



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE LA FABRICACIÓN DE BOLAS DE
MOLIENDA BASE ALÚMINA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

FRANCISCO GARCÍA SALINAS

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2015



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE LA FABRICACIÓN DE BOLAS DE
MOLIENDA BASE ALÚMINA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

FRANCISCO GARCÍA SALINAS

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SINODALES

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ _____

DIRECTOR

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ _____

SINODAL

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ _____

SINODAL

Dr. VÍCTOR MANUEL ARELLANO BADILLO _____

SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
Generalidades	1
1.1. Prensado	3
1.2. Slip-casting	4
1.3. Gel-casting	5
1.4. Sinterización	6
1.5. Alginato	7
2. HIPÓTESIS	8
3. OBJETIVOS	9
3.1. General	9
3.2. Específicos	9
4. METODOLOGÍA	10
4.1. Reactivos	10
4.2. Material y equipo	10
4.3. Métodos evaluados	11
4.4. Desarrollo experimental	11
4.4.1. Gel-casting	11
4.4.2. Slip-casting	14
4.4.3. Caracterización	16
4.4.3.1. Densidad	16
4.4.3.2. Preparación de las piezas	16
4.4.3.3. Dureza	17

4.4.3.4. Microestructura	17
4.4.3.5. Tenacidad a la fractura	17
5. RESULTADOS	18
6. DISCUSIÓN	26
7. CONCLUSIONES	29
8. REFERENCIAS	30

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Materia prima	10
2	Contenido de MgO	10
3	Equipo utilizado	11
4	Material utilizado	11

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama de fases para el sistema MgO-Al ₂ O ₃	2
2	Secuencia de pasos para el solid-casting y el slip-casting	4
3	Secuencia para la síntesis de bolas de molienda base Al ₂ O ₃ mediante gel-casting	13
4	Rampa de sinterizado	14
5	Secuencia para la síntesis de bolas de molienda base Al ₂ O ₃ mediante slip-casting	15
6	Gráfica de densidades de las bolas de Al ₂ O ₃ fabricadas mediante los métodos evaluados	18
7	Porosidad de las bolas de Al ₂ O ₃ fabricadas mediante los métodos evaluados	19
8	Porosidad promedio de las bolas de Al ₂ O ₃ fabricadas mediante los métodos evaluados	19
9	Bola de Al ₂ O ₃ (S025) cortada a la mitad con un disco de diamante	20
10	Bola de Al ₂ O ₃ (S015) cortada a la mitad con un disco de diamante	20
11	Bolas de Al ₂ O ₃ (G070 izquierda; G015 derecha) cortadas a la mitad con un disco de diamante	21
12	Bola de Al ₂ O ₃ (G000) cortada a la mitad con un disco de diamante	21
13	Imagen MEB de Al ₂ O ₃ (S015) a 500x	22
14	Imagen MEB de Al ₂ O ₃ (S015) a 20000x	22
15	Imagen MEB de Al ₂ O ₃ (G015) a 500x	23
16	Imagen MEB de Al ₂ O ₃ (G015) a 20000x	23
17	Imagen (izquierda) MEB de Al ₂ O ₃ (S035) a 500x, imagen (centro) MEB de Al ₂ O ₃ (G035) a 500x, imagen (derecha)	24

	MEB de Al_2O_3 (Comercial) a 500x	
18	Imagen (izquierda) MEB de Al_2O_3 (S035) a 5000x, imagen (centro) MEB de Al_2O_3 (G035) a 5000x, imagen (derecha) MEB de Al_2O_3 (Comercial) a 5000x	25
19	Proceso de formación de las bolas de molienda base Al_2O_3 mediante slip-casting (propuesta).	26
20	Defecto de piezas fabricadas mediante extrusión	27

RESUMEN

El uso de materiales cerámicos dentro de la industria se ha incrementado al paso de los últimos años en todo el planeta, al ser muy diversa su aplicación se debe profundizar el estudio de las materias primas y de su procesamiento. Los materiales de procesamiento van desde los molinos hasta las bolas utilizadas, estas últimas suelen ser de distintos materiales dependiendo de la aplicación, y pueden ser base zirconia (ZrO_2), alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), etc. En este trabajo se fabricaron bolas base alúmina (Al_2O_3), ya que son muy utilizadas por su alta dureza y relativo bajo costo de la materia prima. Los métodos evaluados son el vaciado de suspensiones en su variante solid-casting y el gel-casting, el producto obtenido por estos métodos se comparó con productos comerciales, siendo las variables a medir dureza, densidad y microestructura. Las variables medidas son influenciadas por los métodos de fabricación evaluados y la composición química, por lo que se considerarán como parámetros para definir cuál es el mejor método y si es viable para una futura aplicación industrial. El método que presentó mejores resultados fue el slip-casting con menos porcentaje de porosidad total promedio sobre el gel-casting (13.19 % para slip-casting y 23.27 % para gel-casting).

1. ANTECEDENTES

Generalidades

Los cerámicos son compuestos sólidos que se forman por la aplicación de calor, y algunas veces la aplicación de calor y presión, comprimiendo al menos dos elementos (Barsoum, 2003). Los cerámicos pueden definirse como el arte y la ciencia de hacer y usar partes sólidas, las cuales tienen, como componente esencial, y están compuestos en gran parte de materiales inorgánicos no metálicos (Kingery, 1976).

Los cerámicos se pueden dividir en dos grandes grupos, los cerámicos tradicionales, como los cementos y las vajillas de porcelana, y los cerámicos ingenieriles como la zirconia (ZrO_2), la berilia (BeO), la magnesia (MgO), la alúmina (Al_2O_3), entre otros. Este último tipo de cerámicos, tienen una amplia aplicación, desde combustible nuclear hasta cerámicos magnéticos. Para la formación de cerámicos ingenieriles existen varios métodos, entre ellos el slip-casting (vaciado de suspensiones) y el prensado en seco, en los cuales influye el tamaño de partícula, el aglomerante usado y en el caso del prensado en seco, la presión aplicada y el tipo de preforma (Kingery, 1976).

Los diagramas de fase proveen de información valiosa respecto a la fuerte correlación entre la microestructura y el desarrollo de la misma. Ambas se relacionan con sus propiedades mecánicas. Los diagramas de fases binarios son los más comunes.

Para un diagrama de fases binario de un cerámico, es frecuente que los dos componentes compartan un elemento en común, normalmente el oxígeno.

A menudo, la solubilidad sólida de una fase dentro de la otra es limitada. En el sistema $MgO-Al_2O_3$, mostrado en la figura 1, parte de la Al_2O_3 es soluble en el MgO por encima de los 1600, en tanto que nada del MgO es soluble en Al_2O_3 a cualquier temperatura. Este sistema también incluye una solución sólida intermedia $MgAl_2O_4$ o espinela. El sistema $MgO-Al_2O_3$ presenta dos eutécticos, uno a cada lado de la

espinela, la espinela estequiometricamente congruente funde a 2100 °C (Askeland, 1998; Callister, 2009).

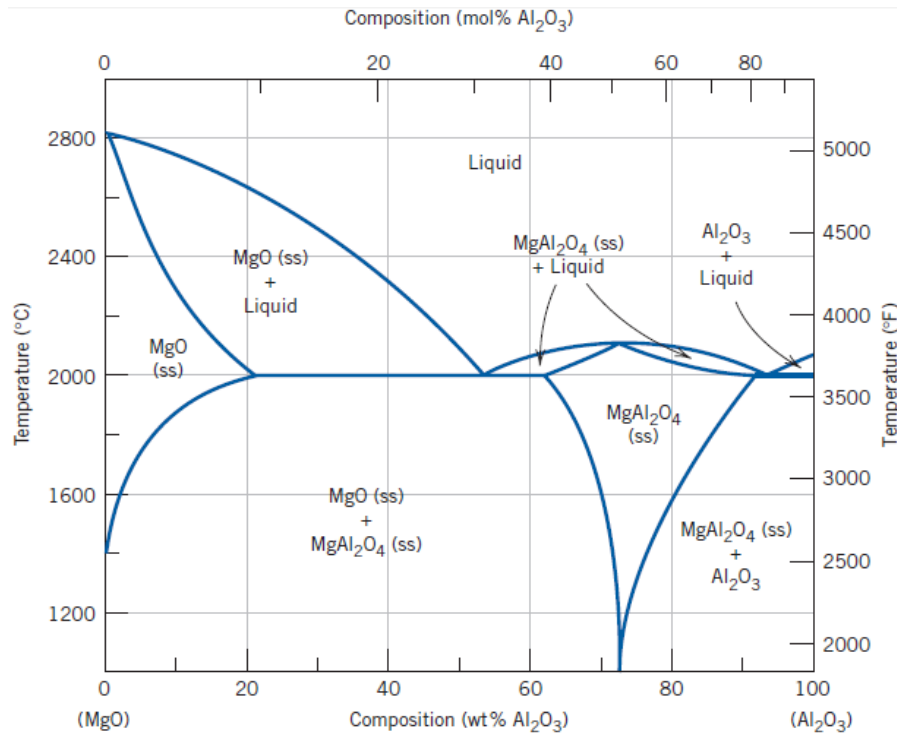


Figura 1. Diagrama de fases para el sistema MgO-Al₂O₃. (Adaptado de Callister, 2009)

La microestructura de las piezas depende significativamente del método usado, por lo que revisar la microestructura es una prueba para saber si el método es exitoso. Con un correcto análisis se pueden inferir los cambios que se le pueden hacer a un método o si es necesario sustituirlo por otro para obtener las características deseadas en el producto final. También se tiene que tener en cuenta que sin importar los métodos usados, la mayoría de los cerámicos producidos tienen cierta porosidad residual cuando se realiza el sinterizado en fase sólida (Rahaman, 2003).

