

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

DEPARTAMENTO DE CERÁMICOS

Obtención de Medios de Molienda para Molinos de Atrición a partir de Pseudoboehmita Sembrada Ex-situ e In-situ con Semillas de α -alúmina

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES

PRESENTA: ING. DANNA LIZETH TREJO ARROYO

Asesor: Dr. Juan Zárate Medina

MORELIA, MICH.

FEBRERO DEL 2008.



ÍNDICE

Índice de figuras.....	i
Índice de tablas.....	ii
Resumen.....	iii
Objetivos.....	iv
Justificación.....	v
Introducción.....	vi
CAPITULO I. Fundamentos Teóricos.....	1
1.1 Materiales cerámicos.....	1
1.2 Alúmina.....	2
1.3 Pseudoboehmita.....	3
1.3.1 Etapas de transformación de pseudoboehmita.....	3
1.3.2 Obtención de pseudoboehmita.....	4
1.4 Coloides.....	5
1.4.1 Preparación de coloides.....	5
1.5 Sol-Gel.....	6
1.5.1 Etapas del proceso sol-gel.....	8
1.6 Sembrado con semillas de α -alúmina.....	9
1.7 Sinterización.....	11
1.7.1 Etapas de sinterización.....	12
1.8 Granulación esférica.....	14
1.8.1 Aglomeración por goteo.....	14
1.9 Técnicas de caracterización.....	15
1.9.1 Difracción de rayos x.....	15
1.9.2 Área superficial.....	16
1.9.3 Densidad Aparente.....	17
1.9.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	20
1.9.5 Análisis Térmico.....	21
1.9.5.1 Dilatometría.....	22

1.9.5.2 DSC-TGA.....	23
1.9.6 Dureza Vickers.....	24
1.9.7 Nanoindentación.....	25
CAPITULO II. Desarrollo Experimental.....	29
2.1 Preparación de los polvos precursores. (Primera etapa).....	30
2.2 Ruta Experimental. (Segunda etapa).....	31
2.2.1 Preparación del sol-gel.....	31
2.2.2 Columna de aglomeración.....	33
2.2.3 Goteo de las suspensiones.....	34
2.2.4 Maduración de los hidrogeles.....	35
2.2.5 Calcinación y sinterización.....	36
2.2.6 Infiltración.....	37
2.2.7 Caracterización de las bolas.....	37
CAPITULO III. Resultados y Discusión.....	39
3.1 Difracción de rayos x.....	39
3.2 Área Superficial Específica (BET).....	43
3.3 Densidad Aparente	45
3.4 DSC-TGA.....	47
3.5 Dilatometría.....	50
3.6 Microscopía Electrónica de Barrido.....	52
3.7 Dureza.....	60
3.8 Nanoindentación.....	61
Conclusiones.....	67
Bibliografía.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Núm.	Descripción	Página
1.3.1	Secuencia de transformación de Pseudoboehmita.....	3
1.7.1	Etapas de Sinterización.....	13
1.9.6	Geometría de un indentador usado en la prueba Vickers.....	24
1.9.7.1	Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers.....	26
1.9.7.2	a) Perfil de la huella producida por un indentador Vickers durante y después de la aplicación de la carga, b) Curva de carga-desplazamiento producida durante el contacto.....	27
2.1.1	Diagrama esquemático del proceso de obtención de Pseudoboehmita.....	30
2.2.1	Ruta experimental.....	32
2.2.2	Columna de aglomeración.....	34
2.2.4	Maduración de los hidrogeles.....	36
3.1.1	Patrones de difracción de rayos X de bolas de alúmina sin siembra, a) PB sin calcinar, b) 1100°C, c) 1150°C y d) 1200°C.....	40
3.1.2	Patrones de difracción de rayos X de bolas de alúmina con siembra exitu, a)1100°C, b)1150°C y c) 1200°C.....	41
3.1.3	Patrones de difracción de rayos X de bolas de alúmina con siembra insitu, a) 1150°C, b)1150°C y c)1200°C.....	42
3.4.1	Curvas de DSC-TGA de bolas de alúmina con siembra insitu.....	48
3.4.2	Curvas de DSC-TGA de bolas de alúmina con siembra exitu.....	49
3.5.1	Dilatograma de las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu.....	51
3.5.2	Curvas de la derivada de los dilatogramas ; a) Sin siembra, b) Con siembra exitu y c) Con siembra insitu.....	52
3.6.1	Micrografías del MEB, a) Superficie de una bola elaborada por el método, b) Superficie de fractura de la bola, c) Bola comercial.....	53
3.6.2	Micrografías del MEB de las bolas calcinadas a 1000°C por 1 h,	

	Sin siembra, b) Con siembra exitu, c) Con siembra insitu.....	54
3.6.3	Micrografías del MEB de las superficies de las bolas sinterizadas a 1500°C por 2 h, a) Sin siembra, b) Con siembra exitu, c) Con siembra insitu.....	55
3.6.4	Micrografías del MEB de la superficie de fractura de las bolas Sinterizadas a 1500°C por 2 h, a) Sin siembra, b) Con siembra exitu, c) Con siembra insitu, d) Comercial.....	56
3.6.5	Micrografías del MEB de una bola sembrada, infiltrada y sinterizadas a 1500° C por 2 h, a) Superficie y fractura, b) Superficie de la bola, c) Superficie de fractura del corazón de la bola, d) Superficie de fractura de la coraza de la bola.....	58
3.6.6	Micrografía de la superficie de una bola infiltrada sembrada, sinterizada a 1500°C por 2 h.....	59
3.6.7	Micrografías de la superficie de fractura de una bola infiltrada sembrada, sinterizada a 1500°C por 2 h, a) 1500X y b) 10000X.....	60
3.8.1	Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas sin siembra.....	62
3.8.2	Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas con siembra exitu.....	62
3.8.3	Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas con siembra insitu.....	63
3.8.4	Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas con siembra insitu infiltradas.....	64
3.8.5	Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas sin siembra infiltradas.....	64
3.8.6	Imágenes de MFA de las huellas residuales generadas por nanoindentación, a) Bolas sin siembra y b) Bolas con siembra insitu.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

Núm.	Descripción	Páginas
I.8	Métodos de granulación de producción de alúmina.....	14
III.2	Área Superficial Específica de las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu, infiltradas y sin infiltrar calcinadas a 1200° C y sinterizadas a 1500° C.....	44
III.3.1	Densidad Aparente de las bolas sin infiltrar, calcinadas a 1200° C por 1h y sinterizadas a 1500° C por 2 h.....	46
III.3.2	Densidad Aparente de las bolas infiltradas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu, calcinadas a 1200° C y sinterizadas a 1500° C.....	47
III.7	Dureza Vickers de las bolas sin siembra y sembradas, sin infiltrar, e infiltradas.....	61
III.8	Resumen de los valores de dureza y módulos de Yong.....	65

RESUMEN

La alúmina es uno de los mejores materiales cerámicos avanzados, debido a la gran combinación de propiedades físicas y químicas y a sus diferentes aplicaciones funcionales o estructurales. Este material cerámico está particularmente proyectado para ser utilizado como una parte estructural sujeta a cargas mecánicas y en algunos casos a altas temperaturas.

Las bolas de alúmina son utilizadas en molinos de atrición, debido a la alta resistencia al desgaste, dureza, resistencia contra ambientes corrosivos, etc.

En este trabajo se realiza la síntesis y procesamiento para la obtención de bolas de alúmina para molinos de atrición a partir de polvos precursores de pseudoboehmita, los cuales fueron obtenidos por medio del proceso U.G., y sembrados in-situ y ex-situ con semillas de α -alúmina al 2.5% en peso de semillas. El método planteado para la obtención del hidrogel precursor para las bolas de alúmina es el proceso sol-gel, en el cual primeramente se realiza un tratamiento mecano químico con HNO_3 como agente peptizante, y una vez obtenida la suspensión homogénea se procede a la formación de aglomerados esféricos por el método de goteo de la suspensión dentro de una columna de aglomeración conteniendo dos medios inmiscibles: un medio orgánico, para dar la forma esférica a la gota y una solución amoniacal en la cual se dejan los aglomerados esféricos un tiempo determinado para el envejecimiento; posteriormente son lavados, calcinados: una parte sinterizados y la otra infiltrada y después sinterizada.

Las bolas sin infiltración presentaron una densidad de 83.5% en las bolas sin siembra, 89.52% en las sembradas ex-situ y 97.9% en las sembradas in-situ, esto con respecto a la densidad de las bolas comerciales, en cuanto a las bolas infiltradas los valores de las densidades decrecieron muy considerablemente lo que se atribuye al proceso de la infiltración. De acuerdo al área superficial específica, los valores obtenidos de las bolas sin

siembra, sembradas ex-situ e in-situ fueron 0.041, 0.049 y 0.239 m²/gr respectivamente, valores muy cercanos al valor de las bolas comerciales que fue de 0.045 m²/gr. De acuerdo a los patrones de DRX a 1200° C se tiene una transformación total a α -Alúmina para las bolas sembradas, y una morfología observada por MEB de granos esféricos y homogéneos con tamaños < 1 μ m, que es debido al efecto de la siembra; mientras que para las bolas sin siembra, se observaron granos en forma de plaquetas con un tamaño de grano del orden de varias micras. Las curvas de DSC-TGA de las bolas sembradas ex-situ e in-situ, muestran una pérdida total en peso de ~38% y ~36%, respectivamente, con temperaturas de transformación a la fase estable de alúmina de 1210 y 1195°C respectivamente, mostrando una temperatura de transformación menor en las bolas con siembra in-situ atribuido a la ruta de sembrado, lo cual se corrobora con los resultados de rayos X y dilatometría. En dichos resultados de dilatometría térmica mostraron que la máxima velocidad de transformación de fases se da a menores temperaturas en las muestras con siembra, de igual forma, las mayores velocidades de sinterización se observan en las muestras sembradas, tales fenómenos son atribuidos al efecto de la siembra. De acuerdo a los resultados de microdureza el valor mayor se observó en las bolas con siembra in-situ sin infiltrar, con una dureza de 14.14 Gpa, mientras que el valor de las bolas sin siembra y con siembra ex-situ fue de 11.12 y 10.61 respectivamente; en cuanto a los tres tipos de bolas después de la infiltración, los resultados de microdureza decrecieron muy considerablemente relacionado al mismo efecto del proceso de infiltración; estos resultados son corroborados con los resultados de los ensayos de nanoindentación, donde se obtuvo una Dureza (H) y Módulo de Young (E) de 7.5 y 200, respectivamente en las bolas sin siembra, con lo que, con la adición de semillas de α -alúmina estos valores se vieron incrementados, para el caso de las bolas con siembra in-situ a H \approx 9 GPa y E \approx 225, mientras que en las bolas con siembra ex-situ fue de H \approx 5 GPa, E \approx 100. Finalmente, de acuerdo a este método de procesamiento, se obtuvieron bolas de alúmina con un tamaño promedio de ~2 mm, donde las bolas sembradas in-situ presentaron mejores características estructurales que las no sembradas.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo es obtener bolas de alúmina como medio de molienda para molinos de atrición a partir de pseudoboehmita sembrada in-situ y ex-situ con semillas de α -alúmina mediante aglomeración por el método de goteo de suspensiones.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar la pseudoboehmita mediante el proceso U.G. sembrada con 2.5% en peso con semillas de α -alúmina tanto en forma ex-situ como in-situ.
- Desarrollar un proceso de aglomeración para el formado de las bolas de molienda mediante el goteo de suspensiones.
- Desarrollar una ruta de procesamiento durante el calcinado y sinterizado para mejorar la densidad y las propiedades mecánicas.
- Caracterizar las bolas de alúmina como medio de molienda.

JUSTIFICACIÓN

La alúmina es uno de los materiales cerámicos estructurales más estudiados en la investigación científica a causa de sus buenas propiedades tanto fisicoquímicas como mecánicas que presenta, es por ello que se lucha día a día por descubrir nuevos procesos u optimizar los ya existentes para el mejoramiento de sus propiedades y así obtener una alúmina de mejor calidad, así, este material esta propuesto particularmente para servir como una parte estructural sujeta a cargas mecánicas como es el caso de los medios de molienda.

Los productos de alúmina de alto valor agregado como es el caso de las bolas de alúmina como medios de molienda, particularmente para molinos de atrición no se producen en el país y su adquisición resulta muy costosa. Es por ello que en este trabajo se presenta información tanto teórica como experimental de un método para desarrollar un proceso de aglomeración para el formado de las bolas de alúmina mediante el goteo de suspensiones a partir de polvos precursores de pseudoboehmita sembrada tanto ex-situ como in-situ con semillas de α -alúmina para molinos de atrición.

INTRODUCCIÓN

La alúmina (Al_2O_3) es uno de los mejores materiales cerámicos debido a sus diversas aplicaciones tecnológicas y a su única combinación de propiedades físicas y químicas tales como dureza, resistencia a medios corrosivos, estabilidad mecánica, características refractarias, alta resistencia al desgaste alta conductividad térmica, entre otras [1]. Las diferentes aplicaciones de este material requieren de un diseño apropiado del material para mejorar sus propiedades físicas y químicas deseadas. La mayoría de esas propiedades son altamente dependientes de la ruta de procesamiento utilizado para obtener la α -alúmina, que es la fase termodinámicamente estable. La pseudoboehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $1 < x < 2$) es un compuesto, que presenta poca cristalinidad y pocos trabajos se han llevado a cabo donde sea utilizada como la fase precursora de la α -alúmina en la obtención de materiales estructurales [2]. La pseudoboehmita puede ser un importante precursor de la α -alúmina ya que no solo determina el tipo de alúmina, sino también su estabilidad térmica. Por otro lado, mediante el proceso de sol-gel es posible la obtención de diferentes formas de la alúmina, como fibras, películas, granos abrasivos, bolas, etc. Además el sembrado de pseudoboehmita con semillas de α -alúmina u otras partículas isoestructurales, hacen posible controlar la microestructura final del material [2], lo cual es de suma importancia, ya que de ello dependen muchas de sus propiedades, como por ejemplo la resistencia mecánica.

Los procesos de formación de gránulos esféricos son muy importantes ya que de ellos depende la microestructura final, la formación de esfuerzos residuales, la conductividad térmica y la resistencia mecánica. Ellos deben ser capaces de conserva su resistencia para soportar grandes impactos, desgaste y choque térmico local entre otros fenómenos como los que ocurren en un molino de atrición [3,4].

En este trabajo se propone el desarrollo y mejoramiento de un proceso de aglomeración de hidrogeles esferoidales de alúmina de alta calidad, enfocado sobre el estudio de los efectos de las propiedades iniciales del hidróxido y condiciones de moldeo sobre las propiedades del producto final. Se estudian los parámetros de síntesis y del proceso de aglomeración por goteo con el objeto de obtener un material con alta resistencia mecánica y potencialmente más económico.

CAPITULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos en los que está basado el presente trabajo el cual a su vez se basa en artículos especializados que han sido publicados en los últimos años debido al gran interés científico, tecnológico e industrial, que ha despertado el estudio de materiales cerámicos avanzado a base de alúmina.

1.1 MATERIALES CERÁMICOS

En estos tiempos es habitual hablar de “nuevos materiales cerámicos”, o de “cerámicas avanzadas”, “cerámicas de ingeniería”, o de “cerámica fina” o bien materiales “cerámicos avanzados”. Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas que están compuestas de elementos metálicos y no metálicos ^[5]. Sin importar el término, un aspecto importante en su manufactura es el control de los polvos iniciales y de la microestructura final. Se hace referencia así, a materiales sinterizados no tradicionales fabricados a partir de nuevas materias primas, es decir con un alto valor agregado (por lo general productos químicos muy puros y con características granulométricas muy acotadas), mediante nuevos procesos que permiten la obtención de productos mejorados o nuevos, con propiedades definidas dentro de límites muy estrictos y por lo tanto con mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos a altas temperaturas, a la corrosión etc.

La ingeniería cerámica ha cambiado considerablemente desde la aplicación de las herramientas de caracterización: XRD, SEM y TEM, y los conceptos de la teoría cuántica y la mecánica de fractura. Todas estas herramientas han

incrementado el entendimiento de la naturaleza atómica de los cristales y la relación con sus propiedades y han servido para el diseño y desarrollo de nuevos materiales, muchos de ellos llamados cerámicas avanzadas, clasificados como cerámicos estructurales, cerámicos electrónicos, materiales de recubrimiento y composites [6].

Las tecnologías de fabricación de materiales cerámicos avanzados utilizan una vasta gama de materias primas procesadas, es decir, materias primas especiales de alta pureza, obtenidas sometiendo a los minerales correspondientes (muchos de ellos escasos) a sofisticados tratamientos de concentración y purificación. Esto trae lógicamente consecuencias en sus costos.

En general la composición química global de un material cerámico no es suficiente para predecir sus propiedades, lo que es de importancia fundamental es su constitución estructural, es decir que fases cristalinas y no cristalinas la constituyen, estas a su vez dependen de las transformaciones que experimentan durante su fabricación y también durante su utilización en especial a altas temperaturas [5,6].

1.2 ALÚMINA

La alúmina es un material cerámico muy versátil considerado uno de los mejores, el cual contiene una amplia gama de aplicaciones tanto estructurales como funcionales. La palabra “alumine” fue sugerida por de Morveau en 1786 como el nombre propio para la tierra básica de alumbre. Esto fue anglicanizado a “alumina” en Inglaterra, mientras en Alemania es usada la palabra “tonerde” que significa tierra de arcilla. El término “alúmina” es usado indefinidamente en la literatura cerámica para definir: a) todos los tipos de materiales aluminosos, b) óxidos de aluminio anhidros e hidros tomados indiscriminadamente, c) óxidos de aluminio substancialmente libres de agua o calcinados sin distinción de las fases

presentes y d) específicamente corindón o α -alúmina. Actualmente, en general, es utilizada la fórmula molecular Al_2O_3 y es utilizada principalmente para definirla la definición del inciso b [7].

1.3 PSEUDOBOEHMITA

Los oxihidróxidos de aluminio con formula general: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde $1 < x < 2$, es un componente cristalino que recibe el nombre de boehmita; sin embargo cuando este componente presenta mala o poca cristalinidad es llamado pseudoboehmita, el cual, bajo tratamientos térmicos sufre transformaciones estructurales similares a las de la boehmita [2]. Así la pseudoboehmita es un precursor común para las alúminas de transición y α -alúmina.

Las dispersiones coloidales de partículas de boehmita con una estrecha distribución de tamaño de partícula, tienen algunas aplicaciones en adsorbentes, catalizadores y en la producción de polvos de alúmina, control de polución, microelectrónicas y tecnología de separación. El potencial de aplicación de soles de boehmita es en la producción de materiales mejorados como artículos en volumen o revestimientos usando técnicas propias como deep coating, depositación electroforética, etc. [8]

1.3.1 ETAPAS DE TRANSFORMACION DE PSEUDOBOEHMITA

La pseudoboehmita sufre varias transiciones cuando es sometida a un tratamiento térmico (como se observa en Figura 1.3.1), mediante la siguiente secuencia de transformación [9,10], antes de la transformación a la fase final estable α - Al_2O_3 (estructura corindón):



Figura 1.3.1 Secuencia de transformación de Pseudoboehmita.

