



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO

## INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES Y METALURGIA

” Obtención de nanopartículas  
de  $\text{MoO}_3$  en un molino  
de baja producción ”

## TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO INDUSTRIAL

*P R E S E N T A:*

P.D.I.I. ANTONIO TREJO OSORIO

DIRECTOR: DR. JAIME GUERRERO PAZ

*Pachuca, Hgo. Noviembre 2005*



## **Dedicatorias**

El presente trabajo está dedicado a todas aquellas personas que intervinieron de manera directa e indirecta durante mi formación personal y profesional.

### **En especial a mi familia:**

**A mi amigo Jehová** quien está siempre presente para levantarme en los momentos más difíciles.

**A mi Mamá** Anselma Alejandra Osorio Cruz quien me dio la oportunidad de vivir, y hoy ve reflejado todo su esfuerzo, amor e ilusión para convertirme en una persona de bien. Gracias por darme una gran familia.

**A mis hermanos** Ernestina, Alonso y Celia por haberme dado su apoyo y comprensión en todo momento.

**A todos mis amigos (as)** que a lo largo de mi vida he tenido la dicha de conocer, su apoyo ha sido importante en el logro de mis metas, muchas gracias por ayudarme a compartir bonitos recuerdos y experiencias

## Agradecimientos

**Al Dr. Jaime Guerrero Paz** por todo su apoyo, comprensión, amistad, por los conocimientos que he adquirido así como su dedicación durante todo el tiempo que hemos trabajado juntos y sobre todo por motivarme a seguir adelante. Gracias amigo.

**A todos y cada uno de los catedráticos** que me transmitieron sus conocimientos y experiencias que adquiridas a lo largo de su trayectoria profesional así como su amistad.

**A los encargados de laboratorio** que con su ayuda y análisis se pudo concluir este trabajo; Aurora que realizó análisis de muestras de ICP Y ATP a Vero por el análisis de ICP a Eduardo que hizo DRX y a Juan que realizó las fotos de MEB.

**A los profesores que evaluaron esta tesis**, que con sus observaciones contribuyeron en el enriquecimiento del mismo.

**A la U.A.E.H.** por su participación en formar personas con visión de servir a la sociedad.

**A CONACYT**, por su apoyo a través del proyecto 46224.

**Al Dr. David Jaramillo Viguera del IPN**, por su apoyo económico en la construcción del molino de bolas.

## CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
RESUMEN	VI
INTRODUCCIÓN	VII
OBJETIVO	IX
METAS	IX
JUSTIFICACIÓN	IX
CAPITULO I	- 1 -
1. Antecedentes	- 1 -
1.1. ¿Qué es la molienda de polvos?	- 1 -
1.2. Parámetros de molienda en un molino horizontal de bolas.	- 2 -
1.2.1. Determinación del tamaño máximo de bola	- 3 -
1.2.2. Determinación de la velocidad del molino	- 4 -
1.2.3. Determinación de la carga y distribución de tamaño de bola	- 5 -
1.2.4. Efecto del tamaño de bola en la molienda	- 7 -
1.2.5. Efecto de la cantidad de polvo en la molienda	- 8 -
1.3. Clasificación de tamaños de polvos	- 10 -
1.4. ¿Por qué obtener nanopartículas por molienda?	- 11 -
1.5. Molienda de polvos de alta producción	- 15 -
CAPITULO II	- 16 -
2. Experimentación	- 16 -
2.1. Material	- 16 -
2.2. Equipo	- 17 -
2.3. Desarrollo experimental	- 20 -
2.3.1. Diseño y construcción del molino de 48 cm de diámetro	- 21 -
2.3.1.1. Diseño del molino.	- 21 -
2.3.1.2. Diseño y construcción de la tapa del molino	- 22 -
2.3.2. Molienda	- 24 -
2.3.3. Recuperación del polvo molido	- 25 -
2.3.4. Limpieza de medios de molienda	- 26 -
2.3.5. Caracterización de las partículas del polvo molido	- 28 -
CAPITULO III	- 30 -
3. Resultados y discusión	- 30 -
3.1. Cinética de refinamiento de tamaño de partícula para diferentes relaciones volumen bolas / polvo (RV B/P).	- 30 -
3.2. Observación de partículas por MEB	- 32 -
3.3. Determinación del grado de contaminación de hierro en el polvo de MoO <sub>3</sub> durante la molienda	- 40 -
3.4. Elección de la Relación Volumen B/P efectiva	- 41 -
3.5. Reacción de reducción de MoO <sub>3</sub> a MoO <sub>2</sub> durante la molienda	- 44 -
3.6. Problemas operacionales del molino de 48 cm de diámetro	- 46 -
CONCLUSIONES	- 48 -
TEMAS DE ESTUDIO SURGIDOS DEL PRESENTE TRABAJO	- 49 -
GLOSARIO	- 50 -
REFERENCIAS	- 52 -

---

---

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1.1 Velocidad crítica y velocidad de trabajo para diferentes diámetros de molino. La velocidad de trabajo representa el 80% de la velocidad crítica [8].</i>	- 5 -
<i>Tabla 1.2 Volumen y carga de bolas para diferentes diámetros de molino [8].</i>	- 6 -
<i>Tabla 1.3 Distribución de tamaño de bola y carga de bola para diferentes diámetros de molino [8].</i>	- 7 -
<i>Tabla 1.4 Ventajas, desventajas y capacidades de producción para procesos de fabricación de polvos basados en reacciones en fase gas [3].</i>	- 13 -
<i>Tabla 1.5 Compañías que producen polvos ultrafinos y nanopulvos por diferentes métodos con diferentes principios [3].</i>	- 14 -
<i>Tabla 2.1 Composición química reportada por el proveedor.</i>	- 16 -
<i>Tabla 3.1 Comportamiento de la partícula durante la molienda.</i>	- 32 -
<i>Tabla 3.2 Análisis químico obtenido por ICP en polvo de MoO<sub>3</sub> inicial y molido.</i>	- 41 -
<i>Tabla 3.3 Polvo a moler para diferentes diámetros de molino.</i>	- 43 -

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1 Una vista de la acción de fuerzas en un molino de bolas.	_____	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 1.2 Curvas de refinamiento de tamaño de partícula de CuO para diferentes distribuciones de tamaño de bola [6].	_____	- 8 -
Fig. 1.3 Curvas de refinamiento de tamaño de partícula para diferentes relaciones volumen B/P. Polvo utilizado Cu [7].	_____	- 9 -
Fig. 1.4 Molinos de bolas usados para aleación mecánica en Alloys International [2].	_____	- 15 -
Fig. 2.1 Molino de bolas de acero inoxidable utilizado en el presente trabajo.	_____	- 17 -
Fig. 2.2 Equipo de DRX.	_____	- 18 -
Fig. 2.3 Analizador de tamaño de partícula.	_____	- 18 -
Fig. 2.4 Microscopio Electrónico de Barrido.	_____	- 19 -
Fig. 2.5 Espectrómetro de Plasma acoplado Inductivamente ICP.	_____	- 19 -
Fig. 2.6 Esquema general del desarrollo experimental realizado en el presente trabajo.	_____	- 20 -
Fig. 2.7 Diseño del molino de bolas.	_____	- 21 -
Fig. 2.8 Tapa del molino.	_____	- 22 -
Fig. 2.9 Cilindro escalonado para extracción de muestras.	_____	- 22 -
Fig. 2.10 Tapa del molino de bolas con el cilindro escalonado.	_____	- 23 -
Fig. 2.11 Válvula para introducir gas, acoplado a la tapa del molino.	_____	- 23 -
Fig. 2.12 a) Válvula para la extracción del polvo, b) Rejilla de acero.	_____	- 24 -
Fig. 2.13 Obtención de muestra de polvo molido.	_____	- 25 -
Fig. 2.14 Extracción del polvo molido en suspensión.	_____	- 25 -
Fig. 2.15 a) Introducción al molino del alcohol industrial, b) Extracción de suspensión del molino.	_____	- 26 -
Fig. 2.16 a) Extracción de balines, b) Limpieza de balines con alcohol.	_____	- 27 -
Fig. 2.17 Secado de balines.	_____	- 27 -
Fig. 3.1 Cinética del refinamiento del tamaño de partícula de MoO <sub>3</sub> , para diferentes RV B/P.	_____	- 31 -
Fig. 3.2 Observación por MEB de polvos de MoO <sub>3</sub> molidas por 0.5 h utilizando diferentes RV B/P. a) y b) polvos iniciales, c) y d) RV B/P de 5, e) y f) RV B/P de 27, g) y h) RV B/P de 60, i) y j) RV B/P de 91.	_____	- 34 -
Fig. 3.3 Observación por MEB de partículas en un aglomerado de polvos de MoO <sub>3</sub> molidos 0.5 h con una RV B/P de 91. a) Ampliación de X100, b) Ampliación de X750, c) Ampliación de X8,000 y d) Ampliación de X14,000.	_____	- 35 -
Fig. 3.4 Observación por MEB de polvos de MoO <sub>3</sub> molidos a diferentes tiempos utilizando una RV B/P 27. a) 0.5 h, b) 1 h, c) 1.5 h, d) 2 h, e) 2.5 h, f) 3 h, g) 6 h, h) 9 h.	_____	- 37 -
Fig. 3.5 Observación por MEB de polvos de MoO <sub>3</sub> molidos a diferentes tiempos utilizando una RV B/P 5. a) 0.5 h, b) 1 h, c) 1.5 h, d) 2 h, e) 2.5 h, f) 3 h.	_____	- 39 -
Fig. 3.6 Tamaño de partícula medio en función del tiempo de molienda de polvo de MoO <sub>3</sub> procesado en un molino horizontal de bolas de 12.5 cm de diámetro [11].	_____	- 43 -
Fig. 3.8 Difractogramas de rayos X de polvo inicial de MoO <sub>3</sub> y polvo molido por 1.5 h con alcohol y en seco se emplearon RV B/P de 120 y 60 para los polvos molidos en húmedo y en seco respectivamente	_____	- 45 -
Fig. 3.9 Aglomerados de polvo en el molino presentados en la RV B/P de 5. a) Vista del interior del molino. B) Aglomerados de un espesor de 2 cm adheridos a la pared del molino.	_____	- 47 -
Fig. 3.10 Formación de los aglomerados en las paredes del molino.	_____	- 47 -

## RESUMEN

Se determinó la relación volumen bolas/polvo (relación de volumen de bolas y volumen del polvo a moler) efectiva de molienda, empleando un molino horizontal de bolas de 48 cm de diámetro para la obtención de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  con una mínima contaminación de hierro.

Se realizaron moliendas de polvos de  $\text{MoO}_3$  a diferentes tiempos y a diferentes relaciones volumen bolas/polvo.

Los polvos molidos se caracterizaron en tamaño con el analizador de tamaño de partícula basado en difracción láser, así como con un microscopio electrónico de barrido. La determinación de la contaminación de hierro en los polvos se realizó con un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente. Se utilizó un difractor de rayos X para la identificación de fases resultantes en la molienda con metanol.

Las relaciones volumen bolas/polvo efectivas fueron de 27 para un tiempo de 2.5 h de molienda, así como de 91 y 60 para un tiempo de 0.5 h de molienda. El diámetro medio de partícula obtenido para el polvo de  $\text{MoO}_3$  fue de 250 nm con una contaminación de hierro menor que 0.05 %. La cantidad máxima de polvo a moler de manera efectiva fue de 3.116 kg usando la relación volumen bolas/polvo de 27.

Se observó una reducción química de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  durante una molienda en húmedo con una relación volumen bolas/polvo de 120.

## INTRODUCCIÓN

El método de la molienda de polvos es utilizado en la industria para refinar el tamaño de partícula de cerámicos o metales. Su principal desventaja de la molienda es la de introducir hierro en el proceso. Los equipos más utilizados son los molinos de bolas, de martillo y vibración [1].

Los polvos que presentan un tamaño de partícula a niveles nanométricos han llamado la atención por sus propiedades inusuales, por tal razón se consideran materiales avanzados. La molienda aplicada a materiales frágiles y dúctiles resulta ser importante en las aplicaciones industriales como desarrollo de tintas, catalizadores, aceleradores de sinterización, materiales para construcción etc. Sí las condiciones de molienda son cuidadosamente controladas, es posible obtener nanopartículas [2].

Los objetivos principales de la molienda pueden ser: reducción de tamaño de partícula, cambio de forma (hojuelas en el caso de materiales dúctiles), aglomeración, formación de aleación al estado sólido (aleación mecánica), mezcla en estado sólido (aleación incompleta), modificación, cambio o alteración de las propiedades del material (densidad, fluidez y endurecimiento), obtención de fases metaestables (fuera de equilibrio) tales como aleaciones amorfas, soluciones sólidas sobresaturadas y estructuras nanocristalinas [2].