El contenido de huecos puede expresarse como porosidad aparente y porosidad total. La porosidad aparente es el volumen total de espacio de poros abiertos, se determina pesando primero la cerámica seca (P_c); después, suspendida en agua

(Ps); y finalmente después de sacarla del agua, cuando sus poros están llenos de líquido (Pa). Empleando unidades de gramos y cm³, la porosidad aparente es:

$$\text{Porosidad aparente} = \frac{Pa - Pc}{Pa - Ps} \times 100$$

La porosidad total es el por ciento del volumen total constituido por huecos, de poros tanto abiertos como cerrados. Según el material, el método de manufactura y el grado de quemado (sinterizado), la porosidad total puede ser, desde sólo ligeramente mayor que la porosidad aparente, hasta el doble de ella. La porosidad total está dada por:

$$\text{Porosidad total} = \frac{Pr - Pm}{Pr} \times 100$$

Donde Pr es la densidad real de la cerámica y Pm es la densidad del volumen, dada por:

$$Pm = \frac{Pc}{Pa - Ps}$$

La densidad del volumen es el peso seco de la cerámica dividido entre su volumen. En general, la porosidad es perjudicial para las propiedades mecánicas y químicas de las cerámicas y es necesario reducirla al mínimo, las propiedades mecánicas incluyendo modulo elástico, resistencia, y dureza decrece cuando incrementa la porosidad (Mangonon, 2001; Verdeja y Col., 2008; Wachtman y Col., 2009).

La resistencia a la tensión de la Al₂O₃, de 99% de pureza y densidad de 3.85 g/cm³, es de 345 MPa y la tenacidad a la fractura es de 4 MPa·m^{1/2} (Smith, 1998).

1.1 Prensado

El prensado es la formación y compactación simultáneas de un polvo o material granular confinado en un dado rígido o un molde flexible. Para las operaciones industriales de prensado, los polvos están en forma de gránulos de tamaño controlado, además de contener aditivos para su procesamiento. Las presiones con

las que se trabaja este método es desde 5 MPa hasta 100 MPa. Por las presiones aplicadas existen tres etapas involucradas, las cuales dan como resultado una pieza de gran densidad y por lo tanto baja porosidad. Las tres etapas son el flujo granular y reacomodo, la deformación granular y la densificación granular (Reed, 1995).

1.2 Slip-casting

El proceso de vaciado inicia al llenar un molde con una suspensión de un cerámico la cual debe tener una buena consistencia de vaciado. El slip-casting se lleva a cabo vaciando una suspensión en un molde poroso de yeso, el cual remueve el agua de la suspensión mediante fuerzas capilares provocando la concentración de las partículas en contacto con el molde obteniendo así una capa con la forma deseada, si se continua éste proceso hasta llenar la cavidad del molde y obtener una forma sólida, entonces se denomina solid-casting.

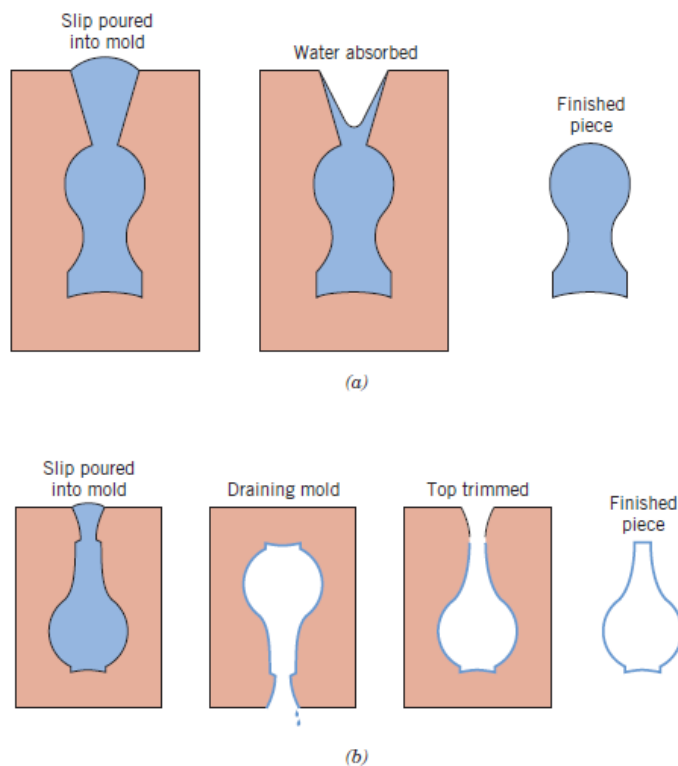


Figura 2. Secuencia de pasos para el solid-casting (a) y el slip-casting (b).

(Adaptado de Callister, 2009)

Los pasos involucrados en el proceso de vaciado de suspensiones son la preparación de la suspensión, el llenado del molde, drenado, secado parcial dentro del molde, separación del molde, y algunas veces recorte antes del secado final. En la figura 2 se muestran las secuencias de pasos para el slip-casting y el solid-casting (Reed, 1995; Callister, 2009).

La preparación de la suspensión se lleva a cabo midiendo la Al_2O_3 necesaria, posteriormente se vierte en agua, se le agregan ciertos aditivos y se mezcla en un molino de bolas, para evitar contaminación se procura que el material de los contenedores y las bolas sean del mismo material que el que se va a procesar, en este caso Al_2O_3 (Hauth, 1949; IEC, 1962).

Para la preparación es necesaria la adición de dispersante para obtener una suspensión estable para formar las piezas que se necesitan con gran resistencia y homogeneidad. El rol del dispersante es crear una suspensión del cerámico proporcionando una repulsión entre las partículas (Palmqvist y Holmberg, 2008).

Este proceso se ha utilizado para obtener porcelana tradicional, refractarios densos o productos de forma complicada. En comparación con el prensado, este método tiene una mejor uniformidad de empaquetamiento en verde, lo cual proporcionara una mejor microestructura después del sinterizado (Reed, 1995; Rahaman, 2003).

1.3 Gel-casting

Este método se basa en la gelificación de una suspensión de Al_2O_3 la cual contiene un gel, un polímero precursor o un precursor de gel (Reed, 1995).

Se han usado diferentes tipos de monómeros, como la acrilamida, que de acuerdo a lo que se ha reportado, presenta toxicidad neuronal, por lo que se ha buscado trabajar con diferentes opciones, como agar, gelatina y alginato de sodio, éste último siendo la alternativa más prometedora ya que el producto en verde obtenido presenta gran resistencia lo que permite su maquinabilidad de ser necesario, además puede ser usado para fabricar piezas complicadas. El agar, la gelatina e incluso la agarosa tienen dificultad y altos costos en el proceso (Jia y Col., 2003;

Xie y Col., 2003). El alginato por ser un polímero natural inofensivo y que se disuelve a temperatura ambiente se usa para coagular cerámicos e inyectarlos en preformas (Jia y Col., 2002).

El gel casting se ha usado para obtener una variedad de productos, ya sea productos densos o porosos. La densidad puede ser ajustada variando la cantidad de alúmina que se adiciona a la suspensión. Es posible obtener productos porosos con una mejor distribución de los mismos que con otros métodos, como el prensado o el slip-casting (Reed, 1995; Katsuki y Col., 1992). Además de ser un método usado en la manufactura de objetos cerámicos estructurales avanzados en varias industrias.

Una ventaja importante con la que cuenta el gel-casting es que pueden producirse objetos a partir de la extrusión, vaciado de suspensiones con gelificación posterior y moldeado por inyección. A pesar de las ventajas que presenta este método también presenta desventajas, la principal de ellas es el secado, ya que si no se realiza de manera homogénea se produce un gradiente de concentración del solvente y del gel o polímero, el gradiente de concentración induce estrés residual y estructural (Barati y Col., 2011).

1.4 Sinterización

Con la notable excepción de los vidrios, pocos son los cerámicos que se procesan mediante la fundición, las temperaturas de fusión son simplemente muy altas. En lugar de eso, el punto inicial es usualmente los polvos molidos finamente, mezclados y modelados en las formas deseadas por una gran variedad de procesos y subsecuentemente tratados térmicamente o cocidos (sinterizados) para convertirlos en sólidos densos.

El sinterizado es el proceso por el cual un polvo compactado es transformado a un cuerpo cerámico denso y fuerte debido a calentamiento. En una definición dada por Herring, el sinterizado es entendido como cualquier cambio morfológico que

experimentan una partícula pequeña o un racimo de partículas de composición uniforme, cuando son llevadas a altas temperaturas. (Barsoum, 2003).

