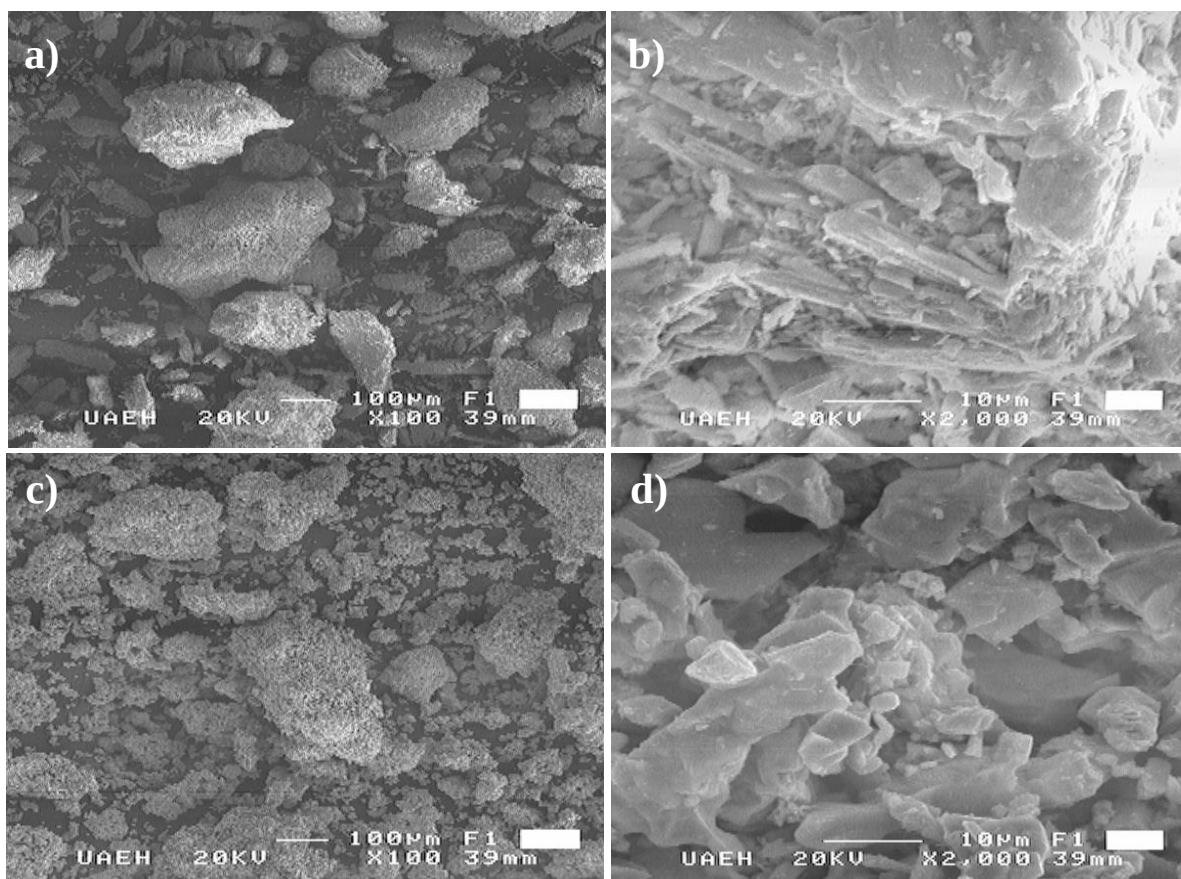


Figura 3.2 Fotomicrografías obtenidas por MEB de polvos sin moler. a y b)  $\text{MoO}_3$ ; c y d)  $\text{MoO}_2$ .

En la figura 3.2 Se observan polvos con tamaños del orden de  $100 \mu\text{m}$ , determinados en la curva de la figura 3.1. Así mismo, se observa en las figuras 3.2a y 3.2c que la forma de la partícula de ambos óxidos es similar. Sin embargo, a 2,000 aumentos se puede notar que en realidad los polvos están compuestos de agregados de partículas de forma diferente en cada

óxido. Las partículas de  $\text{MoO}_3$  tienen forma laminar (ver figura 3.2b) mientras que las partículas de  $\text{MoO}_2$  presentan forma irregular porosa. Esto se debe a que el polvo de  $\text{MoO}_2$  fue obtenido por reducción térmica con  $\text{H}_2$  de  $\text{MoO}_3$  donde se perdió masa y cambió completamente la forma de la partícula.

### 3.1.2 Polvos molidos.

Los polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  fueron molidos a diferentes tiempos con una relación volumen bolas polvo de 90 y 124 respectivamente [22].

#### 3.1.2.1 $\text{MoO}_3$ y $\text{MoO}_2$

En la figura 3.3 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula de polvos molidos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ , obtenidas por difracción láser. Para efectos de comparación se muestran también las curvas de los polvos sin moler.

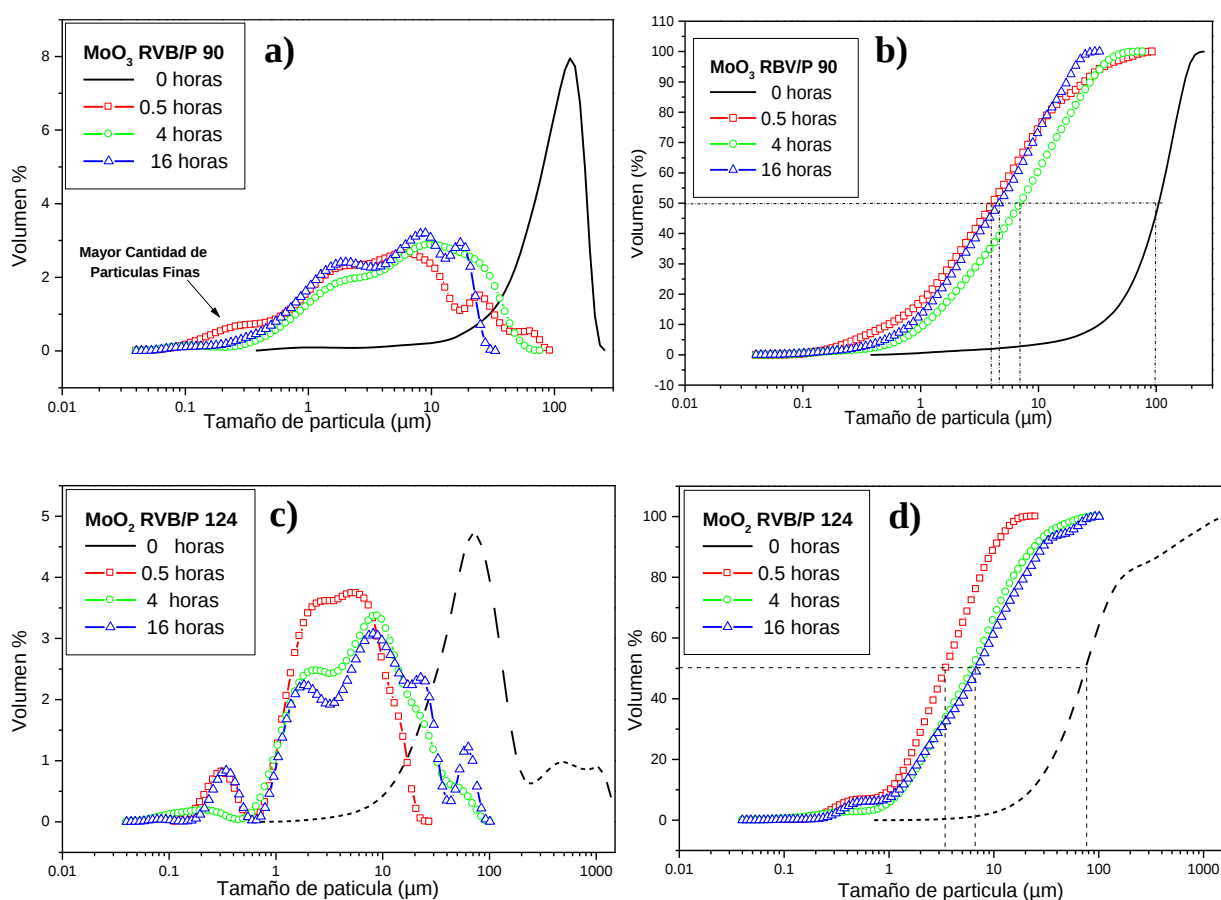


Figura 3.3 Curvas de frecuencia relativa y acumulativa, a,b)  $\text{MoO}_3$ , c,d)  $\text{MoO}_2$ .

El refinamiento de tamaño de partícula de los polvos debido a la molienda es notorio (ver figura 3.3a y 3.3c), ya que las curvas de polvos molidos están desplazadas hacia la izquierda de la gráfica respecto a la curva de polvos sin moler. El rango de tamaño de partícula de polvos molidos es aproximadamente igual para  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ .

Los D50 para los polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  se pueden conocer de curvas de frecuencia relativa acumulativa como las mostradas en las figuras 3.3b y 3.3d, en donde se observa que los polvos molidos por 0.5 horas, presentan los valores de D50 más pequeños, los cuales fueron de  $4.61\ \mu\text{m}$  y  $3.5\ \mu\text{m}$  respectivamente.

En la figura 3.4 se muestran fotomicrografías obtenidas por MEB de polvos de  $\text{MoO}_2$  molidos a diferentes tiempos. Se incluye una imagen del polvo sin moler para efectos de comparación. Se observa una reducción drástica del tamaño de partícula aún a tiempos cortos de molienda.

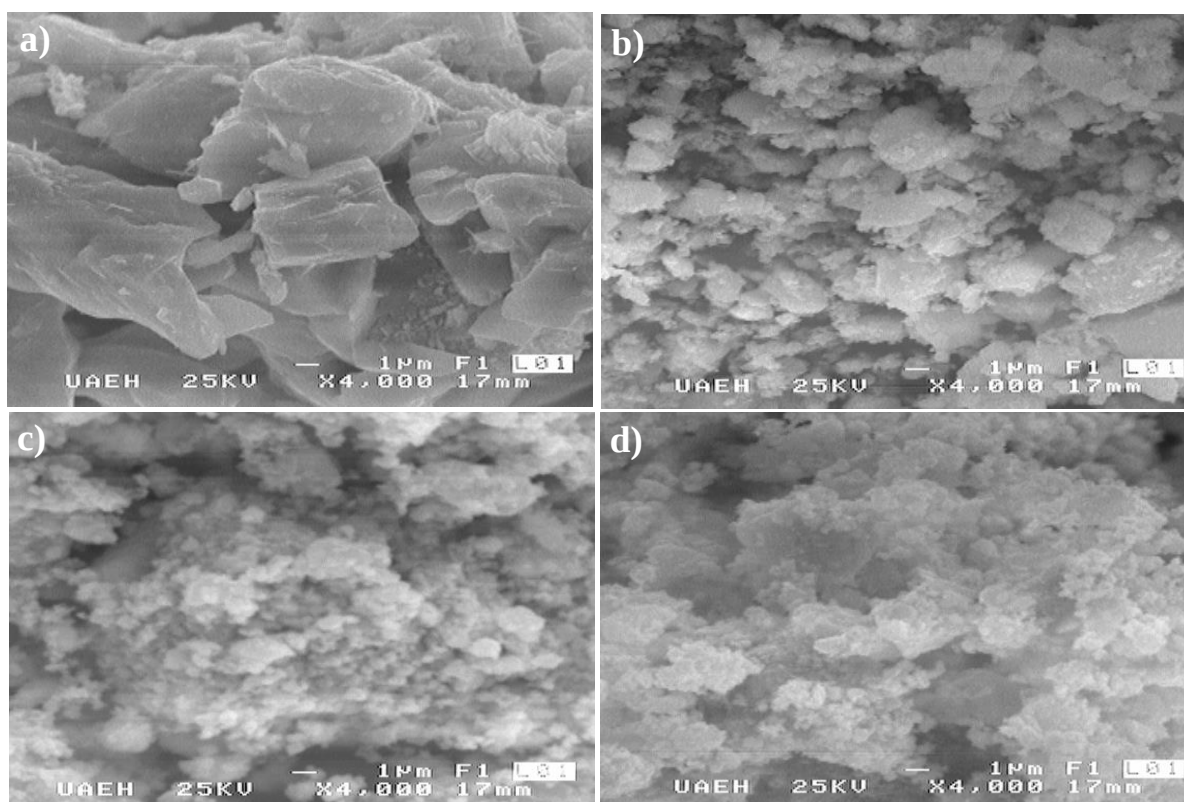


Figura 3.4 Fotomicrografías de polvos de  $\text{MoO}_2$  molidos. a) 0 hrs, b) 0.5 hr, c) 4 hrs y d) 16 hrs.

### 3.1.2.2 Molienda de Mezclas ( $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$ ).

En la figura 3.5 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula de las mezclas de  $\text{MoO}_3 + \text{X} \% \text{ Vol MoO}_2$  ( $\text{X} = 25, 50 \text{ y } 75$ ) igual a M1, M2 y M3 respectivamente.