Los parámetros de molienda de polvos son: La velocidad del molino, la superficie de las bolas, la carga de bolas, el material de las bolas, así como la cantidad de polvo a moler. Este último parámetro es el más importante a determinar ya que es el que define la efectividad de la molienda, entendiéndose como "efectividad de la molienda" el máximo refinamiento de partícula con la mínima contaminación de hierro

Ralph H. Hershberger [3] define a los nanopolvos como aquellos polvos que tienen un tamaño menor de 100 nm sin embargo otros autores consideran como nanopolvos a aquellos con tamaño cercano a 500 nm. Climax Molybdenum Company [4]



clasifica a los nanopulvos en un rango de 100 a 500 nm. Esta última clasificación es la que se considera en el presente trabajo.

Un estudio de molienda en húmedo realizado por Max Quatinetz para obtener nanopartículas metálicas fue reportado en 1961 [5]. Ellos emplearon diferentes fluidos así como sales o surfactantes durante la molienda. Emplearon polvos metálicos de níquel, cromo, hierro, cobre y plata. La velocidad del molino fue de 48 rpm. Los tiempos de molienda variaron de 2 a 15 días. Ellos molieron hasta reducir el tamaño de partícula abajo de 1  $\mu\text{m}$ .

Se han realizado estudios acerca de algunas de las variables del procesamiento en la efectividad de la molienda. Por ejemplo, se determinó el efecto de la distribución de tamaño de bolas en la molienda de polvos de Cu y de  $\text{MoO}_3$ . [6] Se concluyó que la efectividad de molienda no se veía afectada por el empleo de diferentes distribuciones de tamaño de bola solo para el caso de polvos de  $\text{MoO}_3$ .

Un trabajo de investigación reportó el efecto de la relación volumen bolas/polvo (RV B/P) en la efectividad de la molienda de polvos de Cu [7]. Se encontró que existe una relación volumen bolas/polvo efectiva de 150 para materiales dúctiles como Cu. No se encontró algún estudio acerca del efecto de esta variable para materiales frágiles como el CuO y  $\text{MoO}_3$ .

Se halló referencia de un molino de bolas de aproximadamente 2 m x 3 m de diámetro y longitud respectivamente, el cual es empleado para aleado mecánico. La empresa que utiliza estos molinos es Alloys Internacional. No se halló reportado algún parámetro de molienda de dicha empresa [2].

En el presente trabajo se desea encontrar la relación volumen bolas/polvo efectiva de un molino de 48 cm de diámetro para la reducción de tamaño de partícula de polvo como el  $\text{MoO}_3$ .

## OBJETIVO

Determinación de la relación volumen bolas/polvo efectiva del material a procesar en un molino de bolas de diámetro interno de 48 cm para la obtención de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  con una mínima contaminación de hierro menor que 0.05% en peso.

## METAS

- Diseño del molino de 48 cm de diámetro.
- Determinar las condiciones de la molienda de polvos de  $\text{MoO}_3$  para obtener partículas no mayores en diámetro medio de 500 nm.
- Obtener curvas cinéticas del refinamiento del tamaño de partícula.

## JUSTIFICACIÓN

Las partículas nanométricas metálicas involucran una temperatura de sinterización menor a la empleada para sinterizar polvos de tamaño del orden de algunas decenas de micrómetros. Esta sola característica de tamaño los convierte en materiales avanzados. En este trabajo se pretende obtener nanopartículas de óxidos metálicos en baja producción. Dichos polvos pueden ser posteriormente reducidos térmicamente a nanopolvos metálicos utilizando una atmósfera de hidrógeno. En México no existen empresas que produzcan nanopolvos. Por otro lado, en el Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia de la UAEH se ha logrado adquirir experiencia en dicho proceso, pero a nivel de laboratorio. Por lo tanto, el desarrollar la presente tesis para producir nanopolvos a nivel de planta piloto en el presente proyecto, esta más que justificada.

## CAPITULO I

### 1. Antecedentes

#### 1.1. ¿Qué es la molienda de polvos?

El método de la molienda de polvos es utilizado en la industria para refinar el tamaño de partícula de cerámicos o metales. Una de sus desventajas mayores es que introduce contaminación de hierro en los polvos. Su mayor ventaja es que tiene posibilidad de alcanzar una alta producción.

Algunos de los dispositivos de molienda comercialmente disponibles son los molinos de bolas, de martillos y de vibración. Durante la molienda, las fuerzas actúan en las partículas para modificar su forma y tamaño. Fuerzas de impacto, de desgaste, de corte, y de compresión afectan a la partícula [1]. En la figura 1.1 se muestra un esquema del molino de bolas donde se observan posibles fuerzas debidas al movimiento de las bolas

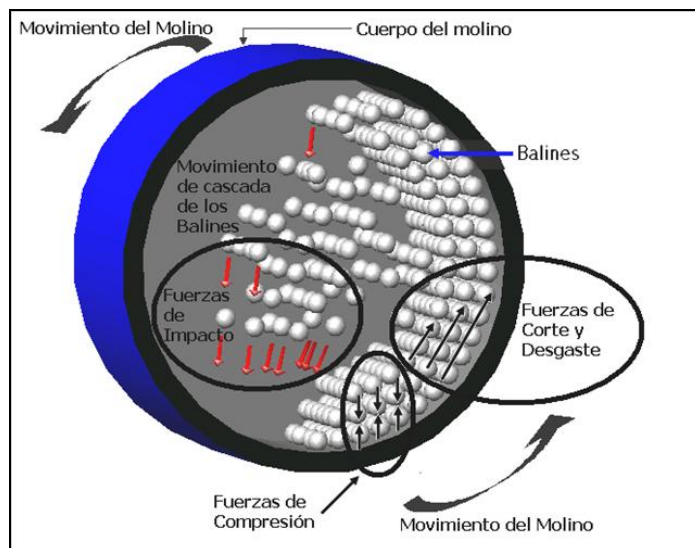


Fig. 1.1 Una vista de la acción de fuerzas en un molino de bolas

El creciente interés por los polvos metálicos con tamaño de partícula fino, obtenidos a partir de polvos producidos por atomización, ha reactivado interés en la molienda, particularmente en la formación de aleación en estado sólido. La molienda de materiales frágiles y dúctiles es de fundamental interés en la investigación y económicamente importante en aplicaciones industriales. La molienda mecánica es el método más usado para la producción de polvos de metales duros y óxidos [2].

Algunos de los objetivos más importantes que se pretenden alcanzar con la molienda pueden ser:

- Reducción de tamaño de partícula.
- Cambio de forma (hojuelas en el caso de materiales dúctiles).
- Aglomeración.
- Formación de aleación en estado sólido (aleación mecánica).
- Mezcla en estado sólido (aleación incompleta).
- Modificación, cambio o alteración de las propiedades del metal (densidad, fluidez y endurecimiento en el caso de aleación mecánica).
- Obtención de fases metaestables (fuera de equilibrio) tal como aleaciones amorfas, soluciones sólidas sobresaturadas y estructuras nanocristalinas [2].

## **1.2. Parámetros de molienda en un molino horizontal de bolas.**

Los parámetros de molienda de un molino de bolas son: La velocidad del molino, el volumen de las bolas, la carga de bolas, el material de las bolas y su densidad. Otro de los factores importantes es la cantidad de polvo o material a moler, ya que es muy variable de un tipo de molino a otro.

A continuación se presentan las relaciones empleadas para determinar los parámetros de la molienda

### 1.2.1. Determinación del tamaño máximo de bola

Para determinar el tamaño máximo de bola en la molienda es necesario conocer el tamaño promedio del polvo a moler así como ciertos valores inherentes al polvo pero también al molino. La relación siguiente permite estimar el tamaño máximo de bola para polvos de un tamaño del orden de micrómetros [8].

$$TMB = \left[ \left( \frac{F}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{(Sg)(Wi)}{100(Cs)\sqrt{3.281 * D}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] * 25.4 \quad (1)$$

TMB =Tamaño máximo de bola (mm)

F =Tamaño de alimentación del material (micrómetros)

K = Constante para molienda en seco en circuito abierto cuyo valor es (335)

Sg =Gravedad específica del material (gr/cm<sup>3</sup>)

Wi =Índice de trabajo del material (kw-h/ton c) para el caso de nuestro molino se considera 14 para minerales.

Cs = Fracción de la velocidad crítica.

D = Diámetro interior del molino (m)

## Determinación de la velocidad del molino

Para un molino de bolas es importante conocer las revoluciones por minuto a las cuales va a trabajar, ya que de éstas depende que ocurra el efecto cascada en los balines. Las revoluciones por minuto dependen del diámetro del molino. Se conocen dos parámetros de la velocidad del molino, la velocidad crítica y la velocidad de trabajo. La velocidad crítica del molino se refiere a la velocidad a la cual los balines se mantienen estáticos en contacto con la superficie interna del molino debido a la fuerza centrífuga. La velocidad de trabajo es la velocidad a la cual los balines caen en forma de cascada dentro del molino.

La relación para determinar la velocidad crítica es [8]:

$$V_c = \frac{42.305}{\sqrt{D}} \quad (2)$$

Donde:

$V_c$  = Velocidad crítica (r.p.m.)

$D$  = Diámetro interno del molino (m)

La velocidad de trabajo ( $V_t$ ) generalmente se expresa en porcentaje de la velocidad crítica. Se han reportado valores de porcentaje que van desde 50% hasta 90%.

Para un molino de laboratorio que tiene un diámetro de 12.5 cm, la velocidad crítica es de 120 rpm, pero para un molino de 48 cm de diámetro, su velocidad crítica es de 62 rpm. Las velocidades de trabajo, considerando el 80% de la velocidad crítica, representan 97 y 46 revoluciones por minuto respectivamente. La tabla 1.1, muestra la velocidad crítica y de trabajo para diferentes diámetros de molinos.

Tabla 1.1 Velocidad crítica y velocidad de trabajo para diferentes diámetros de molino. La velocidad de trabajo representa el 80% de la velocidad crítica [8].

Diámetro del molino (m)	Velocidad crítica rpm	Velocidad de trabajo rpm
0.125	120	97
0.48	62	46
1	43	32
2	30	23

### 1.2.2. Determinación de la carga y distribución de tamaño de bola

Para un molino de bolas es muy importante determinar la carga de bolas ya que de ello depende la cantidad de polvo que se va a moler.

La relación para determinar la carga de bolas es la siguiente [8]:

$$CB = \frac{V * \rho * 0.2044}{1000} \quad (3)$$

Donde:

CB = Carga de bolas (Kg).

V = Volumen del molino (cm<sup>3</sup>).

$\rho$  = Densidad del material de las bolas. Para bolas de acero (7.85 g/cm<sup>3</sup>).

La tabla 1.2 muestra valores de volumen del molino y sus respectivas cargas de bolas para diferentes diámetros de molinos con una relación diámetro/longitud de 1.

*Tabla 1.2 Volumen y carga de bolas para diferentes diámetros de molino [8].*

Diámetro del molino (m)	Volumen del molino (cm <sup>3</sup> )	Carga de bolas (Kg)
0.125	1,357	2.18
0.48	87,764	140.82
1	785,398	1,260.20
2	6,283,185	10,081.62

La distribución de tamaño de bola es calculada por la siguiente relación [8]:

$$Y_x = \left( \frac{X}{B} \right)^{3.8} \quad (4)$$

B = Diámetro máximo de bola (pg. ó mm.)

X = Diámetro de bola (pg. ó mm.)

Yx = Fracción en peso de la bola con tamaño x.

La tabla 1.3 muestra tanto la distribución de tamaño de bola como la carga de bola para diferentes diámetros de molinos con una relación diámetro/longitud de 1.



Tabla 1.3 Distribución de tamaño de bola y carga de bola para diferentes diámetros de molino [8].

Diámetro del molino (m)	Distribución de tamaño de bola		Fracción en peso %	Carga de bolas (Kg)	Carga de bolas (Kg)
	(mm)	(pg)			
0.125	12.7	1/2"	0.60	1.3	2.18
	9.53	3/8"	0.33	0.73	
	6.35	1/4"	0.07	0.15	
0.48	12.7	1/2"	0.60	84	140.82
	9.53	3/8"	0.33	47.3	
	6.35	1/4"	0.07	9.52	
1	12.7	1/2"	0.60	751.83	1,260.20
	9.53	3/8"	0.33	423.19	
	6.35	1/4"	0.07	85.18	
2	12.7	1/2"	0.60	6,014,64	10,081.62
	9.53	3/8"	0.33	3,385.55	
	6.35	1/4"	0.07	681.43	

#### 1.2.4. Efecto del tamaño de bola en la molienda

Se encontró un trabajo el cual reportó moliendas en un molino de bolas con diferentes distribuciones de bola [6] para materiales frágiles tales como el CuO. En este trabajo se emplearon tres diferentes distribuciones de bola; la primera utilizó balines de 1", 1/2", 3/8", 1/4" (Distribución de tamaño de Bola, DTB1), la segunda empleó balines de 1/2", 3/8", 1/4" (DTB2), y la tercera solo utilizó balines de 1/4" (DTB3). Se utilizó un molino de

12.5 cm x 12.5 cm de diámetro y longitud. La velocidad de trabajo fue de 97 rpm con una relación volumen bolas/polvo (RV B/P) de 150. El objetivo principal de esa investigación fue hallar el efecto de la distribución de tamaño de bola en la molienda de materiales frágiles como CuO.