La sinterización es la consolidación de un polvo mediante temperaturas elevadas por tiempos prolongados, que sin embargo son inferiores al punto de fusión de cualquiera de las fases principales del material (Anderson y Col., 2000)

1.5 Alginato

Los alginatos son productos derivados de polisacáridos que se encuentran como componentes estructurales de las algas marinas pardas. La forma en que se encuentran presentes en las algas marinas es como polisacáridos estructurales con función equivalente a la celulosa en las plantas terrestres.

El alginato sódico representa la mayor parte de la producción de alginatos y se prepara mediante la reacción de ácido algínico con una base (Na_2CO_3). Es una macromolécula de peso molecular comprendido entre 20,000 y 250,000; heterosacárido no nitrogenado; copolímero de cadena lineal.

El alginato de calcio se degrada parcialmente (50%) a una temperatura de 460 °C. A partir de este punto se degrada de forma paulatina hasta el final de la misma que se produce a 800 °C.

El alginato de sodio se degrada parcialmente (50%) a una temperatura de 290 °C. A partir de este punto se degrada lentamente hasta 570 °C; a partir de esta temperatura la velocidad de degradación aumenta rápidamente hasta el final de la degradación a una temperatura de 680 °C (Molina, 1992).

2. HIPÓTESIS

La microestructura y propiedades mecánicas de las bolas de molienda base alúmina fabricadas por los métodos evaluados es comparable a las de las piezas comerciales

3. OBJETIVOS

3.1. General

Fabricar bolas de molienda base alúmina de manera eficiente y a bajo costo manteniendo las características físicas de las bolas de molienda que se comercializan en el mercado.

3.2. Específicos

- Medir la dureza de las bolas de molienda base Al_2O_3 fabricadas por los métodos evaluados y las bolas de molienda base Al_2O_3 comerciales.
- Medir la tenacidad a la fractura de las bolas de molienda base Al_2O_3 fabricadas por los métodos evaluados y las bolas de molienda base Al_2O_3 comerciales.
- Revisar la microestructura de las bolas de molienda base Al_2O_3 fabricadas por los métodos evaluados y las bolas de molienda base Al_2O_3 comerciales.

4. METODOLOGÍA

4.1 Reactivos

El cuadro 1 muestra las materias primas utilizados para la fabricación de las bolas de molienda para los métodos evaluados (gel-casting y slip-casting).

Cuadro 1. Materias primas

REACTIVO	MARCA	NOMBRE
Al ₂ O ₃		Alúmina calcinada A-13
MgO		Oxido de magnesio
Alginato de sodio (Alg-Na)		Alginato de sodio
Dispersante	TWIN 20	Laureato de sorbitan
Dispersante	DISPERFLEX	Disperflex
H ₂ O		Agua destilada
CaCl ₂		Cloruro de calcio

En el cuadro 2 se enlistan los porcentajes de MgO usados en la fabricación de las bolas de molienda base Al₂O₃. En la tabla se puede apreciar la simbología para las piezas fabricadas: SXXX, donde la letra inicial hace referencia al método empleado para su fabricación en la cual se dispone S para slip-casting y G para gel-casting; los números que le siguen a la letra hacen referencia al contenido de MgO que contiene cada pieza, por ejemplo: GO35, es una pieza fabricada mediante gel-casting con un contenido de 0.35 % de MgO.

Cuadro 2. Contenido de MgO

Muestras	% MgO
S000, G000	0.00
S015, G015	0.15
S025, G025	0.25
S035, G035	0.35
S070, G070	0.70
S100, G100	1.00

4.2. Material y equipo

En el cuadro 3 se enlistan los equipos utilizados durante el proyecto de tesis.

Cuadro 3. Equipo utilizado

Maquina de corte con disco de diamante
Microscopio electrónico
Molino de bolas planetario
Mufla de alta temperatura
Balanza electrónica
Plato caliente
Durómetro vickers

En el cuadro 4 se enlista el material usado para la realización del proyecto de tesis.

Cuadro 4. Material Utilizado

Agitador de vidrio
Vasos de precipitados (200 ml, 100ml y 400ml)
Probeta (100 ml y 50 ml)
Vernier
Piseta
Espátula

4.3. Métodos evaluados

Slip-Casting (variante solid-casting)

Gel-Casting

4.4. Desarrollo experimental

4.4.1 Gel-casting

Se prepararon distintas mezclas de Al_2O_3 y MgO , usando distintos porcentajes de MgO hasta 1% en peso.

Primeramente se pesó la cantidad necesaria de Al_2O_3 y MgO de acuerdo al porcentaje requerido.

Después se preparó un gel usando alginato de sodio y agua destilada a 65°C , adicionando paulatinamente el Alg-Na al agua mientras se agitaba constantemente para disolver y homogenizar el gel, ya que si no se realizaba de esta manera el Alg-Na se aglomeraba dificultando su integración al resto del gel o impidiendo que se llevara a cabo. En este paso se puede utilizar un agitador magnético o agitar de forma manual, en caso de usar un agitador magnético, este se retira al finalizar antes de proceder con el siguiente paso.

Una vez obtenido el gel se agregó lentamente la mezcla de Al_2O_3 y MgO junto con el dispersante, no se deja de agitar para evitar la formación de grumos y mantener la mezcla homogénea, la viscosidad de la mezcla aumenta considerablemente por lo que la agitación se tiene que hacer de forma manual y lentamente. Se obtiene una masa con la que se realiza la fabricación de las bolas.

La pasta obtenida es manejable por un periodo de tiempo corto debido a que pierde humedad rápidamente, si se usan las manos desnudas es aun menos el tiempo, se deben usar guantes de nitrilo o látex para el moldeo de las bolas de molienda y el manejo mismo de la pasta.

Una vez obtenidas las bolas de molienda inmediatamente se colocan en una solución de CaCl_2 al 1% en donde se deja reposar 24 horas, si se espera mucho tiempo antes de colocarlas en la solución se agrietan las piezas. El propósito de colocar las piezas es aumentar su dureza y sea mas fácil su manejo en verde. Al observar que varias piezas se agrietaban cuando eran introducidas en la solución, se optó por no llevar a cabo este paso lo que resulto en pizzas menos duras pero de igual manejo en verde.

Pasadas las 24 horas de las piezas que se colocaron en la solución, se pone a secar el producto a 70°C por 12 horas para eliminar la humedad, mismo paso que se utilizó para las piezas que no se colocaron en CaCl_2 .

Las bolas de molienda base Al_2O_3 preparadas por este método se prepararon de acuerdo a lo mostrado en la figura 3.

Las piezas secas se sinterizan de acuerdo a la rampa de temperatura mostrada en la figura 4, el propósito de la sinterización de las piezas es aumentar su densidad y propiedades físicas.

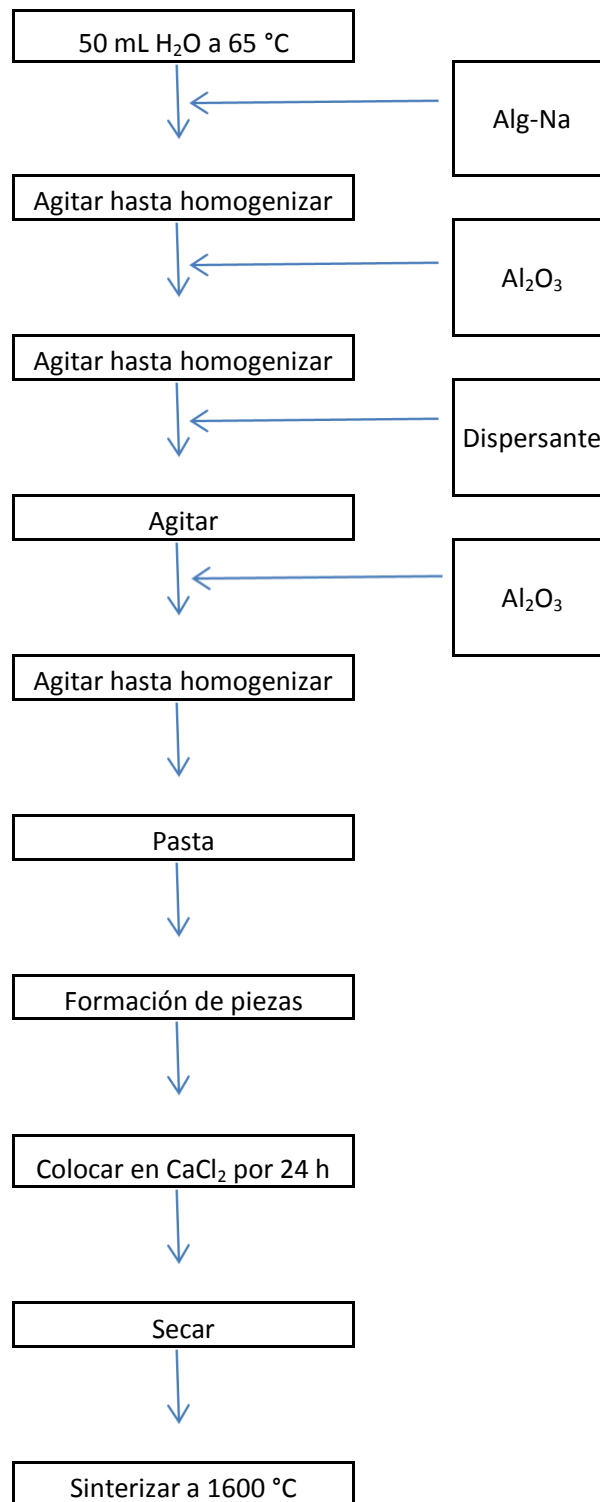


Figura 3. Secuencia para la síntesis de bolas de molienda base Al₂O₃ mediante gel-casting