La transformación de boehmita a γ - Al_2O_3 toma lugar a $\sim 450^\circ\text{C}$ para formar una espinela metaestable con los átomos de oxígeno en empaquetamiento cúbico y los iones de aluminio en ambas coordinaciones tetraédricas y octaédricas [11]. Dicha transformación, toma lugar con la deshidratación y cambia la densidad del cristal de 3.01 a 3.2 g/cm^3 , respectivamente [12]. La transformación de alúminas de transición entre γ -, δ - y θ - Al_2O_3 se describe como un incremento más ordenado de la subred de aluminio para producir un intermedio entre la estructura defecto de espinela y corindón; hasta que la densidad teórica incrementa hasta 3.56 g/cm^3 para la θ - Al_2O_3 [12,13]. La transformación de θ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 por procesos químicos-húmedos (sol-gel), envuelve un proceso reconstructivo muy significativo en la subred de oxígeno del empaquetamiento cúbico a empaquetamiento hexagonal compacto, donde generalmente se requieren temperaturas alrededor de $\sim 1200^\circ\text{C}$ para una transformación final a la fase termodinámicamente estable del corindón, además ocurre un encogimiento adicional para α - Al_2O_3 con una densidad teórica final de 3.986 g/cm^3 [11-13]; por lo tanto se requiere de una considerable barrera de activación para poder sobre llevar dicha transformación.

Por lo tanto, las fuerzas térmicas motrices resultan significativas, ya que conducen al crecimiento de grano del material, una rápida sinterización y redistribución de porosidad dentro del material transformado. Como resultado de esto, se tiene una microestructura de la α - Al_2O_3 que consiste de una estructura porosa interconectada o de tipo vermicular [10], además, en algunos estudios de sinterización de geles de boehmita sin siembra, se ha mostrado que se requiere de temperaturas de sinterización de hasta $\sim 1600^\circ\text{C}$ o mayores para obtener una densificación total [1].

1.3.2 OBTENCIÓN DE PSEUDOBOEHMITA

El método mas reconocido industrialmente para la síntesis de hidróxidos de aluminio de pseudoboehmita es una precipitación periódica de soluciones de

aluminato de sodio con ácido o de soluciones de sales de aluminio (nitratos, sulfatos) con un alcali (NaOH, NaH₄OH); para el segundo caso, la pseudoboehmita es usada como el material de inicio para preparar las soluciones de compuestos de aluminio [4]. Las condiciones de precipitación (pH, temperatura), tiempo y temperatura del envejecimiento del precipitado y otros parámetros del proceso determinan las propiedades del hidróxido, así como dispersividad, estructura porosa etc.

1.4 COLOIDES

Coloide, es una sustancia que consiste de un medio homogéneo y de partículas dispersadas en dicho medio, dicha fase dispersada es tan pequeña (~1-1000nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas por fuerzas de rango corto, como las de atracción de Van der Waals y cargas superficiales. La inercia de la fase dispersada es bastante pequeña que exhibe movimiento Browniano, un camino hecho al azar por momentum impartido por colisiones con moléculas del medio suspendido [14].

Una definición más general que el coloide o solución coloidal es el de “Sistema Disperso Coloidal”, que es cualquier medio homogéneo conteniendo especies dispersas de un tamaño comprendido entre 0.1 - 1µm.

1.4.1 PREPARACIÓN DE COLOIDES:

La preparación de un sistema coloidal, se puede realizar mediante:

- Método mecanoquímico de dispersión, esto es por disgregación de grandes partículas en otras más pequeñas. La disgregación de partículas grandes, en otras más pequeñas, puede realizarse mediante molinos especiales o batidoras, o bien, también se puede obtener mediante reactivos químicos (peptización); por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido sódico puede

disgregar los granos hasta producir una dispersión coloidal. Para el caso de la pseudoboehmita, esta puede ser peptizada mediante la adición de ácido nítrico [8].

- Métodos de condensación, es decir, unión de pequeñas partículas, hasta conseguir partículas de tamaño adecuado. Estos están basados normalmente, en reacciones químicas en las cuales se produce una sustancia insoluble, son las reacciones de precipitación [15].

1.5 SOL-GEL

El proceso sol-gel es un proceso para fabricar materiales vítreos / cerámicos. Dicho proceso involucra la transición de un sistema de un líquido (el “sol” coloidal) en una fase sólida (el “gel”). El proceso sol-gel, permite la fabricación de materiales con una gran variedad de propiedades: polvos ultra finos, cerámicos monolíticos y vidrios, fibras cerámicas, membranas inorgánicas, revestimientos de películas delgadas y aerogeles. Los científicos lo han usado para producir los materiales más ligeros y algunos de estos cerámicos más duros [16].

-*Un sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas de unos pocos cientos de nm en un líquido; la agregación de estas partículas permite el crecimiento de agregados y más sistemas concentrados dentro del sol que conduce a la formación de un gel.

-*Un gel* es un sistema coloidal en el cual una red porosa de nanopartículas interconectadas abarca el espacio del volumen de un medio líquido. En general los geles son aparentemente sólidos, materiales como gelatina. Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua ambos de dimensiones coloidales.

En el proceso sol-gel los precursores para la preparación de un coloide consisten de un elemento metal o metaloide rodeado por varios ligantes (aditamentos que no incluyen otros átomos de metal o metaloides), el precursor se sujeta a una serie de hidrólisis y reacciones de polimerización para formar una suspensión coloidal. Más allá, el proceso "sol-gel" permite hacer materiales cerámicos en formas diferentes. Con el secado y tratamiento térmico, el "gel" se convierte en un cerámico denso o artículo de vidrio [17].

Aplicaciones:

Las aplicaciones de productos derivados de sol-gel son numerosas. Una de las mayores áreas de aplicación son películas delgadas las cuales pueden ser producidas sobre una pieza de sustrato por revestimiento en giro o por inmersión. Otros métodos incluyen, electroforesis, chorro de impresión o revestimiento rolado, entre otros. Revestimiento óptico, revestimiento protectorio o decorativo y componentes electro-ópticos pueden ser aplicados a vidrio, metal u otros tipos de sustratos con estos métodos.

Colando dentro de un molde y con secado adicional y tratamientos térmicos, también se pueden formar cerámicos densos o artículos de vidrio con propiedades nuevas que no pueden ser creados por otros métodos. Elementos macroscópicos y componentes ópticos activos, también como grandes superficies de espejos calientes, espejos fríos y lentes, todos con óptimas geometrías pueden ser hechos totalmente y a bajos costos por la ruta vía sol-gel.

Ajustando la viscosidad de un sol dentro de un rango específico, pueden ser formadas fibras cerámicas refractarias y ópticas las cuales son usadas para aislamiento térmico y sensores de fibra óptica, respectivamente. Se pueden formar polvos cerámicos uniformes y ultra finos por precipitación. Estos polvos de única composición o multicomponente pueden ser hechos en tamaño de partícula submicrónica para aplicaciones dentales o biomédicas.

También mediante el proceso sol-gel se pueden sintetizar polvos abrasivos, usados en una variedad de aplicaciones [15-17].

1.5.1 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL

El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en varias etapas fundamentales, que son:

1.- *Preparación del sol.* Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas no acuosos (contienen solventes en vez de agua o adicionados al agua). En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos, hidróxidos y sales tanto orgánicas como inorgánicas. En los sistemas no orgánicos se obtienen a partir de compuestos organometálicos disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol o agua.

2.- *Gelación.* Cuando una solución de repente pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. El cuadro más simple de gelación es el crecimiento de clusters por condensación o por agregación de partículas, hasta que estos topan o chocan; después se forman uniones entre los clusters para producir un solo cluster gigante llamado gel. Al momento que el gel se forma, algún cluster podría estar presente en la fase sol, enredado, pero no atado al cluster expandido; progresivamente con el tiempo es conectado a la red y la rigidez del gel incrementará. De acuerdo a esto, el gel aparece cuando la última unión o enlace está formado entre dos grandes clusters para crear el cluster final expandido. Este enlace no es diferente de los otros innumerables que lo forman antes y después del punto de gelación excepto que es responsable de la elasticidad creando una red sólida continua, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad. El proceso de gelación puede acelerarse mediante el uso de calor, agitación y por la adición de un electrolito al medio.

3.- *Envejecimiento*. El envejecimiento de una solución permite la reorganización de la estructura por disolución y reprecipitación, resultando en un producto cristalino; por lo tanto involucra un proceso de cambio después de la gelación que es caracterizado como:

a) Polimerización.- éste proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia, aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.

b) Maduración.- este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas y es influenciada por los factores que afectan la solubilidad, como temperatura, pH, concentración y tipo de solvente.

c) Transformación de fase.- en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis (contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros), por ejemplo, la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.

4.- *Secado y tratamiento térmico*. El secado es la separación de fase líquida que constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando ésta se evapora se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

1.6 SEMBRADO CON SEMILLAS DE α -Al₂O₃

La α -Al₂O₃ se puede obtener a partir de diferentes rutas de procesamiento. Particularmente cuando se parte de boehmita o pseudoboehmita, se necesita una temperatura de aproximadamente 1200°C, ya que la etapa final de transformación $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ implica un proceso de tipo reconstructivo con una considerable barrera de activación. Para iniciar la transformación se necesita

suministrar al sistema suficiente energía para exceder la barrera de nucleación. Después de la nucleación la transformación ocurre rápidamente mediante crecimiento [18-20].

Las nucleación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y mecanismos de crecimiento son directamente responsables de la evolución microestructural en la alúmina derivada de pseudoboehmita. Algunos estudios de sinterización de boehmita han mostrado que se requieren temperaturas de hasta 1600°C para alcanzar la densidad teórica con un tamaño de grano final mayor de $1\ \mu\text{m}$ eliminando los beneficios potenciales del procesamiento de la alúmina por sol-gel, ya que existen varios factores que dificultan la sinterización de la boehmita conduciendo al desarrollo de una morfología vermicular durante el crecimiento [13,14].

El control del proceso de nucleación y temperatura de transformación, es crucial para un efectivo control microestructural y por consiguiente un mejoramiento en las propiedades mecánicas del material. Esto puede lograrse con la adición de partículas sembradas iso-estructurales a la fase metaestable, introducidas como sitios de nucleación preferentes a los geles de alúmina en forma epitaxial de baja energía produciendo nucleación homogénea, la cual reduce considerablemente la barrera de activación, y por lo tanto disminuye la temperatura de transformación final de la fase $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por consiguiente se requieren menores fuerzas térmicas que estén disponibles para el crecimiento de grano [1]. Por lo tanto, el sembrado con semillas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, u otras partículas iso estructurales hacen posible el control microestructural durante la transformación de boehmita a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumentando la velocidad de transformación, reduciendo su temperatura de transformación y logrando un tamaño de grano submicrónico y mucho mas homogéneo, así mismo disminuyendo la temperatura de sinterización e incrementando su velocidad de sinterización para obtener una densificación relativa del 99% cuando es sinterizada a temperaturas alrededor de 1200°C [12].

El efecto de las semillas en este caso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es primeramente dependiente de la similaridad de la estructura del cristal a la alúmina, los aditivos con una estructura de cristal muy diferente de alúmina tienden a tener menos efecto o no tenerlo sobre la transformación a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; otro criterio importante para una mejor transformación es un máximo contacto interfacial entre las partículas sembradas y la matriz, resultando en altas densidades de nucleación. Se ha demostrado, que geles de pseudoboehmita sin siembra, requieren de hasta 100 o más min. a una temperatura de 1600°C para alcanzar una densidad completa, y geles de pseudoboehmita con siembra de semillas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 1.5% en peso, han alcanzado una densificación completa después de 100 min a 1200°C [1,12].

1.7 SINTERIZACIÓN

La sinterización es uno de los métodos de fabricación de metales y cerámicos más antiguos, hoy en día se usa para obtener cuerpos sólidos a partir de polvos metálicos, cerámicos, y más recientemente, algunas formas de polímeros [19].

La sinterización es el proceso físico-químico mediante el cual, por medio de diferentes mecanismos y caminos de transporte de masa, los polvos pueden unirse y formar una fase continua. Es decir, las fronteras entre los polvos desaparecen quedando poros. Usualmente estos toman formas redondeadas debido a las fuerzas superficiales que por tratar de minimizar la energía (aumentar la entropía) de todo el sistema, encuentran en formas esféricas el óptimo. Debido a la variedad y número de mecanismos de transporte que se pueden identificar, la simulación de la sinterización es complicada y aún no existen herramientas eficientes que reproduzcan el fenómeno en su plenitud [21].

La sinterización es llevada a cabo en materiales previamente compactados o formados. En un cuerpo en verde la unión entre las partículas se debe

principalmente a fuerzas de adhesión que si es comparada con el enlazamiento en una red cristalina resulta muy pequeña. La resistencia en verde puede llegar a ser relativamente alta cuando la geometría y la superficie irregular de las partículas del polvo permiten la formación de grandes áreas de contacto; sin embargo, cada partícula mantiene su particularidad. Así, durante la sinterización se incrementa el contacto entre partículas a través del enlace entre átomos o iones que puede ser comparado a la resistencia de unión en una red [21,22]. La sinterización puede ocurrir acompañada de encogimiento que conduce a una densificación, especialmente en polvos finos; en polvos gruesos puede ocurrir sinterización manteniéndose una estabilidad dimensional.

Considerando aspectos más prácticos, sinterización es “el tratamiento térmico de una masa de polvo o de un compactado poroso con la finalidad de obtener propiedades de un material libre de porosidad”.

1.7.1 ETAPAS DE SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización (estado sólido) puede ser subdividido en etapas que fenomenológicamente aparecen y se pueden identificar.

Las etapas de sinterización se diferencian a partir de la forma y mecanismos de transporte que empiezan a dominar a medida que se evoluciona en la sinterización. Se diferencia una fase inicial donde se unen los polvos sin haber contracción. Mecanismos de transporte superficial son de vital importancia. Usualmente se llega a un valor de equilibrio en el tamaño del grano debido a las tensiones superficiales. Posteriormente, al activarse en mayor medida los procesos de relleno o transporte de masa, se empieza a ver una contracción grande. Los poros toman formas cilíndricas para minimizarse, y posteriormente se llega a una etapa final donde se cierran los poros y se dispersan [21,23]. En la Figura 1.7.1, se pueden apreciar las distintas etapas en la sinterización.[23]

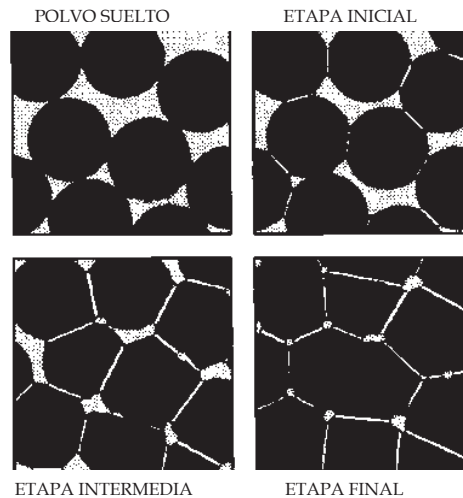


Figura 1.7.1 Etapas de la sinterización.

- *Etapa inicial.* En esta etapa se inicia el proceso de sinterización con un reagrupamiento de las partículas y una desaparición de la frontera al comenzar a generarse un cuello en los puntos de contacto entre las partículas. Se forman límites de grano entre dos partículas adyacentes en el plano de contacto. El centro de las partículas se aproxima sólo ligeramente, lo cual implica muy poco encogimiento.
- *Etapa intermedia.* En la etapa intermedia los poros se han reducido debido al crecimiento del cuello de la etapa inicial. Se observa una gran contracción comparativamente con las otras etapas, los poros se reorganizan para poder dejar maximizada el área de contacto de una partícula con las otras partículas obteniéndose una estructura de poros como la que se observa en la Figura 1.7.1.
- *Etapa final.* Pasando a una etapa final, donde los poros entran en un estado de inestabilidad, estos prefieren dividirse y esparcirse homogéneamente por el material. Se alcanza entre el 90 y 95 % de la densidad teórica del material. La cantidad de porosidad cerrada se incrementa rápidamente y los poros aislados toman forma esferoidal. La densificación es casi nula y ocurre un fuerte crecimiento de grano.

1.8 GRANULACIÓN ESFÉRICA

Los procesos de formación de gránulos esféricos son muy importantes debido a que de la forma y tamaño del pelet dependen muchas de sus propiedades finales como su resistencia mecánica y estabilidad térmica durante la operación, en este caso la de atrición ^[3,4]. Se distinguen dos tipos de procesos de conformación según el tamaño:

- 1.- Obtención de micropartículas a través de: Técnicas de atomizado.
- 2.- Obtención de macropartículas: Técnicas de fabricación mecánica.

Algunos de los métodos más utilizados para producir gránulos esféricos, se muestran en la Tabla I.8, donde se observan los tamaños de granos utilizados por cada método y su utilidad ^[4].

Tabla I.8 Métodos de granulación de producción de alúmina esférica.

METODOS	DIAMETRO	UTILIDAD
Granulación por torta rodante	0.5-7 mm	En lecho fluidizado o móvil
Spray drying	< 100µm	Catalizador, celdas de combustible
Moldeo en fase líquida (Aceite)	0.2-3 mm	Soportes y Catalizadores
Moldeo fase líquida (Hidrocarbon- amonía)	0.2-3 mm	Soportes y Catalizadores

1.8.1 AGLOMERACIÓN POR GOTEO

Muchos de los métodos para obtener gránulos esféricos de alúmina han sido estudiados con el fin de obtener las mejores características para soportes y/o catalizadores. El método de aglomeración por goteo a partir de suspensiones es un método reciente que corresponde a un proyecto de

investigación para la preparación de soportes y/o catalizadores por medio de hidrogeles esferoidales de alúmina [3]. Dicho método comprende las siguientes etapas:

- 1.- Formación de pasta moldeable a nivel coloidal.
- 2.- Formación de gránulos esféricos.
- 3.- Neutralización de los gránulos esféricos.
- 4.- Calcinación.

La aglomeración por goteo permite obtener gránulos esféricos reproducibles en forma y tamaño a partir de suspensiones coloidales.

1.9 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) en las muestras de polvo cristalino es una técnica analítica no destructiva. El fenómeno de la difracción se puede considerar como una interacción de la física de los rayos X y la geometría de los cristales ya que la difracción es una interferencia constructiva de un haz de rayos X que interactúa con el material. Los Rayos X son producidos cuando alguna partícula cargada (electrón) con alta energía cinética es rápidamente desacelerada. La energía de los electrones cuando son desacelerados, se transfiere en energía fotoemisiva. La radiación es producida mediante un tubo de rayos X, el cual contiene una fuente de electrones (filamento) y dos electrodos metálicos. El alto voltaje de estos electrodos rápidamente dirige un electrón hacia al ánodo o tarjeta, golpeando a la misma a muy alta velocidad. Los rayos X se producen en el momento del impacto y se generan en todas direcciones.