La figura 1.2 muestra los resultados del refinamiento de tamaño de partículas de CuO usando las tres diferentes DTB. Se halló que las tres DTB eran igualmente efectivas para obtener nanopolvos.

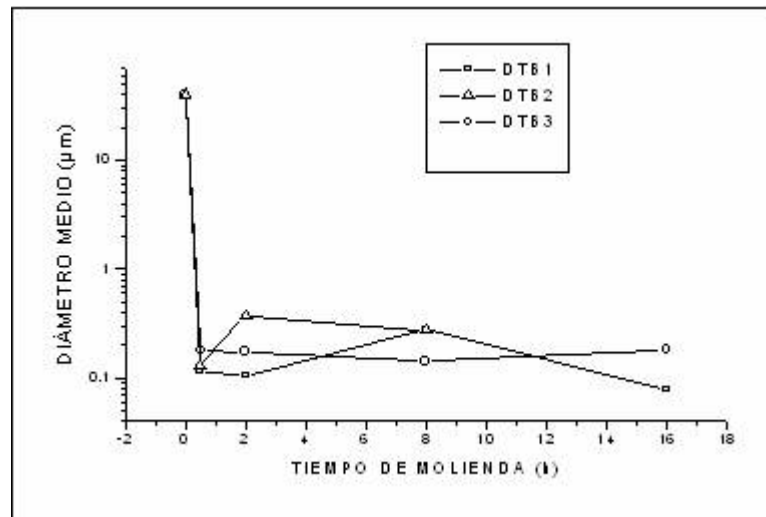


Fig. 1.2 Curvas de refinamiento de tamaño de partícula de CuO para diferentes distribuciones de tamaño de bola [6].

### 1.2.5. Efecto de la cantidad de polvo en la molienda

Se encontró un trabajo [7] donde se determinó el efecto de la cantidad de polvo sobre la efectividad de la molienda para materiales dúctiles como Cu. Se emplearon cuatro diferentes RV B/P (28, 67, 98 y 150) utilizando un molino de bolas de 12.5 cm de diámetro. La efectividad de la molienda se entiende como el logro del máximo refinamiento del tamaño de partícula y la mínima contaminación de hierro proveniente del desgaste de los medios de molienda.

La figura 1.3 muestra los resultados de refinamiento de tamaño de partícula en función del tiempo de molienda usando las cuatro RV B/P. En ese trabajo se obtiene un tamaño de partícula mínimo de 18  $\mu\text{m}$  usando la RV B/P de 150 y una contaminación de hierro de 0.16 % en peso.

Para polvos frágiles como el  $\text{MoO}_3$  no se encontró referencia registrada, por lo que, en el presente trabajo se emplearán varias RV B/P con el fin de encontrar una RV B/P efectiva.

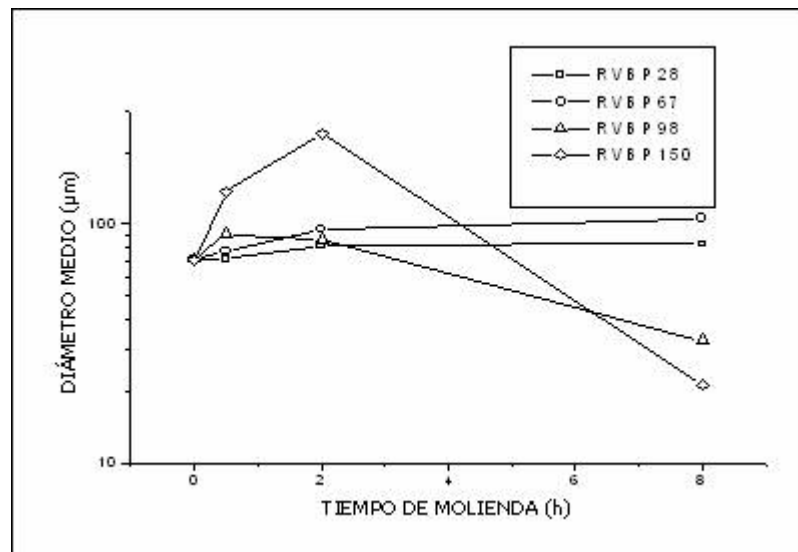


Fig. 1.3 Curvas de refinamiento de tamaño de partícula para diferentes relaciones volumen B/P. Polvo utilizado Cu [7].

### 1.3. Clasificación de tamaños de polvos

Ralph H. Hershberger [3] clasifica a los polvos por su tamaño en:

- Polvos finos: Polvos menores que 10  $\mu\text{m}$  pero mayores que 1  $\mu\text{m}$ .
- Polvos ultrafinos: Polvos menores que 1  $\mu\text{m}$  pero mayores que 100 nm.
- Nanopolvos: Polvos menores que 100 nm.

Los polvos metálicos finos han estado comercialmente disponibles por muchos años. Se producen principalmente por métodos de atomización (gas o agua). Los polvos metálicos refractarios finos son producidos por molienda. Los polvos finos tienen varias aplicaciones entre las que se encuentran principalmente piezas obtenidas por el método de moldeo por inyección, pastas y tintas en la electrónica, conformado por atomización (spray forming), aditivos para compósitos poliméricos y filtración.

Los polvos ultrafinos pueden ser producidos por métodos físicos o químicos. La atomización con gas o líquido no puede producir polvos dentro del rango de tamaño submicrométrico. Estos polvos muestran aplicaciones similares a las de los nanopolvos.

Las aplicaciones potenciales de los nanopolvos en ingeniería y tecnología avanzada son numerosas. Algunas de las aplicaciones actualmente en desarrollo son: tintas y pastas conductoras eléctricas, catalizadores, aceleradores de sinterización, microfiltros, medios de grabación magnética, fluidos magnéticos, materiales estructurales (alta resistencia/alta temperatura), nanocompósitos y recubrimientos resistentes al desgaste (materiales para herramientas de corte).

Sin embargo cabe mencionar que la empresa Clímax Molybdenum Company, [4] considera a los nanopolvos en un rango de 100 a 500 nm, en el presente trabajo se considerara esta clasificación de polvos.

## 1.4 ¿Por qué obtener nanopartículas por molienda?

Entre algunas de las aplicaciones más importantes de los nanopolvos metálicos se encuentra aquella basada en la alta actividad de sinterizado. De acuerdo con la teoría de sinterización en el estado sólido, se conoce que una disminución en el tamaño de partícula aumenta la actividad de sinterizado y conduce a un aumento en la contracción de polvos sinterizados a temperaturas menores que las empleadas en polvos de tamaño convencional (45  $\mu\text{m}$ ). En particular, la sinterización de polvos ultrafinos o nanopolvos de metales refractarios se puede llevar a cabo a bajas temperaturas. Por ejemplo, en 1997 H. Eifert y colaboradores [9] sinterizaron polvo de tantalio de tamaño de 40 nm y de 2  $\mu\text{m}$ . La temperatura de sinterización para el polvo de 40 nm fue de aproximadamente 1200 °C, mientras que el polvo de 2  $\mu\text{m}$  aún no se había sinterizado a 1800 °C.

Se conoce que los procesos de atomización no producen polvos menores de 1  $\mu\text{m}$ . El proceso de molienda se emplea para refinamiento de tamaño de partícula de materiales muy frágiles, como carburo de tungsteno o cerámicos, pero no funciona para materiales dúctiles [3]. Sin embargo, un estudio reportado en 1961 mostró que es posible alcanzar un refinamiento hasta el orden de nanopolvo en la molienda de metales dúctiles con fluidos conteniendo sales o surfactantes en alta concentración [5]. En ese estudio se emplearon polvos de níquel, cromo, hierro, cobre y plata. Los fluidos empleados fueron alcohol etílico, agua, ciclohexanol, n-heptano, cloruro de metilo. Se emplearon 11 surfactantes y 22 sales. Los molinos que emplearon fueron de acero inoxidable 410, de 12 cm de diámetro por 12.7 cm de largo con 3 barras de sección cuadrada de 0.635 cm x 0.635 cm, soldadas en el interior del molino. Se utilizaron bolas de 1/2" (1.27 cm) de diámetro. La velocidad del molino fue de 48 r.p.m. Los tiempos de molienda variaron de 2 a 15 días. La carga de bolas fue de 3 Kg de balines. Se diseñaron dos tipos de experimentos diferentes, en el primero se emplearon 300 ml del fluido, 70 g de sales y 210 g de polvos metálicos. En el segundo se emplearon 300 ml de fluido 6 g de surfactantes y 300 g de polvos metálicos. Los resultados de análisis de tamaño de partícula fueron obtenidos empleando un equipo Fisher sub-sieve-sizer.

En esa investigación se reporta que se obtuvieron tamaños de partícula de  $0.1 \mu\text{m}$  hasta después de 120 h de molienda. Los tiempos de molienda para tal fin fueron menores que 4 días. La contaminación en los nanopolvos obtenidos fue de 0.11- 15.18 % de oxígeno, 0.09-3.14 % de carbono, 0.1- 2.6 % de nitrógeno y 0.05 % de hierro [5].

Los diferentes métodos que existen para la producción de nanopolvos metálicos son similares a los empleados para producir polvos ultrafinos tales métodos son:

- Reacciones en fase gas (reducción a la flama, reducción en plasma, reacción química en vapor).
- Secado por aspersion (Spray Drying).
- Métodos de precipitación.
- Molienda.

En la tabla 1.4 se muestran las ventajas, desventajas y capacidades de producción de procesos de fabricación de polvos basados en fase gas [3]. Este método es la base para la producción a nivel mundial de los polvos ultrafinos y nanopolvos.

*Tabla 1.4 Ventajas, desventajas y capacidades de producción para procesos de fabricación de polvos basados en reacciones en fase gas. [3].*

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Capacidad típica</b>
Reacciones a la flama	Alta capacidad de producción	Distribución amplia de tamaño de partícula, impurezas iónicas.	> 1 tonelada por día
Reacción por plasma	Alta capacidad de producción	Distribución amplia de tamaño de partícula, impurezas iónicas.	> 1 tonelada por día
Reacción química en vapor	Distribución estrecha de tamaño de partícula	Impurezas iónicas	200 Kg por día
Condensación en gas inerte	Sin impurezas	Pequeña capacidad	< 10 Kg por día

Como es de notarse, es deseable que los métodos de fabricación sean de una alta capacidad de producción y que proporcionen ciertas características a los nanopolvos tales como una distribución estrecha de tamaño de partícula y mínimas impurezas.

La tabla 1.5 muestra los diferentes métodos de fabricación de nanopolvos y ultrafinos, basados en diferentes principios. Existen diferentes compañías a nivel mundial que emplean tales métodos.

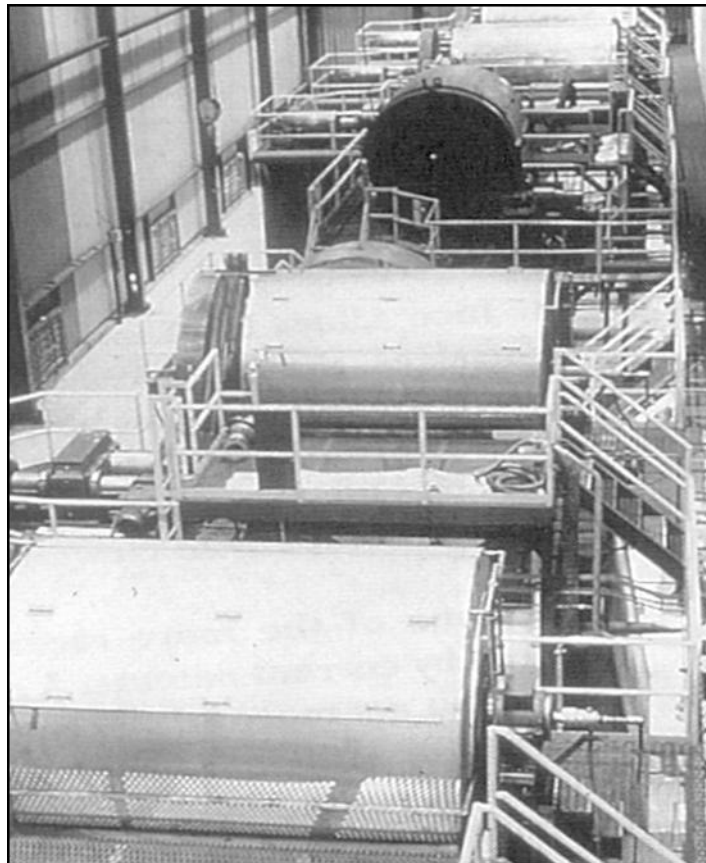
Tabla 1.5 Compañías que producen polvos ultrafinos y nanopolvos por diferentes métodos con diferentes principios [3].