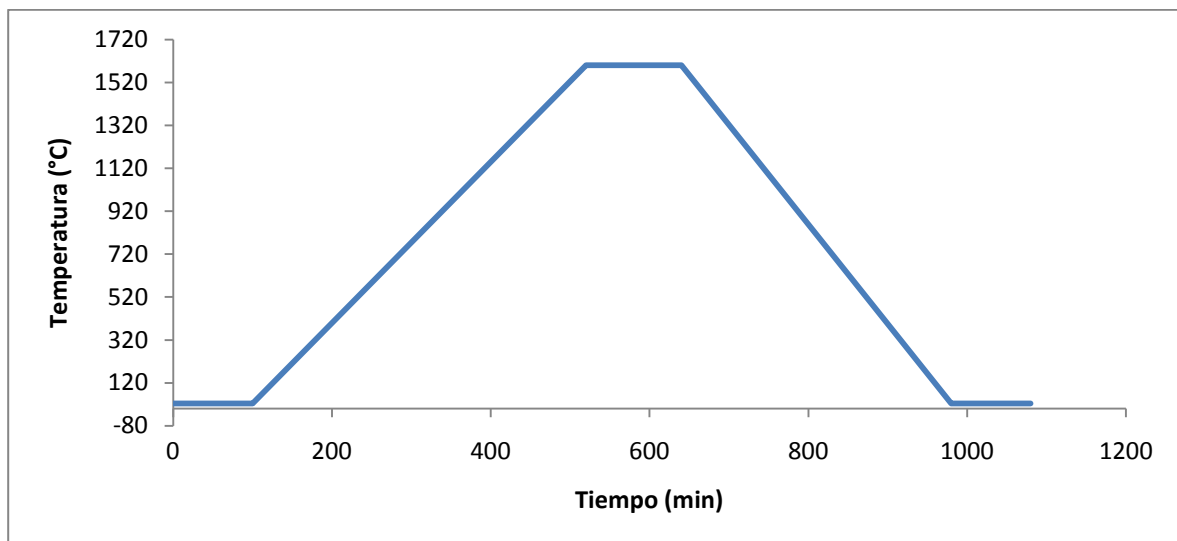


Figura 4. Rampa de sinterizado

4.4.2 Slip-casting

Preparación de la suspensión

Se prepararon distintas mezclas de Al_2O_3 y MgO , usando distintos % de MgO hasta 1% en peso.

Primeramente se pesó la cantidad necesaria de Al_2O_3 y MgO de acuerdo al % requerido.

Se midió 100 ml de agua destilada, cantidad que fue vertida en recipientes de molienda de alta alúmina, después se le adicionó 100 g, de la mezcla de Al_2O_3 y MgO , agitándose para evitar la sedimentación antes del procesado, posteriormente se adiciono el dispersante y 100 g de bolas de molienda de diferentes tamaños, y finalmente se mezcla a 400 rpm durante 1 hora.

Procedimiento de vaciado y sinterizado

Una vez obtenida la suspensión se vació en moldes de yeso hasta obtener la forma deseada, se esperó a que secan, se desmoldo y se quitó el excedente, se realizó de esta forma debido a que si se procedía de la forma tradicional de llenar y vaciar se formaba una capa que crecía rápidamente de Al_2O_3 en el vertedero por lo que se tapaba rápidamente provocando que las piezas quedaran muy huecas.

Las piezas se pueden desmoldar después de 3 horas para que sea fácil que se despeguen, ya que a un tiempo menor estas se pegan al molde y se pueden romper. Para no comprometer a las piezas, éstas se desmoldaron a las 24 horas, a

éste tiempo se obtienen piezas con muy poca humedad lo que facilita la eliminación de la “mazarota” y el exceso que pudiera presentar o defectos en la superficie.

Para reutilizar el molde se tiene que esperar de 24 a 48 horas después del desmolde para asegurar una buena filtración del agua en el proceso y así obtener piezas sanas.

Se secó el producto a 90°C por 12 horas para eliminar la humedad y evitar que las piezas se fracturen durante el proceso de sinterizado.

Las bolas de molienda base Al_2O_3 fabricadas por este método se prepararon de acuerdo a lo mostrado en la figura 5 y se sinterizaron de acuerdo a la figura 4 presentada en la parte superior.

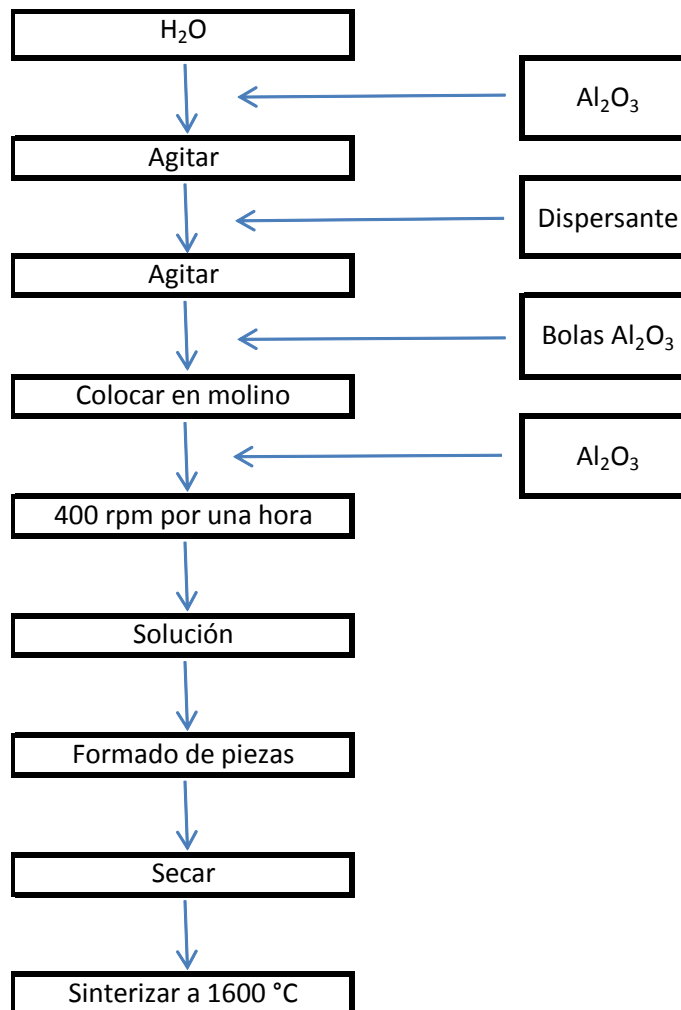


Figura 5. Secuencia para la síntesis de bolas de molienda base Al_2O_3 mediante slip-casting.

4.4.3 Caracterización

4.4.3.1 Densidad

Se realizaron medidas de los diámetros de las bolas de molienda sinterizadas con un vernier, 4 mediciones, y se calculó un promedio para el volumen.

Se pesaron las bolas de molienda sinterizadas con una balanza analítica.

La densidad se obtuvo con la fórmula

$$\rho = m/v$$

donde

ρ = densidad

m = masa

v = volumen calculado

el volumen calculado se obtuvo de acuerdo a

$$v = (4/3)(\pi)r\rho^3$$

donde

r = radio promedio

4.4.3.2. Preparación de las piezas

Para poder determinar la dureza y la microestructura se realizó una preparación de las piezas, la cual se describe a continuación.

Después de obtener la densidad se cortaron las bolas de molienda con un disco de diamante y se desbastaron usando lijas del número 200, 400, 600, 1000, 1200 y 1500. Se realizó el procedimiento estándar, con la lija más gruesa se obtuvo líneas en un sentido y después se giró la pieza 90° para lijar con la siguiente lija (más fina) hasta eliminar las líneas anteriores, pasos que se repiten hasta la lija más fina (1500).

Para obtener una superficie pulida, se continuó desde el paso anterior, y llevando a cabo el procedimiento estándar (el mismo que se mencionó anteriormente), se utilizó una pulidora de mesa con paño suave y alúmina de 3 y 0.5 μm .

Posteriormente se realizó un ataque térmico, el cual se llevó a cabo a la temperatura de sinterización (1600 °C) por media hora.

4.4.3.3. Dureza

Se realizó una indentación con un micro durómetro Vickers, usando 1 Kg, la huella no se alcanzó a distinguir con el objetivo del micro durómetro, por lo que se procedió a analizar con un microscopio electrónico de barrido.