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan

como redes de difracción muy finas. Entonces la DRX por los cristales resulta de un proceso de dispersión en el cual los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos sin cambio en la longitud de onda, es decir se tiene una dispersión coherente. Un haz difractado es producido por tal dispersión solo cuando se satisfacen ciertas condiciones geométricas, las cuales pueden ser expresadas por la Ley de Bragg o por las ecuaciones de Laue. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X. El campo de aplicación más importante de la técnica es la identificación de fases cristalinas presentes en la muestra sólida o de polvo, tanto en un aspecto cualitativo como cuantitativo. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca. La identificación se realiza comparando el espectro difractograma de la muestra a identificar, con los patrones registrados en una base de datos reconocida internacionalmente. El patrón de difracción que se obtiene de cualquier cristal, comprende tanto las posiciones como las intensidades de los efectos de la difracción, las cuales son una propiedad física fundamental de la sustancia que nos sirve para su rápida identificación y para la completa elucidación de su estructura. El análisis de la posición de los efectos de la difracción lleva inmediatamente al conocimiento del tamaño, forma y orientación de la celda unitaria. [24]

1.9.2 ÁREA SUPERFICIAL

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuan rápido se quema un sólido, cuan pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuan satisfactoriamente los materiales de construcción resisten las inclemencias del tiempo, cuan satisfactoriamente un catalizador

promueve una reacción química, o cuan efectivamente un absorbedor elimina un contaminante. 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 lo tanto mucho más reactivas. Estas partículas suelen ser pasadas por alto si solo se mide el tamaño de partícula, pero su contribución debe ser tomada muy en cuenta cuando se considera el área superficial. La mayoría de las partículas, además tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de mediciones lineales comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes. [25]

El método básico de medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones. Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos también establecen el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. [25]

1.9.3 DENSIDAD APARENTE

La Densidad Aparente y Porosidad Aparente, son unas de las propiedades principales de los materiales cerámicos como ladrillos refractarios,

conformados, etc. Estas propiedades son usadas comúnmente en la evaluación y comparación de productos de calidad y como parte de un criterio para la selección y uso de algunos productos cerámicos sobre una variedad de aplicaciones industriales. Los métodos de pruebas estándares de la ASTM son utilizados para determinar estas propiedades y otras como Absorción de Agua y Gravedad Específica Aparente; y están disponibles para su uso en control de calidad, investigaciones y desarrollos tecnológicos.

Las consideraciones fundamentales para el uso de estos métodos son que los especímenes no tengan ninguna reacción con el agua o no sean atacados por esta, que los especímenes de prueba estén conformados dentro de los requerimientos: tamaño, configuración, caras originales; los poros abiertos de los especímenes son llenados totalmente con agua durante el tratamiento de ebullición; y el secado de estos especímenes (saturados) es llevado a cabo de manera consistente y uniforme para evitar sacar el agua de los poros. La desviación de alguna de estas consideraciones afectaría los resultados de prueba. [26]

TRATAMIENTO DE EBULLICIÓN

Una vez tomadas en cuenta las consideraciones mencionadas, son obtenidos los pesos de los especímenes de prueba:

1.- *Peso en seco*, D- Los especímenes de prueba deben mantener un peso constante, pueden ser calentados de 105-110° C para determinar su peso, o puede omitirse este procedimiento cuando se conoce el peso de las muestras de prueba o bien cuando se toman directamente de un horno.

Se colocan los especímenes de prueba en agua y se ponen en ebullición por 2 h. Durante el periodo de ebullición, se mantienen cubiertos totalmente con agua, y no es permisible el contacto con el fondo del contenedor. Después del periodo de ebullición se enfrían los especímenes a temperatura ambiente aún cubiertos totalmente con agua por un mínimo de 12 h antes de ser pesados.

2.- *Peso sumergido, S*- Se determina el peso sumergido después de la ebullición mientras son suspendidos en agua. Este peso es acompañado por los especímenes suspendidos en un alambre de cobre doblado colgado de un brazo de la balanza. La balanza debe ser previamente tarada con el alambre colocado e inmerso en agua a la misma profundidad como se usará cuando el espécimen sea colocado.

3.- *Peso saturado, W*- Después de determinar el peso suspendido, se seca ligeramente cada espécimen con un lino liso humedecido o tela de algodón para remover todas las gotas de agua de la superficie y así determinar el peso saturado, W. Se realiza la operación de secado enrollando ligeramente los especímenes sobre la tela húmeda, la cual fue previamente saturada en agua. El secado excesivo puede causar error separando o sacando el agua de los poros del espécimen. [26]

CALCULOS:

- Volumen exterior, V (cm³) - Se obtiene sustrayendo el peso suspendido del peso saturado, ambos en gramos:

$$V, (\text{cm}^3) = W - S \quad (1)$$

- Volumen de poros abiertos y porciones inaccesibles-

$$\text{Volumen de poros abiertos, (cm}^3) = W - D \quad (2)$$

$$\text{Volumen de porciones inaccesibles, (cm}^3) = D - S \quad (3)$$

- Densidad Aparente, B (g/cm³)- Es el cociente de su peso en seco dividido por el volumen exterior, incluyendo poros:

$$B, (\text{g/cm}^3) = D/V \quad (4)$$

DENSIDAD RELATIVA O VERDADERA

Esta densidad es obtenida directamente de las mediciones mediante el Método de Arquímedes, la cual toma en cuenta solo la cantidad de masa del

espécimen y unidad de volumen, sin considerar porosidades, abierta o cerrada.

La medida de la densidad supone cuantificar la masa del cuerpo utilizando una balanza y haciendo las correcciones correspondientes. La medida del volumen se hace geoméricamente en el caso de sólidos regulares, o por desplazamiento de agua al sumergirlo cuando el sólido es insoluble en agua. En este último caso hay que tener en cuenta la corrección de la densidad del agua con la temperatura. El picnómetro permite medir la densidad relativa o verdadera de un líquido o sólido respecto al agua por comparación entre el peso del picnómetro lleno de líquido o sólido en estudio y el peso del aparato lleno de agua destilada.

1.9.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Microscopía es importante en el estudio de los materiales ya que nos muestra la microestructura y así se puede encontrar su relación con las propiedades. En general en todos los microscopios electrónicos, los electrones entran al espécimen y los mismos o diferentes electrones salen de él para formar la imagen. Puesto que los electrones tienen una longitud de onda mucho más corta que los fotones de luz, son capaces de generar información con mayor resolución. El microscopio electrónico de barrido (MEB), es un instrumento diseñado para estudiar con buena resolución la superficie de los sólidos, gracias al gran número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, estas nos permiten obtener con los sistemas de detección apropiados importante información, desde la orientación cristalina, como composición química, estructura magnética o potencial eléctrico del material en observación [27]. Mientras que el microscopio óptico forma la imagen a partir de la luz reflejada sobre la superficie de una muestra, los microscopios electrónicos utilizan electrones para la formación de la imagen. Puesto que los electrones tienen una

longitud de onda mucho más corta que los fotones de luz, son capaces de generar información con mayor resolución [28].

Un microscopio electrónico de barrido MEB crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de esta. Por lo tanto la imagen en la pantalla del MEB es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.[27]

1.9.5 ANÁLISIS TÉRMICO

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica como son: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas,

transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud. Permite también la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas.^[29]

1.9.5.1 DILATOMETRÍA

La dilatometría es una herramienta de gran importancia en el procesamiento de materiales en general, principalmente cuando se parte de polvos para su formado. Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica.

Aplicaciones:

- Simulación de tratamientos térmicos de componentes de grandes dimensiones.
- Estudio de transformaciones micro estructurales.
- Determinación de coeficientes de dilatación.
- Curvas de transformación CCT, TTT.

La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud. El análisis térmico permite la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas.

Específicamente, esta técnica se basa en la determinación de los cambios dimensionales (longitudinalmente) de un material a medida que es calentado y enfriado a través de un programa de calentamiento, es decir, se estudia la expansión y contracción de un material conforme es calentado.^[30] Existen

dos modalidades cuando se utiliza la técnica de dilatometría térmica para estudiar un material:

1. Si la muestra consiste de un polvo compactado no sinterizado, el análisis térmico se le denomina irreversible y es obtenido el comportamiento completo de expansión/contracción del material. Este modo de análisis es de gran utilidad para el diseño de un ciclo de sinterizado para un material.

2. Si la muestra es un material sinterizado el análisis dilatometrico mide su expansión térmica. Este tipo de estudios son conocidos como mediciones reversibles y se utilizan para determinar el coeficiente de expansión térmica de un material.

1.9.5.2 DSC-TGA

Simultaneous Differential Scanning Calorimetry (DSC), Mide la velocidad del flujo de calor, compara las diferencias entre la velocidad del flujo de calor de la muestra y algún material de referencia conocido, estas diferencias determinan las variaciones en la composición del material, cristalinidad y oxidación; por lo que DSC mide la capacidad de calor específica, calores de transición, y temperaturas de cambios de fase y puntos de fusión. Por tanto, un dispositivo simultaneo de DSC-TGA (Thermogravimetric Analysis, TGA) es usado para caracterizar cualquier material que exhiben un cambio en su peso por pérdidas de masa como función de la variación de la temperatura o una transformación de fase entre la temperatura ambiente hasta 1500°C. La masa de una sustancia y la diferencia de entradas de energía en una sustancia y un material de referencia, ambas se miden simultáneamente en función de la temperatura mientras que la sustancia y el material de referencia se sujetan a un programa controlado de la temperatura.^[30]

1.9.6 MICRODUREZA VICKERS.

Los materiales cerámicos son utilizados en diversos campos, e independientemente de su composición y estructura, estos son frágiles, pero muchos son utilizados en donde se requiere de alta dureza, resistencias al desgaste y otras propiedades. Sin embargo la incapacidad del material para deformarse plásticamente antes del agrietamiento, propiedad conocida como fragilidad que depende de propiedades como el módulo de Young (E), la dureza (H) etc., ha frenado su posibilidad de aplicación [31]. Para los cerámicos, la dureza se puede definir como la resistencia del material a la acción de ser rayado o penetrado. De acuerdo a esto, un material duro presentará indentaciones de tamaño pequeño y de poca profundidad mientras en un material blando se observarán mayores profundidades y huellas de mayor tamaño para una carga similar.[32] Hay diversos métodos de medir la dureza, si bien la mayoría consiste en utilizar un pequeño indentador, dispositivo que trata de penetrar el material. Un método ampliamente utilizado en la determinación de dureza para estos materiales es la prueba Vickers. El indentador utilizado en este método de dureza es una punta pequeña piramidal de diamante de cuatro lados con un ángulo de 136° (Figura 2.6).

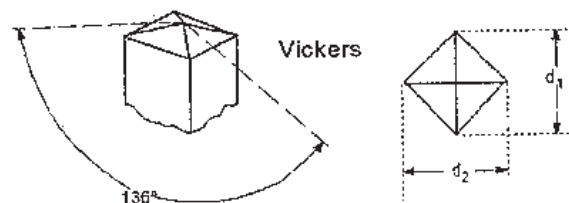


Figura 1.9.6 Geometría de un indentador usado en la prueba Vickers.

El interés de la determinación de la dureza en los materiales estriba en la correlación existente entre la dureza y la resistencia mecánica, siendo un método de ensayo más económico y rápido, que por ejemplo el ensayo de tracción, por lo que su uso está muy extendido. Hasta la aparición de la

primera máquina Brinell para la determinación de la dureza, ésta se medía de forma cualitativa empleando una lima de acero templado que era el material más duro que se empleaba en los talleres.

Las escalas de uso industrial actuales son las siguientes:

- a) Dureza Brinell
- b) Dureza Rockwell
- c) Dureza Wedsters
- d) Dureza Vickers
- e) Dureza Shore

La dureza Vickers (HV) es calculada a partir de la carga P en kgf (1 kgf = 9.81 N) y el valor d correspondiente al promedio de las dos diagonales d_1 y d_2 de la indentación, expresado como carga por unidad de área de la indentación:

$$HV = \frac{1.8544 \cdot P}{d^2} \quad (5)$$

Finalmente, la dureza Vickers es reportada con el número calculado seguido de la abreviación HV y la carga en kgf debido a que el valor de dureza es dependiente de la carga.

1.9.7 NANOINDENTACIÓN

La nanoindentación es un tipo de prueba de dureza, que hace mediciones continuamente de carga-desplazamiento durante el proceso en el que el indentador es cargado y descargado sobre la superficie de una muestra a profundidades submicrónicas^[33]. Esta técnica tuvo su origen en el ensayo de dureza en la escala Mohs alrededor de 1822, en la cual los materiales que rayaron permanentemente otros materiales fueron clasificados como más duros, asignándole al diamante el valor de 10 que es el máximo valor en esta

escala; Así la nanoindentación es simplemente una prueba de indentación en la cual la escala de longitud de penetración está medida en nanómetros (10^{-9}m) en vez de micrones (10^{-6}m) o milímetros. El ensayo de indentación consiste en presionar un indentador sobre la superficie de una muestra, dejando una impresión sobre ella como se muestra en la Figura 1.9.7.1. Aparte de la escala de desplazamiento envuelta, la característica distintiva de la mayoría de las indentaciones es la medida indirecta del área de contacto, que es el área de contacto entre el indentador y la muestra.

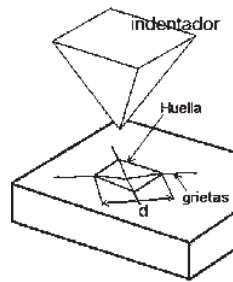


Figura 1.9.7.1 Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers.

Los primeros trabajos de nanoindentación se realizaron de manera sistemática hacia finales de los 70's y durante inicios de la década de los ochenta, y no fue sino hasta el año de 1986 cuando se realizó un trabajo más comprensivo, trabajo que posteriormente fue mejorado para el año de 1992 donde se propuso un método para la interpretación de los ensayos de nanoindentación.^[31]

En las pruebas convencionales de indentación el área de contacto es calculada de las mediciones directas de las dimensiones de la impresión residual de la muestra después de remover la carga. En las pruebas de nanoindentación la impresión residual de la muestra es muy pequeña (del orden de micrones) para ser medida directamente por el método convencional; por lo tanto, se hace costumbre determinar el área de contacto midiendo la profundidad de penetración del indentador en la superficie de la muestra, así, con la geometría conocida del indentador se provee una medición directa del área de contacto de la carga total ^[34]. Los valores de las

propiedades mecánicas dureza y módulo elástico se estiman de esa superficie del material es decir analizando los resultados de la curva de carga-profundidad de penetración (Curva P-h) la cual se ilustra en la Figura b). La información obtenida o parámetros más importantes de la curva P-h es la máxima carga aplicada, P_{max} , la máxima profundidad de penetración h_{max} , la profundidad final de penetración h_f , gradiente de la curva inicial sin carga (rigidez) S , y la rigidez extrapolada de penetración al eje h , h_s .^[31] Figura 1.9.7.2.

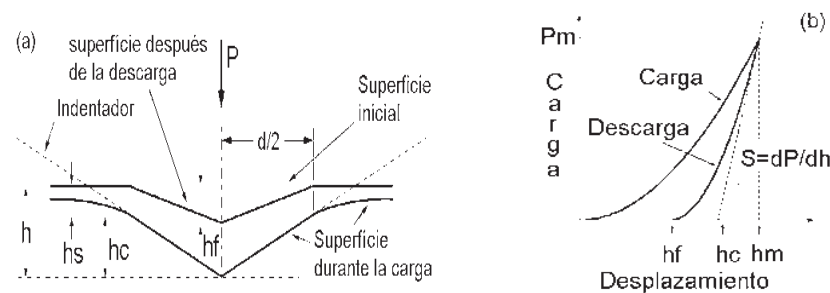


Figura 1.9.7.2 a) Perfil de la huella producida por un indentador Vickers durante y después de la aplicación de la carga, b) Curva de carga-desplazamiento producida durante el contacto.

La rigidez del sistema S , intervienen tanto como la rigidez de la máquina como la de contacto. Por conveniencia se utiliza el inverso de S , rigidez inversa que se representa por el símbolo C (compliance) y tiene dos componentes: C_f , relacionada con la máquina y C_s relacionada con el material por lo que:

$$dh/dP = 1/S = C = C_f + C_s \quad (6)$$

Con este valor se calcula la altura de contacto:

$$h_c = h_m - 0.75 P_m/S \quad (7)$$

Si la geometría del indentador es perfecta el área de contacta se calcula:

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad (8)$$

Una vez conocida el área de contacto se puede obtener la dureza del material por medio de:

$$H = P_m/A_C \quad (9)$$

Definido el módulo de elasticidad reducido como:

$$1/E^* = [(1-\nu^2)/E]_{\text{delindentador}} + [(1-\nu^2)/E]_{\text{delmaterialindentado}} \quad (10)$$

Se puede calcular el valor del Módulo de Elasticidad del material indentado a través de:

$$E^* = [(\pi)^{1/2}/2][hP/dh][1/(A_C)^{1/2}] \quad (11)$$

La teoría desarrollada para el cálculo de dureza mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador. Afortunadamente, los materiales cerámicos tienden a presentar éste hundimiento y no hay apilamiento alrededor de la indentación como sucede en los materiales rígidos plásticos, en los cuales la técnica produce grande errores ^[31].

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido para desarrollar los aglomerados esféricos de Alúmina a partir del goteo de suspensiones de pseudoboehmita sin siembra y sembrada tanto ex-situ como in-situ con semillas de α -alúmina.

El desarrollo experimental de este trabajo de investigación se basa en dos etapas principales como se muestra a continuación en la Figura 2.1.1 y 2.1.2:

1) Se parte de una ruta de síntesis mediante el proceso U.G. [2,3,35-38], para la obtención de polvos precursores pseudoboehmíticos, (Figura 2.1.1) (Durante esta síntesis se llevó a cabo el sembrado insitu al 2.5% en peso de semillas de α -Alúmina).

2) Proceso de aglomeración de gránulos esféricos para la formación de bolas de alúmina. Una vez obtenidos los polvos precursores pseudoboehmíticos sin siembra y sembrados, se llevó a cabo la obtención de bolas de alúmina por aglomeración mediante el goteo de la suspensión (Figura 2.1.2). (El sembrado exsitu con semillas de α -Alúmina al 2.5% en peso fue realizado dentro de uno de los bloques del diagrama experimental).

2.1 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES. (PRIMERA ETAPA)

Para la obtención de la pseudoboehmita se partió de un sulfato de aluminio grado comercial, el cual se somete a una reacción amoniacal conforme a la literatura [35-37], consistente en las etapas establecidas en la Figura 2.1.1, en la cual también se muestra en que etapa de este proceso se llevó a cabo el sembrado in-situ con semillas de α -alúmina.

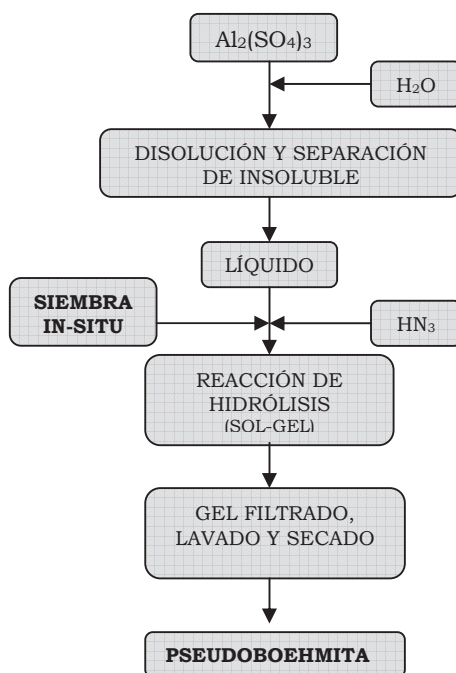


Figura 2.1.1 Diagrama esquemático del proceso de obtención de pseudoboehmita.