Procesos de producción	Numero de compañías	Productos principales
1. Procesos de fase gas		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condensación en gas inerte</li> </ul>	4	Metales preciosos, Ni, Fe, Pt, polvos semiconductores
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condensación química de vapor</li> </ul>	2	Ta y otros metales refractarios, polvos semiconductores, metales preciosos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precipitación</li> </ul>	3	Principalmente cerámicos, metales preciosos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condensación química de vapor mejorada por plasma o a la flama</li> </ul>	3	Carburos
2. Condensación por spray	3	Metales preciosos
3. Precipitación química en fase líquida	5-10	Metales preciosos
4. Procesos de molienda	6	Carburos



## 1.5. Molienda de polvos de alta producción

Alloys Internacional [2] es una empresa que utiliza molinos de bolas de aproximadamente 2 m de diámetro y 3 m longitud para aleado mecánico. No se encontró algún reporte técnico de la operación de tales molinos. Los molinos son mostrados en la figura 1.4.



*Fig. 1.4 Molinos de bolas usados para aleación mecánica en Alloys Internacional [2].*

## CAPITULO II

### 2. Experimentación

#### 2.1. Material

- Polvo de  $\text{MoO}_3$  proveniente de un proceso de tostación. Su tamaño nominal de partícula fue de 75  $\mu\text{m}$ . El análisis químico reportado por el proveedor del polvo de  $\text{MoO}_3$  es mostrado en la tabla 2.1

*Tabla 2.1 Composición química reportada por el proveedor.*

Elemento	% Peso
Cu	0.36
As	0.001
P	0.01
S	0.02
Pb	0.01
Si	1.78
Al	0.127
Fe	0.5

- Metanol. Este alcohol se utilizó en el proceso de recuperación del polvo y lavado del molino.

## 2.2. Equipo

- Molino de bolas de 48 cm de diámetro interno y 48 cm de longitud. El diseño de este equipo fue realizado en el presente trabajo, hecho en su totalidad de acero inoxidable 304 (ver figura 2.1). Este equipo cuenta con un motor de 1 hp que trabaja a 1000 rpm. Se tiene un reductor de velocidad que proporciona velocidad de trabajo de 46 rpm.



*Fig. 2.1 Molino de bolas de acero inoxidable utilizado en el presente trabajo.*

- Difractómetro de Rayos X (DRX), marca Phillips, modelo X'Pert, que cuenta con radiación Cu K $\alpha$  y tiene un monocromador secundario de grafito. Este equipo se empleó para determinar las fases del MoO $_3$  obtenidas por molienda (ver figura 2.2.)



*Fig. 2.2 Equipo de DRX.*

- Analizador de tamaño de partícula basado en la difracción de láser, marca Zetasizer, modelo 3000 HSA. Este equipo tiene un rango de medición de 5 nm a 2  $\mu$ m (ver figura 2.3.)



*Fig. 2.3 Analizador de tamaño de partícula.*

- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca Jeol, modelo JSM6300. El MEB se empleó para obtener imágenes tridimensionales de los polvos (ver figura 2.4.)



*Fig. 2.4 Microscopio Electrónico de Barrido.*

- Espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP), marca Perkin Elmer, modelo 3000XL, el cual es capaz de leer 70 elementos de la tabla periódica con una velocidad de 20 elementos por minuto; trabaja con plasma utilizando argón o nitrógeno; llega a analizar concentraciones de mg/lit a  $\mu\text{g/lit}$  (ver figura 2.5.)



*Fig. 2.5 Espectrómetro de Plasma acoplado Inductivamente ICP.*

### 2.3. Desarrollo experimental

El esquema general del desarrollo experimental se muestra en la figura 2.6.

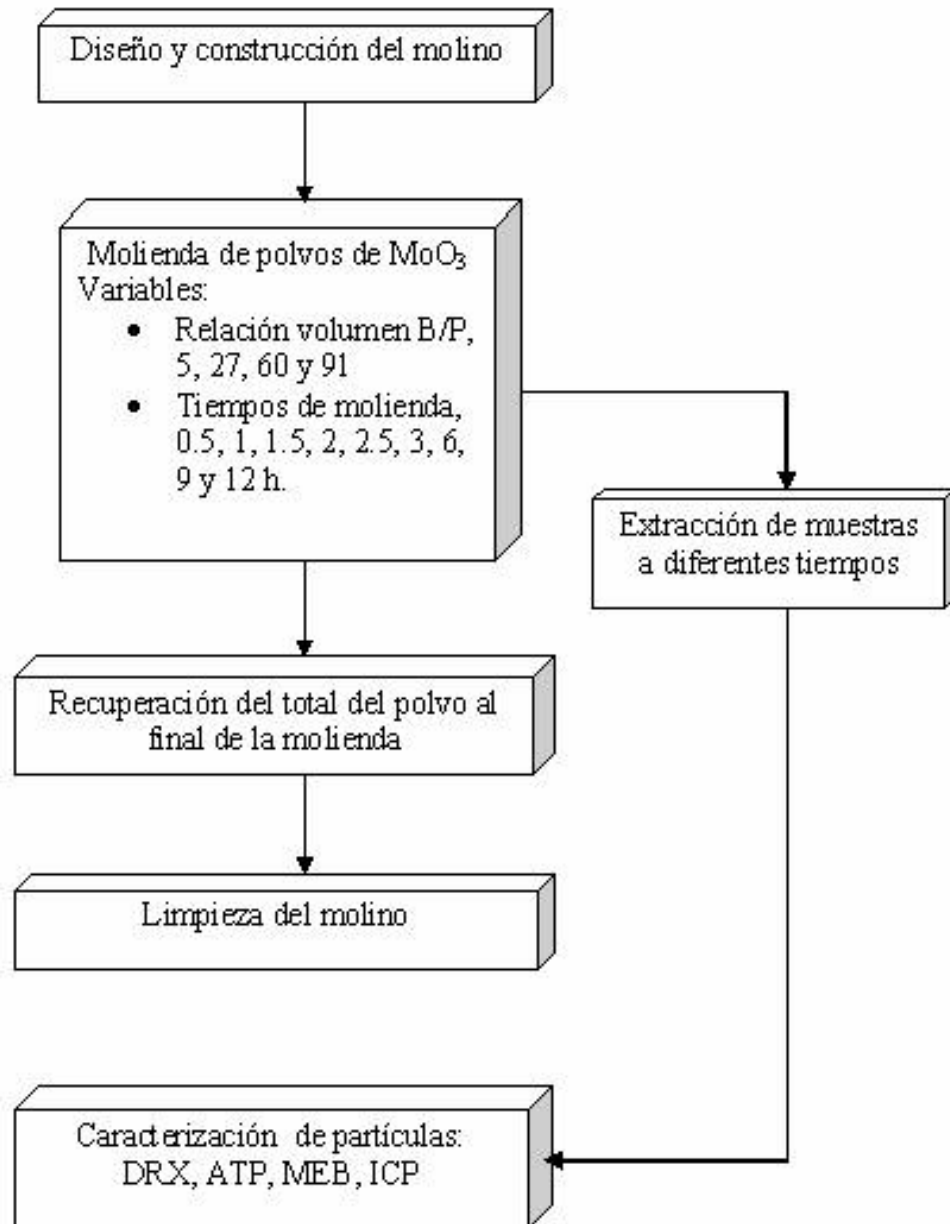


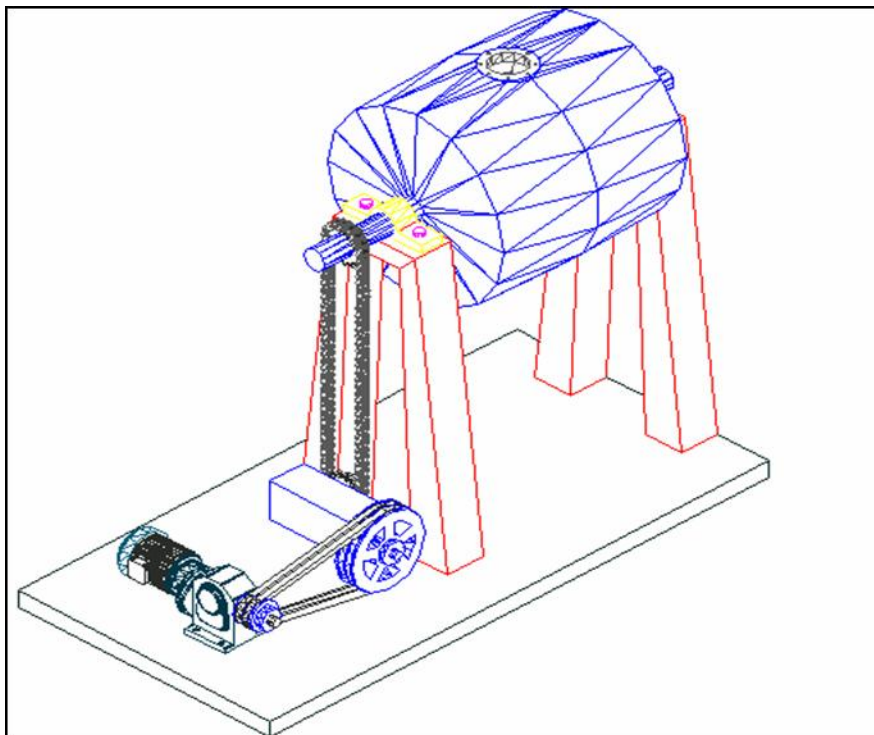
Fig. 2.6 Esquema general del desarrollo experimental realizado en el presente trabajo.

### 2.3.1. Diseño y construcción del molino de 48 cm de diámetro

- Diseño del cuerpo del molino.
- Diseño y construcción de la tapa del molino.
- Acondicionamiento de la válvula de extracción del polvo.

#### 2.3.1.1. Diseño del molino.

El diseño del molino mostrado en la figura 2.7 fue realizado en el presente trabajo con un diámetro de 48 cm, accionado mecánicamente por cadenas y éstas a su vez por un motor eléctrico. El cuerpo del molino fue hecho en su totalidad de acero inoxidable 304, con un motor de 1 hp a 1000 rpm y un reductor de 46 rpm. El molino fue mandado a fabricar en un taller externo a la UAEH.



*Fig. 2.7 Diseño del molino de bolas.*

### 2.3.1.2. Diseño y construcción de la tapa del molino

Para poder llevar a cabo las moliendas se necesita extraer muestras para realizar pruebas y caracterizar al polvo, por tal motivo, el diseño de la tapa debe permitir fácilmente dicha operación (ver figura 2.8). La tapa del molino debe permitir un perfecto sellado y también debe ser fácil de quitar o poner.



*Fig. 2.8 Tapa del molino.*

La recuperación del polvo para obtener muestras debe de realizarse sin quitar la tapa del molino. Para lograr lo anterior se diseñó un cilindro escalonado colocado en el interior de la tapa. Tal pieza se muestra en la figura 2.9



*Fig. 2.9 Cilindro escalonado para extracción de muestras.*



La tapa tiene adaptado un cople cuya función es ajustar la tapa con válvulas de diferentes diámetros. La figura 2.10 muestra la tapa con el cople y cilindro puesta en el cuerpo del molino. La figura 2.11 muestra la tapa con el cople y una válvula para introducir gas.

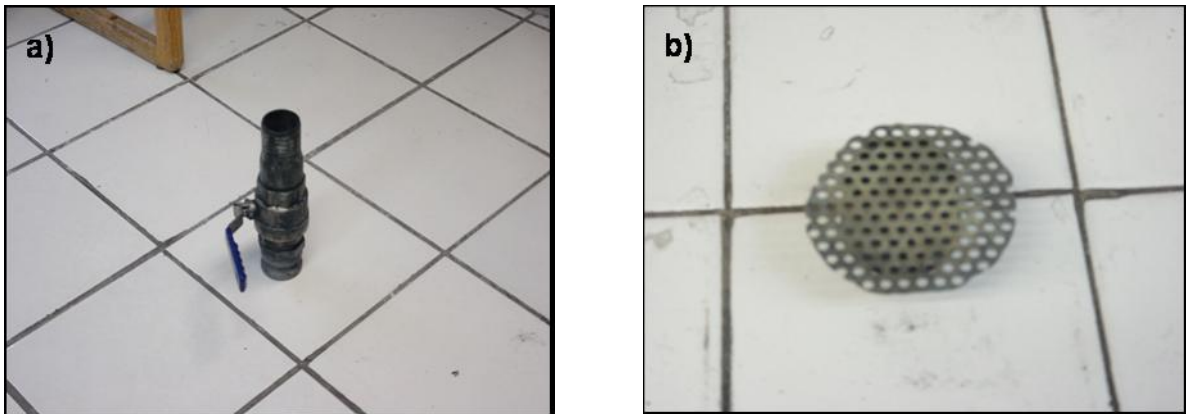


*Fig. 2.10 Tapa del molino de bolas con el cilindro escalonado.*



*Fig. 2.11 Válvula para introducir gas, acoplado a la tapa del molino.*

La figura 2.12a muestra una válvula de 2.5" de diámetro para extraer la totalidad del polvo. La figura 2.12b muestra una rejilla que se coloca entre la válvula de la figura 2.12a y la tapa para poder extraer el polvo sin que los balines se salgan del molino.