4.4.3.4. Microestructura

La microestructura se obtuvo mediante micrografía electrónica de barrido de resolución media.

4.4.3.5. Tenacidad a la fractura

El tamaño de las probetas que se requería para llevar a cabo la medición era demasiado grande por lo que se optó evaluar solamente las otras propiedades. Las propiedades mecánicas están íntimamente ligadas a la porosidad, por lo que si una pieza es más porosa es a la vez menos tenaz y menos resistente, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía (Mangonon, 2001; Verdeja y Col., 2008; Wachtman y Col., 2009).

5. RESULTADOS

La figura 6 muestra la gráfica de las densidades obtenidas de las piezas fabricadas por los métodos evaluados (línea azul corresponde a slip-casting y línea marrón correspondiente a gel-casting) y las densidades de las piezas comerciales (línea verde). En la gráfica se aprecia la línea tendencia de las densidades de las piezas obtenidas, líneas punteadas. Se puede observar que las densidades de las piezas obtenidas usando el método slip-casting son mayores que las densidades de las piezas obtenidas mediante el método de gel-casting.

En la gráfica no se aprecia una linealidad de las densidades resultantes pero se pueden apreciar puntos que están cercanos a la densidad de las piezas comerciales para el caso de las obtenidas mediante slip-casting.

En la gráfica también se presenta la densidad reportada de la alúmina, la cual es representada con la línea roja.

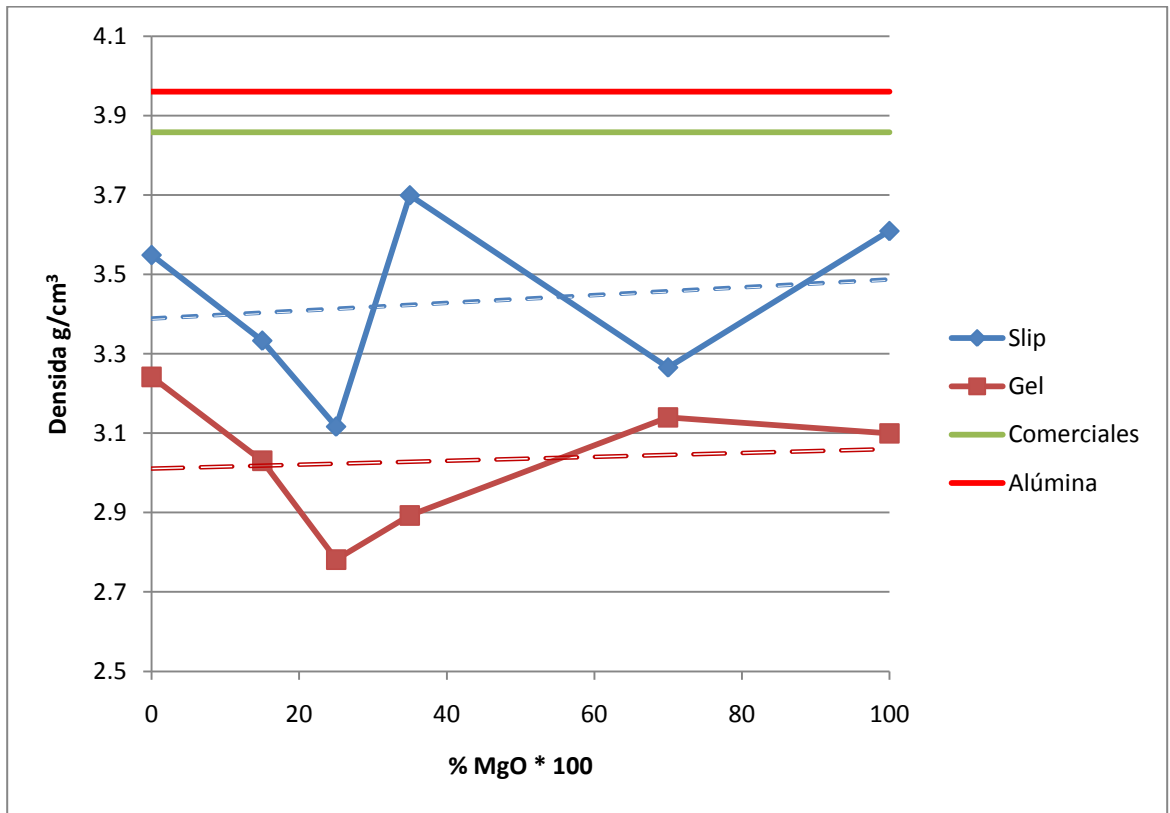


Figura 6. Gráfica de densidades de las bolas de Al₂O₃ fabricadas mediante los métodos evaluados (línea azul: slip-casting; línea marrón: gel-casting; línea roja: Alúmina; línea verde: comerciales).

La figura 7 muestra la porosidad total de las piezas en porcentaje para las piezas obtenidas por los métodos evaluados y la figura 8 presenta la porosidad promedio de los métodos evaluados y las piezas comerciales.

En la figura 8 se puede observar que las piezas obtenidas mediante el método de gel-casting presentan una mayor porosidad total que las obtenidas mediante el método de slip-casting, de igual manera en la misma figura se puede observar que la porosidad total promedio de las piezas comerciales es 3 %, muy inferior a la porosidad total promedio de las piezas obtenidas mediante los métodos evaluados (13.19 % para slip-casting y 23.27 para gel-casting)

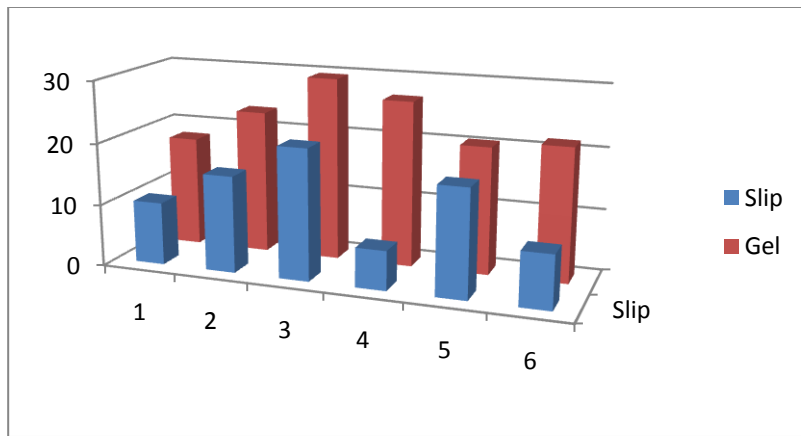


Figura 7. Porosidad de las bolas de Al₂O₃ fabricadas mediante los métodos evaluados (azul: slip-casting; roja: gel-casting)

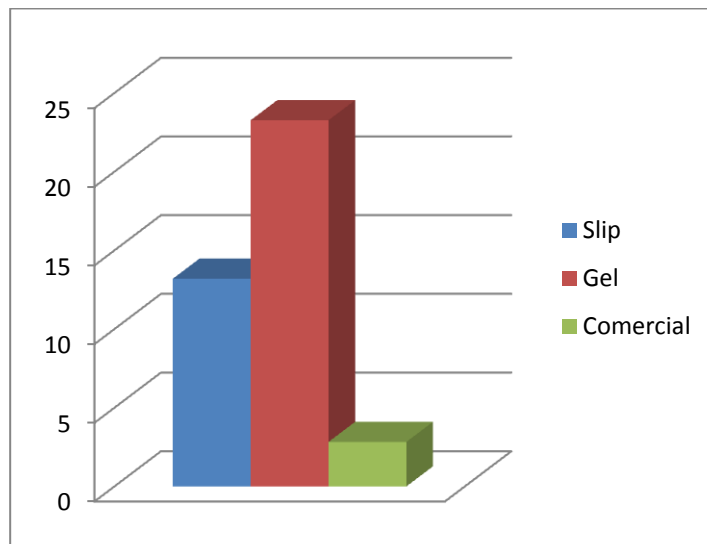


Figura 8. Porosidad promedio de bolas de Al₂O₃ fabricadas por los métodos evaluados (azul: slip-casting; roja: gel-casting; verde: comerciales)

En la figura 9 se puede apreciar una pieza de Al_2O_3 fabricada mediante slip-casting con un hueco semicircular atravesado por una grieta y presencia de grietas alrededor, el defecto que se observa en la figura fue evidenciado cuando se realizó el corte de la pieza a la mitad con un disco de diamante. De igual manera en la figura 10 se puede apreciar un hueco en forma de ancla con pequeñas grietas.



Figura 9. Bola de Al_2O_3 (S025) cortada a la mitad con un disco de diamante.



Figura 10. Bola de Al_2O_3 (S015) cortada a la mitad con un disco de diamante.

En la figura 11 se puede apreciar dos fotografías de bolas de molienda base Al_2O_3 fabricadas mediante el método de gel-casting, en ambas se alcanzan a ver poros de distinto tamaño y en la fotografía de la derecha se alcanza a apreciar unas grietas



Figura 11. Bola de Al_2O_3 (G070 izquierda; G015 derecha) cortada a la mitad con un disco de diamante.