Siguiendo la dirección indicada con las flechas, a partir del sulfato de aluminio grado comercial, el cual se mezcla vigorosamente en una parrilla magnética (200 gr. de sulfato de aluminio por cada litro de agua destilada) hasta su total disolución; posteriormente se deja reposar por 48 h con la finalidad de eliminar los residuos que no hayan sido disueltos. Se acondiciona previamente un matraz de tres bocas con agua destilada (1/4 de la solución a gotear) a temperatura y pH controlados, procediendo después a gotear la solución de sulfato de aluminio bajo agitación constante y bajo una

inyección constante de gas amoniacado. El sembrado in-situ se realiza durante esta etapa, para lo cual se colocan en el matraz de tres bocas las semillas de α -alúmina en un 2.5% en peso. Una vez terminada la solución de sulfato se deja madurar por 30 min. con el propósito de que todos los sulfatos reaccionen con el amoniacado; pasado el tiempo de maduración se filtra inmediatamente la solución en caliente con una bomba a vacío formándose una torta la cual se enjuaga con agua amoniacal preparada a las mismas condiciones de temperatura y pH, y posteriormente se enjuaga con agua caliente para quitar el amoniacado presente. Finalmente se hace la prueba de sulfatos para comprobar que no hayan quedado estos residuos, si sale positiva se repulpa la torta y se enjuaga nuevamente con agua amoniacal y agua caliente respectivamente, si la prueba sale negativa la torta se lleva a la estufa para secar.

2.2 RUTA EXPERIMENTAL

2.2.1 PREPARACIÓN DEL SOL

La Figura 2.2.1, muestra el diagrama de la ruta experimental seguida para la obtención de las bolas de alúmina. Una vez obtenidos los polvos pseudoboehmiticos sin siembra y con siembra in-situ, se procedió conforme a la literatura ^[3]: los polvos fueron sometidos a un proceso de peptización por un tratamiento mecanoquímico con ácido nítrico (HNO_3), a una relación $\text{HNO}_3/\text{mol Al}_2\text{O}_3=250$ meq, para llevar los polvos a un nivel coloidal y así obtener una optima dispersión de los mismos.

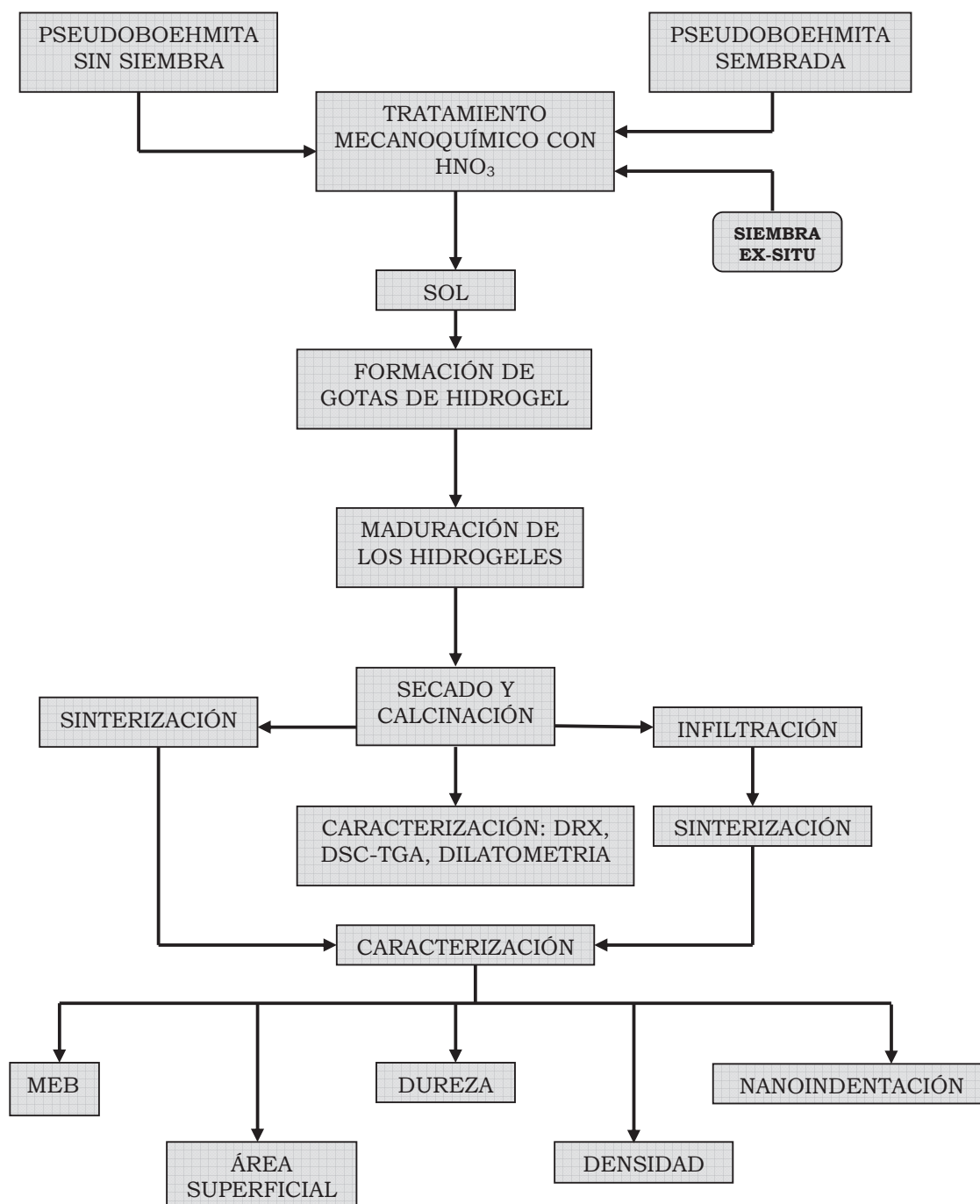


Figura 2.2.1 Ruta experimental

Se coloca de 10-13% en sólidos de los polvos precursores en un mortero de ágata y se adiciona gradualmente el ácido nítrico y un 3% de agua destilada

hasta llegar a dicha relación de 250 meq HNO_3 /mol de alúmina, sin dejar de agitar hasta obtener una masa chiclosa y pastosa, si es así, se sigue agitando durante 15 min., esto asegurará que se está llevando a cabo una buena dispersabilidad, si después de haber agitado por 5 minutos no se observa dicha pastosidad, entonces agregar más agua poco a poco sin dejar de agitar. Una vez pasados los 15 min., se adiciona el resto del agua. La consistencia final debe ser tal que, al levantar la mano del mortero se vea una suspensión homogénea que pueda fluir a través del dispositivo alimentador. En esta etapa de preparación, se realiza el sembrado exitu con semillas de α -Alúmina al 2.5% en peso.

De esta manera se obtienen los tres hidrogeles precursores de los medios de molienda en forma de bolas o aglomerados esféricos los cuales se mencionan a continuación:

- a) Bolas sin siembra, obtenidas directamente de la pseudoboehmita sintetizada mediante el proceso U.G.
- b) Bolas con siembra insitu, igualmente, obtenidas a partir de la pseudoboehmita sembrada durante síntesis.
- c) Bolas con siembra exitu, obtenidas a partir de hidrogeles en los cuales el sembrado se realizó durante el tratamiento mecanoquímico de la pseudoboehmita.

2.2.2 COLUMNA DE AGLOMERACIÓN

La columna de aglomeración consiste de un tubo largo al cual se le colocó en la parte inferior al tubo un matraz como se ilustra en la Figura 2.2.2. Dicha columna contiene dos medios inmiscibles: a) Un medio orgánico (Hexano) el cual tiene la función de darle forma a la gota y formar la bola esférica por medio de las tensiones superficiales, b) Una solución amoniacal que tiene la

función de neutralizar el hidrogel ácido y dar resistencia a la bola en verde permitiéndoles que al chocar con la parte inferior de la columna no se rompan y resistan el peso de las que se forman después y caen encima^[3], dicha solución amoniacal contiene 40 gr/l de glicerol para dar viscosidad a la solución y lauril sulfato de sodio para disminuir la tensión superficial en la interfase con el medio orgánico.



Figura 2.2.2 Columna de aglomeración.

2.2.3 GOTEADO DE LAS SUSPENSIONES

El goteo de las suspensiones puede ser llevado a cabo mediante dos diferentes medios de alimentación, una jeringa o bien mediante una bomba peristáltica, los dos medios son eficientes, en este trabajo se hicieron pruebas con ambos para obtener los aglomerados, sin embargo, utilizando la bomba peristáltica se realiza un goteo mucho más rápido y más homogéneo, por lo que se recomienda utilizar este.

El aglomerado con jeringa requiere que la suspensión a gotear contenga el 13% en sólidos, para el caso del uso con la bomba peristáltica se incrementa un poco el por ciento en líquidos, ya que la suspensión debe ser un poco

más fluida. A la bomba peristáltica se le acondiciona una manguera de polietileno de 50 cm de longitud y 2 mm de diámetro interior (este diámetro depende del tamaño de bola deseado ya que si se requiere de un tamaño de bola pequeño se utiliza un diámetro de alimentación pequeño y viceversa). Un extremo es colocado directamente en el mortero con la suspensión y el otro lado es sumergido en la parte superior de la columna de aglomeración (hexano), se agita la suspensión y se va bombeando, la velocidad de bombeo se regula dependiendo de la caída que tengan los aglomerados la cual debe ser relativamente lenta. Las gotas acuosas al pasar por el hexano son insolubles en él, y estas tienden a obtener una forma de mínima área superficial (la forma de mínima energía superficial es la esfera); al ir gravitando por medio de la solución amoniaca éstas van gelificando y/o estabilizando su estructura para resistir la tensión empleada por la transferencia y tratamiento subsiguiente en el proceso de maduración.

2.2.4. MADURACION DE LOS HIDROGELES

Una vez realizado el goteo de toda la suspensión preparada y colectados los hidrogeles en la parte inferior de la columna, finalmente las bolas en verde se dejan un tiempo en maduración de 20 a 25 minutos (Figura 2.2.4) con la finalidad de que se neutralicen para así adquirir cierta resistencia en verde y no se deformen fácilmente durante el proceso de lavado. En esta etapa del proceso los aglomerados contienen cargas positivas adquiridas por el ácido nítrico al momento de la peptización, las cuales reaccionan con cargas negativas adquiridas del NH_3 en solución acuosa (NH_4OH) al pasar por la solución de la columna, por lo tanto el gel se neutraliza formando una sal, dando al gel una textura sólida. Transcurrido dicho tiempo las bolas son lavadas cuidadosamente con agua destilada y se dejan secar a temperatura ambiente durante 12 horas.



Figura 2.2.4 Maduración de los hidrogeles.

2.2.5 CALCINACIÓN Y SINTERIZACIÓN

Una vez transcurrido el tiempo de maduración de los hidrogeles, las bolas fueron lavadas con agua destilada cuidadosamente para evitar su deformación; después fueron secadas a temperatura ambiente por 12 h, posteriormente, se colocaron en una estufa a 80°C por 12 h y finalmente fueron calcinadas a 1000°C por 1 h con una velocidad de calentamiento de 5°/min. Una vez calcinadas a 1000°C, una parte de ellas fue destinada para ser caracterizada por rayos X, donde las bolas fueron previamente calcinadas a 1100°, 1150° y 1200°C para observar la evolución estructural con respecto a la temperatura; Posteriormente fueron sinterizadas a 1500°C por 2 h con una velocidad de 10°/min. Después fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas.

En esta etapa del proceso y con la finalidad de incrementar la densificación se prepararon bolas para ser infiltradas con pseudoboehmita. Para llevar a cabo este proceso las bolas fueron calcinadas a 1200°C por 1 h y posteriormente infiltradas (Capítulo 2.2.6) y nuevamente se calcinaron a 1200° C por una hora, para después ser sinterizadas hasta 1500° C por 2 h, de igual forma fueron caracterizadas por las mismas técnicas mencionadas anteriormente.

2.2.6 INFILTRACIÓN

La infiltración se lleva a cabo por efecto de capilaridad con el fin de reducir al mínimo la porosidad restante en las bolas antes de la etapa del sinterizado.^[39] Una vez que las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu fueron calcinadas a 1200°C por 1 hr., fueron puestas en una suspensión de pseudoboehmita al 5% en sólidos, la cual se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 80°C por 12 horas; transcurrido este tiempo las bolas fueron secadas a temperatura ambiente por 12 h, posteriormente, fueron nuevamente infiltradas bajo el mismo procedimiento y finalmente calcinadas a 1200°C por 1 h con una velocidad de calentamiento de 10°/min; Este procedimiento fue realizado dos veces para cada muestra y finalmente las bolas fueron sinterizadas hasta 1500°C por 2 horas.

2.2.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS BOLAS

Se llevó a cabo la caracterización de las bolas sinterizadas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu a través del uso de varias técnicas como difracción de rayos-X (DRX), que se realizaron en un difractómetro de rayos-X Bruker D8-Advance con radiación K_{α} de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las fases presentes se identificaron mediante las cartas de difracción JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). La técnica de dilatometría térmica fue empleada con el objeto de estudiar el comportamiento de expansión/contracción de las bolas sin siembra las cuales servirán como referencia para comparación con las bolas con siembra exitu y con siembra insitu. El análisis se llevó a cabo utilizando un dilatómetro Theta-Dilatronic II SDP. El ciclo térmico en el que se estudiaron las muestras fue desde temperatura ambiente hasta 1550°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min. También se realizó la medición del área superficial específica de las muestras por medio del método BET en un equipo Quantasorb Jr.

Quantachrome, también se midió el área superficial específica de la bola comercial con el propósito de tomarla como dato de referencia para la comparación entre las bolas aquí elaboradas. La densidad aparente fue cuantificada por medio de métodos de prueba estándares de la ASTM conforme al método general de Arquímedes. Se realizaron pruebas de DSC-TGA en el equipo Instrument SDT Q600 V8.2 Build 100 con la finalidad de dar seguimiento a los fenómenos fisicoquímicos involucrados durante el proceso de calcinación-sinterización. Para la realización de la caracterización morfológica se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM 6400. También se llevó a cabo el análisis de dureza en las bolas sinterizadas y fue realizado mediante un micro-durómetro Mitutoyo, MVK-HVL el cual tiene como indentador una punta de diamante con geometría Vicker's. Para esto, las muestras primeramente fueron montadas en resina de poliéster y desbastadas con lijas de diferentes tamaños (100, 120, 180, 240, 280, 320 hasta la de 1500) y pulidas hasta obtener una superficie totalmente plana. Posteriormente, se llevaron acabo 3 indentaciones en cada muestra aplicando una carga de 500 g la cual se mantuvo por un tiempo de 15 segundos. El valor de dureza Vickers reportado corresponde al promedio de las 3 mediciones realizadas. La carga de trabajo seleccionada para llevar acabo las mediciones fue de 500 g debido a la dificultad de medir con precisión las diagonales de la indentación, ya que a cargas menores, debido al tipo de material no se logran obtener las huellas. Las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente se describen con mayor detalle en el capítulo 1.9.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe el análisis y discusión de los resultados obtenidos.

3.1 DIRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis de Rayos X realizado en el presente trabajo muestra la evolución estructural de las fases presentes conforme a las temperaturas de transformación que se tienen en las bolas de acuerdo al proceso de calcinación. En este trabajo se estudió la evolución estructural de las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu mediante sus velocidades de calcinación de 5°C/min a diferentes temperaturas, 1100°C, 1150°C y 1200°C por 1 h, ya que en este rango de temperaturas se presenta la transformación a la fase estable α -Alúmina. Por lo tanto, mediante este análisis fue posible conocer el efecto del sembrado de las semillas en las temperaturas de transformación. La Figura 3.1.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las bolas sin siembra calcinadas a las diferentes temperaturas mencionadas. Para la Figura 3.1.1 a) PB sin calcinar, se pueden observar los picos característicos de la pseudoboehmita con un ensanchamiento considerable en sus picos que es debido a la fase pseudocristalina de la boehmita (pseudoboehmita) y además coinciden con los de la literatura [2]; b) Bolas calcinadas a 1100° C, se observa la presencia de dos fases, γ y θ -Alúmina correspondiente a las fases precursoras de la α -Al₂O₃; y c) Bolas calcinadas a 1150° C, donde desaparece completamente la fase γ -Alúmina y permanece aún la fase θ -Alúmina, además de que se observa el comienzo de la formación de la fase α -Al₂O₃ por la presencia de

algunos picos característicos; para d) Bolas calcinadas a 1200° C se muestra que desapareció completamente la fase θ -Alúmina y se tiene la transformación total a la fase estable α -Al₂O₃.

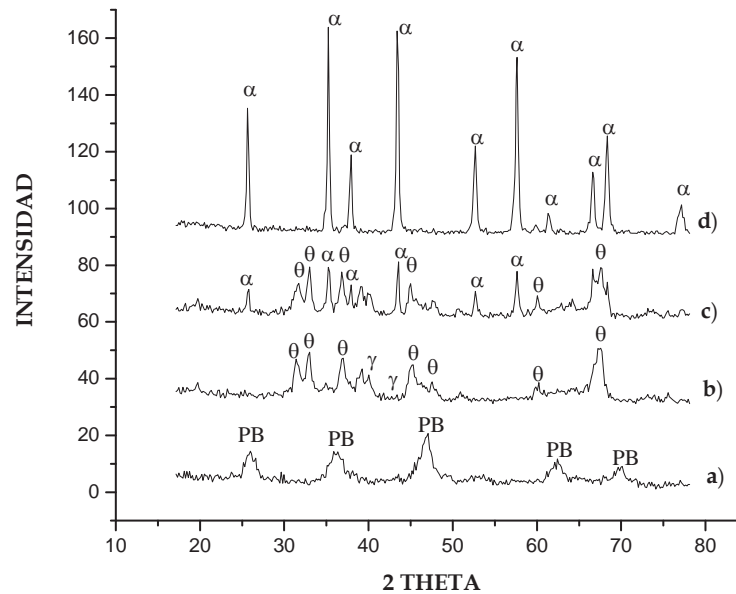


Figura 3.1.1 Patrones de difracción de rayos X de bolas de alúmina sin siembra, a) PB sin calcinar, b) 1100°C, c) 1150°C y d) 1200°C.

La Figura 3.1.2 muestra los patrones de difracción de las bolas con siembra exitu: a) Bolas calcinadas a 1100° C, puede observarse solo la presencia de la fase θ -Alúmina, que, a diferencia del patrón de difracción de las bolas sin siembra a la misma temperatura mostrado en la figura 3.1.1 b), donde se observa todavía la fase metaestable de γ -Al₂O₃; b) Bolas calcinadas a 1150° C muestran la presencia de las dos fases, θ -Alúmina y α -Alúmina, con los picos de la segunda fase (θ -Al₂O₃) un poco más intensos y angostos que significa que se esta promoviendo una más rápida cristalización; y finalmente, c) Bolas calcinadas a 1200° C muestran la transformación total a la fase estable de α -Alúmina.