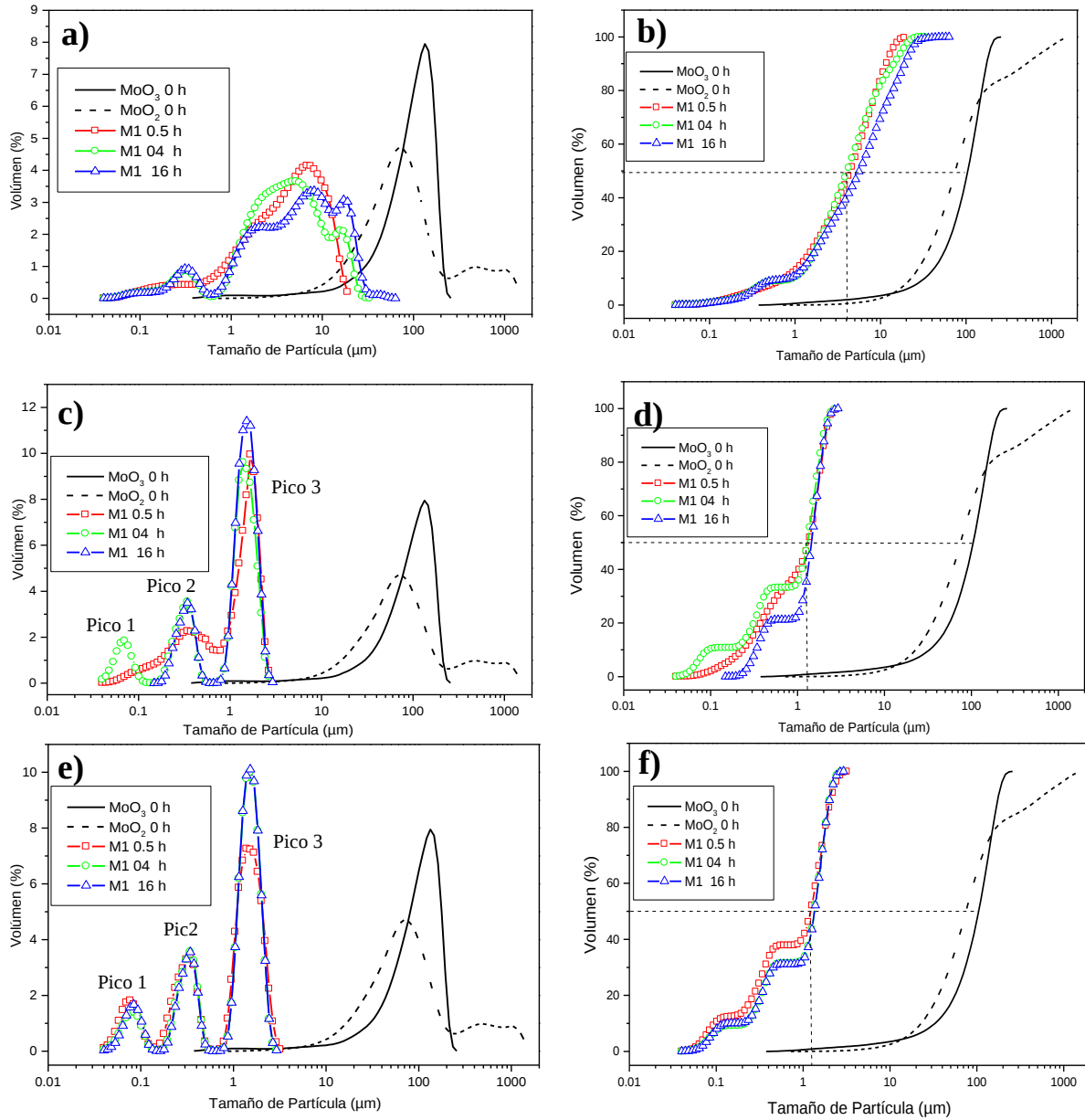


Figura 3.5 curvas de frecuencia relativa y acumulativa de mezclas a,b) M1, c,d) M2 y e,f) M3.

En la figura 3.5a y 3.5b se observa que los resultados de la M1 son parecidos a los del polvo de  $\text{MoO}_2$  (ver figura 3.3c y 3.3d). Las M2 y M3 presentan curvas de distribución atípicas a las obtenidas regularmente para polvos molidos (ver figura 3.5c y 3.5e). Es decir, se observan tres picos angostos y altos. La tabla 3.1 muestra los valores modales encontrados para los picos de ambas mezclas.

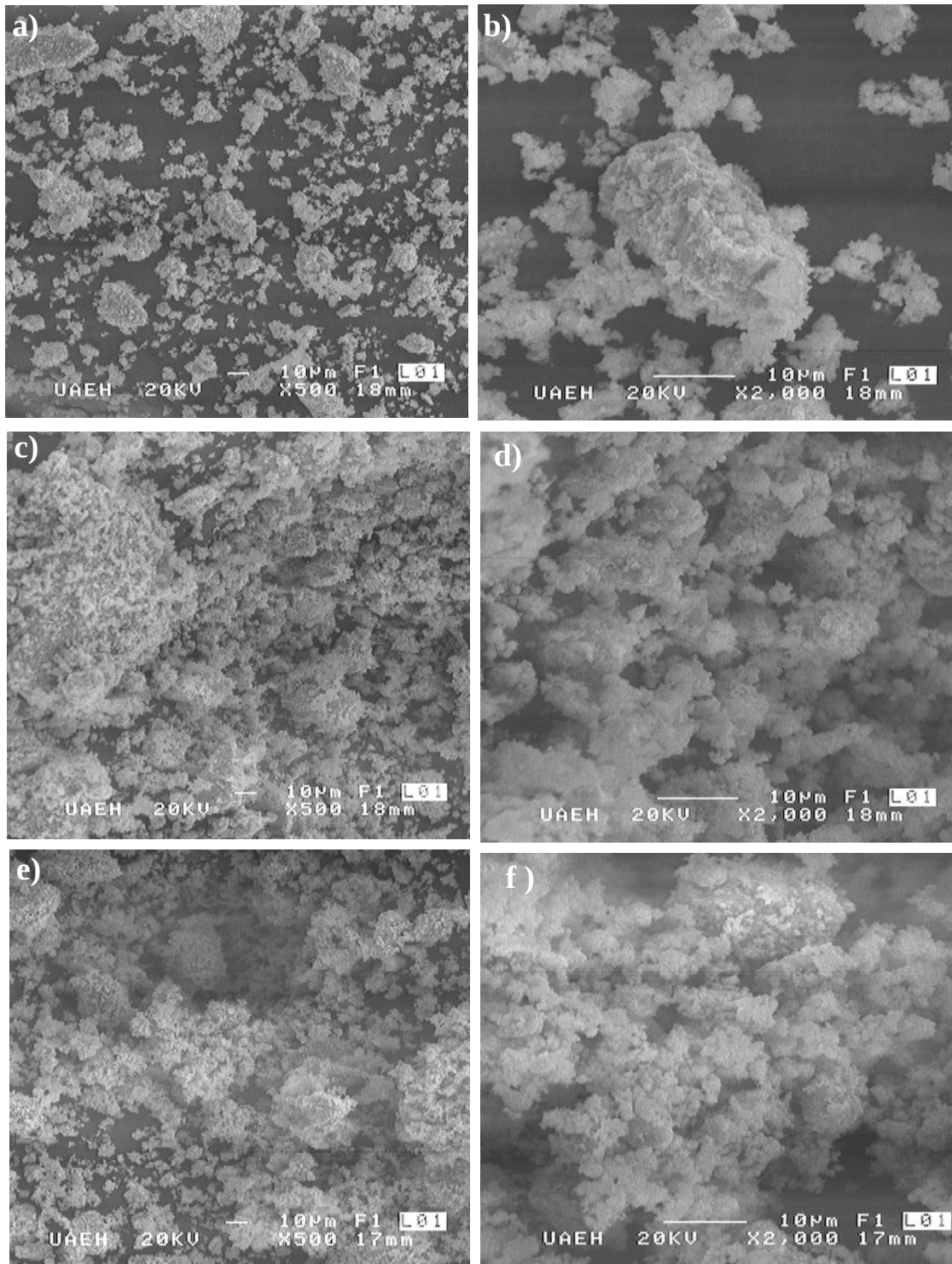
Tabla 3.1 Valores modales de mezclas de polvos de M2 y M3.

| Mezcla | Tiempo de Molienda (hrs) | Diámetro modal ( $\mu\text{m}$ ) |        |        |
|--------|--------------------------|----------------------------------|--------|--------|
|        |                          | Pico 1                           | Pico 2 | Pico 3 |
| M2     | 0.5                      | ***                              | 0.34   | 1.51   |
|        | 4                        | 0.069                            | 0.34   | 1.51   |
|        | 16                       | ***                              | 0.34   | 1.51   |
| M3     | 0.5                      | 0.082                            | 0.34   | 1.51   |
|        | 4                        | 0.082                            | 0.34   | 1.51   |
|        | 16                       | 0.082                            | 0.34   | 1.51   |

Nota: \*\*\* no existe pico.

En la tabla 3.1 se observa que los picos 2 y 3 son iguales en el diámetro modal y ancho de la curva para ambas mezclas y que además son independientes del tiempo de molienda.

En la figura 3.6 se muestran las fotomicrografías obtenidas por MEB de las tres mezclas de polvos molidos a 16hrs. Se presenta una gran uniformidad en los polvos molidos en cuanto a forma y tamaño para todas las mezclas. Se observa también a altos aumentos (ver figuras 3.6b, 3.6d y 3.6f) que los polvos se presentan en su mayoría en forma de aglomerados compuestos por partículas individuales de tamaños muy finos del orden de  $1 \mu\text{m}$ . Lo anterior se observa más claramente en la figura 3.6b.



*Figura 3.6 Fotomicrografías obtenidas por MEB de mezclas de polvos molidos a 16 hrs.*

*a) y b) M1 c) y d) M2, e) y f) M3,*

### 3.1.3 Diámetro mediano de polvos molidos.

Durante la molienda de los óxidos de molibdeno el tamaño de partícula es afectado por el tiempo. En la figura 3.7 se muestra como cambia el diámetro mediano por acción del tiempo de molienda.

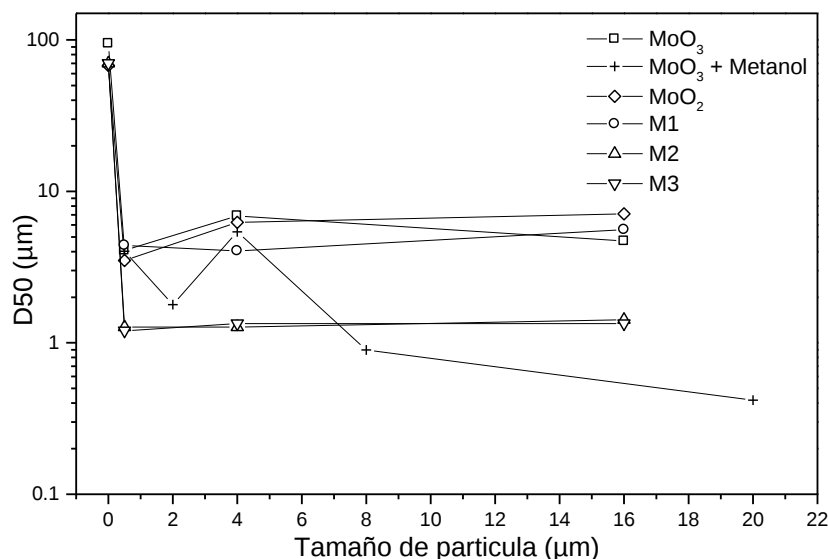


Figura 3.7 Diámetro mediano de polvos sin moler y molidos.

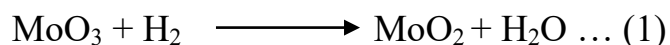
Se observa que el refinamiento del polvo es muy rápido, ya que tan solo con media hora de molienda se obtienen diámetros medianos (D50) muy pequeños con respecto a los polvos sin moler (cero horas). Posterior a ese tiempo el D50 se mantiene casi constante. Este comportamiento de la molienda de polvos es característico de materiales frágiles [15].

En la figura 3.7 se observan que los D50 para MoO<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub> sin moler son de 94.7 y 67.8µm respectivamente. Al mezclar los óxidos de molibdeno en proporciones de 50% y 75% Vol. de MoO<sub>2</sub> logra disminuir el D50 en ~1.3 µm independientemente del tiempo de molienda. Posiblemente actuando uno de los óxidos como agente de control. También al usar metanol como agente de control se disminuir aun mas el D50 obteniendo valores de 0.897 µm y 0.418 µm en tiempos de 8 y 20 hrs respectivamente, los polvos molidos con metanol con relación sólido—líquido de 70—30 respectivamente, los polvos pertenecen al grupo de investigación del Dr. Guerrero [20].

### 3.2 Reducción térmica con H<sub>2</sub> de óxidos de Mo.

Las dos reacciones de reducción que sufren los polvos durante el análisis térmico con H<sub>2</sub> se utilizaron para determinar la presencia de posibles procesos de recuperación dinámica durante la molienda, dado que esas reacciones dependen fuertemente de la energía almacenada por los polvos.

Las etapas o reacciones que ocurren en la reducción térmica con H<sub>2</sub> se muestran a continuación.



#### 3.2.1 Reducción térmica con hidrógeno de polvos sin moler.

La figura 3.8 muestra los resultados de TGA de polvos de MoO<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub> sin moler a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, iniciando de 35 a 1100 °C. Las reacciones de reducción térmica con H<sub>2</sub> que sufrieron polvos de MoO<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub> sin moler son indicadas en la gráfica con los números 1 y 2. Dichas reacciones presentan una pérdida de masa correspondiente a oxígeno que al combinarse con el hidrógeno del ambiente, se convierte en vapor de agua, y por lo tanto se detecta como pérdida de masa. Las temperaturas de inicio y final de tales reacciones se determinan por el trazo de líneas tangenciales tal como se indica en la figura 3.8. La velocidad de pérdida de masa (velocidad de reacción) está representada por la pendiente de la sección recta de la curva para cada una de las reacciones.