*Fig. 2.12 a) Válvula para la extracción del polvo, b) Rejilla de acero.*

### 2.3.2. Molienda

Las moliendas que se hicieron fueron para determinar que RV B/P era efectiva. La molienda efectiva se considera en el presente trabajo aquella en la cual se logra obtener nanopolvo (menor a 500 nm) con una contaminación de hierro no mayor a 0.05% en peso.

Se probaron cuatro RV B/P's que fueron de 91, 60, 27 y 5. Los tiempos de extracción de muestras fueron 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 6, 9 y 12 hrs. El modo de extracción de las muestras consistió en sacar el cilindro escalonado de la tapa y recoger el polvo que estaba adherido al mismo. La muestra de polvo se depositó en un frasco para su posterior caracterización (ver figura 2.13.)



*Fig. 2.13 Obtención de muestra de polvo molido.*

### **2.3.3. Recuperación del polvo molido**

La recuperación del polvo molido se hace en húmedo. Se vierten aproximadamente 3 lt de alcohol industrial dentro del molino y se sella la tapa. El molino se pone a girar de 5 a 10 vueltas para que todo el polvo se ponga en suspensión, se detiene el molino y se abre la válvula para recuperar el polvo, tal como se muestra en la figura 2.14. Se repite el ciclo 5 veces. Una rejilla colocada entre la válvula y la tapa, permite retener los balines durante la extracción de la suspensión y así recuperar el nanopolvo.



*Fig. 2.14 Extracción del polvo molido en suspensión.*

### 2.3.4. Limpieza de medios de molienda

La limpieza del molino empieza cuando se extrae la mayor parte del nanopolvo como suspensión; después se le agregan al molino aproximadamente 2 lt de alcohol industrial para que se laven los balines. La suspensión se vierte en el recipiente donde se almacena el polvo molido extraído anteriormente. Se repite el paso 4 veces (ver figura 2.15).



a)

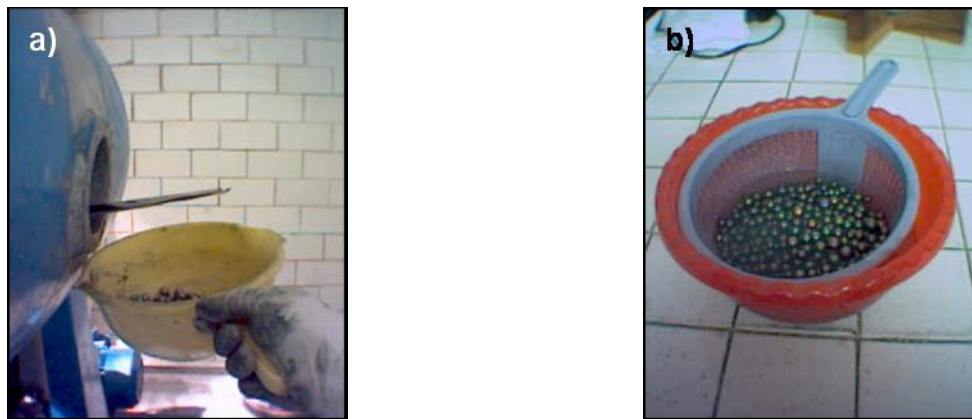


b)

*Fig. 2.15 a) Introducción al molino del alcohol industrial, b) Extracción de suspensión del molino.*

La limpieza de los balines se lleva a cabo primeramente sacándolos del molino poco a poco, debido a la gran cantidad de éstos (ver figura 2.16a). El paso siguiente consiste en lavar los balines en un recipiente con alcohol limpio y dejarlos sin nada de polvo (ver figura 2.16b.) A continuación los balines limpios impregnados con alcohol son pasados a otro recipiente seco. Los balines son secados con un secador eléctrico tal como se muestra en la figura 2.17. El total de los balines secos es pasado a un recipiente después de haber sacado todos los balines del molino. Se agrega aproximadamente 1.5 lt de alcohol al molino para limpiarlo; se dan de 20 a 30 vueltas para que se extraiga lo último del polvo en el molino; se repite esta etapa dos veces. Después el molino se seca perfectamente con una esponja. Posteriormente los balines

secos son puestos en el molino. Se coloca la tapa y se sella el molino. Se le puede inyectar gas inerte al molino para evitar la oxidación de los balines.



*Fig. 2.16 a) Extracción de balines, b) Limpieza de balines con alcohol.*



*Fig. 2.17 Secado de balines.*

### 2.3.5. Caracterización de las partículas del polvo molido

Para caracterizar el polvo se realizaron diferentes pruebas, describiéndose a continuación los procedimientos seguidos para cada una de ellas.

- **Análisis de tamaño de partícula.**

Se toman aproximadamente 0.5 g de polvo de  $\text{MoO}_3$ ; el polvo es puesto en suspensión empleando metanol como dispersante. Para obtener una buena dispersión del nanopolvo se agita la suspensión por 10 minutos. El equipo requiere suspensión bien dispersa. Los resultados obtenidos y presentados en la sección de resultados son los diámetros medios de partícula obtenidos en función del volumen de las partículas.

- **Observación por Microscopio Electrónico de Barrido MEB.**

El polvo a observar es depositado sobre una "cinta adhesiva de grafito" previamente adherida a una barra cilíndrica metálica, que sirve como porta muestra. La cinta de grafito es adherible por los dos lados para facilitar el proceso. No se necesita aplicar ningún recubrimiento conductor. Finalmente, el porta muestras conteniendo el polvo depositado sobre la cinta de grafito es introducido dentro del MEB para la observación.

- **Análisis químico por ICP.**

Para hacer el análisis químico se pesan aproximadamente 0.2 g de muestra del polvo; después se digesta en agua Regia (ácido clorhídrico con ácido nítrico); terminado este proceso, el matraz que contiene la solución ácida, se pasa a una plancha de calentamiento el cual se mantiene a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  durante 8 hrs. Inmediatamente la solución se pasa a matraces aforados de 10 ml. Finalmente la solución es analizada en el equipo ICP.

**Análisis por Difracción de Rayos X.**

El polvo es depositado en el porta muestras del equipo, comprimiéndolo con una espátula hasta que quede enrazado al nivel requerido. El análisis se lleva a cabo de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  grados como ángulo de barrido. Se usa una etapa de barrido de  $0.03^\circ$  y un tiempo de etapa de 1 seg.

## CAPITULO III

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Cinética de refinamiento de tamaño de partícula para diferentes relaciones volumen bolas / polvo (RV B/P).

En la figura 3.1 se muestra el refinamiento del tamaño de partícula de polvos de  $\text{MoO}_3$  para las RV B/P's de 91 y 60. Ocurre un refinamiento drástico de tamaño de partícula desde el tamaño inicial, que fue de 75  $\mu\text{m}$ , hasta alrededor de un diámetro medio de 250 nm en sólo media hora de molienda. Los resultados de la muestra de media hora para la RV B/P de 27 no se mostraron en la figura 3.1 por presentar partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$ , siendo este el límite máximo de detección del equipo Analizador de Tamaño de Partícula. Por esa misma razón los resultados de ATP para los polvos molidos con la RV B/P de 5 tampoco se mostraron en la figura 3.1 para todos los tiempos de molienda. Estas decisiones se tomaron a partir de dos observaciones; una fue que tales polvos se asentaban muy rápido en suspensión; la otra fue que al observar los polvos por MEB se presentaban partículas mayores a 10  $\mu\text{m}$ .

En el presente trabajo se esperaba que la RV B/P de más polvo tuviera como resultado una menor reducción de partícula, lo que sucedió en la media hora de molienda la RV B/P de 91 presentó un tamaño medio de 170 nm, la RV B/P de 60 un tamaño medio de partícula de 270 nm, la RV B/P de 27 no se pudo medir tamaño de partícula por lo explicado anteriormente. Sin embargo, a partir de 1 h de molienda se invirtieron los valores la RV B/P de 91 presentó un valor de diámetro medio aproximado de 500 nm, la RV B/P de 60 presentó un valor de diámetro medio de 270 nm, y la RV B/P de 27 presentó un valor de diámetro medio de 170 nm. Las partículas que fueron molidas con una RV B/P de 91 fueron las que se redujeron más drásticamente en tamaño a 0.5 h de molienda, sin embargo, al pasar el tiempo de molienda; estas se fueron agregando por las fuerzas del molino ejercidas en el polvo, tales agregados de partículas fueron aumentando de tamaño hasta alcanzar un tamaño aproximado de



500 nm. Tal comportamiento puede ser debido a que el  $\text{MoO}_3$  es un óxido suave, lo que no le permite seguirse reduciendo en tamaño, con el tiempo de molienda si no al contrario, se va agregando. Un esquema de la evolución de tamaño de partícula durante la molienda para las RV B/P's de 91, 60 y 27, usadas en el presente trabajo se muestra en la tabla 3.1. La RV B/P de 27 tuvo un comportamiento en la cual estuvo descendiendo el tamaño de diámetro medio de partícula hasta llegar a un rango de 170 nm (ver tabla 3.1). Esto debido a que la cantidad de polvo tan grande no permitió la agregación de partículas debido a que las fuerzas del molino ejercidas en el polvo fueron menores, comparadas con las ejercidas en los polvos molidos con una RV B/P de 91.

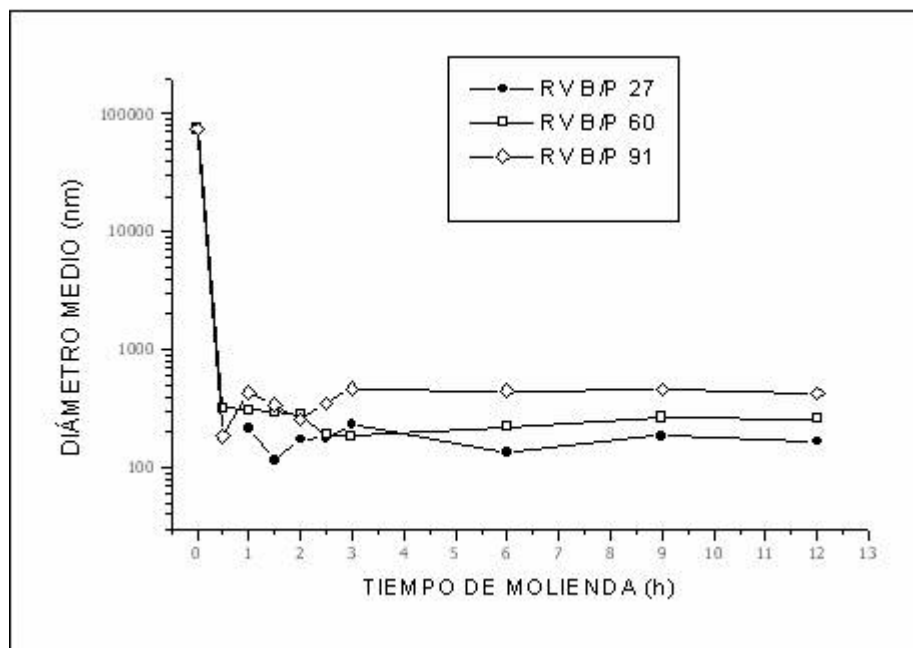














Fig. 3.1 Cinética del refinamiento del tamaño de partícula de  $\text{MoO}_3$ , para diferentes RV B/P.

Tabla. 3.1 Comportamiento de la partícula durante la molienda.

Relacion Volumen Bolas Polvo	0.5 h de Molienda	Diametro medio
91		170 nm
60		270 nm
27		—

Tiempo de molienda. →			Diametro medio
			500 nm
			270 nm
			170 nm

### 3.2. Observación de partículas por MEB

En la figura 3.2 se muestran imágenes obtenidas por MEB del polvo inicial de MoO<sub>3</sub>, así como del polvo molido por 0.5 horas con las diferentes RV B/P de 5, 27, 60 y 91. Se observan partículas en el polvo inicial de morfología “acicular” [10] (ver figura 3.2a y b). Los tamaños varían desde unos cuantos micrómetros hasta un máximo de 100 µm. Dicha observación coincide con el valor nominal del polvo que fue de 75 µm.

En las figuras 3.2c y d se muestran polvos de MoO<sub>3</sub> molidos 0.5 h empleando una RV B/P de 5. Se observan partículas con morfología “acicular” que rebasan las 10 µm, por lo cual se reitera lo antes dicho de no utilizar el ATP para determinar el tamaño de partículas debido a que su rango de medición es de menos de 2 µm, lo cual daría un resultado no confiable.

En las figuras 3.2e y f se muestran polvos de MoO<sub>3</sub> molidos 0.5 h usando una RV B/P de 27. Se puede observar que todavía existen partículas de morfología “acicular” con tamaños cercanos a los 10 µm. Por tal motivo, a esta muestra tampoco se le determinó el tamaño de partícula por el ATP.