En la figura 12 se aprecia una pieza base Al_2O_3 fabricada mediante el método de gel-casting con poros, pero sobre todo con huecos irregulares en el centro



Figura 12. Bola de Al_2O_3 (G000) cortada a la mitad con un disco de diamante.

Imágenes MEB

En la figura 13 se puede apreciar una imagen obtenida con microscopio electrónico de barrido de una pieza obtenida mediante el método de slip-casting en la cual se puede observar porosidad que se encuentra distribuida de manera uniforme en la pieza; de igual manera en la figura 14 se aprecia la misma pieza a más aumentos en la que es posible ver poros intergranulares desde $1\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$ y buena formación de granos.

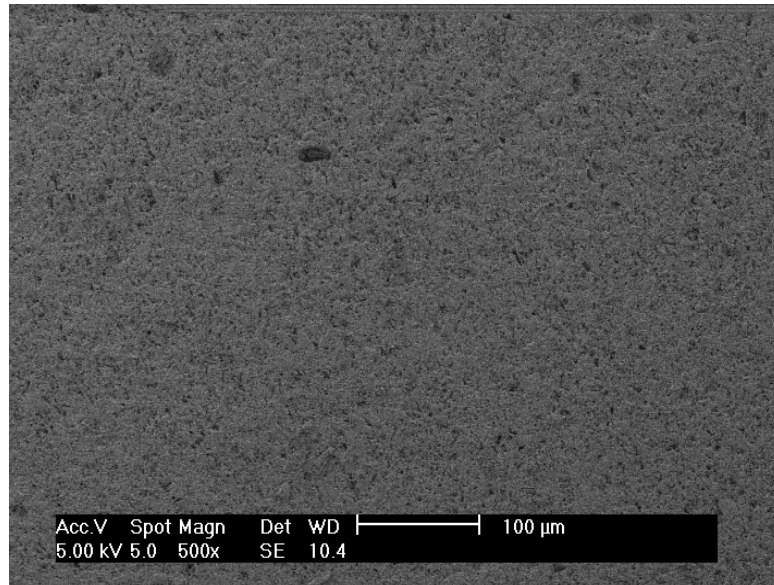


Figura 13. Imagen MEB de Al₂O₃ (S015) a 500x.

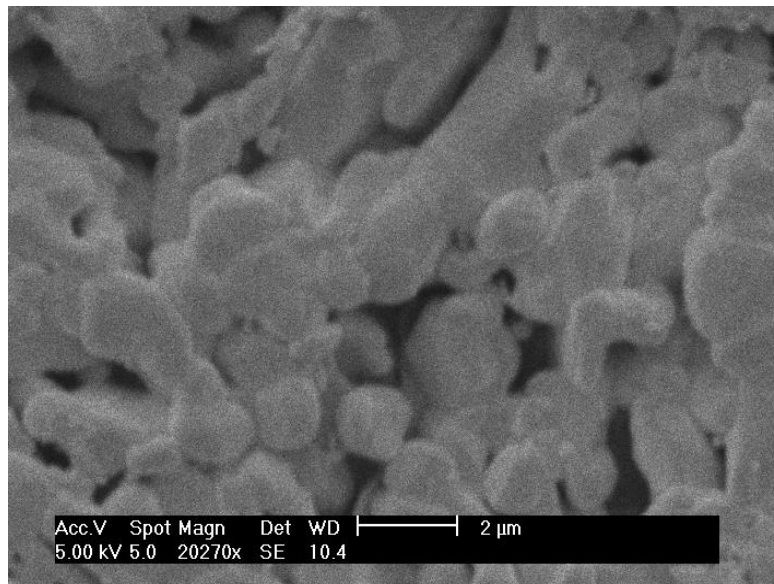


Figura 14. Imagen MEB de Al₂O₃ (S015) a 20000x.

En la figura 15 se puede apreciar una imagen obtenida con microscopio electrónico de barrido de una pieza obtenida mediante el método de gel-casting en la cual se puede observar porosidad de distintas magnitudes, poros de aproximadamente 100 μm y 50 μm se pueden ver en la imagen; de igual manera en la figura 16 se aprecia la misma pieza a mas aumentos en la que es posible ver poros intergranulares desde 1 μm a 3 μm , baja formación de granos y aglomerados que se evidencian por la formación de lo que parecen ser poros intergranulares.

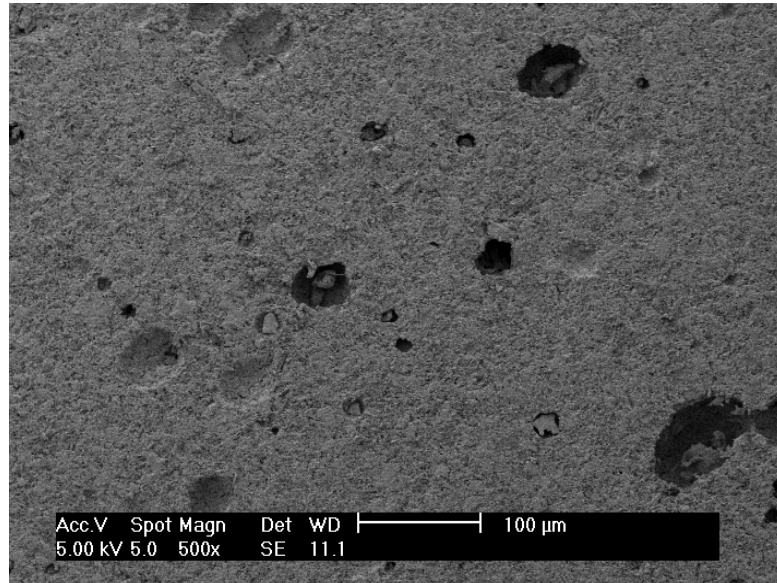


Figura 15. Imagen MEB de Al₂O₃ (G015) a 500x.

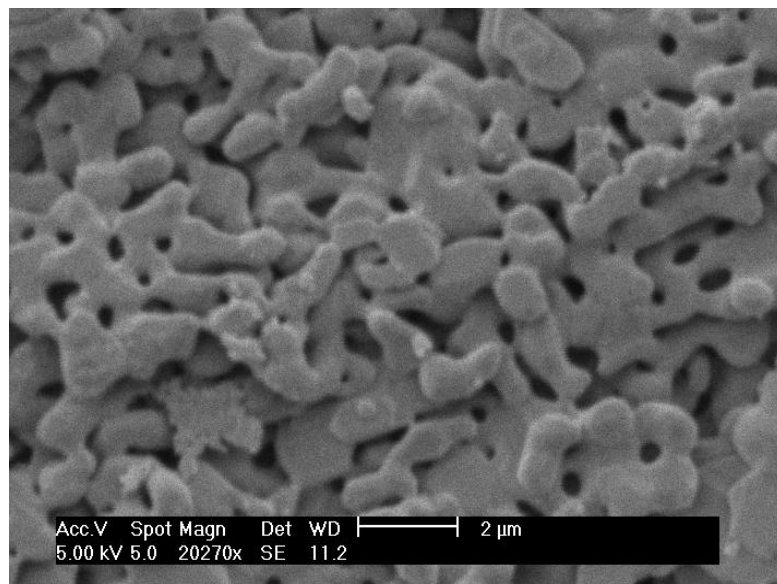


Figura 16. Imagen MEB de Al₂O₃ (G015) a 20000x.

En las figuras 17 y 18 se comparan imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido de dos piezas obtenidas mediante los métodos evaluados y una tercera correspondiente a una pieza comercial, observadas a 500x y 5000x.

En la figura 17 se observa porosidad apreciable en la pieza S035 (izquierda) y en la G035 (centro), siendo más apreciable en la última mencionada. En la pieza comercial (derecha) no se observa tanta porosidad pero si algunos defectos.

En la figura 18 se puede observar más fácilmente el tamaño de grano de las piezas para realizar una comparación. Se puede apreciar un tamaño de grano uniforme en cada una de las tres imágenes, siendo ligeramente más grande el tamaño de grano de la pieza comercial (derecha; 5-6 μm) que en las piezas fabricadas (izquierda y centro; 3-5 μm). En las piezas fabricadas mediante los métodos evaluados se observa una mayor porosidad que en la pieza comercial, siendo la pieza fabricada mediante gel-casting la que más porosidad presenta.