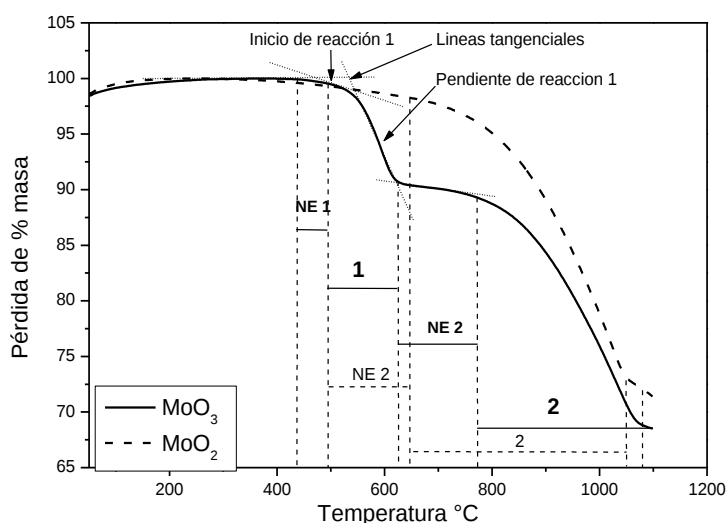


Figura 3.8 Reducción térmica de polvos sin moler MoO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>

En la figura 3.8 se muestran también etapas denominadas no estequiométricas (NE) que anteceden a las 2 reacciones en las cuales es detectable una pérdida de masa. En un trabajo anterior se determinó que la etapa NE1 existe una pérdida de oxígeno sin ocurrir una transformación, correspondiendo entonces a que el compuesto  $\text{MoO}_3$  fuera no estequiométrico [24]. La etapa NE2 que antecede a la reacción 2 no se han encontrado estudios referentes, requiriéndose realizar investigación al respecto. La curva del  $\text{MoO}_2$  presenta solo una reacción. Este resultado demuestra que efectivamente el polvo analizado es  $\text{MoO}_2$ . El producto final de la reducción térmica con  $\text{H}_2$  para ambos polvos,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ , fue polvo de molibdeno metálico (Mo).

La tabla 3.2 indica las temperaturas en que ocurre cada reacción y las etapas NE para ambos óxidos.

Tabla 3.2 Temperaturas y % masa para polvos iniciales que indica la figura 3.5

| Etapa | Polvo sin moler $\text{MoO}_3$ |        | Polvo sin moler $\text{MoO}_2$ |        |
|-------|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
|       | Ti(°C)                         | Tf(°C) | Ti(°C)                         | Tf(°C) |
| NE1   | 438                            | 495    | ***                            | ***    |
| 1     | 495                            | 624    | ***                            | ***    |
| NE2   | 624                            | 770    | 492                            | 647    |
| 2     | 770                            | 1,080  | 647                            | 1,051  |

(NE) etapa no estequiométrica.

La pérdida de masa teórica para la reacción 1 cuando se reduce de  $\text{MoO}_3$  a Mo es del 11.12 %; y para la reacción 2 es de 22.2 % del volumen total.

|                      | <b><math>\text{MoO}_3</math> a <math>\text{MoO}_2</math></b> | <b><math>\text{MoO}_2</math> a Mo</b> |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{MoO}_3 = 144$ | 144 — 100 %                                                  | 144 — 100 %                           |
| $\text{MoO}_2 = 128$ | 128 — x ?                                                    | 96 — x ?                              |
| Mo = 96              | $x = (128 \cdot 100) / 144 = 88.88$                          | $x = (96 \cdot 100) / 144 = 66.66$    |
|                      | <b>O = 100 – 88.88 = 11.12 %</b>                             | <b>O = (88.88 – 66.66) = 22.22 %</b>  |

Cuando se reduce de  $\text{MoO}_2$  a  $\text{Mo}$  la pérdida teórica de masa para la reacción 2 es de 25 % del Volumen total.

#### **$\text{MoO}_2$ a $\text{Mo}$**

$$\text{MoO}_2 = 128 \quad 128 \quad \text{—} \quad 100\%$$

$$\text{Mo} = 96 \quad 96 \quad \text{—} \quad x\%$$

$$x = (96 \cdot 100) / 128 = 75$$

$$O = (100 - 75) = \mathbf{25\%}$$

Al reducir de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{Mo}$  experimentalmente se calcula una pérdida de masa de 10 % para la reacción 1 y 22 % para la reacción 2, y cuando se reduce de  $\text{MoO}_2$  a  $\text{Mo}$  es de 27 % para la reacción 2 (ver figura 3.8).

### **3.2.2 Reducción térmica con $\text{H}_2$ de polvos molidos de $\text{MoO}_3$ .**

La figura 3.9 muestra los resultados de TGA correspondientes a polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos por diferentes tiempos. Para efectos de comparación se muestra la curva correspondiente al polvo sin moler, la parte NE se omite ya que no es el objeto de estudio en el presente trabajo, debido a que durante el enfriamiento de la muestra se mantuvo la atmosfera reactora, el material no puede reaccionar en forma reversible.

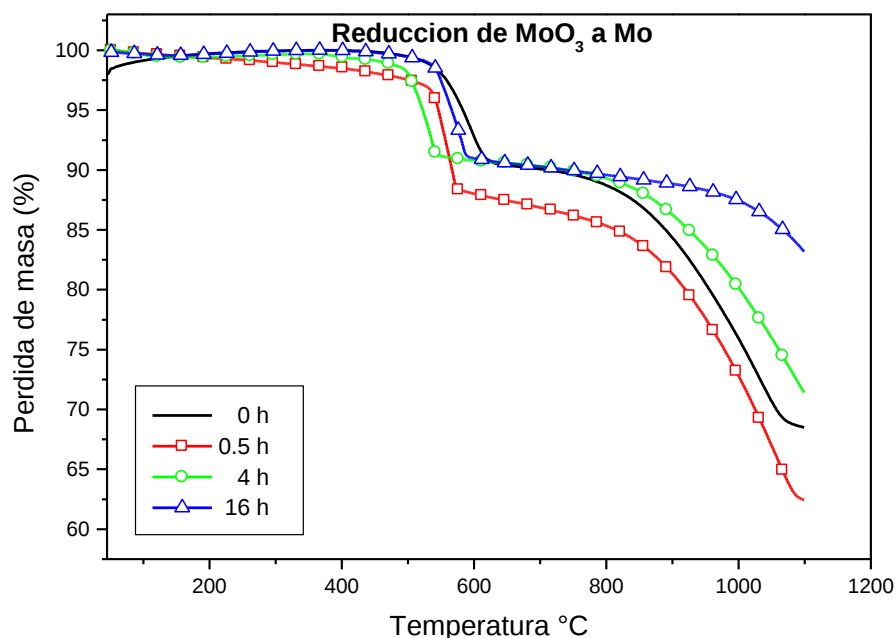


Figura 3.9 Reducción térmica de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{Mo}$ .

Al estudiar la reacción, se observa que las curvas para los tres polvos molidos a diferentes tiempos están desplazadas hacia la izquierda con respecto a la curva del polvo sin moler. La curva del polvo de 4hrs de molienda es la más desplazada hacia la izquierda. La curva del polvo de 16hrs fue la que sufrió menor desplazamiento. La curva del polvo de 0.5hrs se desplazó en un nivel intermedio por lo que, aparentemente, no existe secuencia de desplazamiento de las curvas con respecto al tiempo de molienda. Sin embargo, es claro que los polvos molidos por 16hrs requieren de mayor energía para llevar a cabo la reacción 1. Este hecho puede significar que el polvo molido posterior a 4hrs de molienda sufrió un proceso de recuperación dinámica y recrystalización. La explicación posible puede ser: Cuando se trabaja la molienda, una parte de la energía mecánica generada es almacenada en los polvos, y la restante se convierte en calor. Este almacenaje de energía es esencialmente debido a **defectos** (dislocaciones, bandas de corte, límites de grano y vacancias) formados durante la molienda. Por otro lado, los materiales altamente deformados tienden a disminuir su exceso de energía a través de procesos de recuperación y recrystalización. En estas etapas, los defectos son reacomodados y/o eliminados de tal forma que, el material adquiere estructuras más estables tales como granos más finos, inclusive del orden de nanómetros [1]. Estos procesos son promovidos por el suministro al material de un exceso de energía que puede ser calor o energía mecánica.

Por lo tanto, La temperatura de inicio de reacción 1 ( $T_{ir1}$ ) puede ser relacionada con el grado de deformación (cantidad de defectos almacenados) que tiene el polvo. Entre mayor cantidad de defectos tenga el polvo, su  $T_{ir1}$  deberá ser menor. Esto es debido a que el polvo altamente deformado requiere de menor suministro de energía para efectuar la reacción 1 que un polvo con menor grado de deformación.

En la figura 3.10a se muestran las temperaturas de inicio de la reacción 1 para los polvos con diferente tiempo de molienda.

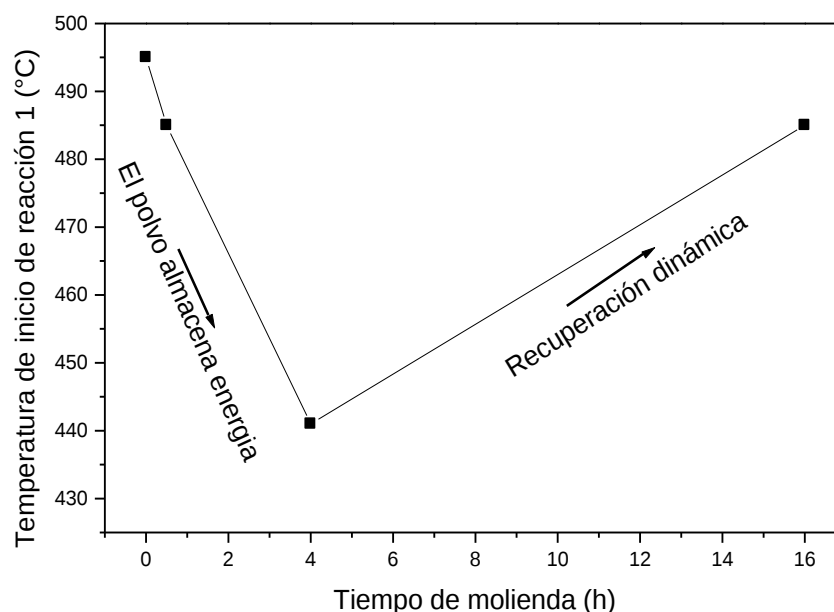


Figura 3.10 Temperatura de inicio de reacción 1 para polvos molidos de  $\text{MoO}_3$ .

Se observa en esa figura que el polvo sin moler presenta una Tir1 más alta con respecto a los polvos molidos. El polvo con 4hrs de molienda presenta la Tir1 más baja, por lo que es posible que ese polvo almacenara la mayor cantidad de energía durante la molienda, la cual estuvo disponible para efectuar la reacción 1, provocando la disminución de la Tir1. Por otro lado, el polvo molido por 16hrs presenta la Tir1 más alta de los polvos molidos, lo que puede interpretarse que este polvo debió de haber tenido la menor cantidad de defectos almacenados de todos los polvos molidos.

Otra variable importante que está relacionada con la cantidad de defectos almacenados durante la molienda, y que se ve reflejada en la reacción 1 de la reducción con hidrógeno de  $\text{MoO}_3$ , es la velocidad de reacción. La velocidad de reacción es la razón de cambio de pérdida ó ganancia de masa respecto al tiempo, representada como la pendiente de la sección recta de la curva de la reacción 1, calculada mediante regresión lineal. La figura 3.11 muestra la evolución de la velocidad de la reacción 1 para polvos de  $\text{MoO}_3$  a diferentes tiempos de molienda.

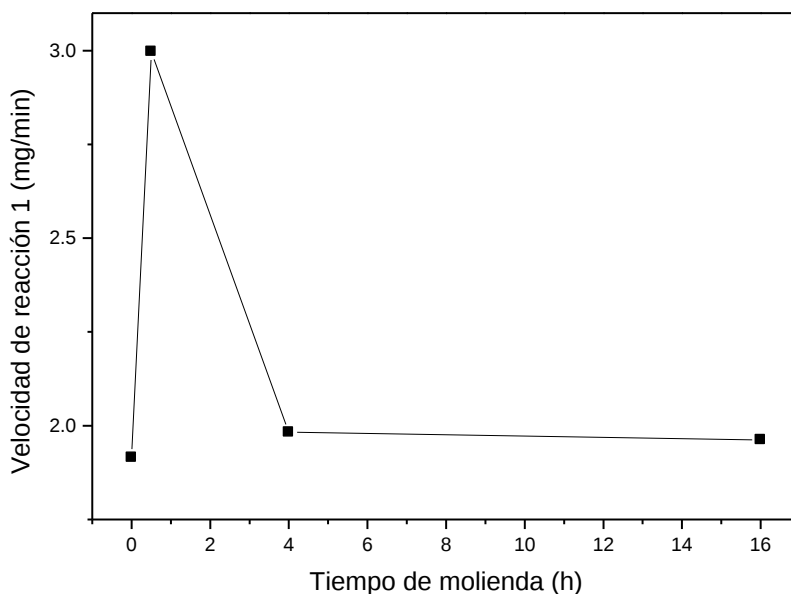


Figura 3.11 Velocidades de reacción 1 para polvos molidos de  $\text{MoO}_3$ .

Se observa que el polvo sin moler presenta la velocidad de reacción más baja, el polvo molido por 0.5hrs presenta la velocidad de reacción más alta, y finalmente, los polvos molidos por 4hrs y 16hrs presentan velocidad de reacción 1 similares a la del polvo sin moler pero estos están altamente deformados y recuperados respectivamente, por lo que se supone no existe relación alguna entre la velocidad de reacción y los procesos de : almacenamiento de energía y recuperación dinámica en la molienda del  $\text{MoO}_3$ .