En las figuras 3.2g y h se muestran polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos 0.5 h usando una RV B/P de 60. Se puede observar que ya no están presentes partículas con morfología "acicular". Las partículas que se observan con tamaño cercano a las 10  $\mu\text{m}$  son aglomerados que se formaron a partir de partículas finas. Las partículas de estos aglomerados están unidas por fuerzas débiles de tipo Van der Waals, las cuales pueden ser fácilmente disgregadas por medios físicos o mecánicos, tal como sucedió en la preparación de las muestras para determinar el tamaño de partícula usando el ATP, la cual consistió en dispersar el polvo en metanol.

En las figuras 3.2i y j se muestran polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos 0.5 h usando una RV B/P de 91. Se puede observar que las partículas son finas y también se observa la existencia de aglomerados.

Por tal razón se puede decir que la RV B/P's efectivas para refinar partículas de  $\text{MoO}_3$  a cortos tiempos de molienda (0.5 h) son las de 60 y 91. La RV B/P de 60 representa mayor cantidad de polvo que la RV B/P de 91, por lo que, en caso de escoger alguna de estas relaciones para moler polvo, se escogería la de 60.

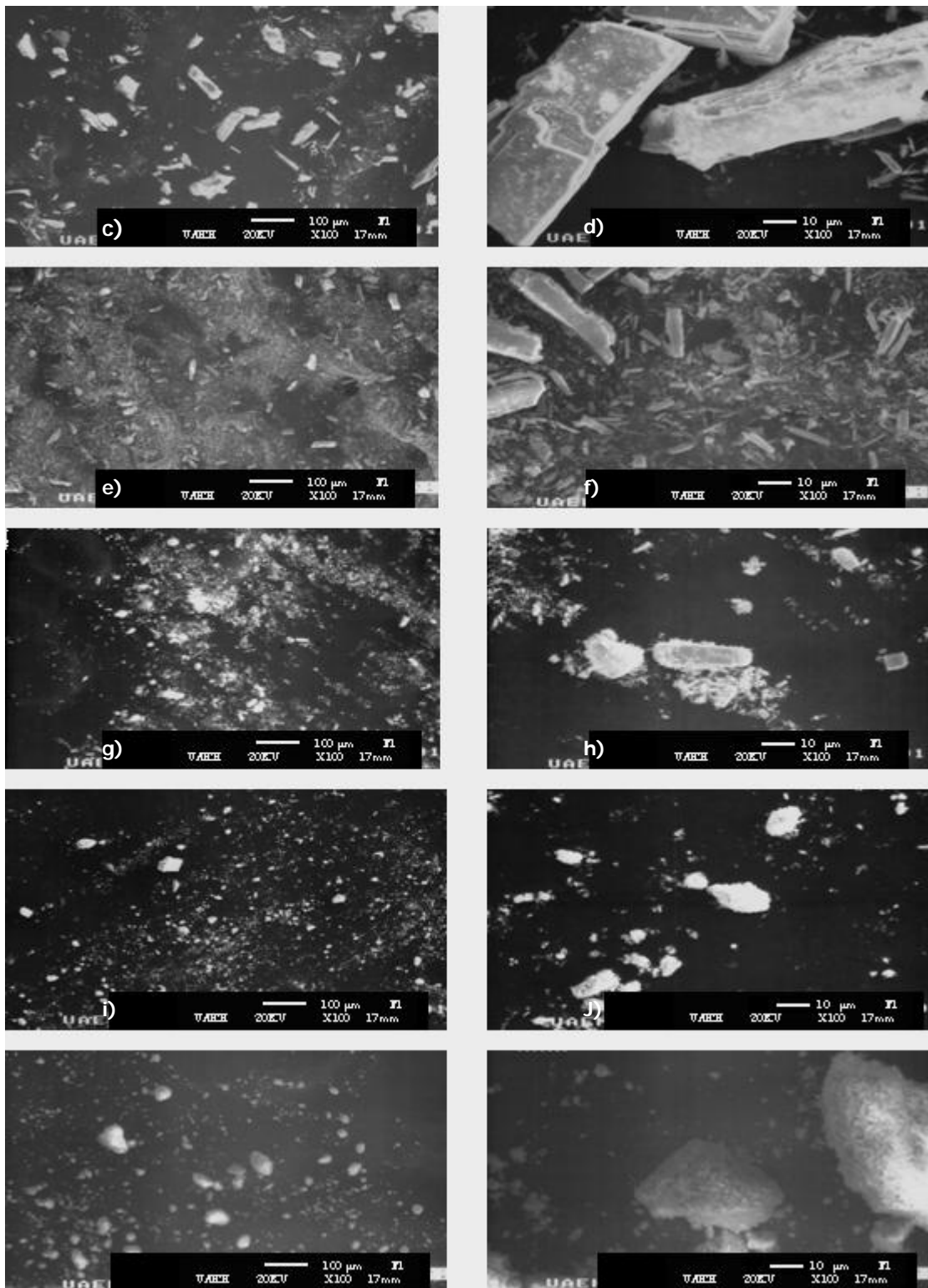
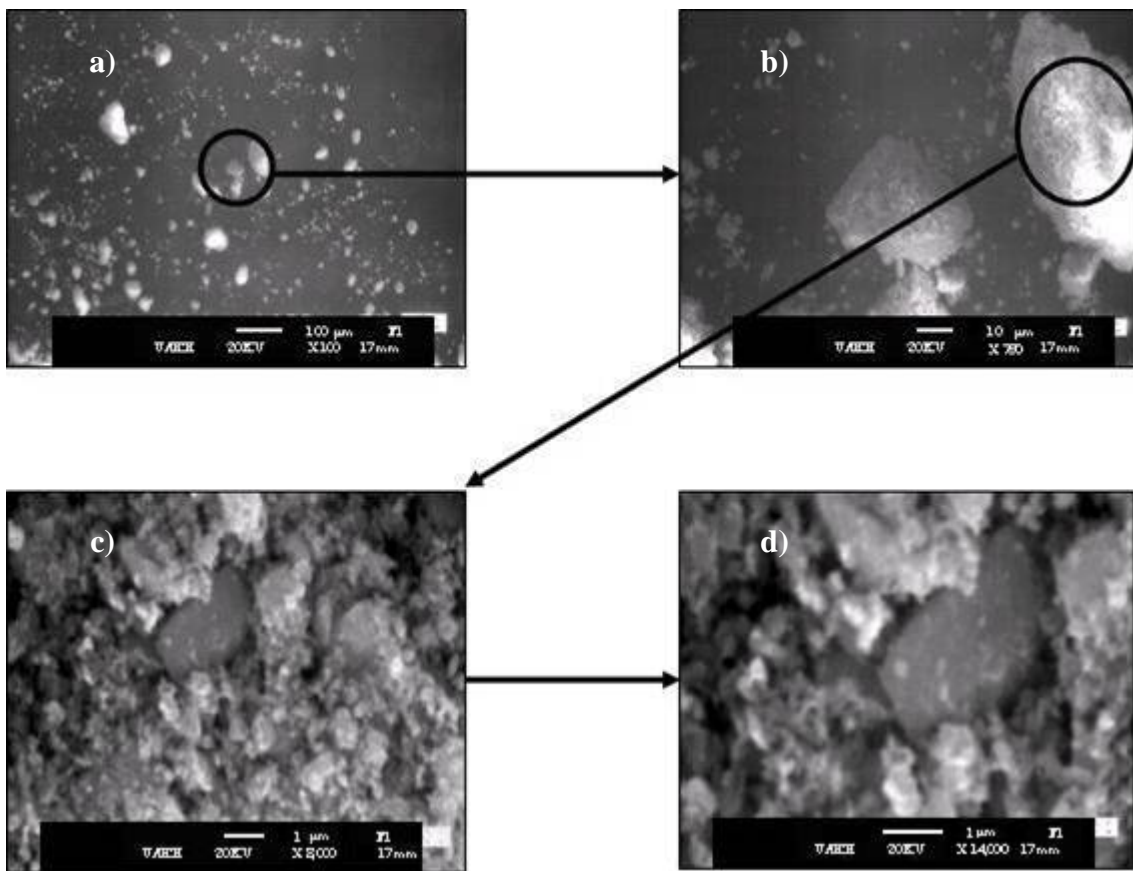


Fig. 3.2 Observación por MEB de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidas por 0.5 h utilizando diferentes RV B/P. a) y b) polvos iniciales, c) y d) RV B/P de 5, e) y f) RV B/P de 27, g) y h) RV B/P de 60, i) y j) RV B/P de 91

En la figura 3.3 se muestran imágenes de MEB que representan una secuencia de ampliación tomada a los polvos de  $\text{MoO}_3$  molidas 0.5 h con una RV B/P de 91, en la cual se puede observar que los aglomerados vistos en las figuras 3.2g-j están constituidos de partículas finas. Las partículas grandes vistas en la figura 3.3a se observan con tamaños mayores que  $10\ \mu\text{m}$ , pero al hacer una ampliación de algunas de ellas, tal como se observa en la figura 3.3b, no tienen morfología "acicular". Al ampliar la imagen de un aglomerado visto en la figura 3.3b, tal como se muestra en las figuras 3.3c y d, se puede observar que la gran mayoría de partículas están por debajo de una micra.



*Fig. 3.3 Observación por MEB de partículas en un aglomerado de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidas 0.5 h con una RV B/P de 91. a) Ampliación de X100, b) Ampliación de X750, c) Ampliación de X8,000 y d) Ampliación de X14,000.*

Con el fin de conocer sí el polvo de  $\text{MoO}_3$  molido con tiempos más largos que 0.5 h no presentaba partículas grandes con morfología "acicular" se realizó la observación por MEB de los polvos molidos por diferentes tiempos y para diferentes RV B/P's. En la figura 3.4 se observan imágenes obtenidas por MEB de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos usando la RV B/P de 27 para diferentes tiempos. Algo similar a lo mostrado para esta RV B/P fue observado para las de 60 y 91.

En la figura 3.4a se observan polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos por 0.5 h en la cual presenta en su mayoría partículas con morfología de "acicular".

En las figuras 3.4b-h se observan polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos en los cuales se observan escasamente partículas con morfología "acicular" pero no mayores de 10  $\mu\text{m}$ . dichas partículas son señaladas con flechas. La gran mayoría de las partículas observadas son aglomerados de nanopartículas tales como las mostradas en la figura 3.3.

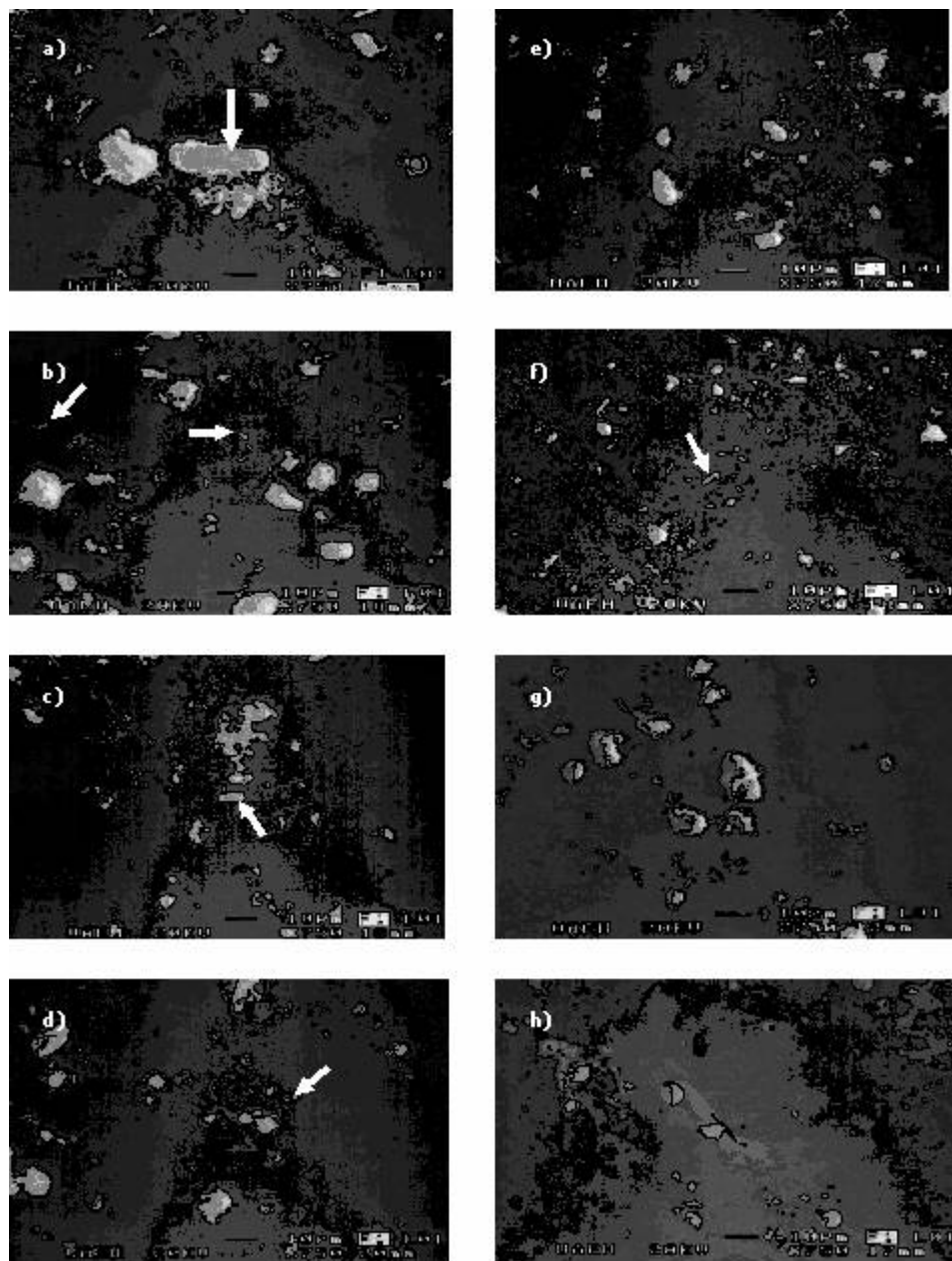


Fig. 3.4 Observación por MEB de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos a diferentes tiempos utilizando una RV B/P 27. a) 0.5 h, b) 1 h, c) 1.5 h, d) 2 h, e) 2.5 h, f) 3 h, g) 6 h, h) 9 h.