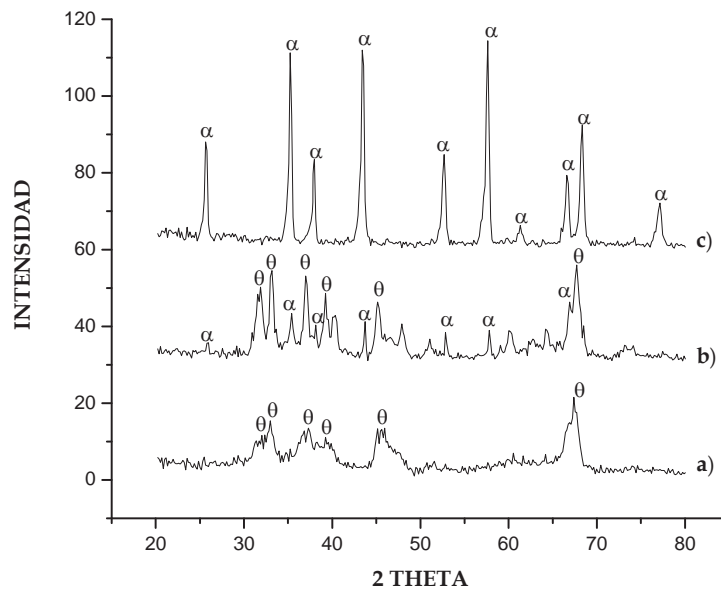


Figura 3.1.2 Patrones de difracción de rayos X de bolas de alúmina con siembra exitu, a) 1100°C, b) 1150°C y c) 1200°C.

La Figura 3.1.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de las bolas con siembra insitu a las mismas temperaturas de calcinación que las anteriores: en el difractograma del inciso a) Bolas calcinadas a 1100° C se observa sólo la presencia de los picos de difracción de la fase θ -Alúmina; b) Bolas calcinadas a 1150° C se tienen presentes las dos fases, θ -Alúmina y α -Alúmina, con una intensidad mayor en los picos de la fase α -Alúmina, además de que en general son más angostos, esto indica que en comparación con las muestras sin siembra y con siembra exitu se tiene una mayor cristalización con siembra insitu, lo cual sugiere que durante el proceso de sembrado se tiene una mejor dispersión de las semillas (núcleos) que permanecen homogéneamente distribuidas durante el proceso de formación de los aglomerados esféricos; finalmente para el difractograma del inciso c) Bolas calcinadas a 1200° C se observa la transformación total a la fase estable α -alúmina, y de igual forma se muestran picos mucho más intensos y angostos indicando que se alcanzó un mayor grado de cristalización.

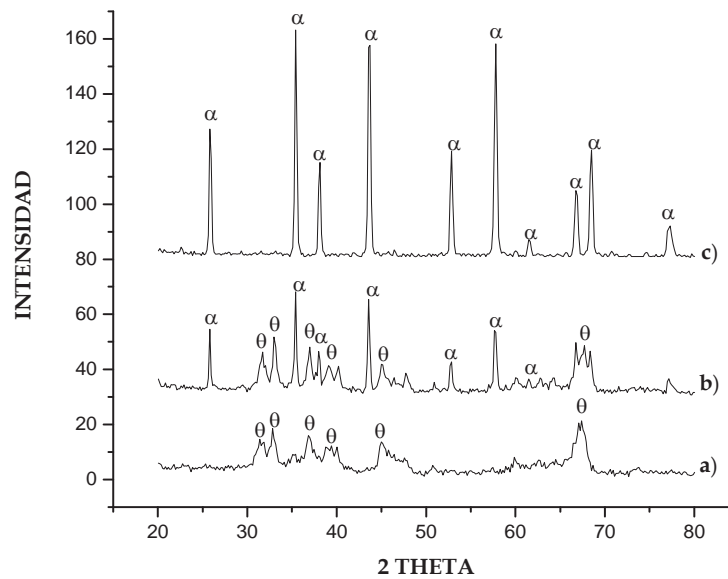


Figura 3.1.3 Patrones de difracción de rayos X de bolas de alúmina con siembra insitu, a) 1100° C, b) 1150°C y c) 1200°C.

Comparativamente entre los tres difractogramas puede apreciarse que a una temperatura de calcinación de 1100° C, las bolas sin siembra muestran la fase metaestable γ -Alúmina, mientras que para las bolas con siembra exitu y con siembra insitu no se mostró, lo cual indica ya el efecto del sembrado. A la temperatura de calcinación de 1150 °C, se tiene la presencia en los tres tipos de bolas de picos característicos de las fases θ -Alúmina y α -Alúmina, sin embargo, los picos más intensos y más angostos de la fase α -Alúmina se mostraron en las bolas con siembra insitu, seguido de las bolas con siembra exitu y finalmente las bolas sin siembra, esto es debido al efecto de la siembra ya que se inicia más rápidamente el proceso de transformación y a dicha temperatura se tiene una mayor cristalinidad para estas bolas. Finalmente a la temperatura de 1200° C puede observarse que el patrón de difracción de las bolas con siembra insitu mostraron los picos mas intensos y mas angostos debido al efecto de la siembra por esta ruta, por lo tanto, se tiene una mayor cristalinidad a las mismas temperaturas para las bolas con siembra insitu, mientras que en las bolas con siembra exitu los patrones de

difracción no mostraron un mayor efecto en el sembrado comparando con los patrones de difracción de las bolas sin siembra.

3.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

Los resultados de área superficial específica BET de los diferentes tipos de bolas se presentan en la Tabla III.2, así como también se presenta el análisis de una muestra de bolas comerciales la cual es tomada como referencia para el análisis de resultados. Estos resultados contemplan las muestras calcinadas a 1200 °C por 1 h sin infiltrar e infiltradas con pseudoboehmita calcinadas a la misma temperatura y también sinterizadas a 1500°C por 2 h.

De acuerdo a los valores de área superficial específica BET presentados, se puede observar que para las bolas calcinadas a 1200°C por 1 h, sin infiltrar, la mayor área superficial se observa en las bolas con siembra exitu que es de 16.054 m²/g, el área superficial de las bolas sin siembra fue de 14.037 m²/g que es un poco menor que el valor de las bolas con siembra exitu, y finalmente el área superficial de las bolas con siembra insitu fue de 12.046 m²/g, de dichos resultados puede decirse que no se mostró un efecto considerable con el sembrado exitu durante el tratamiento mecanoquímico, lo cual se corrobora con los resultados de rayos X en los cuales no se mostró mayor efecto de la siembra exitu en las temperaturas de transformación, lo cual puede ser debido a una distribución incompleta que permite tener una mayor porosidad que la muestra sin siembra; sin embargo, para las bolas con siembra insitu se puede observar que tienen la menor área superficial, lo cual se atribuye a un mayor efecto de sembrado por esta ruta, la cual permite lograr tener una mayor distribución de las semillas, que se ve reflejada tanto en la transformación a la fase alfa-alúmina mostrada en los análisis de DRX, como en una reducción de la porosidad comparada con las muestras sin siembra y sembrada exitu. En las muestras de bolas infiltradas y calcinadas a 1200° C puede observarse, que en los tres tipos de bolas, una disminución considerable en el área superficial, aproximadamente del 50%

comparando con las bolas no infiltradas a esta temperatura, más sin embargo, se presenta una tendencia similar a los resultados obtenidos antes del infiltrado. La mayor área superficial sigue siendo para las bolas con siembra exitu que es de 8.793 m²/g y de igual forma la menor área superficial de 6.528 m²/g es para las bolas con siembra insitu. Para las bolas sin infiltrar y sinterizadas a 1500° C puede decirse que sus áreas superficiales son demasiado bajas las cuales se obtuvieron bajo un rango de condiciones muy críticas, esto es, por el tipo de material, cuestiones de equipo y temperaturas de sinterización; sin embargo se puede observar que los resultados corresponden a materiales de baja porosidad abierta y los cuales presentan su valor similar al del área superficial de la bola comercial la cual fue de 0.045 m²/gr, y aunado a esto, de la bibliografía se tiene que el área superficial de la alúmina pura es de <1 m²/gr [40], por lo que esto da una buena estimación de los resultados obtenidos de las bolas producidas por estos métodos. Por consiguiente puede decirse que el efecto del sembrado promovió una disminución en el área superficial por la ruta de sembrado insitu el cual fue notorio a la temperatura de calcinación de 1200°C para las bolas sin infiltrar. Por otro lado, el efecto de la infiltración también disminuyó el área superficial de las bolas que también fue muy notorio a las temperaturas de calcinación de 1200°C, lo que da como resultado una mayor densificación y por consiguiente una disminución en la porosidad lo cual se corrobora con los resultados obtenidos de densidad aparente, porosidades y densidad relativa.

Tabla III.2 Área Superficial de las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu, infiltradas y sin infiltrar calcinadas a 1200° C y sinterizadas a 1500° C

BOLAS	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET m ² /g		
	SIN INFILTRAR 1200° C	INFILTRADAS 1200° C	SIN INFILTRAR 1500° C
Sin siembra	14.037	8.213	0.041
Siembra exitu	16.054	8.793	0.049
Siembra insitu	12.046	6.528	0.239
Comercial	0.045		

3.3 DENSIDAD APARENTE.

En las Tablas III.3.1 y III.3.2 muestran los resultados obtenidos de las pruebas de Densidad Aparente, que se encuentra presente en las bolas. Las pruebas realizadas fueron en las muestras calcinadas a 1200° C por 1 h y en las sinterizadas a 1500° C por 2 h, para las seis muestras correspondientes a infiltradas y sin infiltración; de igual manera se obtuvieron los valores de densidad de las bolas comerciales la cual es utilizada como punto de referencia para la comparación entre las bolas producidas.

En la Tabla III.3.1, se puede observar que las bolas calcinadas a 1200°C con siembra insitu presentan una densidad aparente de 2.21 g/cm³, en segundo lugar se tiene la densidad aparente de las bolas con siembra exitu con un valor de 2.16 g/cm³ un poco menor que la densidad de las bolas con siembra insitu, puede observarse que la densidad de las bolas con siembra exitu presenta valores muy similares a los valores de las bolas sin siembra que presentan un ligero incremento. Este incremento en las densidades de las bolas sembradas esta relacionado al efecto de las semillas de α -Alúmina, ya que, estas homogenizan el crecimiento de grano debido a la frecuencia de sitios de nucleación homogénea, y como consecuencia se reduce la porosidad e incrementan su densidad. Igualmente a esto, los valores de densidad aparente en las bolas sinterizadas a 1500° C, se puede observar, que el valor de mayor densidad es el de las bolas con siembra insitu que es de 3.74 g/cm³, en segundo término se encuentra la densidad de la bola con siembra exitu que es de 3.42 g/cm³, y por último se observa que la menor densidad es de 3.19 g/cm³ para las bolas sin siembra. Estos resultados aparentemente no coinciden con los resultados del área superficial ya que la mayor área superficial entre las diferentes bolas fue para las bolas con siembra insitu seguida del área superficial de la bola con siembra exitu, lo cual se atribuye que, al tener una disminución en el tamaño del grano la porosidad se encuentra distribuida más homogéneamente lo cual incrementa el área superficial, a pesar de que estas muestras presentan densidades mayores. Finalmente, la densidad teórica de la Alúmina es de

3.98 g/cm³, y la densidad aparente obtenida de la bola comercial fue de 3.82 g/cm³; comparativamente, la bola con siembra insitu tuvo un mayor porcentaje de acercamiento al valor de la bola comercial como se muestra en la tabla, por lo que se puede decir que la ruta de procesamiento con siembra insitu proveyó de mejores resultados respecto a esta variable.

Tabla III.3.1 Densidad Aparente de las bolas sin infiltrar, calcinadas a 1200° C por 1h y sinterizadas a 1500° C por 2 h.

BOLAS (SIN INFILTRAR)	DENSIDAD APARENTE g/cm ³ (1200° C)	DENSIDAD APARENTE g/cm ³ (1500° C)	% DENSIDAD CON RESPECTO DE LA BOLA COMERCIAL
Sin siembra	2.09	3.19	83.50
Con siembra exitu	2.16	3.42	89.52
Con siembra insitu	2.21	3.74	97.9
Comercial	DENSIDAD TEÓRICA = 3.98 g/cm ³		DENSIDAD APARENTE = 3.82g/cm ³

En la Tabla III.3.2, se puede observar que para las bolas calcinadas a 1200°C el rango de valores cae dentro de los mismos que los de los valores de las bolas sin infiltrar a esta temperatura lo que significa que aún no se muestra el efecto de la infiltración. Para las bolas sinterizadas a 1500°C se observa que el valor de las densidades disminuyó considerablemente con respecto al valor de las densidades de las bolas sin infiltrar. Este fenómeno se atribuye a que, como se podrá observar en las micrografías obtenidas por MEB, al momento de infiltrar se forma una coraza en las bolas la cual está constituida de la suspensión de pseudoboehmita utilizada para este fin, por lo cual durante la medición de las densidades estas disminuyen debido a que la medición toman en cuenta la región de esta coraza formada, la cual presenta una mayor porosidad.

Tabla III.3.2 Densidad Aparente de las bolas infiltradas, calcinadas a 1200° C por 1 h y sinterizadas a 1500° C por 2 h.

BOLAS (INFILTRADAS)	DENSIDAD APARENTE g/cm ³ (1200° C)	DENSIDAD APARENTE g/cm ³ (1500° C)
Sin siembra	2.11	3.01
Con siembra exitu	2.27	3.20
Con siembra insitu	3.00	3.63

3.4 DSC-TGA

Los siguientes resultados de DSC y TGA muestran las pérdidas en por ciento en peso a las temperaturas de calcinación, temperaturas de transformación, así como las reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren durante el tratamiento térmico. La Figura 3.4.1 muestra las curvas de DSC-TGA para las bolas con siembra exitu, donde se puede observar varias caídas en la curva de TGA (pérdida de peso). En el rango de temperatura de 25 a 300° C se presenta una pérdida de peso total del 22.5% que es atribuida a las pérdidas de agua molecular y agua estructural presentes en la muestra. Subsecuentemente, se observa una caída mas pronunciada de los 250° C a los 320° C, aproximadamente, que es atribuida a la pérdida de nitratos (11%). Finalmente se observa una ligera caída en la curva con una pérdida del ~5% a partir de la temperatura de 450° C, que es atribuida a la eliminación de agua estructural remanente. La última caída se muestra a 1152° C la cual podría ser debida a la eliminación de sulfato remanente presente en la muestra. En general se tiene una pérdida total de peso de la muestra con siembra exitu del 38.5%. En el caso de las curvas correspondientes a los cambios de calor muestran la presencia de tres picos endotérmicos a ~90°, 290° y 410° C que están relacionados con la evaporación de agua, eliminación de agua estructural y descomposición de los nitratos. Los primeros dos picos exotérmicos a 210° y 350° C son relacionados a las reacciones de descomposición; el pico exotérmico a 490° C es relacionado a la transformación de pseudoboehmita a la fase de

transición γ de la Alúmina, así como el pico exotérmico a 870°C es relacionado a la transformación de la fase γ -Alúmina a θ -Alúmina; y finalmente a 1210°C se tiene la transformación final de la Alúmina de transición a la fase estable α -Alúmina.

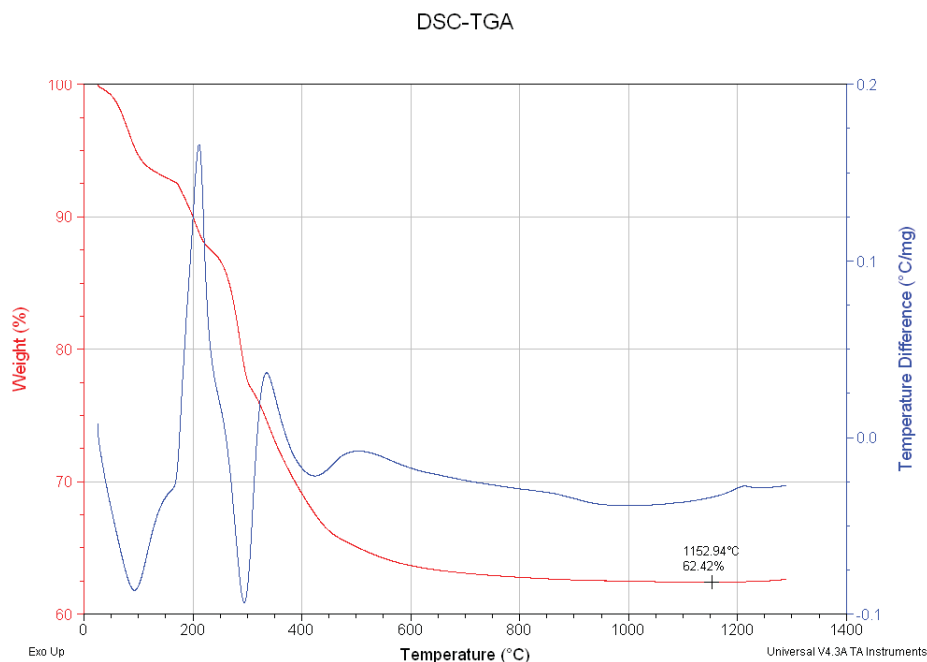


Figura 3.4.1 Curvas de DSC-TGA de las bolas con siembra exitu.

En la siguiente Figura 3.4.2 se muestra el resultado del análisis de las bolas con siembra insitu en la cual se observa que las curvas siguen un comportamiento similar a las curvas de las bolas con siembra exitu. En esta figura se observa una primera caída en la curva con una pérdida de peso del 11% de los 0 a 100°C , seguida de una pérdida de peso de 100° a 250°C del 5.5%, subsecuentemente, se observa una caída más pronunciada en la curva con una pérdida de peso del 16%, estos fenómenos se atribuyen a la pérdida de agua molecular y estructural y a la eliminación de nitratos presentes en el material. Finalmente se tiene una pérdida del $\sim 3.5\%$ a 1050°C que se atribuye a la deshidroxilación remanente durante el proceso de transformación a θ -Alúmina. Por otro lado se observa la presencia de tres picos endotérmicos a 90, 290°C y 390°C , relacionados a la evaporación del

agua, eliminación de agua estructural y a las reacciones de descomposición de nitratos. A 275° C se muestra un pico exotérmico relacionado a la reacción de descomposición así como también a ~390° C. A 450° C se observa el pico exotérmico atribuido a la transformación de pseudoboehmita a la fase de transición γ -Alúmina, y finalmente a 1195° C se muestra el pico exotérmico relacionado a la transformación final de la fase de transición a la fase α -Alúmina.

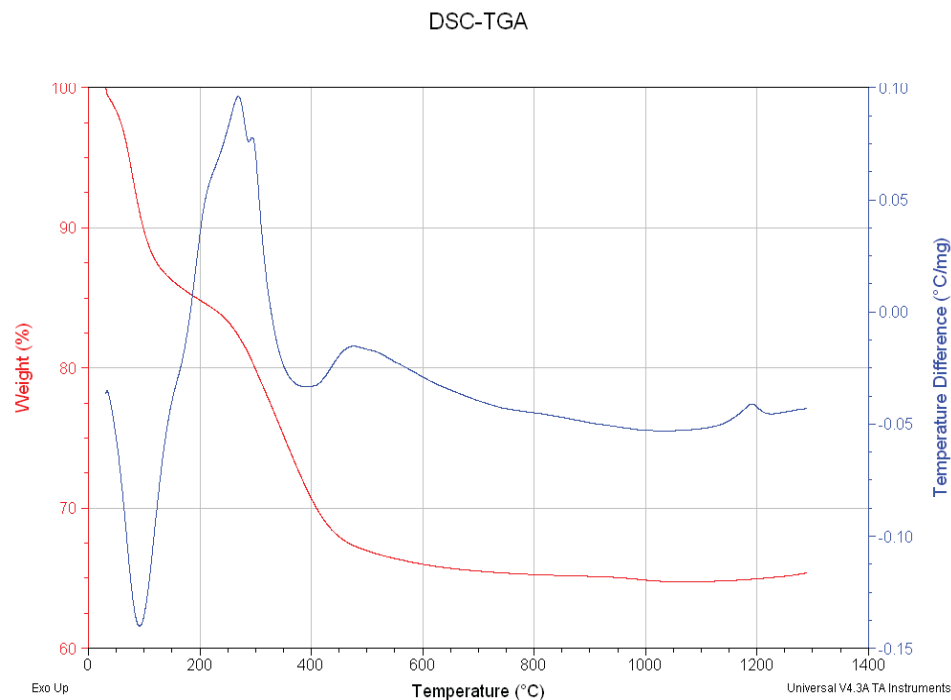


Figura 3.4.2 Curvas de DSC-TGA de las bolas con siembra insitu.