En la tabla 3.3 se presentan los valores de  $T_{ir1}$  del polvo de  $\text{MoO}_3$  sin moler y molido obtenidos de la figura 3.9

Tabla 3.3 Temperaturas de inicio y fin de reacción 1

| Molienda | $\text{MoO}_3$ |       |               |
|----------|----------------|-------|---------------|
|          | Ti °C          | Tf °C | Diferencia °C |
| 0 h      | 495            | 624   | 129           |
| 0.5 h    | 485            | 572   | 87            |
| 4 h      | 441            | 544   | 103           |
| 16 h     | 485            | 589   | 104           |

Las Tir1 están relacionadas con la recuperación dinámica y el almacenamiento de energía, la diferencia de  $T_f$  y  $T_i$  esta relacionada con la velocidad de reacción, en la tabla 3.3 se observa que en 0.5 hrs se tienen la menor diferencia y por tanto esta reacción es la más rápida (*ver figura 3.11*), en 4 hrs y 16 hrs la diferencia y velocidad de reacción es similar a excepción de la Tir1 ya que en 4 hrs existe mayor energía almacenada. Lo que hace suponer que a tiempos cortos de molienda (0.5 hrs) prevalece una mayor energía de área superficial, a tiempos largos (4 hrs) existe mayor energía de dislocaciones y área superficial, y a tiempos muy largos (16 hrs el polvo tiene poca energía) se recupera.

### 3.2.3 Reducción térmica con $H_2$ de polvos molidos de $MoO_2$ .

En la figura 3.12 se muestran las curvas de reducción de los polvos de  $MoO_2$  molidos a diferentes tiempos.

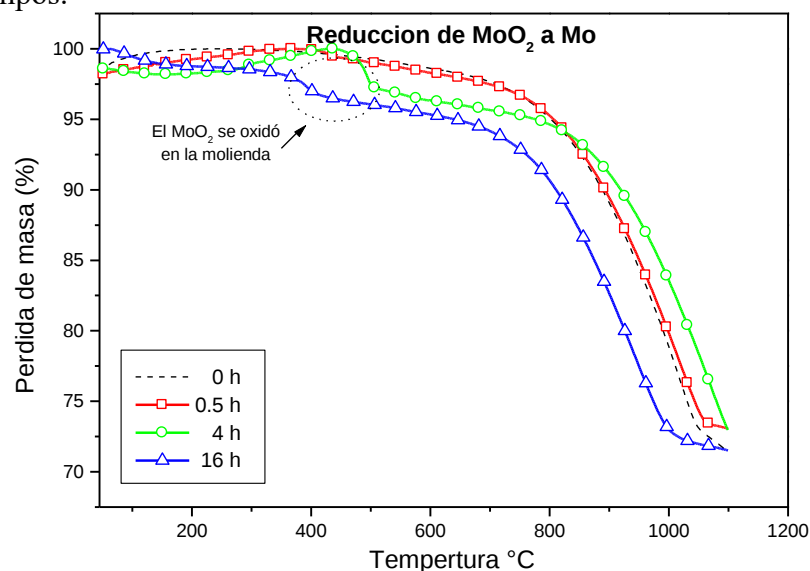


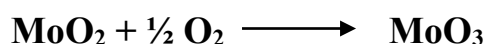
Figura 3.12 Reducción térmica de  $MoO_2$  a Mo.

Las curvas de TGA de los polvos molidos de  $MoO_2$  muestran una pequeña proporción de  $MoO_3$ , representada por la presencia de ganancia de masa entre 300 °C y 500 °C, la cual no fue detectada en el polvo inicial (polvo sin moler de  $MoO_2$ ) usado. Esta condición no esperada interfiere en el análisis del estudio de la posición de las temperaturas de inicio de la reacción 2 (Tir2) en las curvas de polvos molidos. Sin embargo, permite interpretar de manera indirecta el estado de reactividad inducida por molienda (RIM) del polvo, ya que,

entre mayor cantidad de  $\text{MoO}_3$  detectada en las curvas de TGA, se esperaría que el polvo de  $\text{MoO}_2$  fuera más reactivo debido a la gran cantidad de energía almacenada durante la molienda. En la muestra de 4 horas se observa que existe la mayor cantidad energía (más reactivo), pero en los polvos molidos 0.5hrs y 16hrs existe menor cantidad de energía almacenada, significando que tales polvos son menos reactivos.

### 3.2.3.1 Reactividad del $\text{MoO}_2$ durante la molienda

La reactividad de los polvos molidos de  $\text{MoO}_2$  es detectada mediante la oxidación del polvo, este fenómeno se presenta debido a la alta deformación introducida durante la molienda, la cual proporciona un estado de alta energía a los polvos, los cuales, al interactuar con el  $\text{O}_2$  del ambiente, reaccionan, oxidándose. La siguiente reacción muestra la oxidación del  $\text{MoO}_2$ .



la energía en el polvo altamente deformado de  $\text{MoO}_2$  se encuentra almacenada en defectos tales como dislocaciones ( $\perp$ ), banda de corte y límites de grano. Al momento de reaccionar éste con el  $\text{O}_2$  del ambiente, se consume la energía almacenada en la obtención de la nueva fase, la  $\text{MoO}_3$ , lo que sugiere que esta última fase debe de tener mayor tamaño de grano y partícula así como menor cantidad de defectos. En la figura 3.13 se presenta un esquema de lo dicho anteriormente.

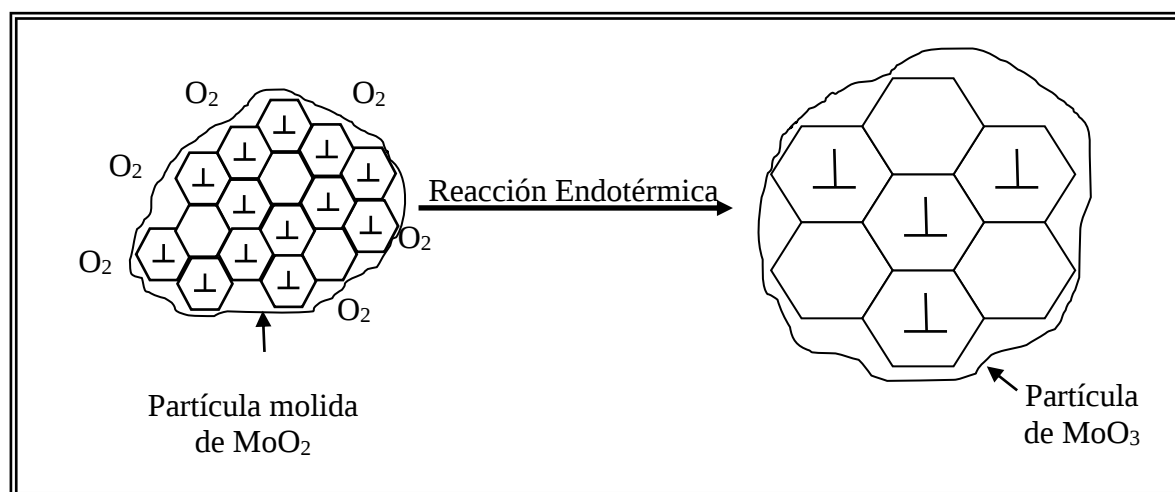


Figura 3.13 Microestructura de transformación de fase  $\text{MoO}_2$  a  $\text{MoO}_3$

De los resultados de TGA de la figura 3.12 se estableció que, el polvo de  $\text{MoO}_2$  molido por 4h fue el más reactivo. A partir de curvas de ATP es posible intuir que tal reactividad se vio mayormente influenciada por la energía superficial de partícula  $E_{SP}$  (mayor cantidad de partículas de menor tamaño). En la figura 3.14 se muestran las curvas de ATP basadas en el número de partículas para el polvo de  $\text{MoO}_2$  molido por diferentes tiempos.

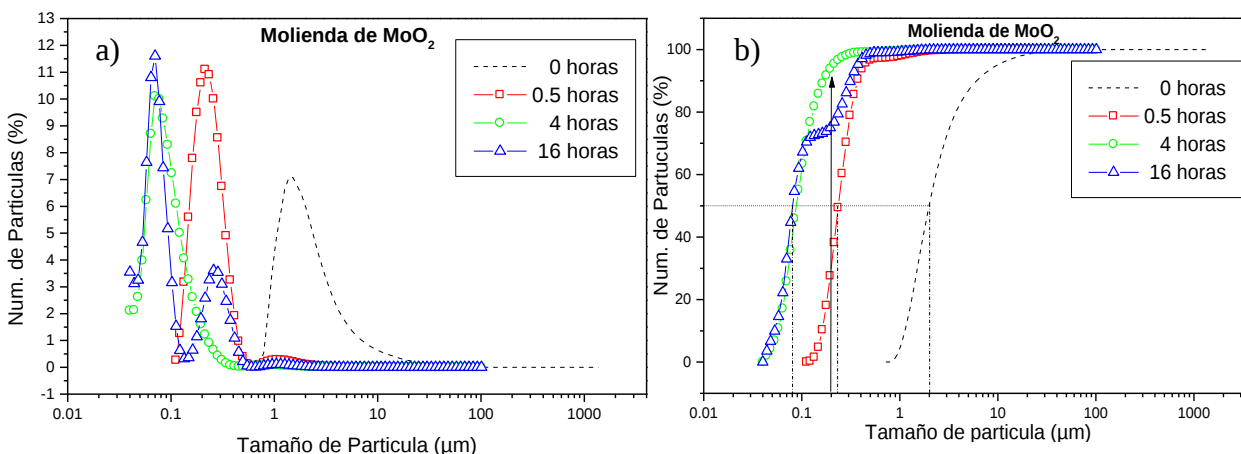


Figura 3.14 Curvas de distribución de tamaño de partícula basado en el número de partículas.

Se puede observar que las curvas de frecuencia relativa (ver figura 3.14a) muestran que el polvo molido por 4hrs presenta solo un pico con un valor modal cercano a 70 nm, mientras que el polvo de 16hrs presenta dos picos, uno con valor modal igualmente cercano a 70 nm pero otro con valor modal de aproximadamente 250 nm. Mientras que el polvo de 0.5hrs presenta un solo pico con valor modal también de 250 nm. Las curvas de frecuencia relativa acumulativa (ver figura 3.14b) muestran que el polvo molido a 4hrs presenta el 93.8 % de partículas menores a 0.2 μm, a 16hrs de molienda existe el 75 % y en 0.5hrs el 25 %. Por lo anteriormente expuesto, estos datos indican que, el polvo de  $\text{MoO}_2$  molido por 4hrs presenta mayor cantidad de partículas de menor tamaño, apoyando la propuesta de que el grado de reactividad, presentado en la figura 3.12, se ve mayormente influenciado por la energía superficial de partículas.

### 3.2.4 Reducción térmica con $\text{H}_2$ a M1, M2 y M3.

La figura 3.15 muestra los resultados de TGA de mezclas de óxidos de molibdeno molidos por diferentes tiempos. Para efectos de comparación se muestran en cada una de las figuras las curvas correspondientes a los polvos sin moler de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ .

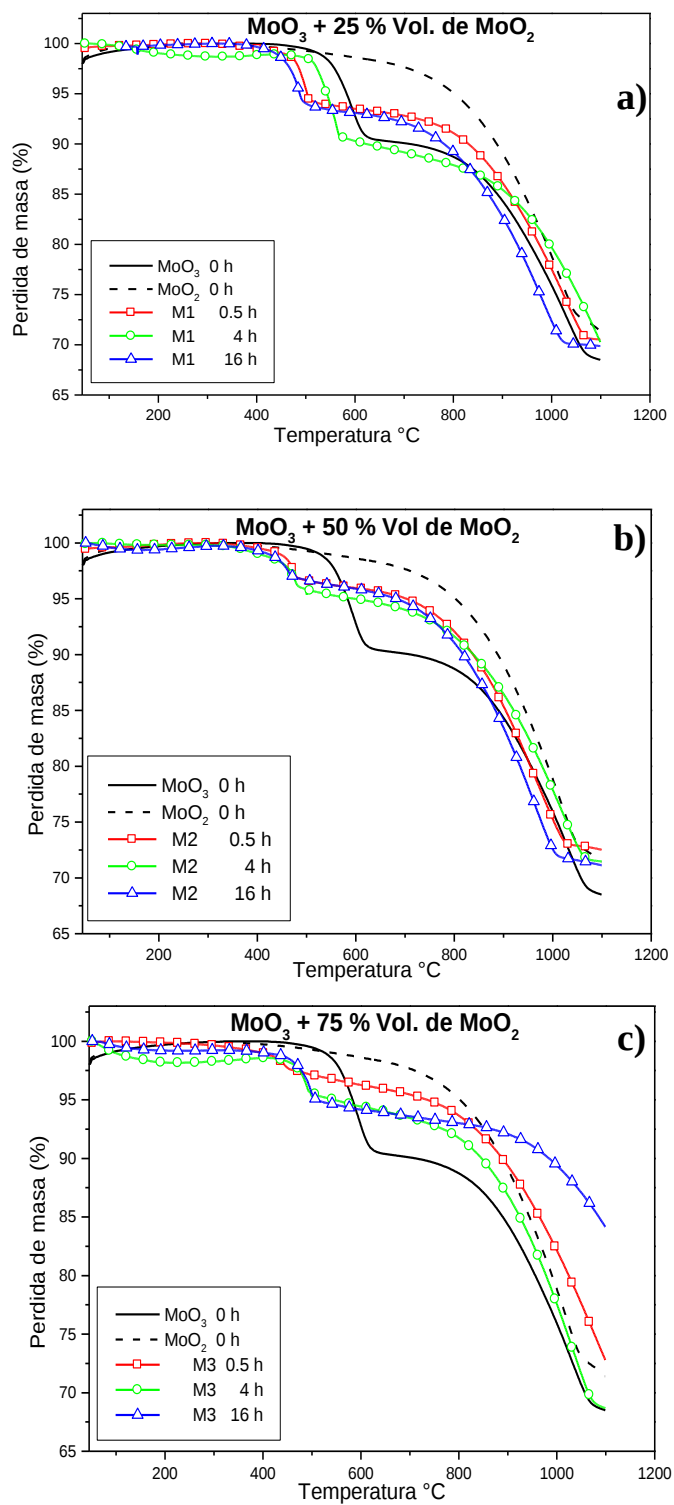


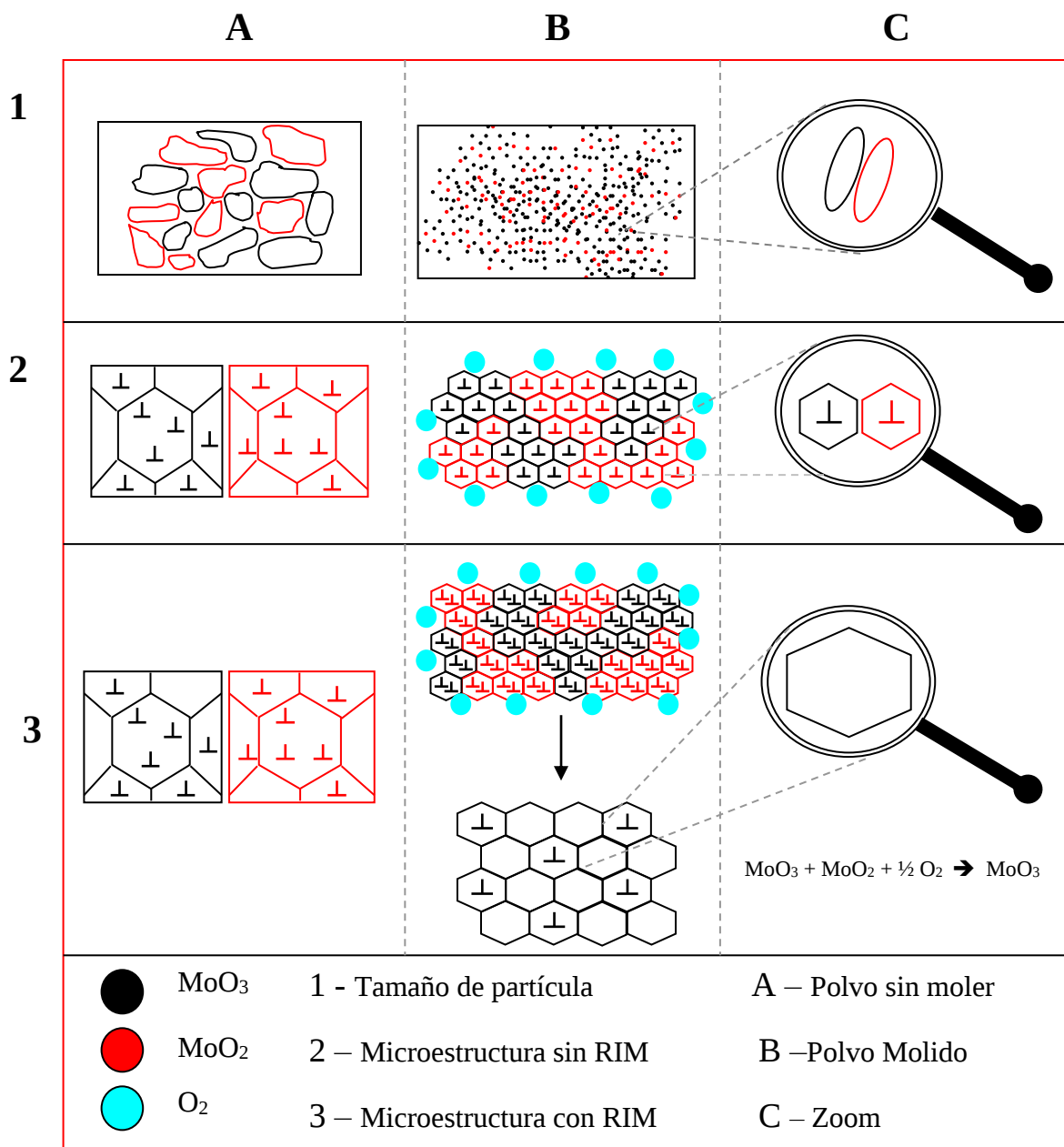
Figura 3.15 Reducción térmica a) M1, b) M2 y c) M3

En las mezclas se observan los dos fenómenos involucrados: a) la reactividad inducida por molienda (RIM), y b) la disminución de la velocidad de reacción y las temperaturas de inicio y fin de reacción 1 con el aumento de % volumen de  $\text{MoO}_2$  en las mezclas.

a) La RIM de los polvos provocó la oxidación de los mismos con el ambiente antes de que se hubiera llevado a cabo la prueba de TGA. Tal condición puede ser inferida por la observación del incremento de pérdida de masa en la reacción 1 esto sólo se observa en las M1 y M3. La figura 3.15a presenta la curva de TGA correspondiente al polvo de M1 de 4hrs de molienda, mostrando una pérdida de masa igual que la del  $\text{MoO}_3$  al 100 % sin moler que presenta una pérdida de masa del 10 % experimentalmente, lo que puede interpretarse como una oxidación total del 25% volumen de  $\text{MoO}_2$  en la mezcla, anterior al análisis térmico siendo el polvo altamente reactivo debido a la gran cantidad de energía almacenada durante la molienda. Además, la pendiente de la curva en la reacción 1 de la M1 de polvo molido por 4hrs y el polvo de  $\text{MoO}_3$  sin moler es similar, lo que apoya la propuesta de que el polvo de la M1 a 4 hrs sufrió una oxidación previa antes del análisis de TGA. Por otro lado, las M1 de polvos molidos por 0.5hrs y 16hrs presentan una pérdida de masa de 7.3 %, por lo que se cree que estos polvos no fueron tan reactivos como el polvo molido por 4hrs. Además, la pendiente de las curvas es diferente con respecto a la del polvo de  $\text{MoO}_3$  sin moler, los polvos molidos de M1 presentan diferentes  $T_{ir1}$  por lo que en esta mezcla existe la presencia de la recuperación dinámica y almacenamiento de energía al interior del polvo durante la molienda.

La M3 (ver figura 3.15c), presenta también el fenómeno de RIM. Los polvos molidos por 4hrs y 16hrs presentan en la reacción 1 una pérdida de masa de 3.85%, la cual es superior a la calculada 2.77% pero inferior a la correspondiente al polvo 100%  $\text{MoO}_3$  sin moler, por lo que en esta mezcla presentan RIM.

El fenómeno de RIM (oxidación del  $\text{MoO}_2$ ) en las mezclas de óxidos de Molibdeno se presenta esquemáticamente en la siguiente figura (ver figura 3.16).



Nota: Reactividad Inducida por Molienda (RIM)

Figura 3.16 Esquema de RIM en mezclas de óxidos  $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$ .

Al Mezclar los óxidos de molibdeno se inhibe la coalescencia de partículas durante la molienda, logrando tamaños de partícula muy finos. (*Ver figura 3.16-1B*)

Las partículas refinadas de las mezclas de óxidos se encuentran altamente deformadas y esta condición es directamente proporcional al tiempo de molienda, a tiempos cortos (0.5hrs) el polvo no es reactivo con el O<sub>2</sub>. (*Ver figura 3.16-2B*)

Las partículas altamente deformadas son muy reactivas y al interactuar con el O<sub>2</sub>, el polvo del MoO<sub>2</sub> empieza a reaccionar de forma química, transformándose en MoO<sub>3</sub> ( $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ ), siendo esta reacción endotérmica por lo que dicha reacción se complete se necesita de energía, el MoO<sub>3</sub> que se encuentra altamente deformado (energizado) aporta la energía necesaria para que la reacción de oxidación del MoO<sub>2</sub> se complete, dando como resultado una transformación de fase, coalescencia de partículas, eliminación de dislocaciones, y menor energía de límites de grano. (*Ver figura 3.16-3B*)

La atmósfera de O<sub>2</sub> se difunde por la interfase de MoO<sub>3</sub> – MoO<sub>2</sub> y viaja al MoO<sub>2</sub> que es un material no estable y se crea una pared de MoO<sub>3</sub> debido a la oxidación del MoO<sub>2</sub>, permitiendo el flujo de energía del MoO<sub>3</sub> altamente deformado hacia las paredes creadas durante la reacción oxidante del MoO<sub>2</sub> obteniendo un equilibrio de energía.

Cuando un polvo molido presenta RIM, la curva de TGA presenta una mayor pérdida de masa en la reacción 1 y además la temperatura de inicio de reacción tiende a ser muy cercana a la del polvo sin moler del MoO<sub>3</sub>, tal es el caso de la M1 a 4hrs, M3 a 4hrs y 16hrs. (*Ver figura 3.15a y 3.15b*).

**b)** Disminución de las temperaturas de inicio y fin de reacción 1 así como de la velocidad de reacción 1 con el aumento del % volumen de MoO<sub>2</sub> en las mezclas de óxidos.

La figura 3.17 presenta las Tir1 de las tres mezclas estudiadas para polvos con diferente tiempo de molienda. Para efectos de comparación se presenta también la curva correspondiente a polvo de MoO<sub>3</sub>.

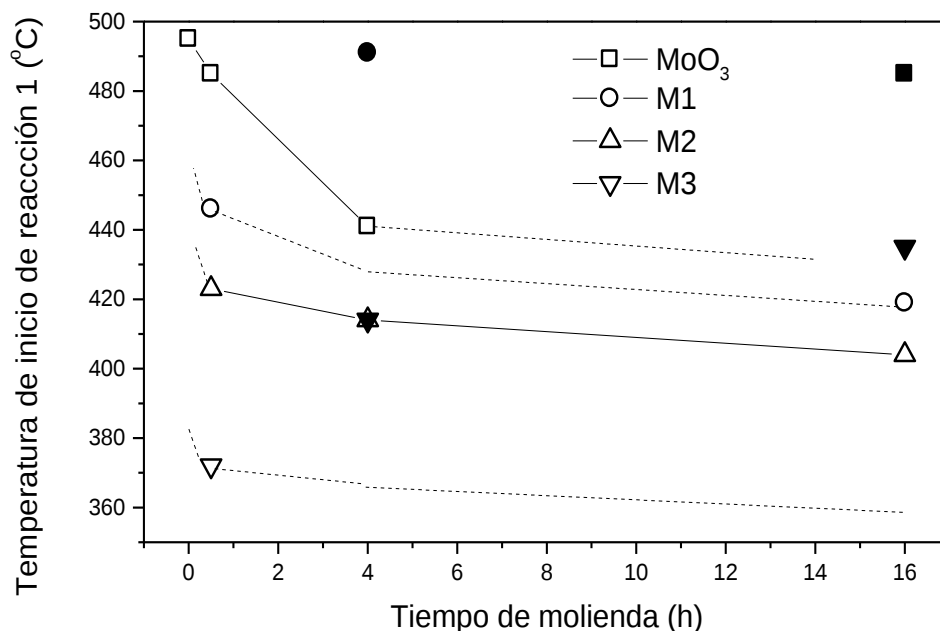


Figura 3.17 Temperaturas de inicio de reacción 1.

En la figura 3.17 se presentan algunos símbolos negros, se denotan debido a que estas muestras sufren alteraciones por fenómenos producidos en la molienda, uno de ellos es la recuperación dinámica, lo que hace que la temperatura de inicio de la reacción 1 sea similar a la del polvo sin moler del MoO<sub>3</sub> (■) y los demás símbolos (● y ▼) presentan el fenómeno de RIM por lo que también se ve alterada la Tir1. La tendencia que presenta la M2 en sus tres tiempos de molienda se toma como referencia, ya que este comportamiento debería de suceder en las demás muestras debido a que no sufre oxidación durante la molienda, algunas muestras son afectadas por RIM, Esto impide que la tendencia experimental se observe, pero se denota mediante líneas punteadas una tendencia posible para cada condición denotada así debido a el comportamiento de M2.

Las tres mezclas presentaron una disminución de sus Tir1 por lo que en estas muestras se logra mantener la energía almacenada al interior del polvo con respecto a aquellas correspondientes de polvos de MoO<sub>3</sub> (ver figura 3.17). Las velocidades de reacción también fueron afectadas ya que ésta disminuye al ir aumentando la cantidad de MoO<sub>2</sub> a las mezclas.

La figura 3.18 presenta las temperaturas de inicio de reacción 2 (Tir2) de las tres mezclas estudiadas para polvos con diferente tiempo de molienda. Para efectos de comparación se presenta también la curva correspondiente a polvo de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$ . También se muestran valores de Tir2 representados por símbolos negros que corresponden a los polvos que sufrieron alteraciones como recuperación dinámica durante la molienda ó RIM después de la misma. Los valores de Tir2 de los polvos molidos 16hrs correspondiendo a  $\text{MoO}_3$  y a la M3, se descartan del estudio solo para la reacción 2 debido a problemas en el equipo de TGA.