En la figura 3.5 se muestra la secuencia de imágenes obtenidas por MEB de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos con una RV B/P de 5 (0.5 h hasta 3 h de molienda). [Después de 3 h de molienda, el polvo presentó problemas de adhesión a las paredes del molino.] Se observa una gran cantidad de partículas “aciculares” con tamaño mayor que  $10\ \mu\text{m}$ , para todos los tiempos de molienda. La cantidad de este tipo y tamaño de partículas va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de molienda pero no llega a desaparecer. El equipo ATP no se utilizó en estos polvos debido a que su rango de medición es hasta menos de  $2\ \mu\text{m}$ .

Se puede esperar entonces que, a tiempos más largos que 3 h la morfología “acicular” se mantendrá debido a que, se formó una capa de polvo de 2 cm de espesor al interior del molino a partir de 3 h de molienda, y por lo tanto no se espera mayor molienda en los mismos. Esta RV B/P de 5 queda descartada por presentar partículas “aciculares” mayores que  $10\ \mu\text{m}$ . Además, la extracción del polvo presentó problemas ya que la capa de polvo adherido a las paredes del molino no se desprendía tan fácilmente. Se tuvo que emplear una espátula para poder quitar la capa de polvo adherido.



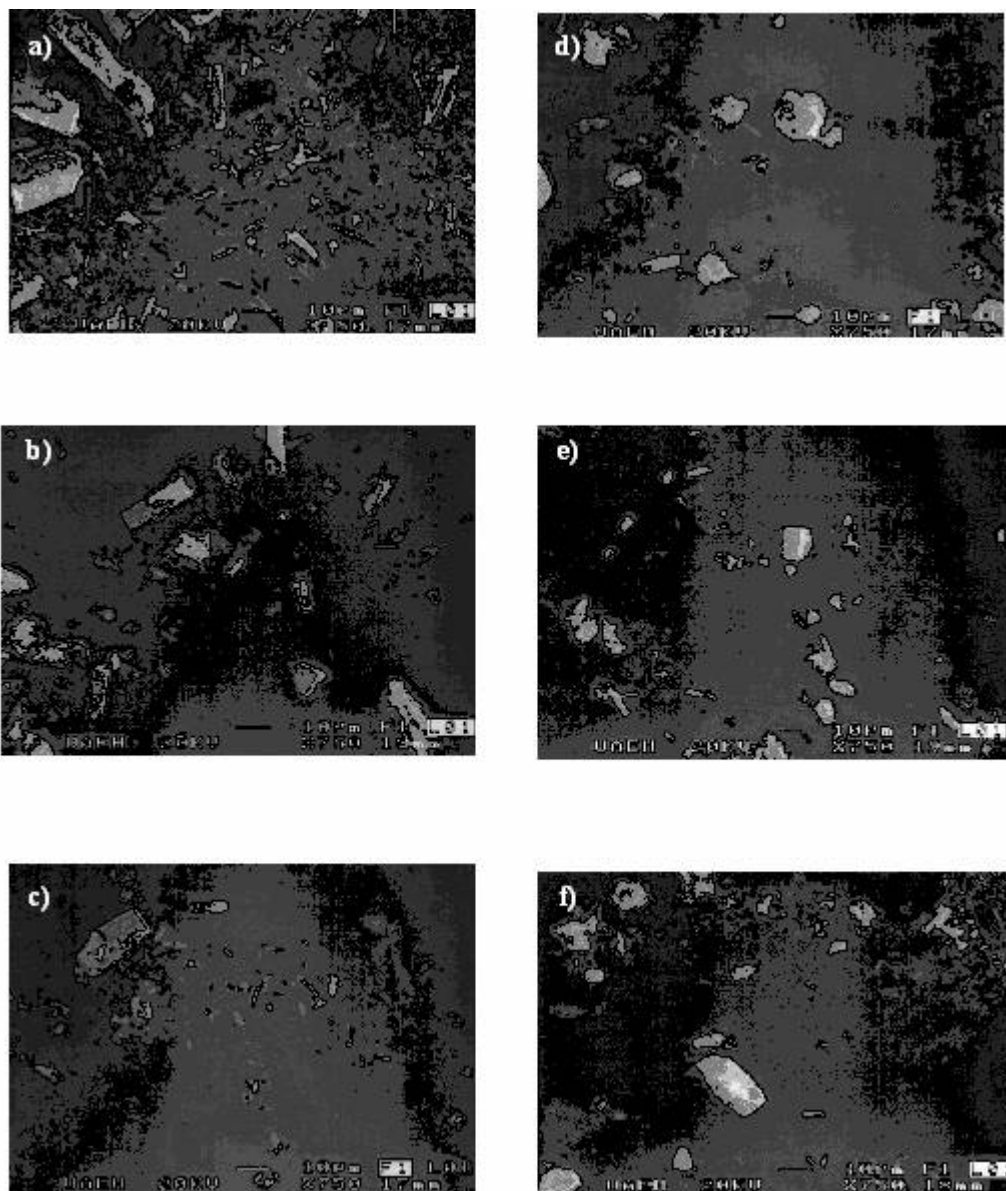


Fig. 3.5 Observación por MEB de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos a diferentes tiempos utilizando una RV B/P 5. a) 0.5 h, b) 1 h, c) 1.5 h, d) 2 h, e) 2.5 h, f) 3 h.

### **3.3. Determinación del grado de contaminación de hierro en el polvo de MoO<sub>3</sub> durante la molienda**

Los resultados de contaminación de hierro en el polvo de MoO<sub>3</sub> molido por diferentes tiempos, empleando las diferentes RV B/P's, son mostrados en la tabla 3.2. El polvo inicial, mostrado como de cero horas de molienda contiene 0.244 % en peso de hierro. El valor nominal reportado por el proveedor fue de 0.5 % en peso. Los polvos de MoO<sub>3</sub> molidos por diferentes tiempos con las RV B/P's de 91 y 60 presentan similares valores de contaminación de Fe que los determinados en el polvo sin moler. Es decir, prácticamente la molienda de polvos de MoO<sub>3</sub> no introdujo contaminación de hierro. Se observa una contaminación aproximada de  $\pm 0.02$  % en peso de hierro, debiéndose posiblemente a factores del proceso de medición tales como el muestreo, la variación de medición del ICP o la preparación de muestras para el análisis. No se le determinó la contaminación de Fe al polvo molido con la RV B/P de 27 y 5 debido a que dichas relaciones presentan la mayor cantidad de polvo a moler de las cuatro relaciones, por lo que se espera que tampoco se contaminen de Fe.

No se rebasó el límite de contaminación de hierro estipulado en el presente trabajo (de no mayor a 0.05% en peso de hierro) el máximo valor obtenido de contaminación de hierro durante las moliendas fue de 0.02% en peso de Fe.

Tabla 3.2 Análisis químico obtenido por ICP en polvo de  $\text{MoO}_3$  inicial y molido.

Relación volumen B/P (adimensional)	Tiempo de molienda (horas)	% masa de Fe
-	0	0.244
91	1.5	0.248
	3	0.241
	12	0.228
60	1.5	0.229
	3	0.253
	12	0.224

### 3.4. Elección de la Relación Volumen Bolas/Polvo efectiva

Para poder elegir la RV B/P efectiva se debe de tomar en cuenta la contaminación de hierro y el refinamiento máximo de tamaño de partícula. Sin embargo, debido a que ninguna molienda sufre una contaminación de hierro importante, este criterio no es considerado para definir una RV B/P efectiva. Tomando en cuenta tan sólo estas características, se puede elegir la RV B/P más efectiva. En el presente trabajo se analizaron cuatro RV B/P's que fueron de 5, 27, 60, 91. No todas las RV B/P's se comportaron igual en el proceso de molienda. Las RV B/P's que se consideraron efectivas fueron las de 91, 60 y 27. Las RV B/P's de 91 y 60 lograron un refinamiento de tamaño de partícula de aproximadamente 300 nm de diámetro medio tan sólo en media hora de molienda, con una producción aproximada de 0.924 Kg y 1.400 Kg

respectivamente. La RV B/P de 27 logró un refinamiento del tamaño de partícula de 170 nm de diámetro medio en 2.5 h de molienda, con una cantidad de polvo de 3.116 Kg. La RV B/P de 5 no logró refinar de tamaño de partícula hasta el orden de nanómetros a las partículas originales con tiempos largos de molienda, por lo que esta RV B/P no se considera efectiva en este trabajo.

El resultado de las curvas de la cinética de refinamiento de tamaño de partícula de  $\text{MoO}_3$ , mostrado en la figura 3.1, puede ser comparado con el obtenido con un molino de nivel laboratorio de 12.5 cm de diámetro. La figura 3.6 muestra el diámetro medio como función del tiempo de molienda de polvos de  $\text{MoO}_3$  molidos en un molino de laboratorio [11]. El comportamiento cinético es similar y el diámetro medio se encuentra en el mismo orden que el resultado logrado con el molino de 48 cm de diámetro. Obviamente, la cantidad de polvo suministrado para cada molino varía enormemente tal como se muestra en la tabla 3.3. Esta tabla muestra la RV B/P de 150 que se utilizó para molinos de laboratorio. La RV B/P de 27 es la que se tomó para un molino de 48 cm de diámetro, por ser la que representa mayor cantidad de polvo, por este motivo también se escogió esta RV B/P para los molinos de 1 y 2 m de diámetro. El motivo por el cual la RV B/P es efectiva para el molino de 12.5 cm es menor que la del molino de 48 cm de diámetro, es por que este último se considera un molino de alta energía, por lo que al proporcionar más energía de molienda al sistema se tiene que usar más cantidad de polvo para poder consumir la energía liberada por el molino. Las RV B/P mostradas en la tabla 3.3 para molinos de 1 y 2 m de diámetro fueron usadas sólo para efecto demostrativo con el fin de conocer la cantidad de polvo a moler en dichos molinos, empleando la misma RV B/P usada en el molino de 48 cm de diámetro.

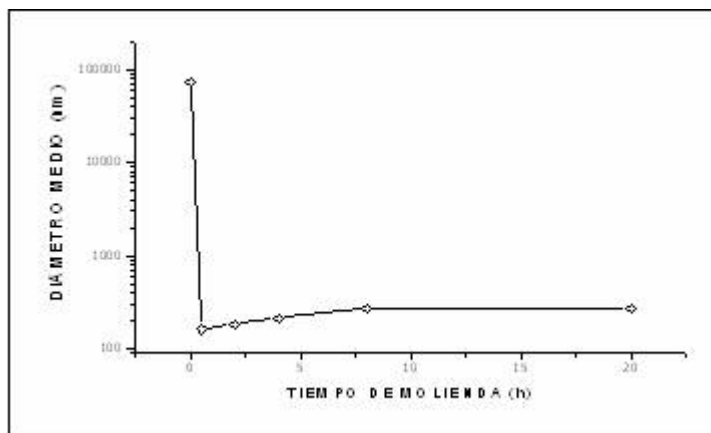


Fig. 3.6 Tamaño de partícula medio en función del tiempo de molienda de polvo de  $\text{MoO}_3$  procesado en un molino horizontal de bolas de 12.5 cm de diámetro [11].

Diámetro del molino (m)	Volumen del molino ( $\text{cm}^3$ )	Relación volumen B/P	Carga de bolas (Kg)	Carga de polvo (Kg)
0.125	1,357	150	2.18	0.02
0.48	87,764	27	140.82	3.116
1	785,398	27	1,260.20	27.885
2	6,283,185	27	10,081.62	223.088

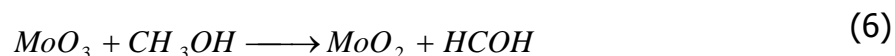
Tabla 3.3 Polvo a moler para diferentes diámetros de molino.