De los resultados de DSC-TGA de los dos tipos de bolas se tiene que las bolas con siembra insitu presentan menores temperaturas de transformación, principalmente en la transformación a γ -Al₂O₃ y la transformación $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃, debido a la ruta de sembrado, lo cual esta de acuerdo con los resultados de rayos X y dilatometría que se verá posteriormente.

3.5 DILATOMETRIA

La Figura 3.5.1 muestra las curvas de encogimiento lineal obtenidas mediante la técnica de dilatación térmica para las bolas en verde sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu. También se presentan en las gráficas de la Figura 3.5.2 la derivada de cada una de las curvas dilatométricas de la Fig. 3.5.1, las cuales representan las máximas velocidades de encogimiento en los eventos más representativos que involucran cambio de volumen.

En la Figura 3.5.1, los tres tipos de bolas muestran un comportamiento similar en las inflexiones de las curvas, sin embargo es muy notorio las mayores velocidades de encogimiento en las muestras con siembra. En el caso de la transformación a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 400^\circ\text{C}$) se alcanza un encogimiento del doble (10%) respecto a la curva de la muestra sin siembra ($\sim 5\%$). En la temperatura de transformación $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aparentemente no se aprecia un gran cambio en este comportamiento, sin embargo, las temperaturas de inicio son menores para las muestras con siembra, esto es tomando el intercepto de una línea vertical imaginaria con la pendiente de la parte recta de las curvas. La temperatura final de esta transformación es la misma para los tres casos ($\sim 1300^\circ\text{C}$), y a partir de esta se inicia la etapa de sinterización donde es muy claro las diferentes velocidades las cuales son mayores en las bolas sembradas con respecto a las bolas sin siembra, lo cual a se observa también a 1500°C que se alcanza un encogimiento mucho mayor para las bolas sembradas. Estos resultados se ven reflejados en la morfología encontrada por MEB donde la muestra sin siembra presenta una morfología más heterogénea con mayor porosidad, lo cual se ve también reflejado en los resultados de densidad.

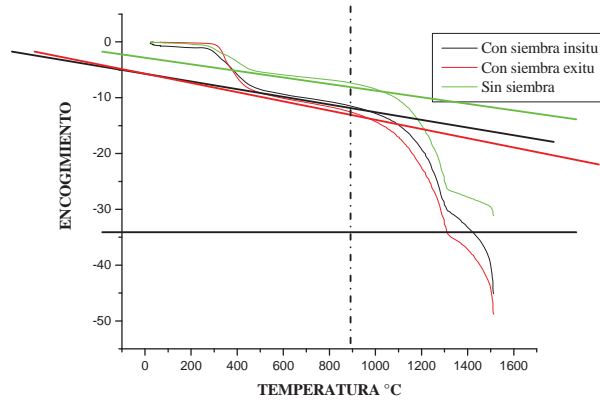


Figura 3.5.1 Dilatograma de las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu.

La Figura 3.5.2 muestra la derivada de las curvas de dilatometría: a) Bolas sin siembra, b) Con siembra exitu y c) Con siembra insitu. La derivada de la curva de las bolas sin siembra muestra que la máxima velocidad de transformación se da a mayor temperatura en este tipo de bolas, mientras la máxima velocidad de transformación se da a menor temperatura en las bolas con siembra insitu, lo cual se debe al efecto de la siembra por esta ruta, ya que para las bolas con siembra exitu no se observó este efecto debido a que la temperatura de máxima velocidad de transformación permaneció en el mismo rango de valores que en la bola sin siembra. Esto demuestra que la adición de semillas insitu durante la síntesis del material promueve favorablemente la reducción en la temperatura de sinterización. Sin embargo, el efecto no fue muy notorio con la adición de semillas por la ruta exitu, mostrando que la máxima velocidad de transformación fue similar que en la bola sin siembra. Estos resultados coinciden con los resultados de rayos X, ya que los difractogramas mostraron para las bolas con siembra insitu una transformación total a la fase estable α -Alúmina a 1200°C presentando picos de mayor intensidad, mientras que para las bolas con siembra exitu no se mostró un mayor efecto. Igualmente, los resultados de dilatometría coinciden con los resultados de densidades ya que los valores mayores de densidades, tomando como referencia las bolas sin siembra, fueron para las bolas con siembra insitu mientras que para bolas con

siembra exitu los resultados de densidades fueron igual o aún menor que los valores de la muestra sin siembra.

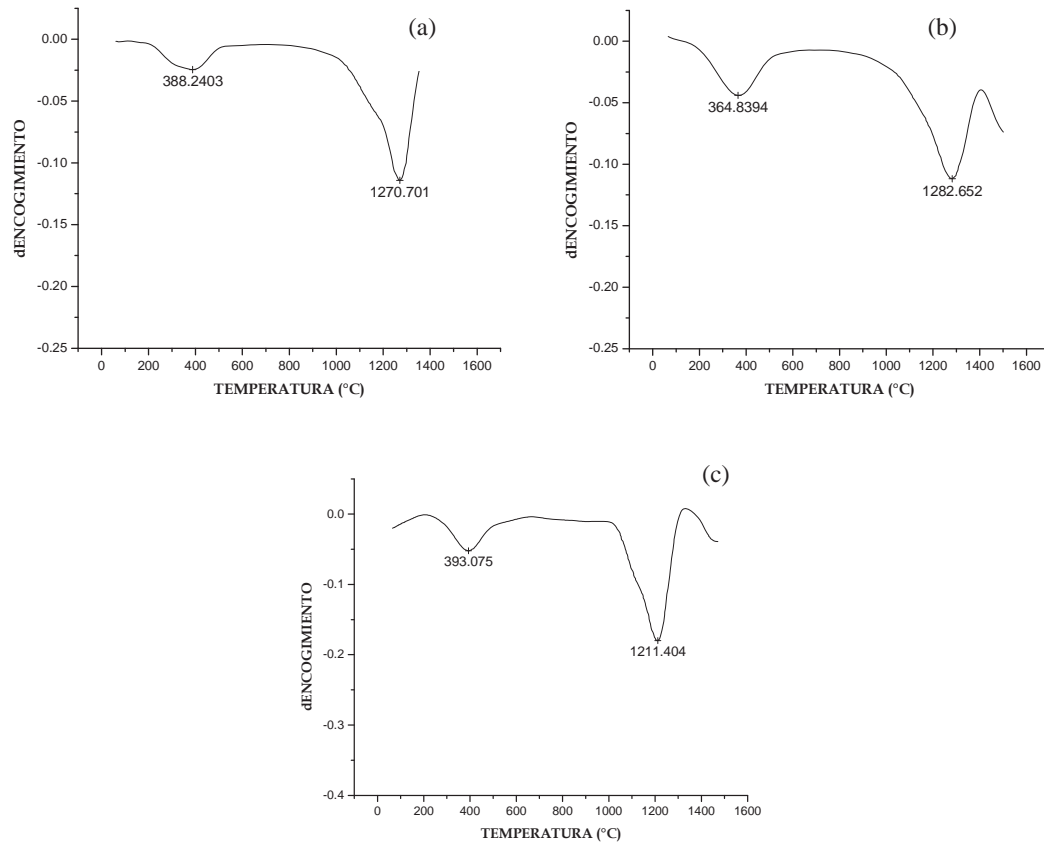


Figura 3.5.2 Curvas de la derivada de los dilatogramas; a) Sin siembra, b) Con siembra exitu y c) Con siembra insitu.

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

A continuación se muestran los resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) los cuales muestran la morfología y microestructura de las bolas. En la Figura 3.6.1 (a), se observa la micrografía obtenida de MEB de la superficie de una bola elaborada por dicho método en la cual puede observarse la esfericidad de la bola con una textura aparentemente muy burda e irregular debido a que no se realizó ningún tipo de acabado superficial; en la Figura 3.6.1 (b), se observa la micrografía de una bola

fracturada, y en la Figura 3.6.1 (c), se observa la micrografía de la superficie de una bola comercial la cual muestra una textura lisa y bastante homogénea que puede atribuirse a algún tipo de acabado superficial el cual se desconoce o la ruta de síntesis por la cual fue elaborada industrialmente.

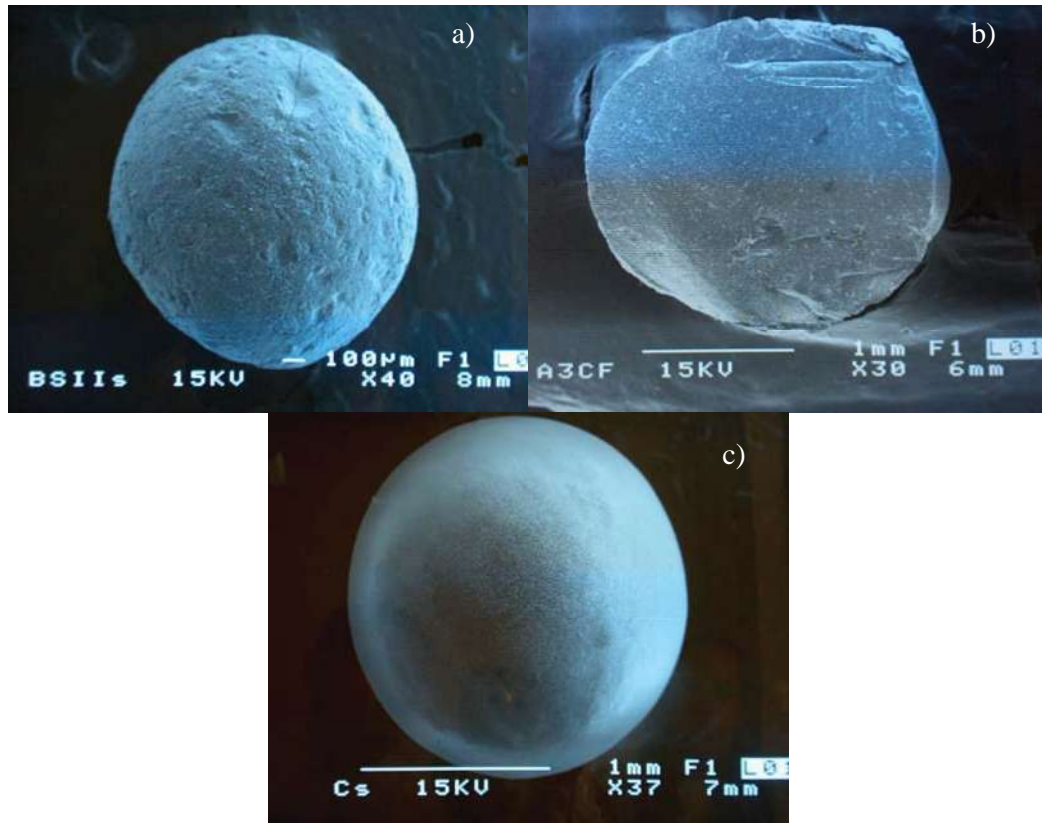


Figura 3.6.1. Micrografías del MEB a) Superficie de una bola elaborada por este método, b) Superficie de fractura de bola, c) Superficie de una bola comercial.

La Figura 3.6.2 muestra las micrografías de las bolas calcinadas a 1000°C por 1 h sin infiltrar. La micrografía de la Figura 3.6.2 (a) representa la bola sin siembra donde se puede observar una microestructura con porosidad interconectada o de tipo vermicular como se mencionó en el marco teórico del presente trabajo. La Figura 3.6.2 (b) es la micrografía de una bola con siembra exitu, (aún no es muy notorio el efecto de la siembra puesto que las bolas solo se encuentran calcinadas), se observa visualmente que se tiene una disminución aparente de la porosidad interconectada y se muestra una distribución en la morfología mucho más homogénea. En la Figura 3.6.2 (c)

se muestra la micrografía de la bola con siembra insitu y se puede observar un tamaño de grano muy fino y aparentemente mucha menor porosidad.

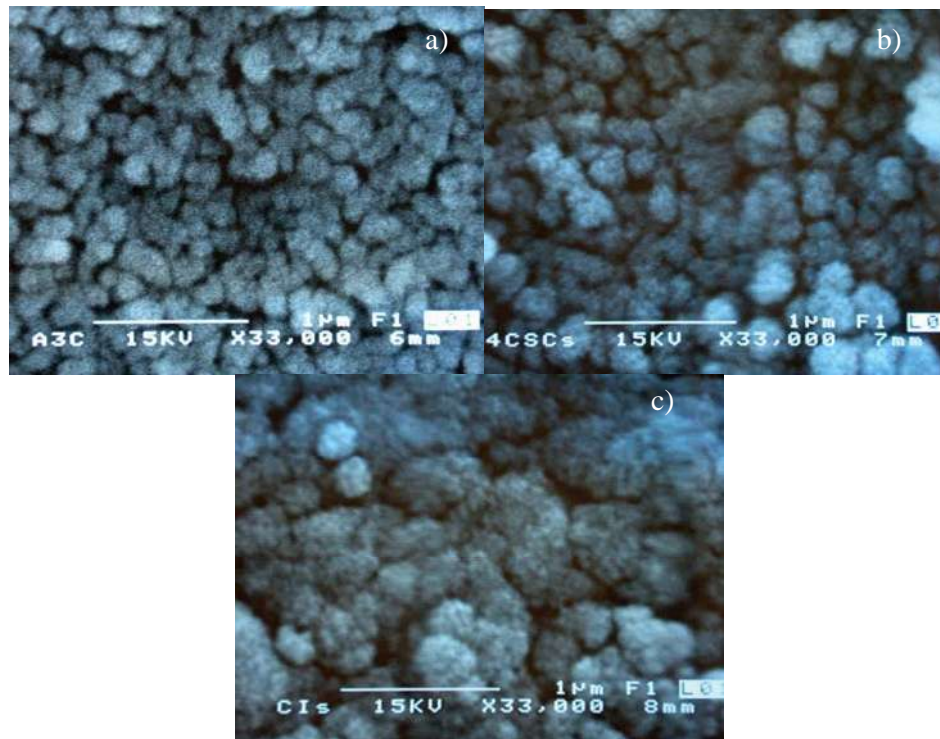


Figura 3.6.2. Micrografías del MEB de las bolas calcinadas a 1000° C por 1 h, a) Sin siembra, b) Con siembra exitu, c) Con siembra insitu.

La Figura 3.6.3 muestra las micrografías de la superficie de las bolas sinterizadas a 1500° C por 2 h; para la Figura 3.6.3 (a) sin siembra, donde se puede ver un crecimiento de grano anormal en forma de plaquetas del orden de varias micras en el eje más largo; esta forma de crecimiento es típico ^[41] cuando se parte de fases precursoras de la α -Al₂O₃. La Figura 3.6.3 (b) es la micrografía de la bola sembrada exitu, donde se puede observar que el tamaño de grano es mucho más pequeño y regular en comparación con la microestructura de las bolas sin siembra lo cual es debido al efecto de la siembra. La micrografía de la Figura 3.6.3 (c) correspondiente a la bola sembrada insitu, muestra la morfología de las partículas con una distribución más homogénea y tamaños de grano menores de 1 micra con una forma de grano más esférica y homogénea al igual que puede observarse

una disminución aparente de la porosidad. Finalmente para la Figura 3.6.3 (d) se tiene la micrografía de la bola comercial en la cual se muestran granos muy finos y homogéneos al igual que también granos grandes y un poco de aglomerados, lo cual puede estar relacionado al tipo de acabado superficial.

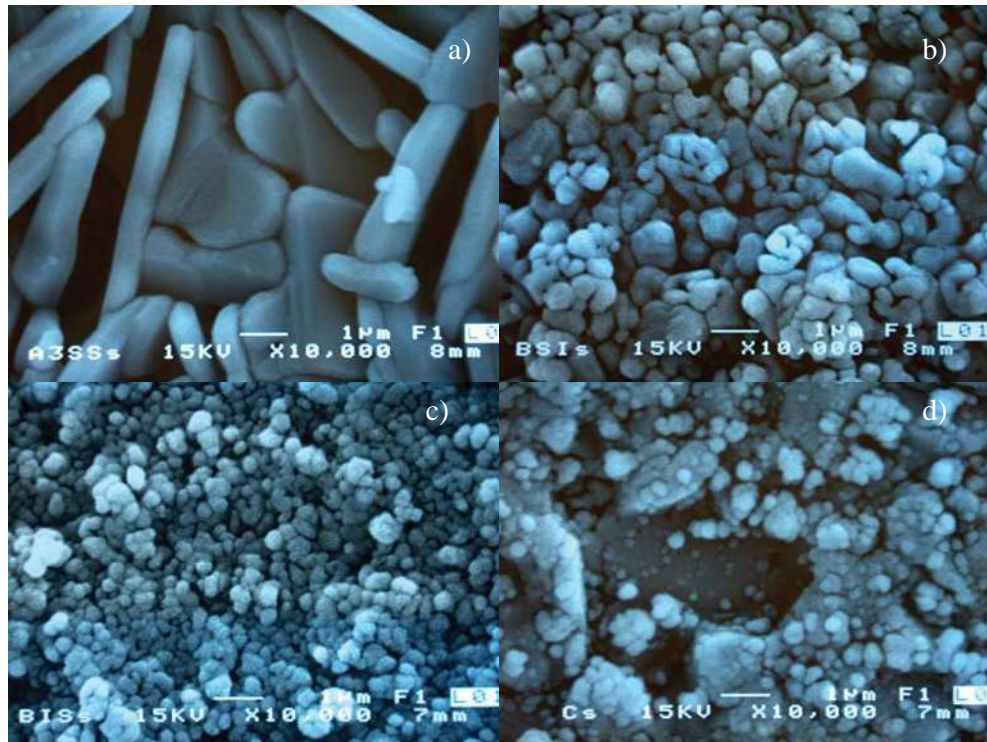


Figura 3.6.3. Micrografías del MEB de las superficies de las bolas sinterizadas a 1500° C por 2 h, a) Sin siembra, b) Con siembra exitu, c) Con siembra insitu, d) Comercial.

La siguiente Figura 3.6.4., muestra las micrografías del MEB de la superficie de fractura de las bolas sinterizadas a 1500° C por 2 h. En la Figura 3.6.4 (a) se muestra la bola sin siembra en la cual se puede observar el crecimiento anormal de grano del orden de micras y en forma de plaquetas con cierta porosidad considerable. La Figura 3.6.4 (b) muestra la micrografía de la bola con siembra exitu la cual muestra una disminución del tamaño de grano y más homogeneidad comparando con la micrografía de la bola sin siembra y una reducción aparente de la porosidad interconectada. La micrografía de la bola con siembra insitu es mostrada en la Figura 3.6.4 (c), donde se puede observar una distribución de tamaño de grano aún más homogéneo

alrededor de 1 micra y una considerable disminución aparente de porosidad interconectada. Finalmente la Figura 3.6.4 (d) es la micrografía de la bola comercial donde se observa la presencia de granos excesivamente grandes así como también granos muy pequeños y aunado a esto no se observa aparentemente porosidad considerable.