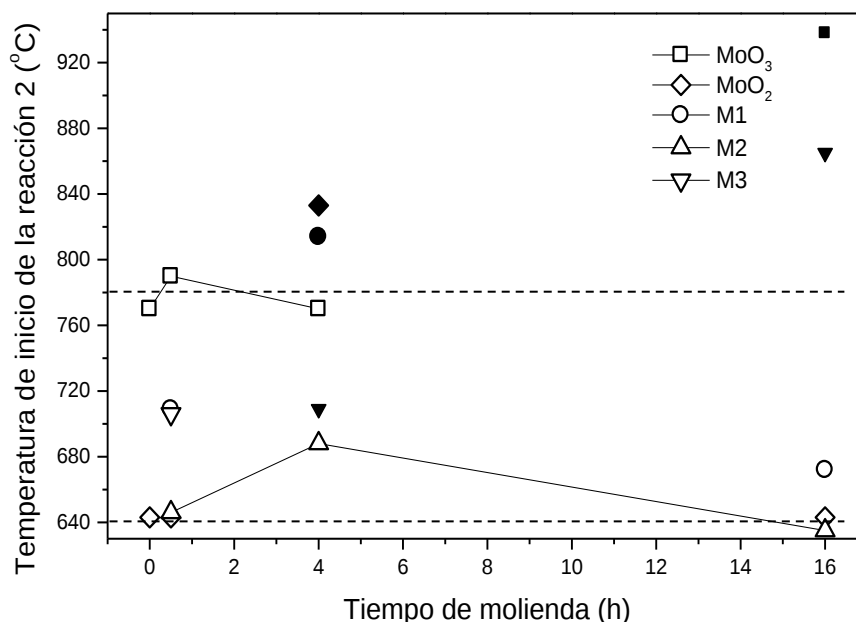


Figura 3.18 Temperaturas de inicio de reacción 2.

Se observa que la Tir2 de los polvos puros de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  presenta valores límite, indicados por líneas punteadas. La Tir2 de las mezclas se encuentra entre esos límites. Solo la muestra M2 se presenta todos los puntos experimentales, volviéndose imposible de realizarse el análisis para la reacción 2 solo con una muestra. Explicar la diferencia de 120°C de los valores de Tir2 para polvos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MoO}_2$  será objeto de un estudio futuro.

### 3.2.5 Velocidad de reacción.

La figura 3.19 muestra las velocidades de la reacción 1 ( $\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), obtenidas a partir de las figuras 3.9 y 3.15. Estas velocidades fueron calculadas mediante la determinación de la pendiente de la sección recta de la curva de TGA de la reacción 1.

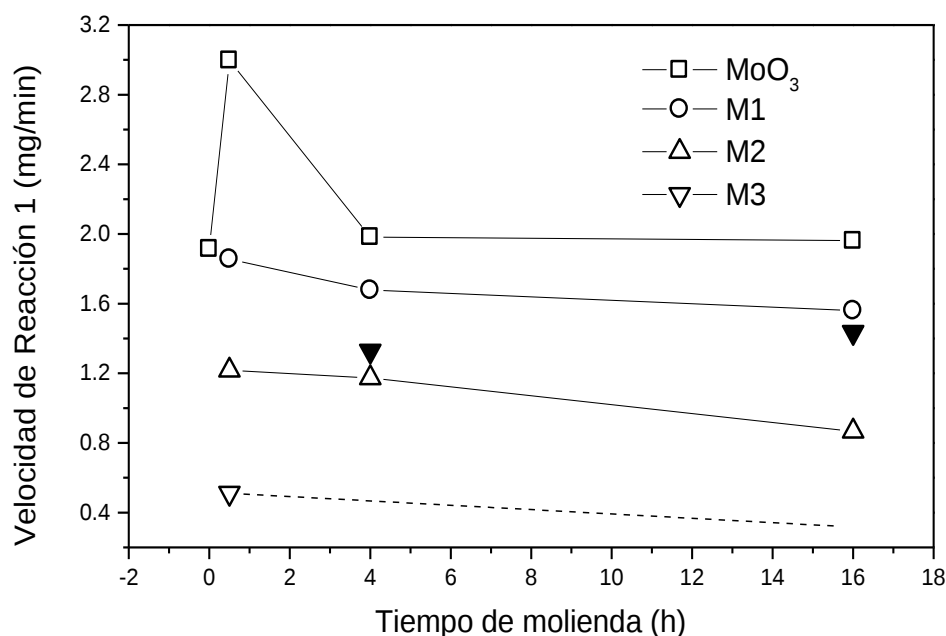


Figura 3.19 Velocidades de reacción 1.

En la figura 3.19 se observa que la velocidad de la reacción 1 es mayor para el polvo de  $\text{MoO}_3$ . En el caso de mezclas de  $\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$ , al incrementar el porcentaje de Volumen de  $\text{MoO}_2$ , la reacción se vuelve más lenta. Los dos puntos negros corresponden a M3 y son de muestras que sufrieron oxidación previa al análisis térmico. Estos dos puntos no se consideran en la tendencia experimental.

Las líneas continuas mostradas entre puntos experimentales representan la tendencia experimental de la velocidad de reacción 1 y la línea punteada para M3 representa una tendencia posible. Ésta última se plantea debido a que conforme aumenta la cantidad de volumen de  $\text{MoO}_2$  en las mezclas, la velocidad es cada vez más lenta, y la M3 tendría las menores velocidades de reacción 1.

La figura 3.20 muestra las velocidades de la reacción 2 ( $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) de las figuras 3.9, 3.12 y 3.15.

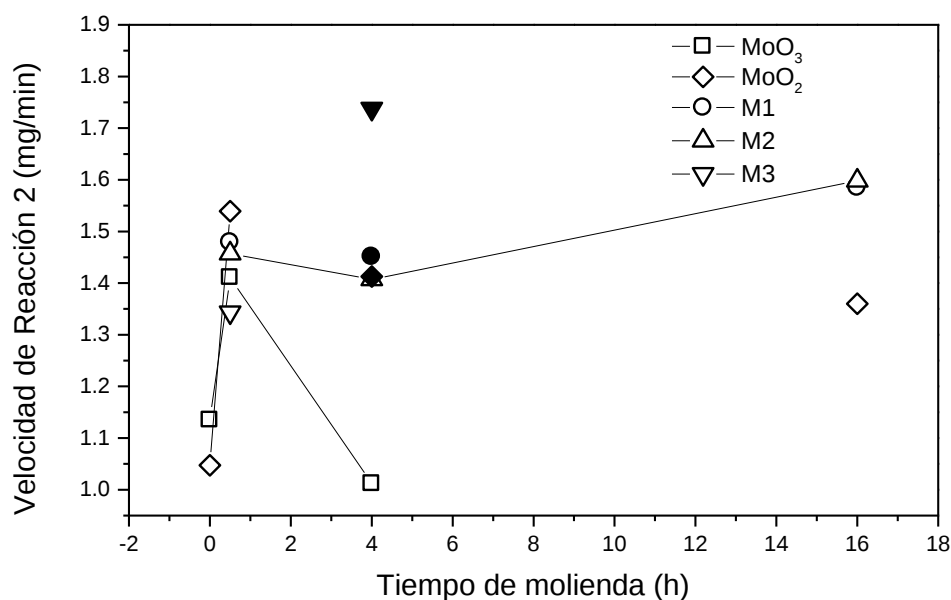


Figura 3.20 Velocidades de reacción 2

En la figura 3.20 se presentan puntos negros los cuales corresponden a muestras que sufrieron alteraciones previas a la reacción 2 por lo que estos datos se omiten en el presente análisis ya que son inciertos. Los polvos de  $\text{MoO}_3$  y de la mezcla M3 molidos por 16hrs, no presentan puntos experimentales para la velocidad de reacción 2 ya que ellas mostraron problemas durante el análisis en el equipo de TGA. Solo la muestra M2 presenta todos los puntos experimentales, volviéndose imposible de realizarse el análisis para la reacción 2 únicamente con una muestra.

### 3.3 Recristalización en la molienda.

La recristalización se define como la formación de una nueva estructura granular, en la figura 3.21 se muestran fotomicrografía obtenidas por microscopia de transmisión (TEM) [22], del polvo de  $\text{MoO}_3$  molido a 4 h.

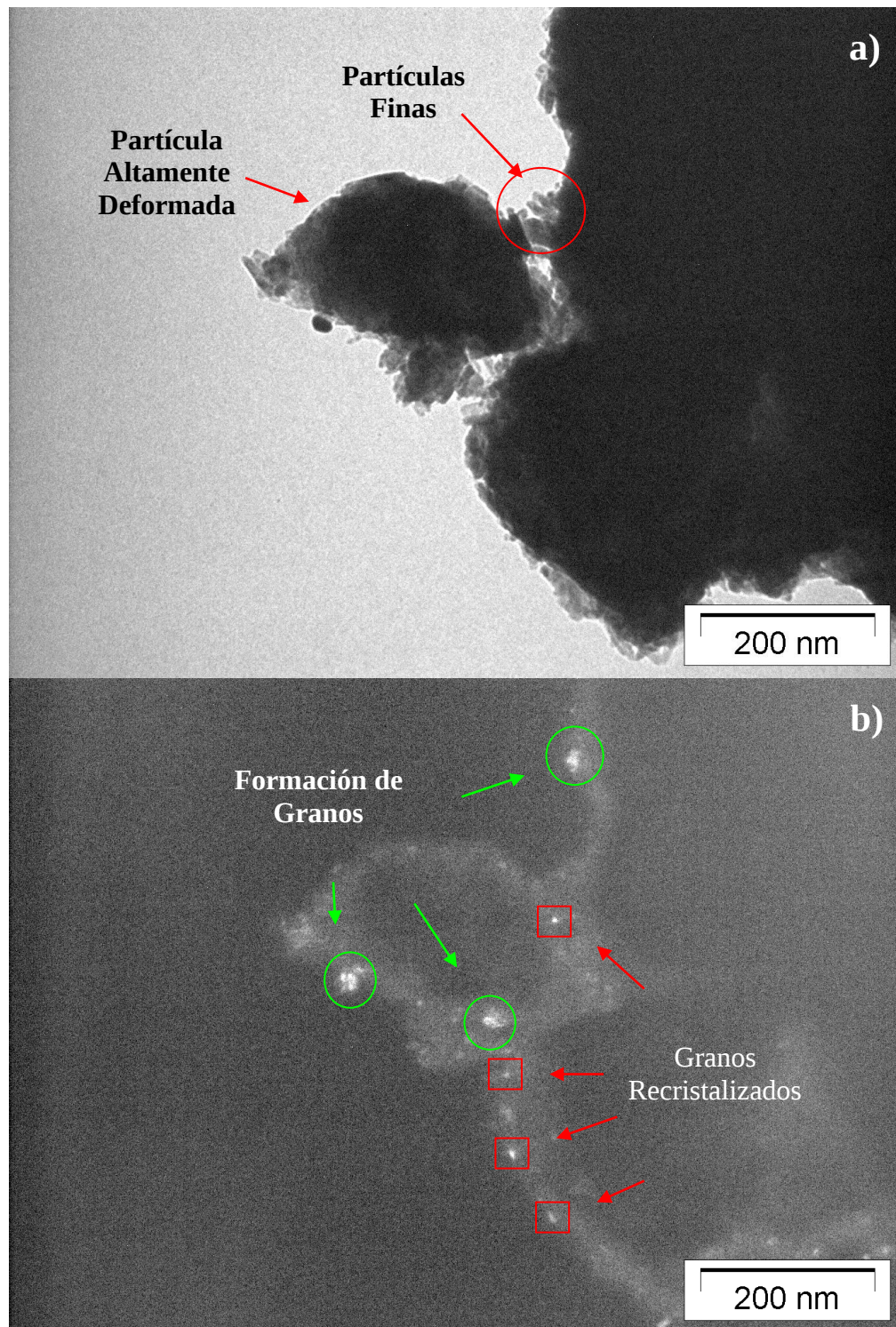


Figura 3.21 Fotomicrografía de  $\text{MoO}_3$  molido a 4hrs obtenida por microscopia de transmisión  
a) campo claro y b) campo oscuro [24].

Se observa en la figura 3.21a la presencia de dos tipos de partículas, una de forma esférica altamente deformadas con tamaños muy grandes, y otras muy finas de forma acicular que se encuentran sobre los límites de las partículas deformadas con tamaños de ~25 nm. Las partículas mostradas en la figura 3.21a se les realizó difracción de electrones para poder observar mediante campo oscuro la presencia de nanogranos de tamaño de ~10 nm (*ver figura 3.21b*). Estos nuevos granos de tamaño nanométrico se encuentran en la etapa de recuperación dinámica debido a que en ellos existen límites indicando la presencia de subgranos y están próximos a sufrir una recristalización. Existen también granos recristalizados indicados en la figura 3.21b.

Durante todo el proceso de molienda suceden los siguientes fenómenos:

- **Fractura:** Reducción de tamaño de partícula.
- **Soldadura en Frío:** Agregación de partículas.
- **Deformación:** Aumento en la densidad de dislocaciones ( $\perp$ ).
- **Recuperación Dinámica:** Reordenamiento de dislocaciones.
- **Recristalización:** Formación de Granos nanométricos.

A tiempos cortos (no mayores a 4hrs) de molienda predominan los fenómenos de fractura, y deformación de partículas, y a tiempos largos (mayores a 4hrs) predomina la soldadura en frío, recuperación dinámica y recristalización.

### **3.4 Forma y tamaño de partícula de polvos molidos y reducidos térmicamente con H<sub>2</sub> observados por MEB.**

La figura 3.22 muestran fotomicrografías de los polvos de óxidos de molibdeno sin moler (MoO<sub>3</sub> y MoO<sub>2</sub>) y molidos (M1) antes y después del análisis térmico. El molibdeno metálico fue el producto de la reducción térmica con H<sub>2</sub> de MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub> y las tres mezclas. Se obtuvieron agregados del orden de 50  $\mu$ m a 400 $\mu$ m.