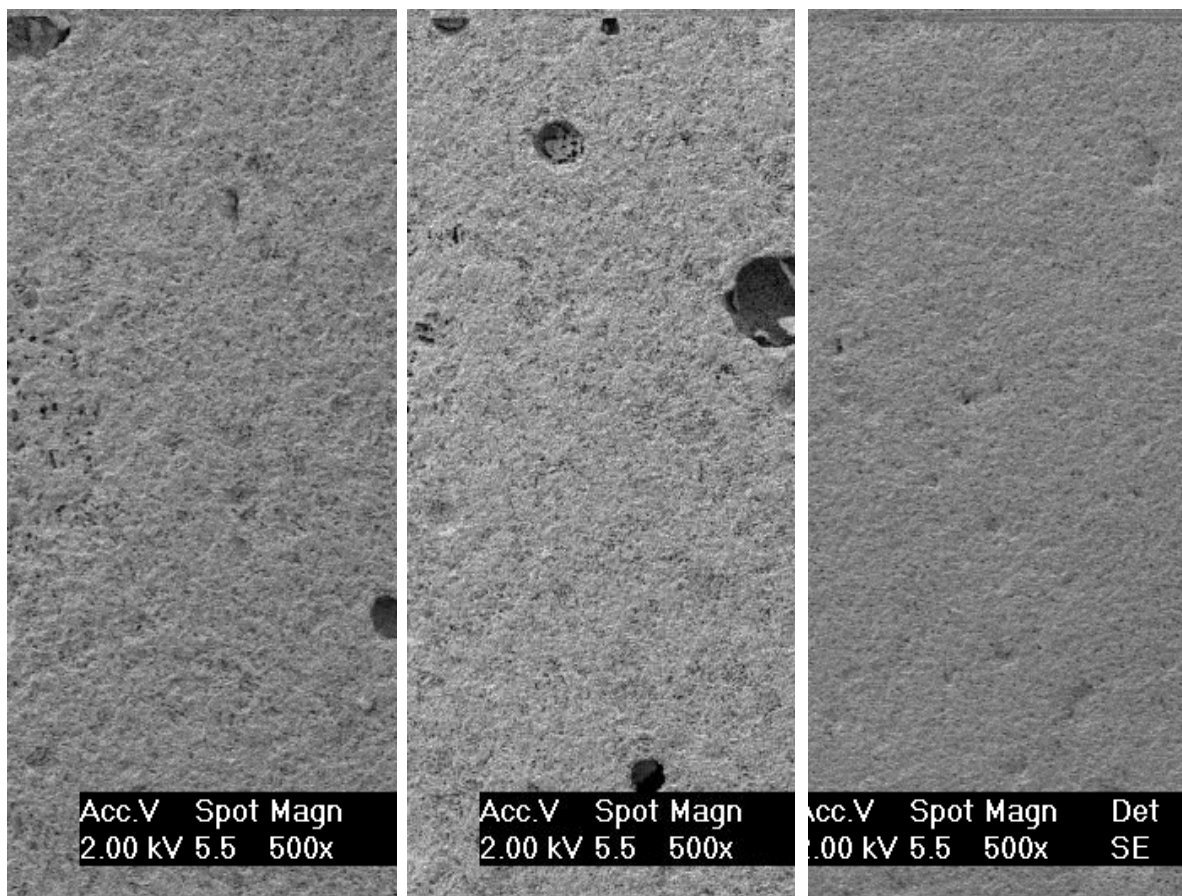


Figura 17. Imagen (izquierda) MEB de Al_2O_3 (S035) a 500x, imagen (centro) MEB de Al_2O_3 (G035) a 500x, imagen (derecha) MEB de Al_2O_3 (Comercial) a 500x.

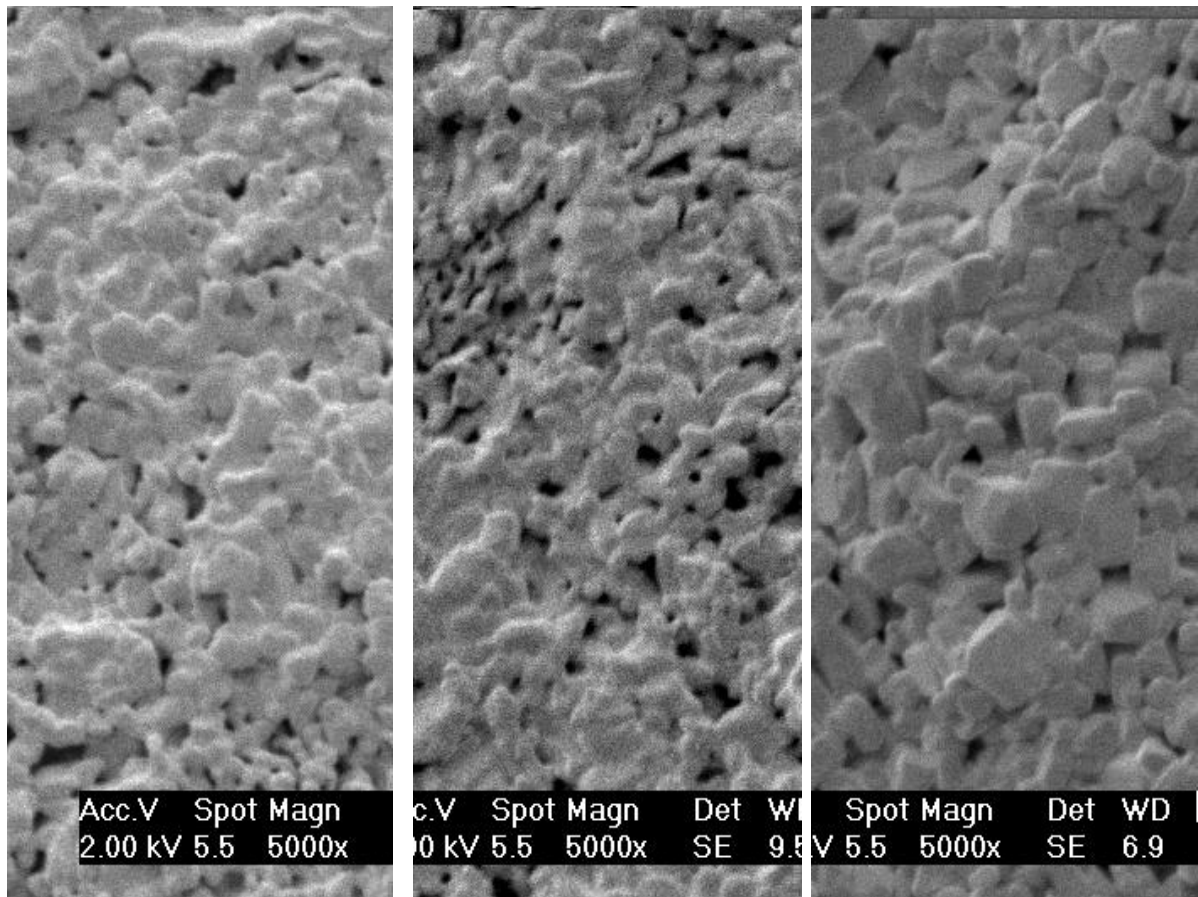


Figura 18. Imagen (izquierda) MEB de Al₂O₃ (S035) a 5000x, imagen (centro) MEB de Al₂O₃ (G035) a 5000x, imagen (derecha) MEB de Al₂O₃ (Comercial) a 5000x.

6. DISCUSIÓN

Al incrementar el contenido de MgO en las piezas fabricadas por los métodos evaluados se puede observar un ligero incremento de la densidad, esto es posible explicarlo debido a que hay un punto eutéctico cerca del 8.0 % en peso de MgO en el diagrama de fases reportado en la bibliografía, por lo que actúa como fundente en el sistema MgO-Al₂O₃, lo que representa una mejoría durante el proceso de sinterizado (una fase líquida facilita el sinterizado) (Callister, 2009).

Las bajas densidades en las piezas fabricadas mediante el proceso de slip-casting se deben a cavidades en el producto final (a pesar de que superficialmente no se aprecian defectos a simple vista) y al tipo de alúmina utilizada.

Las cavidades presentadas en algunas piezas se deben al proceso, debido a que el molde absorbe el agua de la suspensión a través de las paredes del molde provocando que en la parte central no alcance a formarse una pieza sólida.

El hueco que se observa en las figuras 9 y 10 es debido a la forma en la que el molde absorbe el agua de la suspensión provocando falta de alúmina en el centro, y las grietas se producen en el proceso de sinterizado debido a las cavidades que presentan.

En las figuras 9 y 10 se aprecian huecos y grietas, como consecuencia de lo anterior, durante el proceso de sinterizado, a pesar de eso no se aprecian poros a simple vista en el corte de las piezas.

Las cavidades que se formaron en las piezas obtenidas mediante slip-casting se deben probablemente al proceso de absorción del agua de la suspensión. El defecto no fue posible encontrarlo en la bibliografía por lo que se propone como posible explicación la figura 19, en la cual se ilustra la absorción del agua de la suspensión por las paredes del molde incluyendo el canal del vertedero y la falta de Al₂O₃ en el centro de la pieza lo que provocó cavidades en las piezas.

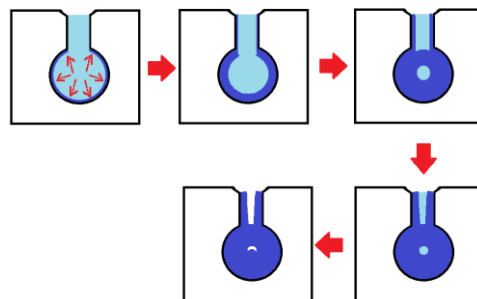


Figura 19. Proceso de formación de las bolas de molienda base Al₂O₃ mediante slip-casting (propuesta).