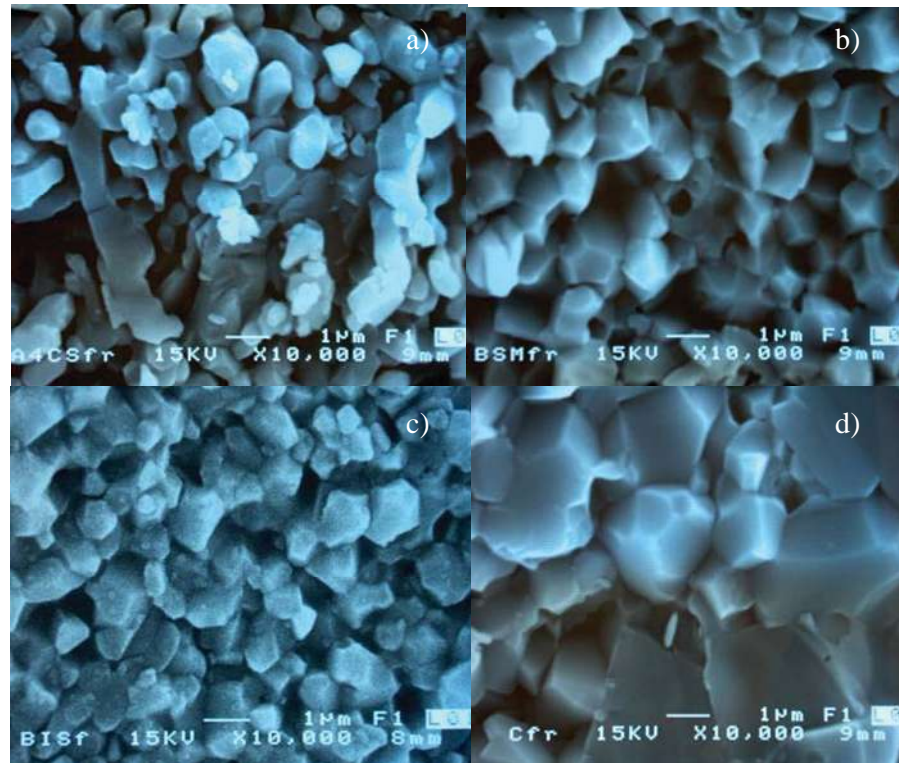


Figura 3.6.4. Micrografías del MEB de la superficie de fractura de las bolas sinterizadas a 1500° C por 2 h., a) Sin siembra, b) Con siembra exitu, c) Con siembra insitu y d) Bola comercial.

En la Figura 3.6.5 se muestra una micrografía de una bola sembrada e infiltrada y sinterizada a 1500°C por 2 h. En la Figura 3.6.5 (a) se observa la vista superficial de la bola completa y una bola fracturada, en la bola fracturada se observa que con la infiltración se formó una especie de coraza la cual se relaciona a que inicialmente en la bola sin infiltrar (calcinada a 1200°C) se alcanzó una relativa disminución de la porosidad abierta con la temperatura, es decir, se cerraron considerablemente los poros, al momento

de infiltrar estos se llenaron rápidamente por capilaridad sin permitir que la suspensión infiltrara más, por lo cual, la suspensión alcanzó cierta profundidad a partir de la superficie. (La Figura 3.6.6 (a) muestra la micrografía de este fenómeno en la bola fracturada.) En la Figura 3.6.5 (b) y (d) se muestra la micrografía de la superficie de la coraza de la bola y el interior de la coraza mediante la superficie de fractura, respectivamente, donde se observa una estructura tipo vermicular con una considerable porosidad interconectada; estos resultados coinciden con los valores de las densidades de las bolas infiltradas ya que en estas disminuye el valor de la densidad, de igual forma coinciden con los resultados de los ensayos de dureza que se verán más adelante. En el centro o corazón de la bola no se observa esta porosidad, se observan granos más homogéneos con cierta porosidad (Figura 3.6.5 (c)). La Figura 3.6.5 (d) muestra la micrografía de la superficie de fractura de la coraza de la bola en la cual se observa que no se tienen las características de granos fracturados sino de una vista superficial, esto se atribuye a que la fractura estaba presente antes de fracturar la bola, es decir la bola estaba agrietada por lo que la superficie de fractura presenta esta morfología, esto puede observarse con mayor facilidad en la Figura 3.6.7.

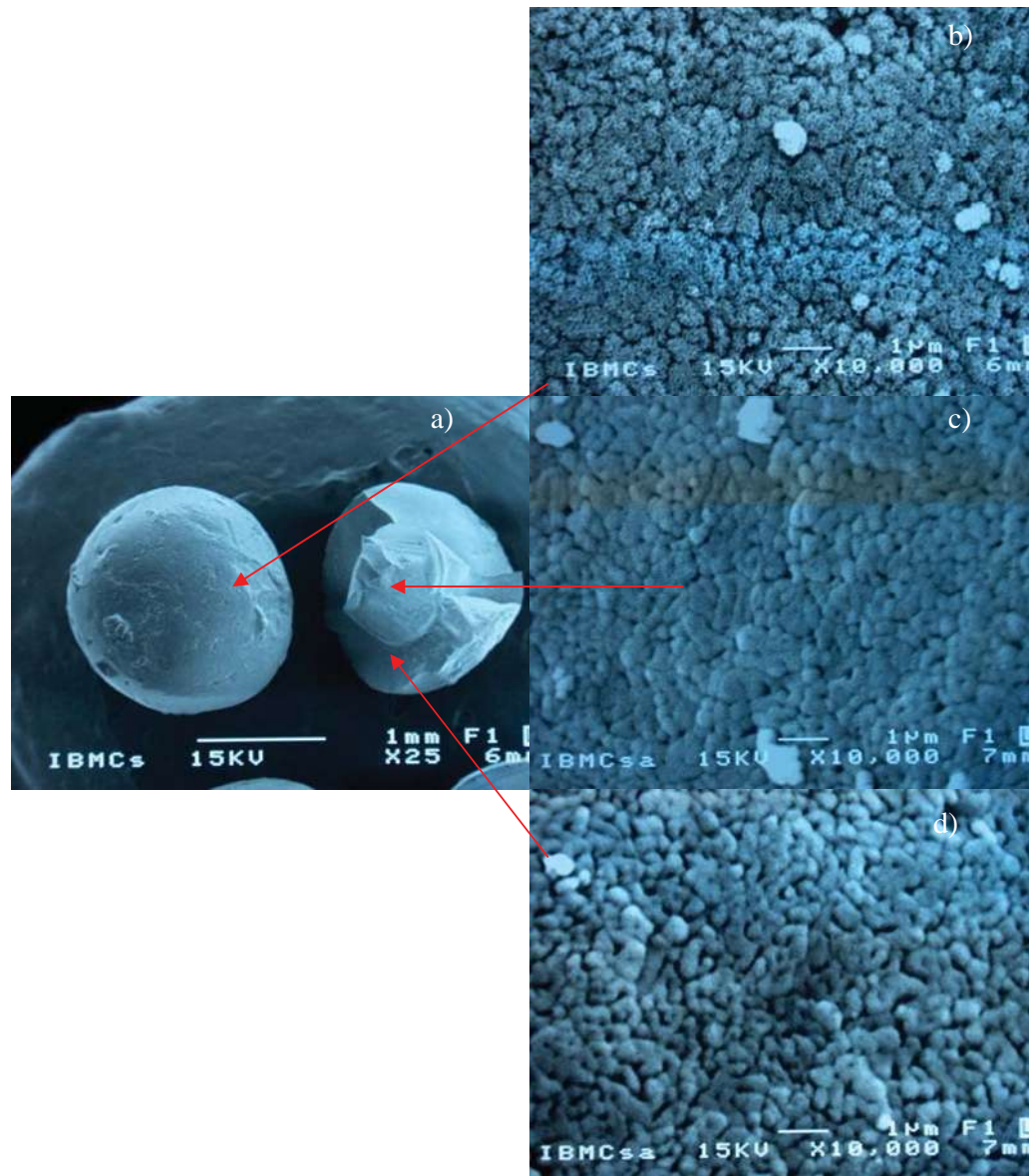


Figura 3.6.5 Micrografías del MEB de una bola sembrada, infiltrada y sinterizadas a 1500° C por 2 h, a) Superficie y fractura, b) Superficie de la bola, c) Superficie de fractura del corazón de la bola, d) Superficie de fractura de la coraza de la bola.

En la Figura 3.6.6 se muestra la micrografía de una bola sembrada, infiltrada y sinterizada. En esta se puede observar que durante el proceso de infiltración puede formarse una capa de varias micras que al momento de sinterizar se separa de la superficie debido al proceso de encogimiento por la transformación a alfa-alúmina que involucra un encogimiento adicional considerable, respecto a la superficie original que ya había sido transformada a alfa alúmina.

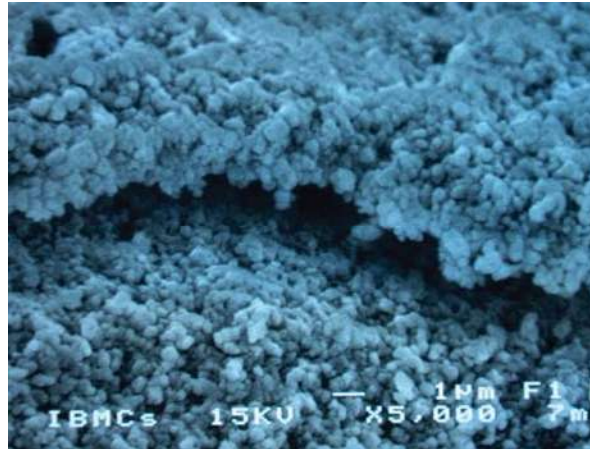


Figura 3.6.6 Micrografía de la superficie de una bola infiltrada sembrada, sinterizada a 1500°C por 2 h.

La figura 3.6.7 (a) corresponde a la micrografía de un superficie de fractura de una bola sembrada, infiltrada y sinterizada a 1500°C por 2 h, en el cual se presentan dos morfologías: La primera indicada por la elipse, que corresponde a una superficie donde el material ya estaba fracturado desde antes de la sinterización, por ese es que la superficies se observa más plana; la segunda morfología y mayoritaria en este caso corresponde a la superficie de fractura la cual presenta una superficie más rugosa en la cual se aprecia como se desprendieron los granos al momento de provocar la fractura. La Figura 3.6.7 (b) muestra una ampliación del área mostrada en el rectángulo de a Figura 3.6.7 (a), donde se puede apreciar el tamaño de grano en el orden submicronico y homogéneo, también se puede apreciar parte de una grieta propagada a través del material al momento de fracturar la bola.

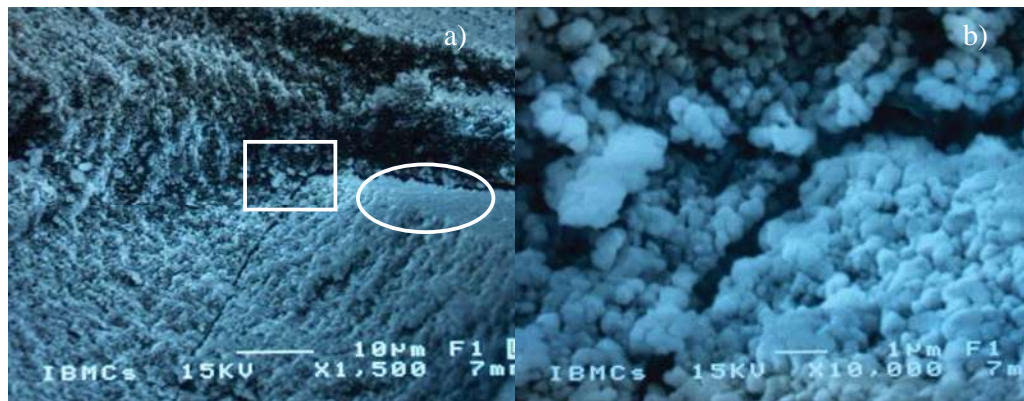


Figura 3.6.7 Micrografías de la superficie de fractura de una bola infiltrada sembrada, sinterizada a 1500°C por 2 h, a) 1500X y b) 10000X.

En forma general y de acuerdo a lo observado en las micrografías de las muestras infiltradas, la sinterización no se ha llevado a cabo de manera eficiente a esta temperatura debido a que existe una porosidad remante considerable y que requiere de un mayor tiempo de sinterización o de mayor temperatura para lograr alcanzar una mayor densidad y por lo tanto, menor porosidad.

3.7 DUREZA

En la siguiente Tabla III.7, se muestran los resultados obtenidos de la microdureza de las bolas sin siembra, con siembra, sin infiltrar e infiltrar, en la cual se observa claramente la tendencia que siguen las bolas en los valores de dureza, ya que se observa claramente que para las bolas sin infiltrar, las bolas sembradas con semillas de alfa-alúmina tuvieron un valor mayor de dureza lo cual esta relacionado al efecto del sembrado de las bolas. El efecto de la infiltración no se hace notorio en el incremento de la dureza por lo contrario, para las mismas bolas con siembra pero infiltradas el valor de su dureza toma una tendencia a bajar, lo cual se relaciona posiblemente a los mismos fenómenos de infiltración. Finalmente, comparando entre los dos tipos de bolas, con siembra exitu e insitu sin infiltrar, las bolas con

siembra insitu mostraron el valor más alto de dureza. Tal como se ha observado durante todos los resultados presentados en este trabajo, los valores de dureza al igual que otros ensayos han presentado un mejor comportamiento y mejores características las bolas con siembra insitu.

Tabla IV.7 Dureza Vickers de las bolas sin siembra y sembradas, sin infiltrar e infiltradas.

BOLAS	MICRODUREZA VICKERS, Hv, GPa
Sin infiltrar, sin siembra	10.61
Sin infiltrar, con siembra in-situ	11.12
Sin infiltrar, con siembra ex-situ	14.14
Infiltradas, con siembra ex-situ	9.21
Infiltradas, con siembra In-situ	11.26

3.8 NANOINDENTACIÓN

A continuación se muestran los resultados de los ensayos de nanoindentación de la Dureza y Módulo de Young de las bolas sin siembra, con siembra exitu y con siembra insitu. La Figura 3.8.1 muestra la Dureza (H) y Módulo de Young (E) de las bolas sin siembra donde se puede observar que la dureza máxima de las bolas (Fig. 3.8.1 (a)) se encuentra aproximadamente en 18 GPa y va decreciendo con el incremento de la profundidad de penetración al igual que el Modulo de Young el cual presenta un valor máximo de ~390 GPa. Este comportamiento ya se esperaba, debido que el material presenta porosidad y esta influye altamente en la profundidad de penetración que esta en función de la carga aplicada. A medida que la profundidad de penetración va siendo mayor la tendencia a disminuir va siendo menor, lo cual se puede tomar como valores más representativos del volumen del material. En este caso los valores más estables que se pueden considerar son de ~7.5 Gpa para H y de 200 Gpa

para el módulo E, (La Tabla III.8, muestra en resumen los valores de H y E de todas las muestras analizadas).

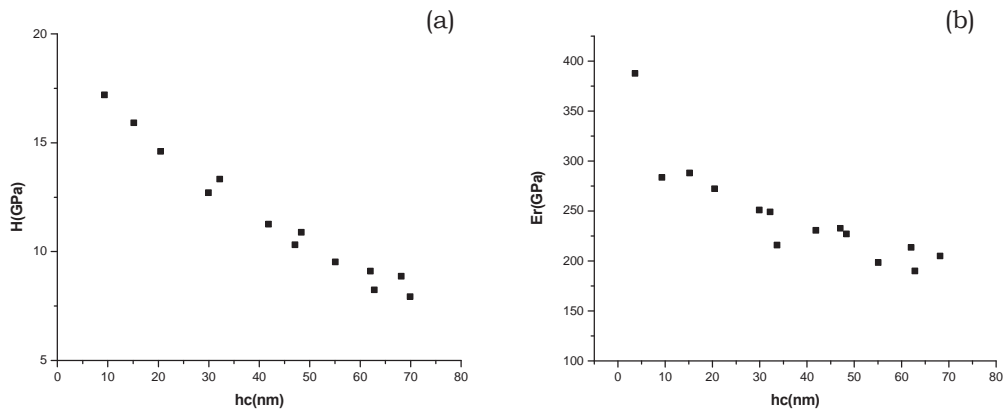


Figura 3.8.1 Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas sin siembra.

La Figura 3.8.2 muestra la Dureza y Modulo de Young de las bolas con siembra exitu, donde se puede observar que la dureza de las bolas a baja profundidad de penetración incremento ligeramente, en comparación con las bolas sin siembra (~21 GPa) con una disminución de su modulo E a un valor de ~240 GPa también a bajas cargas. En la parte más estable se pueden considerar valores de $H \approx 5$ Gpa y $E \approx 100$ GPa.

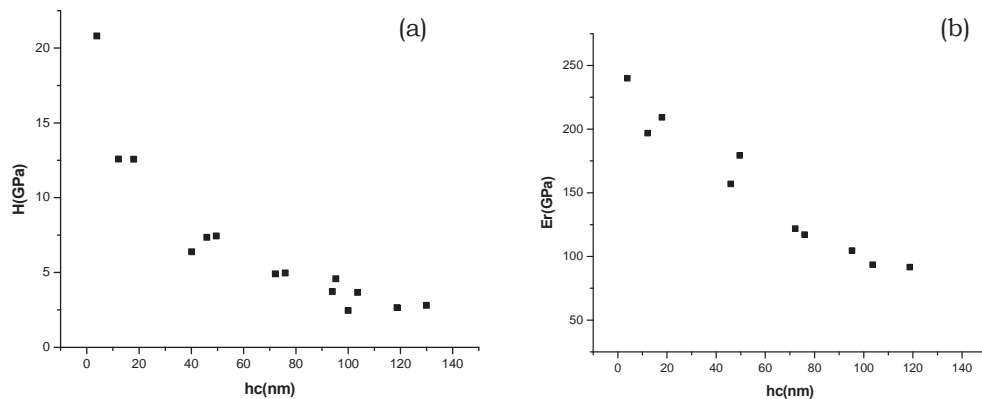


Figura 3.8.2 Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas con siembra exitu.

De igual forma fue notorio el ligero incremento de la dureza en las bolas con siembra insitu mostradas en la Figura 3.8.3, donde se aprecia una dureza de ~26 GPa a bajas profundidades de penetración y un modulo de Young de 370 GPa, así como valores más estables de ~9 GPa y ~225 GPa, respectivamente, un poco mayor que los de las bolas con siembra exitu.