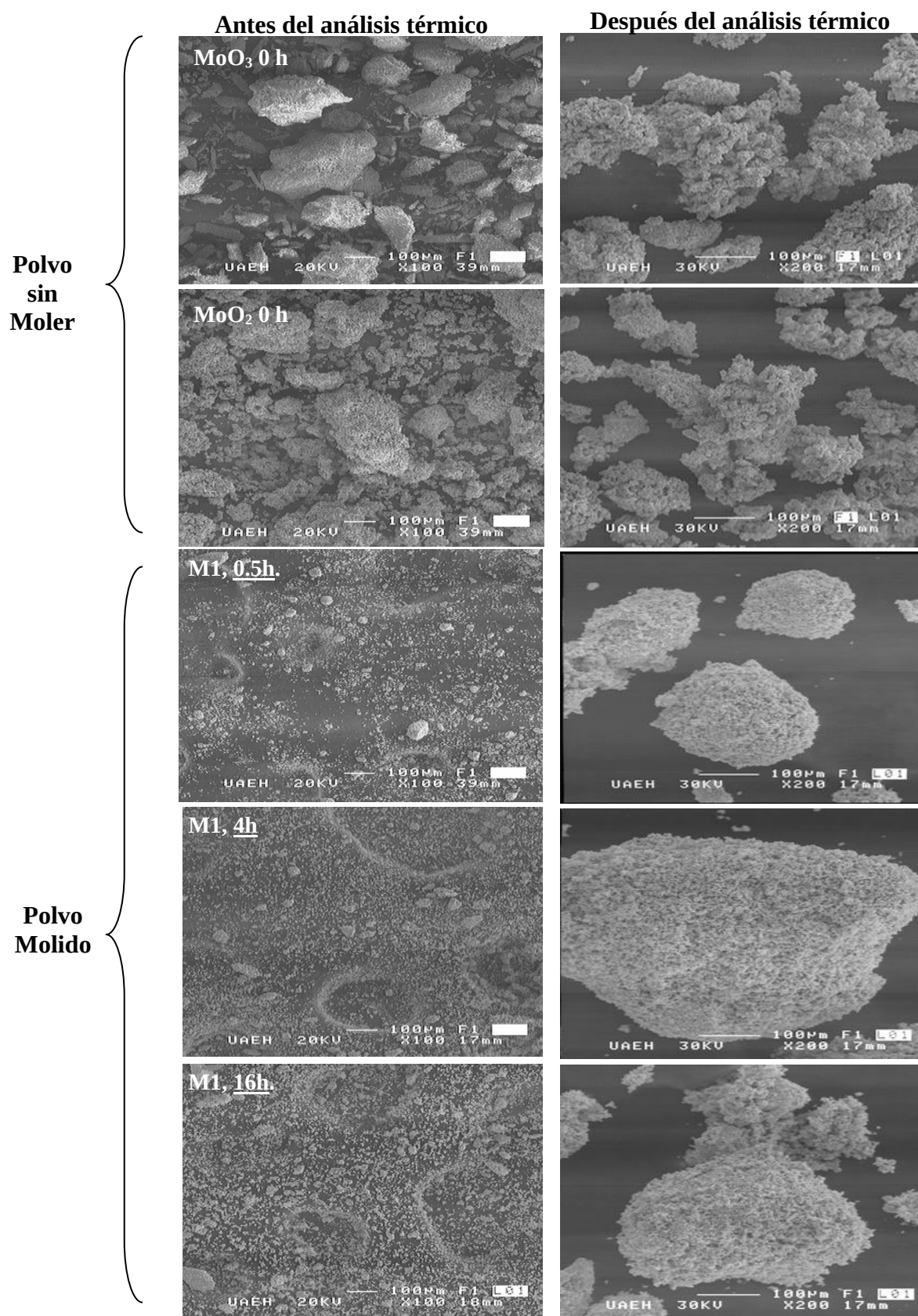
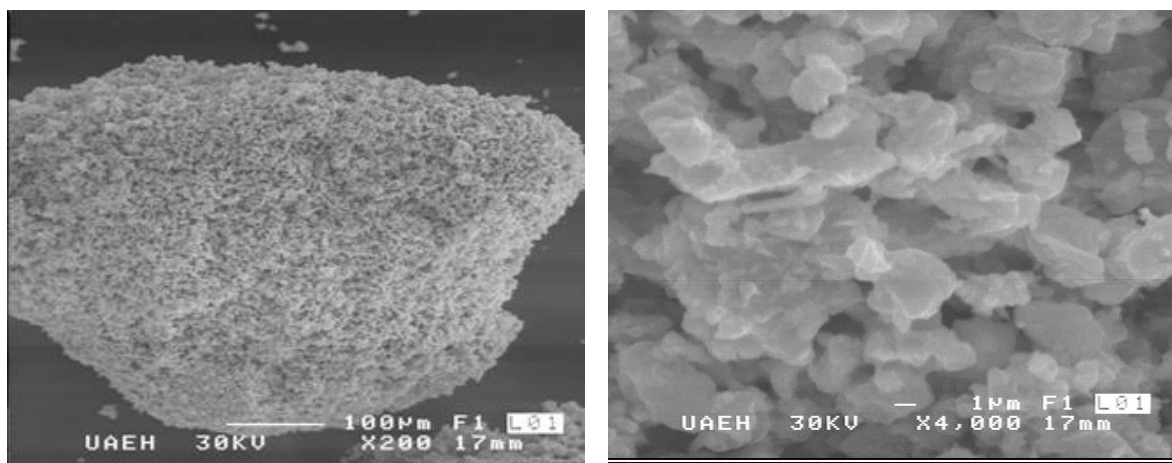


Figura 3.22 Fotomicrografía por MEB de la evolución de los polvos en el presente trabajo.

Los agregados de Mo obtenidos de los polvos sin moler presentan una textura gruesa en su tamaño de partícula y la de los polvos molidos de la M1 se encuentra muy fina (*ver figura 3.22*). Se observa que los agregados se forman durante el análisis térmico ya que en la molienda solo existen partículas finas. Después del análisis térmico, se observan en su mayoría agregados y existen muy pocas partículas finas.

En la figura 3.23 se muestra el agregado observado por MEB de M1 (4hrs de molienda) después del análisis térmico.



*Figura 3.23 Fotomicrografías de Mo obtenido a partir de reducción térmica en M1 a 4 hrs.*

Se observa que el agregado es altamente poroso como resultado de una sinterización que ocurre durante la reducción térmica, por lo que las partículas de molienda altamente refinadas, coalescieron para formar agregados porosos. Se logra observar a 4,000 aumentos a las partículas que coalescen para formar el agregado, presentando tamaños de partículas menores de 5  $\mu\text{m}$ .

## CONCLUSIONES

Mediante la técnica de termogravimetría (TGA) se logró detectar en los polvos molidos la presencia de recuperación dinámica y recristalización, ocurridas durante la molienda solo para polvos de  $\text{MoO}_3$ .

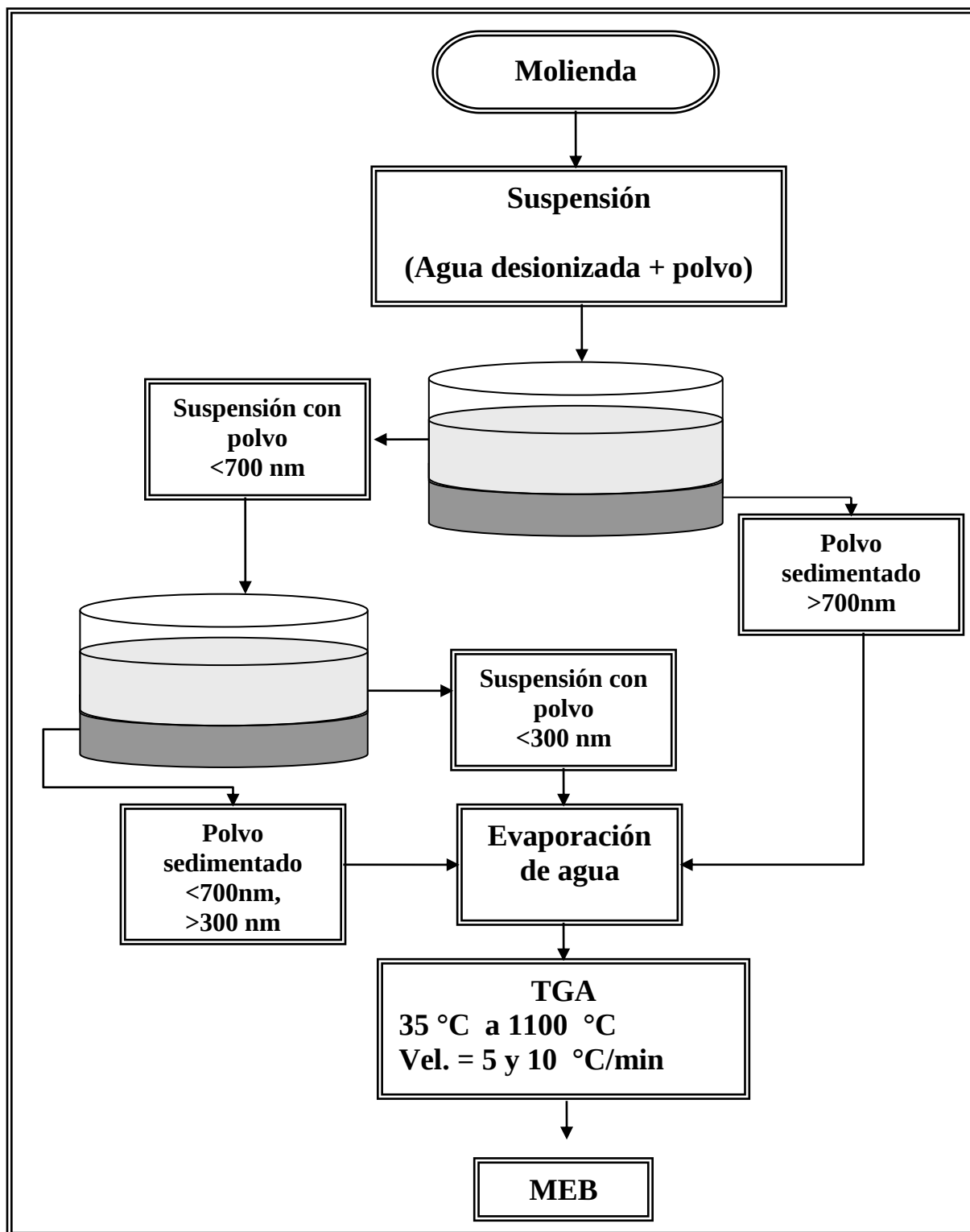
Los polvos de  $\text{MoO}_3$  presentan el fenómeno de recuperación dinámica y recristalización hasta 16 horas de molienda. Anterior a ese tiempo, el polvo se encuentra altamente deformado y refinado en tamaño por lo que en estos tiempos de molienda el polvo almacena energía y se detecta por TGA mediante la obtención de temperaturas de único de reacción inferiores a las del polvo sin moler. El criterio termogravimétrico para determinar la presencia de recuperación dinámica y recristalización en los polvos de  $\text{MoO}_3$  fue la temperatura de inicio de reacción de reducción. Por microscopia electrónica de transmisión (TEM) en campo oscuro se logra observar la formación de nuevos granos de tamaño nanométrico producidos durante la molienda.

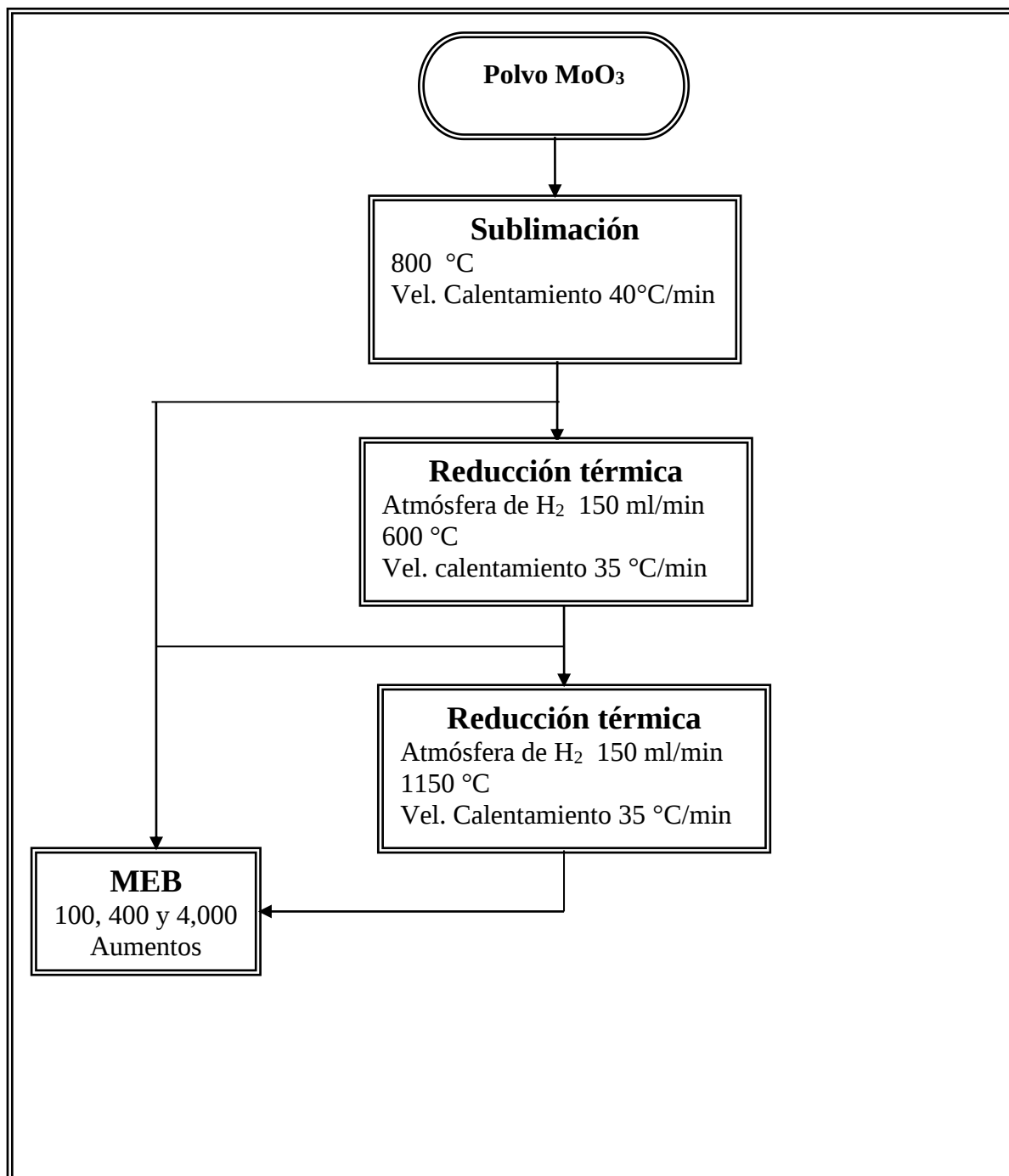
Por termogravimetría no se logra detectar que los polvos Molidos de  $\text{MoO}_2$  sufran recuperación dinámica y recristalización. Se detecta la Reactividad Inducida por Molienda del  $\text{MoO}_2$  mediante la presencia de la reacción 1 en las curvas del análisis térmico, el polvo mas reactivo se presenta a 4 horas de molienda.