Mencionado lo anterior, se encontraron defectos parecidos en el método de extrusión, los cuales se deben a las propiedades reológicas (alta viscosidad de la suspensión para una velocidad de corte determinada) del material o a un pobre diseño del molde, pueden ser las mismas causantes de los defectos encontrados en el caso de las piezas fabricadas por el método de slip-casting. Se ilustra el defecto en la figura 20 (Rahaman, 2003). Una suspensión con menos líquido se vuelve más viscosa, y eso es lo que sucede con las suspensiones al irse drenando el agua.

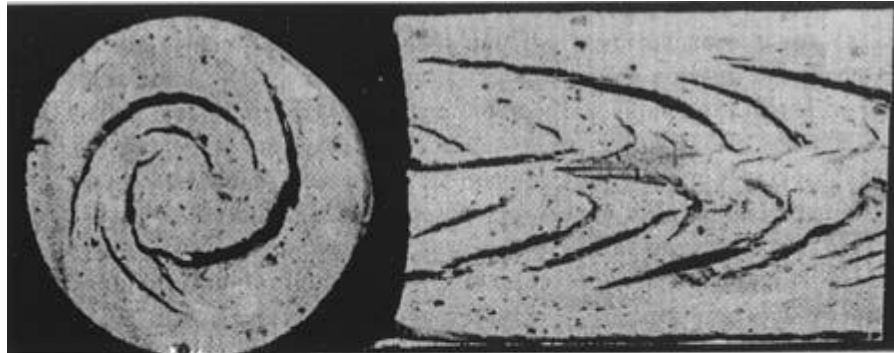


Figura 20. Defecto de piezas fabricadas mediante extrusión.

Las bolas base Al_2O_3 fabricadas mediante el método de gel-casting presentaron grietas y poros visibles, los cuales influyen de manera directa en la densidad. Los poros se deben probablemente a las burbujas que quedaron atrapadas durante el proceso de formación de la pasta, desde la formación del gel hasta el conformado de la bola de molienda y hasta después del sinterizado.

Las grietas que se observan en la parte derecha de la figura 11 y en la figura 12 se pueden deber principalmente al secado, ya que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía (Barati y Col., 2011), cuando se secan de manera no homogénea las piezas presentan un estrés residual que se agrava en el proceso de sinterizado, también se pueden deber a los gases que son producto de la descomposición del alginato de sodio y de calcio durante el proceso de sinterizado, la descomposición se produce a menos de $850\text{ }^\circ\text{C}$.

El hueco que se observa en la figura 12 posiblemente se deba a que durante el formado de la bola de molienda se dejó aire atrapado entre pliegues de la pasta de Al_2O_3 . (Rahaman M., 2003)

La porosidad observada en las figuras 13 y 14 se pueden deber a distintos factores, entre los cuales se puede destacar:

a) El tamaño de las partículas de Al_2O_3

- b) Mal acomodamiento de las partículas durante el formado de la pieza
- c) Contaminación de los polvos de Al_2O_3 durante su fabricación o durante su manejo antes y durante el proceso (Pech A., 2005)

Los poros de tamaño considerable observados en la figura 15 se pueden atribuir a las condiciones del proceso.

La porosidad observada en las figuras 16 y 17 se debe posiblemente a la interacción del alginato con las partículas de la Al_2O_3 durante el proceso de conformado y sinterización, así como los productos de la descomposición del alginato.

El tamaño de grano de las piezas se ve influenciado por el tamaño de partícula inicial de la Al_2O_3 utilizada en el proceso, las piezas comerciales presentan un tamaño de grano de 5-6 μm mientras que las piezas fabricadas presentaron un tamaño de grano de 3-5 μm (aproximadamente) (Reed, 1995; Katsuki y Col., 1992).

La medición de la dureza no se pudo realizar debido a que la marca de la indentación no se encontró al observar la pieza en el microscopio electrónico de barrido, posiblemente debido a que el indentador del durómetro vickers quedó ubicado en un poro o que la cantidad de contrapeso utilizada no fue la necesaria para dejar una marca lo suficientemente grande para poder encontrarla fácilmente y realizar la medición.

7. CONCLUSIONES

El MgO tiene influencia en las densidades obtenidas de las piezas finales debido a su acción de fundente con la Al_2O_3 .

El método slip-casting provocó, bajo las condiciones experimentales, huecos en el centro de las bolas de molienda fabricadas, esto debido a un llenado defectuoso de las mismas.

El llenado defectuoso de las piezas de slip-casting es debido a las propiedades reológicas y el diseño del molde, por lo que para obtener mejores resultados se deben evaluar cómo influyen ambos factores en la pieza final.

Las bajas densidades de las piezas obtenidas por el método de slip-casting se deben a la porosidad intergranular y a las cavidades en el centro de las piezas.

Las bolas de molienda fabricadas por el método gel-casting presentaron porosidad apreciable a simple vista, esto debido a burbujas de aire atrapadas durante el proceso de formación de la pasta y que permanecen hasta después del proceso de sinterizado.

En el proceso gel-casting es posible ajustar la porosidad mediante la adición de Al_2O_3 , ya que mientras mayor sea el contenido mayor es la densidad final, a pesar de esto se tiene que tomar en cuenta el volumen que ocupa el gel en la forma resultante que es una parte importante ya que es quien le da cohesión a la forma. El volumen ocupado por el gel cuando es saturado con Al_2O_3 tiene influencia directa en la densidad del producto terminado debido a que evita una unión más estrecha entre partículas de Al_2O_3 para un mejor empaquetamiento.

El método de slip-casting dio mejores resultados que el método de gel-casting, por lo que se espera que a futuro se pueda obtener por este medio las propiedades físicas esperadas en las bolas de molienda (porosidad: 13.19 % para slip-casting y 23.27 para gel-casting; tamaño de grano: 3-5 μm para las piezas fabricadas y 5-6 μm para las piezas comerciales aproximadamente).

8. REFERENCIAS

- Anderson** J, Leaver K, Rawlings R, Alexander J. Ciencia de los materiales. 2ª edición. D.F., México: Limusa Noriega Editores, **2000**: 349-420
- Donald** A. Ciencia e ingeniería de los materiales. 3ª edición. México: International thomson editores, **1998**: 406
- Barati** A, Norouzi H, Rostamkolaei S, Sharafoddinzadeh S. Model Development and Experimental Verification of Liquid Desiccant Drying of Gelcast α -Alumina Ceramic Objects. Industrial & engineering chemistry research. **2011**; 50: 7504-7512
- Barsoum** M. Fundamentals of ceramics. 2a edición. Bristol, UK: Editorial institute of physics publishing, **2003**: 2
- Callister** W, Rethwisch D. Materials science and engineering: an introduction. 8a edición. Estados unidos: editorial John Wiley & sons, **2009**: 452, 476, 478, 520
- Hauth** W. Behavior of the alumina-water system. Journal of physical chemistry. **1950**; 54: 142-156
- IEC**. Industrial and engineering chemistry. Alumina ceramics. **1962**; 54: 14-19
- Jia** Y, Kanno Y, Xie Z. New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate. JECS **2002**; 22: 1911-1916
- Jia** Y, Kanno Y, Xie Z. Fabrication of alumina green body through gel-casting process using alginate. Materials letters **2003**; 57: 2530-2538
- Katsuki** H, Kawahara A, Ichinose H. Preparation and some properties of porous alumina ceramics obtained by the gelatination of ammonium alginate. Journal of materials science **1992**; 27: 6067-6070.
- Kingery** W, Bowen H, Uhlmann D. Introduction to ceramics. 3a edición. New York: Editorial John Wiley & sons, **1976**: 3-20
- Mangonon** P. Ciencia de materiales: selección y diseño. México: Editorial Prentice Hall. **2001**: 621
- Molina** M. Estudio de la estabilidad térmica del ácido alginico y derivados en diversas atmosferas. Tesis doctoral. Univerisad politécnica de Madrid. **1992**; 15-263
- Palmqvist** L, Holmberg K. Dispersant Adsorption and Viscoelasticity of Alumina Suspensions Measured by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring and in Situ Dynamic Rheology. Langmuir. **2008**; 24: 9989-9996

- Pech A.** Vaciado a presión de suspensiones de alúmina. Tesis de maestría. Instituto politécnico nacional, escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. México. **2005**: 44-52
- Rahaman M.** Ceramic processing and sintering. 2a edición. Missouri, USA: Editorial Marcel Dekker. **2003**: 37, 181, 395
- Reed J.** Principles of ceramics processing. 2a edición. New York: Editorial John wiley & sons, **1995**:
- Smith W.** Fundamentos de la ciencia en ingeniería de los materiales. 3ª edición. Madrid, España: Editorial Mc Graw hill, **1998**: 533
- Verdeja L, Sancho J, Ballester A.** Materiales refractarios y cerámicos. 1ª edición. España: Editorial Síntesis, **2008**: 84
- Wachtman J, Cannon W, Mattheson M.** Mechanical properties of ceramics. 2ª edición. New York, USA: Editorial John Wiley & Sons Inc., **2009**: 409-412
- Xie Z, Wang X, Jia Y, Huang Y.** Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alginate. Materials letters **2003**; 57: 1635-1641