### 3.5. Reacción de reducción de $\text{MoO}_3$ a $\text{MoO}_2$ durante la molienda

Se encontró una investigación [12] en la cual se reporta que obtuvieron plata pura a partir de la reacción del óxido de plata con formaldehído, tal como se muestra en la formula (5). Dicha reacción genera plata metálica más ácido fórmico. En el caso del  $\text{MoO}_3$  no se encontró alguna referencia donde se redujera el  $\text{MoO}_3$  con metanol o formaldehído.



En las primeras etapas de la investigación del presente trabajo se realizó una molienda donde los balines y pared estaban impregnados con metanol. Se molió polvo en una RV B/P de 120 durante 1.5 hrs. Los polvos molidos presentaban diferente coloración a los molidos completamente en seco. La figura 3.8 presenta el difractograma del molido con cierta cantidad indeterminada de metanol así como del polvo molido en seco y del polvo inicial. Estos dos últimos difractogramas se presentan para efecto de comparación. Se identificaron picos de  $\text{MoO}_2$  en los polvos molidos en húmedo. Lo anterior sugiere que el metanol redujo parte del polvo  $\text{MoO}_3$ , tal como se muestra en la formula (6). El producto obtenido según la reacción (6) es  $\text{MoO}_2$  más formaldehído.



En la formula (7) se observa la secuencia de oxidación del metanol.

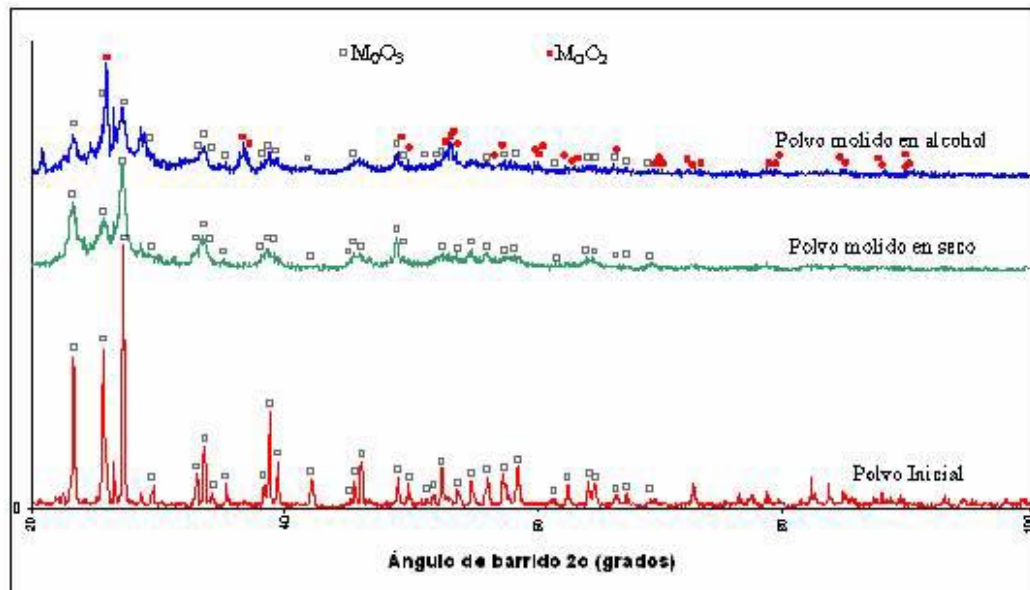
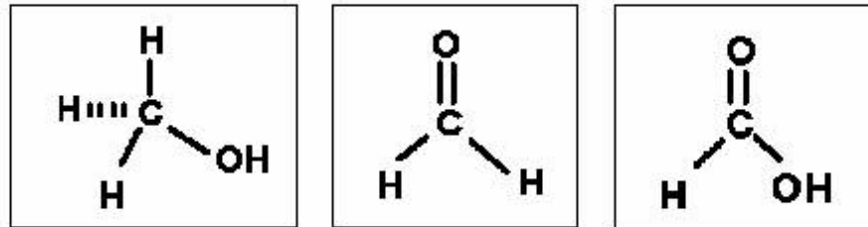
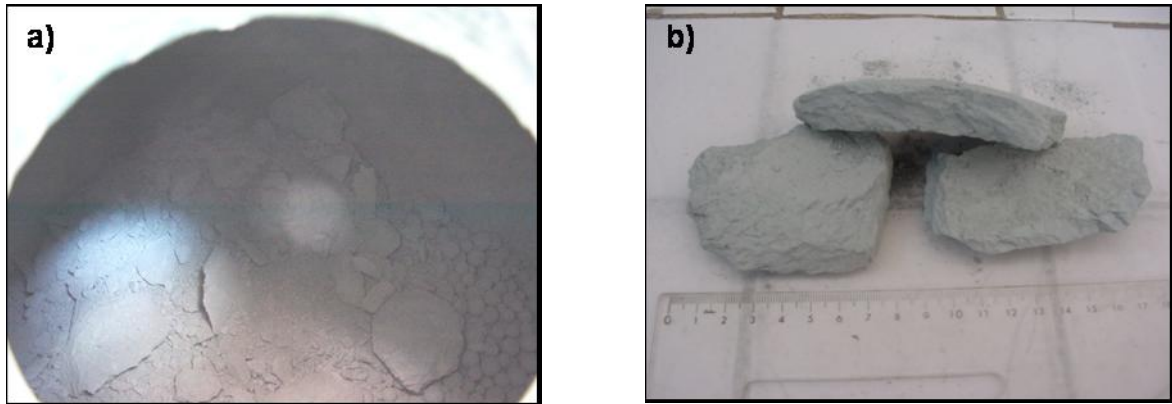


Fig. 3.8 Difractogramas de rayos X de polvo inicial de MoO<sub>3</sub> y polvo molido por 1.5 h con alcohol y en seco se emplearon RV B/P de 120 y 60 para los polvos molidos en húmedo y en seco respectivamente

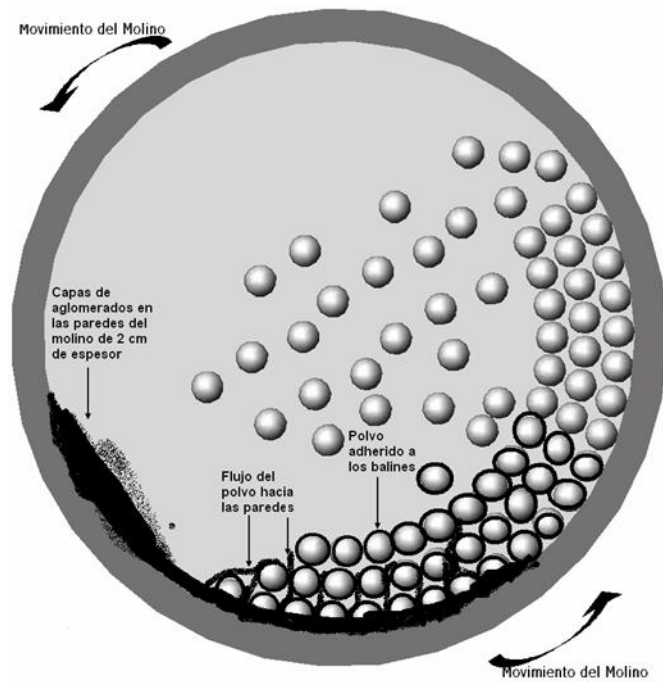
### **3.6. Problemas operacionales del molino de 48 cm de diámetro**

Se presentaron algunos problemas en el proceso de molienda debido a una excesiva carga de polvo en la RV B/P 5, a la cual no se le hizo un análisis de tamaño de partícula por presentar la formación de aglomerados de polvo, debiéndose principalmente a la cantidad de polvo que se trabajó (16.882 Kg). Estos aglomerados estuvieron adheridos a las paredes del molino, formando una capa gruesa de polvo (ver figura 3.9.) Estos problemas se presentaron hasta después de tres horas de molienda. También presentó problemas en el momento de extracción del material ya que el polvo se adhirió fuertemente en las paredes y su extracción fue difícil. Esto debido probablemente, por que fue demasiado polvo, el cual saturó la capacidad del molino y el polvo que no recubría los balines se fue asentando en las paredes y se fue aglomerando, constituyéndose una capa gruesa de polvo (ver figura 3.10), por lo que, los balines en lugar de quitarla, solo la fueron comprimiendo hasta dejarla de un espesor de 2 cm. En el momento de recuperar el polvo con metanol, igualmente se presentaron problemas ya que el polvo permaneció adherido a las paredes del molino y se tuvo que emplear una espátula para su desprendimiento.





*Fig. 3.9 Aglomerados de polvo en el molino presentados en la RV B/P de 5. a) Vista del interior del molino. B) Aglomerados de un espesor de 2 cm adheridos a la pared del molino.*



*Fig. 3.10 Formación de los aglomerados en las paredes del molino.*

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  en un molino de baja producción con un rango de diámetro medio de 250 nm y con una contaminación de hierro de 0.02 % en peso.

La relación volumen bolas/polvo de 27 requirió de 2.5 h de molienda para alcanzar un tamaño medio de partícula de 170 nm mientras que las relaciones volumen bolas/polvo de 60 y 91 requirieron tan sólo de 0.5 h, para alcanzar similar tamaño.

Se observó una reducción química de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  por molienda con metanol durante la molienda con una RV B/P de 120 y 1.5 h de molienda.

## TEMAS DE ESTUDIO SURGIDOS DEL PRESENTE TRABAJO

- Reducción química de la fase  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  en molino de 48 cm de diámetro utilizando alcohol.
- Aleado mecánico en un molino de 48 cm de diámetro.
- RV B/P efectiva para materiales dúctiles molidos en molino de 48 cm de diámetro.

## GLOSARIO

**Aglomerado:** Partículas unidas débilmente por adhesión mecánica o por fuerzas de Van Der Walls.

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

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

**Compósitos:** Producto constituido de elementos que pueden ser separados mecánicamente.

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

**Dúctil:** Es la capacidad de un material a deformarse mediante la aplicación de un esfuerzo.

**Frágil:** Es la capacidad de un material de fracturarse sin sufrir deformación.

**Molino de bolas:** Pulverizador que consiste en un cilindro giratorio horizontal, conteniendo una carga de bolas.

**Nanómetro:** Unidad de longitud equivalente a una mil millonésima parte de un metro.

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

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

**Sinterizar:** Densificar, enlazar y/o estabilizar un material compuesto de partículas, por calentamiento cercano pero menor al punto de fusión.

**RV B/P Efectiva:** La molienda efectiva es el proceso en cual el polvo va ser refinado en el orden de 100 a 500 nm (nanopolvos, clasificación obtenida por Climax Molybdenum Company) con una mínima contaminación de hierro (no mayor de 0.05% en peso, una pureza de 99.95% de MoO<sub>3</sub> es muy aceptable.)

---

## REFERENCIAS

- [1] Randall M. German. "Powder metallurgy Science", Capitulo III, pp. 84-87, 2<sup>nd</sup> ed. Editorial MPIF, (1994).
- [2] C.C. Koch y R.H. Hershberger, ASM Handbook "Powder Metal Technologies and Applications", Milling of Brittle and Ductile Materials, volume 7, pp. 53-63, editorial Advisory Board, (1998).
- [3] C.C. Koch y R.H. Hershberger, ASM Handbook "Powder Metal Technologies and Applications", Ultrafine and Nanophase Powders, volume 7, pp. 72-79, editorial Advisory Board, (1998).
- [4] <http://www.climaxmolybdenum.com/>
- [5] Max Quatinetz, Robert J. Schafer y Charles R. Smeal, "The production of submicron metal powders by ball milling with grinding aids", pp. 1-51, Art. Publicado (1960)
- [6] P.D.I.M.M. Roberto Ramírez Martínez. "Efecto Del Tamaño De Bola En La Molienda Y Aleado Mecánico" Tesis en revisión en el CIMyM, UAEH, (2005).
- [7] Ing. Virginia Flores Marías," Refinamiento De Tamaño De Partículas Metálicas Por Molienda En Húmedo" tesis de ingeniería CIMyM en la UAEH (2004).
- [8] Testing and Calculation- F. C. Bond, "Mineral Processing Handbook" Normal L. Weiss, pp. 3A-19 3A-22 (1985).
- [9] H. Eifert y B. Günther, "New Products made from Ultrafine Metal Powders", Int. Conf.PM´94, Paris, (1994).

[10] Randall M. German. "Powder metallurgy Science", Capitulo II, pp. 29, 2<sup>nd</sup> ed. Editorial MPIF, (1994).

[11] P.D.I.I. Fredy Eli Tapia Pineda," Obtención De Nanopolvos De Mo A Partir De La Molienda y Reducción Térmica de MoO<sub>3</sub>." Tesis en revisión en el CIMyM, UAEH, (2005)

[12] C.C. Koch y R.H. Hershberger, ASM Handbook "Powder Metal Technologies and Applications", Production of Precious Metal Powders, volume 7, pp. 183, editorial Advisory Board, (1998).