Al mezclar los óxidos de Molibdeno se inhibe la recuperación dinámica y recristalización por la presencia de  $\text{MoO}_2$ . Se encuentra una relación inversamente proporcional entre la cantidad de  $\text{MoO}_2$  en las mezclas con la temperatura de inicio de reacción 1 y su velocidad de reacción. Esta relación es independiente del tiempo de molienda.

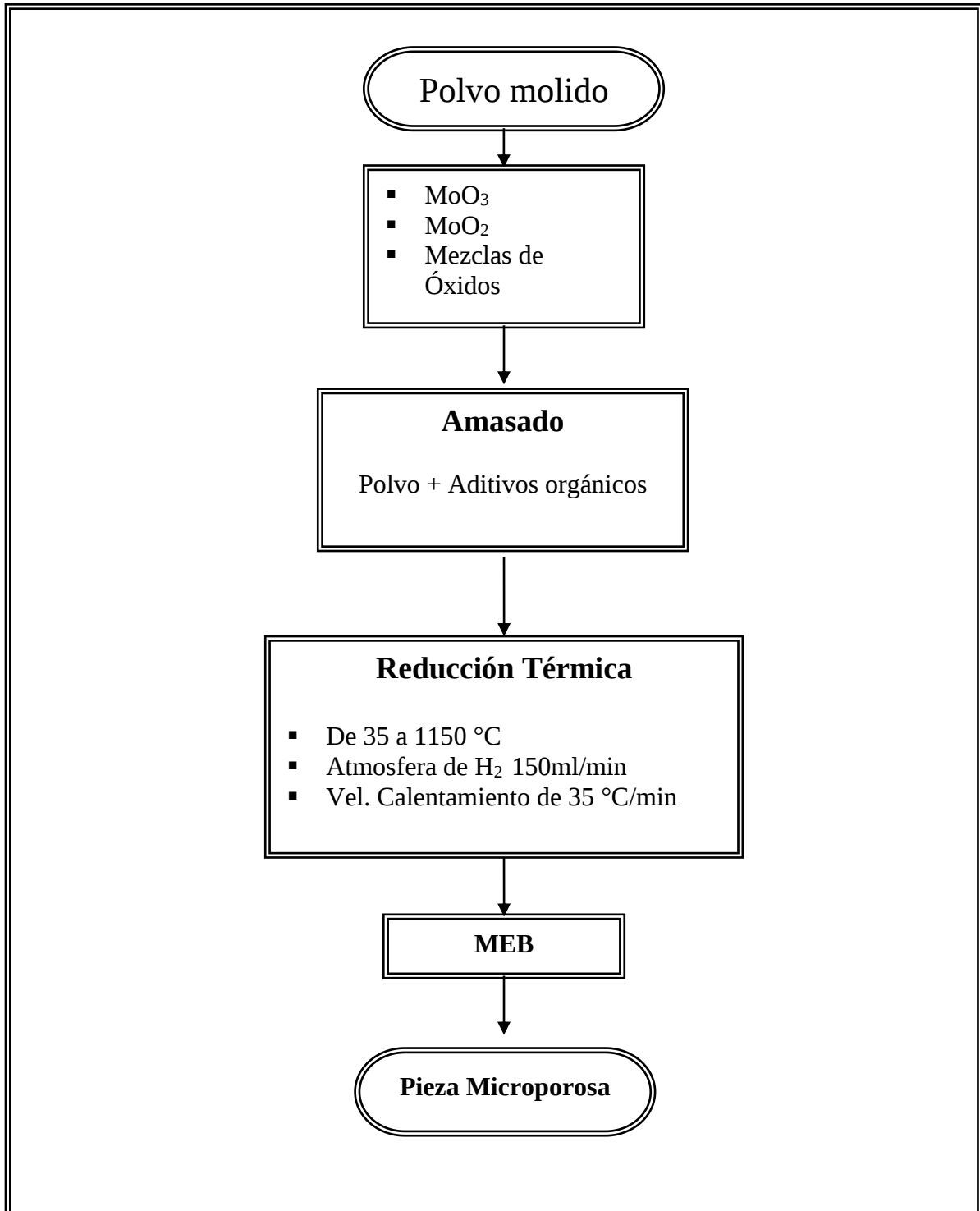
Al final de la reducción térmica se obtiene agregados de Molibdeno metálico del orden de  $50\text{ }\mu\text{m}$  a  $500\text{ }\mu\text{m}$  observados por microscopía electrónica de barrido (MEB), las partículas que forman los agregados se encuentran en un rango de  $1\text{ }\mu\text{m}$  a  $5\text{ }\mu\text{m}$ , estos agregados presentan una estructura porosa por lo que tienen posibilidades de ser usados en procesos de sinterización por prensado y posiblemente también en la fabricación de filtros metálicos.

## ESTUDIOS FUTUROS

1.- Reducción térmica con H<sub>2</sub> de Polvos Sedimentados

**2.- Posible obtención de cristales de Mo.**

### 3.- Elaboración de Piezas Microporosas.



## **GLOSARIO**

**Aglomerado:** Partículas unidas superficialmente por adhesión mecánica o por la interacción molecular de partículas entre mismas caracterizadas por fuerzas de Van Der Waals.

**Agregado:** Es la unión de partículas a niveles atómicos imposibles de separarse por ejemplo soldadura entre partículas.

**Área superficial:** Es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos, las partículas que se obtienen normalmente mediante rotura o trituración pueden producir algunos trozos relativamente grandes y muchos otros minúsculos. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son, por tanto, mucho mas reactivas.

**Atrición:** Desgaste mecánico producido por el movimiento

**Caracterización:** Análisis realizados a un material, para de esta manera, determinar sus propiedades.

**Coalescencia:** Propiedad o capacidad de ciertas sustancias y cosas para unirse o fundirse con otras en una sola.

**Densidad:** Cantidad de masa de un cuerpo por unidad de volumen.

**Dislocaciones:** son defectos almacenados en la estructura cristalina.

**Distribución de tamaño de partícula:** La población de partículas de un material distribuido por cada incremento de tamaño, entre el tamaño mínimo y máximo presente; expresado por incremento o acumulativamente, generalmente por fracción de peso o porcentaje en peso.

**Energía de activación:** en química es la energía que necesita un sistema para iniciar un determinado proceso

**Fase:** Es un cuerpo homogéneo de materia con estructura atómica definida.

**Limite de grano:** son fuertes obstáculos que impiden el movimiento de dislocaciones

**Molino de bolas:** Pulverizador que consiste en un cilindro giratorio horizontal, conteniendo como medios de molienda una carga de bolas de acero, piedras o cilindros.

**Nanómetros:** Unidad de longitud equivalente a una mil millonésima parte de un metro o  $10^{-9}$  metro. También se denomina con el prefijo “nano”.

**Oxidación:** Reacción del oxígeno con las superficies metálicas formando un óxido en el metal o aleación.

**Partícula:** En materia sólida, es una unidad conveniente o identificable de una subdivisión presente, ordinariamente aplicada para materiales no consolidados o para suspensiones. Puede ser un cristal, un fragmento molido u otro aglomerado pequeño.

**Reactividad:** Es la capacidad de reaccionar químicamente con otro elemento

**Recristalización:** Formación de una nueva estructura granular.

**Recuperación Dinámica:** Es la etapa en la cual los defectos son reacomodados y/o eliminados de tal forma que, el material adquiere estructuras más estables.

**Reducción:** Este método consiste en la reducción de óxidos metálicos por gases reductores tales como el hidrógeno, amoníaco ó CO, y constituye una técnica muy empleada en la preparación de polvos metálicos.

**Sinterización:** Consiste en someter la pieza obtenida por conformado de polvo a un tratamiento térmico a altas temperaturas (por calentamiento cercano pero debajo del punto de fusión), durante el cual se produce la unión de partículas, disminuyendo la porosidad del material y obteniéndose una pieza con una alta densificación. Puede involucrar fusión de componentes y constituyentes menores y/o acción química.

**Termogravimetría:** Técnica por la cual se obtiene La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura inducida, se realiza en una termobalanza.



## REFERENCIAS

- [1] Van der Giessen E., Needleman, “A Discrete dislocation Plasticity: a Simple Planar Model”. p.689 -735, (1995).
- [2] M.J. Kennedy and S.C Bevan school of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, “A Kinnetic Study of Reduction of Molybdenum Trioxide by Hydrogen.”p.11-13, (1973).
- [3] Handbook, 9<sup>a</sup> edición, USA, 1998, p 468-503.
- [4] M.J.Kennedy, S.C. Bevan, J. Less-Common Met. 1974, vol. 36, p 23
- [5] Du Sichien, S. Seetharaman, “Metallurgical Transactions B”, 1992, vol 23B, p 317
- [6] P. Arnoldy, J.C.M. de Jonge, J.A. Moulijn. J. Phys. Chem. 1985, vol. 89, p 4517-4526
- [7] P.A. Spevack 13] Ralph H. Hershberger, “Ultrafine and Nanophase Powders”, Volumen 7, ASM Handbook, 9<sup>a</sup> edición, USA, p 72-79, (1998).
- [8] <http://www.systemcover.com>. Enero 2008.
- [9] <http://www.cochilco.cl>. Enero 2008.
- [10] <http://www.32igold.com/editorials/reser>. Enero 2008.
- [11] <http://www.cuentame.inegi.gob.mx>. Enero 2008.
- [12] <http://www.gmexico.com>. Enero 2008



- [13] Ralph H. Hershberger, “Ultrafine and Nanophase Powders”, Volumen 7, ASM Handbook, 9ª edición, USA, p 72-79, (1998).
- [14] Zahid Husessain, “optical and electrochromic properties of heated and annealed MoO<sub>3</sub> thin films”, United Kingdom, vol. 16, p 2695-2706, (2001)
- [15] Virginia Flores Marías, “Refinamiento de Tamaño de Partículas Metálicas por Molienda en Húmedo”, Tesis de ingeniería CIMyM, UAEH, (2004)
- [16] G .Mestl, B. Herzong, “Mechanically activated MoO<sub>3</sub>. 1. Particle Size, Crystallinity, and Morphology”, Berlin, Germany, (1995).
- [17] V. A. Paluboyarov, “Preparation of Ultrafine Particles by Mechanical Processing”, Novosibirsk, Russia, (2000).
- [18] DU Sichen and S. Seetharaman. “Application of a Nonisothermal Thermogravimetric Method to the Kinetic Study of the Reduction of Metallic Oxides : Part 1. A General Treatment and Its Application to the Reduction of the Oxides of Molybdenum by Hydrogen.” Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (1991).
- [19] M. A. Mosesman. “in Situ X-Ray Diffraction Studies of Heterogeneous Reactions”, Minneapolis, Minn, (1950).
- [20] Fredy E. Tapia Pineda, “Obtención de Nanopartículas de Mo a partir de la Molienda y Reducción Térmica de MoO<sub>3</sub>” Tesis de ingeniería CIMYM, UAEH, (2005).
- [21] Antonio Trejo Osorio, “Obtención de Nanopartículas de MoO<sub>3</sub> en un Molino de Baja Producción.” Tesis de ingeniería CIMyM, UAEH, (2005).

[22] Javier A. Islas Chávez, “Molienda de Óxidos Suaves” Tesis de ingeniería AACTyM, UAEH, (2008).

[23] Randall M. German, ”Powder Metallurgy Science”, Capítulo II, 2<sup>nd</sup> edición, Editorial MPIF, p. 29, (1994).

[24] José de Jesús Canales Saldivar “Obtención de Polvo de Molibdeno de Alta Pureza a partir de Concentrados Minerales Nacionales” Tesis de ingeniería CIMyM, UAEH, (2005).