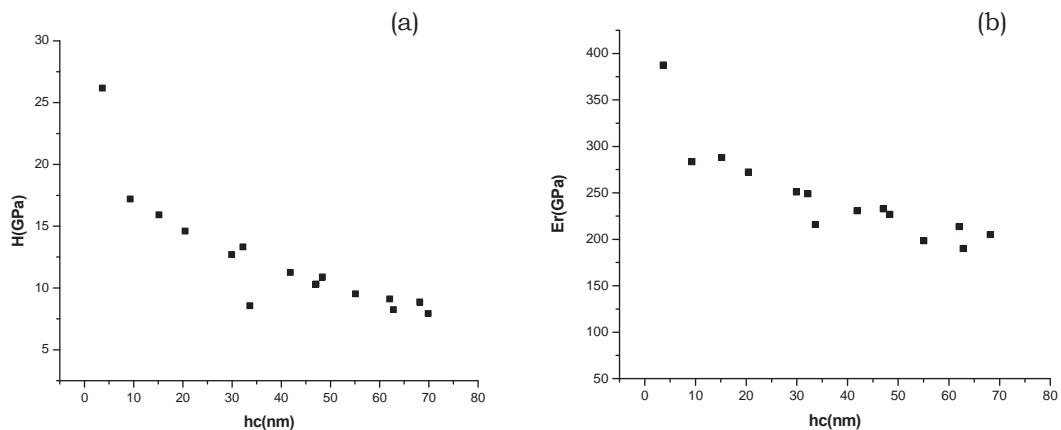


Figura 3.8.3 Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas con siembra insitu.

En cuanto a las dos bolas sembradas exitu e insitu, es muy insignificante la diferencia entre sus durezas, sin embargo, debido a su comportamiento y módulos de Young mostrados, se puede decir que las bolas con siembra insitu presentan mejores resultados. Así mismo, estos resultados se corroboran con los resultados de microdureza y con los resultados de densidades, donde los mejores resultados se presentaron en las bolas sembradas por la ruta insitu.

Las Figuras 3.8.4 y 3.8.5 muestran las gráficas de los valores obtenidos de las bolas sin siembra infiltradas y de las bolas con siembra insitu infiltradas, y para ambos casos se puede observar que los valores de dureza y módulos disminuyeron considerablemente en comparación con las bolas no infiltradas.

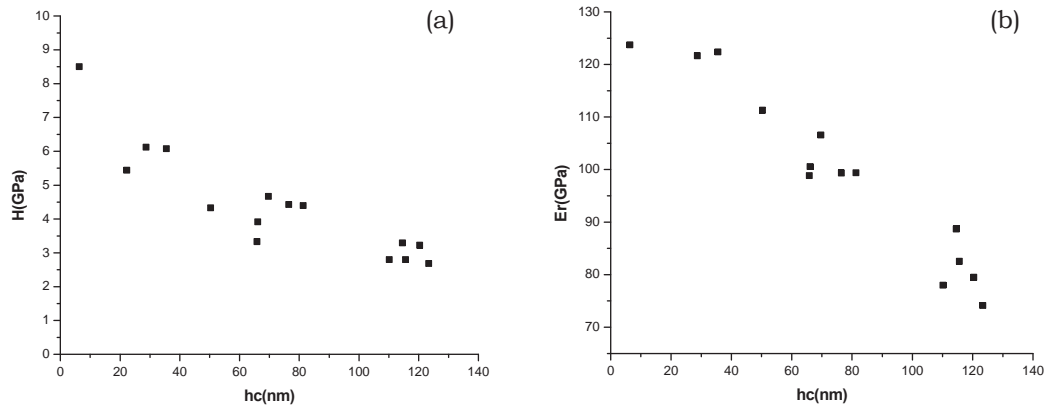


Figura 3.8.4 Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas con siembra *in situ* infiltradas.

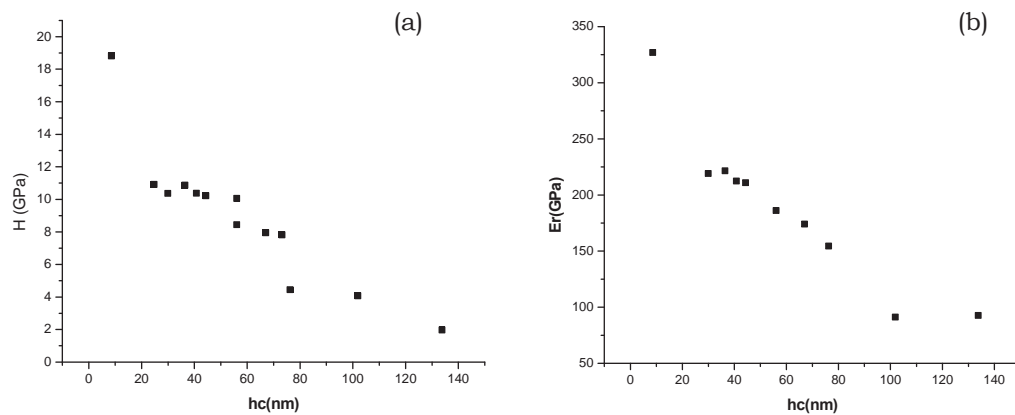


Figura 3.8.5 Graficas de a) Dureza y b) Módulo de Young, obtenidas de la Técnica de nanoindentación de bolas sin siembra infiltradas.

Esto podría arrojarnos malos resultados acerca de la infiltración, sin embargo, este efecto podría atribuirse a diferentes fenómenos y no al efecto de infiltración, por ejemplo: como al momento de la infiltración de las bolas se formó una especie de coraza de la suspensión de pseudoboehmita en ellas, el ensayo de nanoindentación probablemente pudo haberse realizado dentro de esta capa la cual es menos densa y por consiguiente menos dura, por lo que los valores decrecieron considerablemente. Otra razón podría ser que en esta zona no se tiene el mismo efecto de la sinterización ya que esta capa o especie de coraza consta solo de pseudoboehmita al 5% en peso de

sólidos. Estas suposiciones se obtienen de las micrografías obtenidas del MEB y resultados de densidades presentados en este trabajo, ya que no se han encontrado en la bibliografía trabajos referentes al aquí presentado. Por consiguiente, podrían realizarse estudios del comportamiento de la infiltración por otros métodos u optimizar este método de infiltración para el mejoramiento de las propiedades.

Tabla III.8 Resumen de los valores de dureza y módulos de Yong

Muestra	H (alto)	E*(alto)	H (estable)	E* (estable)
Sin siembra	18	390	7.5	200
exitu	21	240	5	100
insitu	26	370	9	225
Inf. Sin siembra	19	325	2	100
Inf. insitu	8.5	124	3	----

La Figura 3.8.6 muestra una imagen de MFA de toda el área donde se colocaron las indentaciones; a) bolas sin siembra con un área seleccionada de $7.812 \times 7.812 \mu\text{m}$, b) bolas con siembra insitu con un área seleccionada de $10 \times 10 \mu\text{m}$. El área seleccionada fue mayor para las bolas con siembra insitu ya en estas muestras hay una menor discontinuidad en los granos de la muestra y fue más fácil seleccionar un área de indentación y donde, por lo tanto, también se aprecian mejor las huellas residuales. En ambas muestras puede apreciarse que las huellas en el material son muy pequeñas debido a que se aplicó una carga relativamente pequeña (1.5 mN) para este tipo de material donde la dureza es alta; así mismo se observa que algunas de las huellas en las bolas sin siembra no se ven relacionado a que varias de ellas cayeron en los límites de grano donde se pierde la huella. En ambas muestras se depositaron 16 indentaciones con una carga inicial de 1.5 mN, se observa que las huellas en las bolas sin siembra son mayores que en las bolas con siembra y esto se refleja en la dureza misma de las bolas ya que la dureza es mayor según los datos obtenidos de microdureza y nanoindentación en las bolas con siembra.

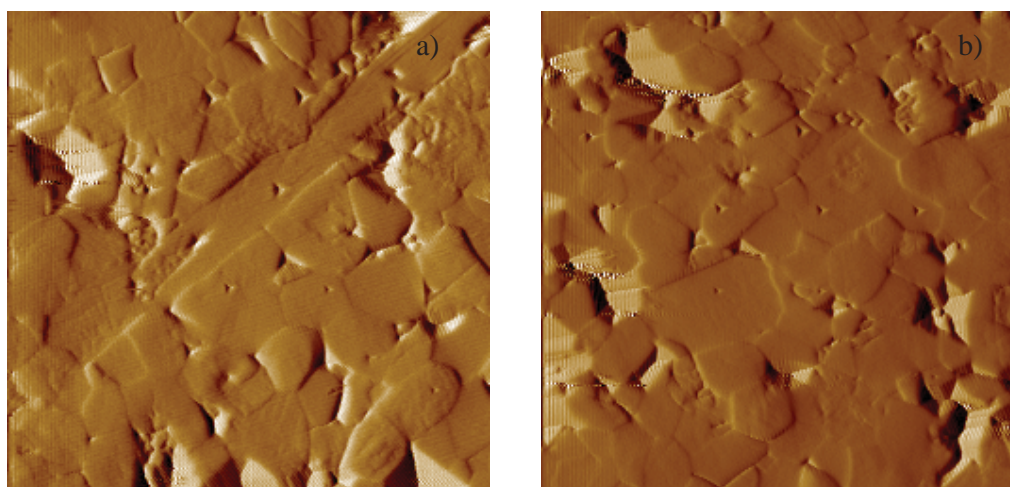


Figura 3.8.6 Imágenes de MFA de las huellas residuales generadas por nanoindentación, a) Bolas sin siembra y b) Bolas con siembra insitu.

CONCLUSIONES

1.- Se desarrollo un método eficiente para la formación de bolas de Alúmina por medio del goteo de suspensiones a partir de la síntesis de polvos precursores de pseudoboehmita.

2.- De acuerdo al método de procesamiento, las bolas obtenidas fueron de 2 a 3mm de diámetro con una pérdida de peso promedio del 38%.

3.- El efecto de la siembra con semillas de α -Alúmina no fue muy notorio en la reducción de temperatura de transformación de $\theta \rightarrow \alpha$ -Alúmina, sin embargo, el estudio realizado a través de dilatometría térmica reveló que la adición de semillas insitu reduce ligeramente la temperatura a la cual se obtiene el mayor encogimiento del material. Por lo que, el mayor efecto de la siembra se mostró en las velocidades y temperaturas de transformación y sinterización.

4.- Las bolas sembradas exitu e insitu presentan una morfología con una microestructura de grano más fina y homogénea con tamaños menores de 1 μm comparada con las bolas sin siembra donde se obtuvo una morfología de granos con un crecimiento anormal en forma de plaquetas del orden de varias micras.

5.- El efecto del sembrado con semillas de α -alúmina también se mostró en las densidades de las bolas producidas. Mostrando su mayor efecto en las bolas con siembra insitu ya que sus valores fueron muy cercanos con los valores de la bola comercial, sin embargo la bola con siembra insitu presento aún mejores resultados.

6.- Con respecto al área superficial específica BET, se mostraron valores muy bajos, por lo que solo se toma en cuenta la tendencia de los mismos valores, ya que se trabajo bajo condiciones muy críticas, sin embargo, los

valores oscilan en un mismo rango, incluyendo el valor de la bola comercial, por lo tanto, la comparación de los valores conducen a deducir que se obtuvieron buenos resultados empleando este parámetro de medición.

7.- De acuerdo a los resultados de MEB, el sembrado con semillas de α -Alúmina tuvo su mayor efecto en el sembrado insitu, ya que presenta una estructura más fina y homogénea.

8.- Se logró incrementar la dureza en las bolas sembradas con semillas de α -alúmina; mientras el efecto de la infiltración de las mismas no mostró algún incremento considerablemente.

9.- A través del estudio mediante nanoindentación fue posible determinar las propiedades mecánicas de módulo elástico y dureza de los materiales sinterizados, los cuales mostraron que el valor de estas propiedades mejoró considerablemente en las bolas sembradas (sin infiltrar), esto es comparando con las bolas no sembradas, lo que corrobora el buen efecto del sembrado de semillas de α -alúmina.

10.- Con respecto al estudio de nanoindentación de las bolas infiltradas no se obtuvieron los resultados esperados en el incremento de las propiedades de dureza y modulo de young, atribuido esto, a diferentes fenómenos y no al efecto de infiltración, lo cual podría ser: la formación de una especie de coraza de la suspensión de pseudoboehmita en las bolas, y la medición de nanoindentación que probablemente se llevó a cabo en esta zona, además esta zona no tiene el mismo efecto de sinterización ya que esta especie de coraza consta solo de pseudoboehmita al 5% en peso de sólidos.

10.- En general, los diferentes tipos de bolas producidas presentan características similares a las bolas comerciales, por lo tanto, puede decirse que fue exitosamente posible la síntesis y obtención de bolas de alúmina para molinos de atrición a partir de polvos precursores de pseudoboehmita sin siembra y con siembra exitu e insitu de semillas de α - alúmina.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) J. Zarate, J. Tartaj, J.F. Fernández, M.E. Contreras, H. Juárez y R. Pérez “ α -Al₂O₃ Seeds and Monoliths Formation from Inorganic Precursor-Derived Pseudoboehmite by Self-Producing Method”, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM*, Vol. 3 No.1/2, 13-18 (2001).
- (2) J. Zarate, G. Rosas, y R. Perez, “Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -alúmina”, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM*, Vol. 7 No. 2, 13-18 (2005).
- (3) J. Mercedes Martínez R. Y Héctor Juárez M. “Obtención de Hidrogeles Esferoidales de Alúmina, Aglomerados por Goteo”, *Acta Universitaria*, Vol. 3, 28-35 (1993).
- (4) Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina y N.A. Koryabkina, “New Technology for Production of Spherical Alumina Supports for Fluidized Bed Combustion”, *Catalysis Today* 47 (1999) 51-71.
- (5) Noburu Ichinose. “Introduction to Fine Ceramics” – Applications in Engineering. Jhon Wiley and Sons, 1987.
- (6) Eduardo A. Mari, “Los materiales Cerámicos”, Librería y Editorial Alsina.
- (7) Walter H. Gitzen, “Alumina as a ceramic Material”, *The American Ceramic Society*, No. 4.
- (8) R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdenovic, I. Petrovic-Prelevic, Dj. Janackovic, “Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles”, *Powder Technology* 133 (2003) 185-189.
- (9) Yiguang Wang, C Suryanarayana, and Linan An, “Phase Transformation in Nanometer-Sized γ -Alumina by Mechanical Milling”, *J. Am. Ceramic. Soc.* 88 [3] 780-783 (2005).
- (10) Hung Chan Kao and Wen Chen Wei, “Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of θ -alúmina to α -alúmina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 362–68 (2000).

-
-
- (11) R. Tertian y D. Papee, "Thermal & Hidrothermal Transformations of Alúmina", J. Phys. Chem., 55, 341-353 (1958).
 - (12) Seongtae Kwon y Gary L. Messing, "Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine α -Alúmina", J. Am Ceram Soc., 83 [1] 82-88 (2000).
 - (13) Roger B. y Gary L. Messing, "Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 825-32 (1999).
 - (14) H. R. KRUYT: "Colloid Science", Vol. II, Elsevier, Nueva York, Cap. 1.
 - (15) John D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications".
 - (16) Lisa C. Clein "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", Center for Ceramics Research College of Engineering Rutgers. 1988.
 - (17) C. Jeffrey Brinker, George W.Scherer "SOL-GEL SCIENCE", Academic Press, NY, 1990.
 - (18) Messing G. L., Kumagai M. Shelleman R. A. and McArdle J. L., "Seeded transformations for microstructural control in ceramics". Science of Ceramic Chemical Processing. L. Lench / D R. Ulrich. John Wiley and Sons. p. 259, (1986).
 - (19) Jere H. Brophy, Robert M. Rose y John Wulff, "Ciencia II de los materiales", ED. LIMUSA, S.A., Inc. New York. 1984.
 - (20) Tae-Wook Sone and Joo-Hwan Han, "Effect of Surface Impurities on the Microstructure Development during Sintering of Alumina", J.Am. Ceram. Soc., 84 [6] 1386-88 (2001).
 - (21) F. Thümmeler y R. Oberacker, "An introduction to powder metallurgy", The Institute of Materiales, London, 1993, pp. 181-185.
 - (22) Suk-Joong L. Kang "Sintering, Densification, Grain, Growth & Microstructure". ED. Elsevier, 2005.
 - (23) German, Randall M. "Sintering Theory and Practice". John Wiley & Sons, Inc. USA. 1996.
 - (24) B.D. Cullity, "Elements of X - Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company Inc, 1978.

-
-
- (25) David Brandon and Wayne D. Kaplan, "Microestructural Characterization of Materials", John Wiley sons, 1999.
- (26) Standart Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 15.01.-Vol 14.02.
- (27) M.J. Yacaman y José Reyes, "Microscopía Electrónica, una Visión del Microcosmos", Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, 1995.
- (28) J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori y E. Lifshin. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, New York and London.
- (29) J. Zárate Medina, S. Bribiesca Vázquez, y M.E. Contreras García "Dilatometría en procesamientos de los materiales compuestos", VII Jornadas Nacionales de Ingeniería en Materiales, abril 2005.
- (30) D.R. Dinger, "Characterization techniques for ceramists", Morris Publishing, U.S.A., 2005, pp. 175-178
- (31) J.M. Meza, C.A. Chaves, J.M.Vélez, "Técnicas de indentación: Medición de propiedades mecánicas en cerámicas", Dyna Nro. 149 pp. 81-93. Medellín, Julio 2006.
- (32) W.D. Callister, Jr., "Fundamentals of Materials Science and Engineering", John Wiley and Sons, New York, 2001, pp. 176-181.
- (33) Takeshi Sawa and Koichi Tanaka, "Simplified method for analyzing nanoindentation data and evaluating performance of nanoindentation instruments", J. Mater. Res., Vol. 16, No. 11, Nov 2001.
- (34) W.C. Oliver y G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J. Mat. Res., **7** (6), 1992, 1564-1583.
- (35) R. Mora Solís, "Obtención de Pseudoboehmita a partir de Sulfatos de Aluminio", Tesis de Licenciatura, IIM-UMSNH, Materiales, 2004.
- (36) Martínez-Rosales J. M., Juárez Medina H., J. M. Ruvalcaba Luna y D. Barrón López, "Estudio comparativo hidrolítico de dos sulfatos de

- aluminio (grado reactivo y grado comercial) y la caracterización el oxihidróxido de aluminio obtenido a partir de ellos,” Acta Universitaria, Vol. 5, No.1 (1995) 42-48.
- (37) Trejo Vázquez R., “Diseño de un proceso para la aplicación de alúmina activada en la defluoruración de agua de bebida por adsorción selectiva en proceso continuo”, presentado al Sistema de Investigación Miguel Hidalgo. (SIHGO), México. (1997).
- (38) Martínez Rosales José Merced, “Caracterización de oxihidróxidos de aluminio obtenidos a partir de “PREC” y “PROD” del proceso U.G.”, Universidad de Guanajuato, Tesis de químico, Facultad de ciencias químicas, Guanajuato, Gto. 1986.
- (39) Pavel Mogilevsky,w,z Ronald J. Kerans,y Hee Dong Lee,z Kristin A. Keller,z and Triplicane A. Parthasarathyz “On Densification of Porous Materials Using Precursor Solutions”, J. Am Ceram Soc., 90 [10] 3073-3084 (2007).
- (40) G.K. Chuah, S. Jaenicke, T.H. Xu, “The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina”, Microporous and Mesoporous Materials 37 (2000) 345–353.
- (41) J. Zárate M., M.E. Contreras G., H. Juárez M.,R. Pérez C., “Relación Microestructura-propiedades mecánicas y térmicas de compósitos circonia-alúmina”, Revista mexicana de física 50 Suplemento 1,54-56. Junio 2004).