



Universitat Autònoma de Barcelona

Escola Tècnica Superior d'enginyeria

**etse**

Enginyeria de Materials

## **Proyecto Final de Carrera**

*‘Estudio y preparación de barbotinas de cerámicas técnicas  
avanzadas oxídicas mediante el molino de atrición’*

*Autor:*

**Roberto Moreno Segura**

*Director externo:*

**Dra. Simona Iliescu**

**Responsable dpt. I+D**

**Cerámica Industrial Montgatina S.L.**

*Director Universidad Autónoma de*

*Barcelona:*

**Catedrática M<sup>a</sup> Dolors Baró Mariné**

**Dpt. Física de Materials II**

2007

A Sussi

Gracias a la gente del grupo de física de materiales II de la Universidad Autónoma de Barcelona (Pau, Jordi, Germán, Amadeu, Enric, M<sup>a</sup> Dolors y Santiago), que compartieron en todo momento sus habilidades, conocimientos y buen humor.

Gracias a la gente que trabaja en Cerámica Industrial Montgatina (Simona, Eduardo, Matamala, Joan, Montse, Ramos, Luis), que me acogieron desde el primer día como uno más y me prestaron ayuda y consejo durante todo el tiempo.

Gracias a la gente que trabaja en el grupo de fractura y fatiga de la Universidad Politécnica de Catalunya (Jorge del Valle, Ives) que colaboraron de forma entusiasta conmigo.

Gracias a la gente del servei de microscopia de la Universidad Autónoma de Barcelona que me aportaron conocimientos importantes además de buenas imágenes.

# INDICE

<b>1. Definición de objetivos .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Introducción teórica .....</b>	<b>6</b>
2.a. Cerámicas técnicas: características y procesado .....	6
2.b. Molino de Atrición .....	7
2.c. Reología .....	10
2.d. Suspensiones coloidales.....	13
2.e. Suspensiones floculadas.....	17
2.f. Sinterización .....	19
2.g. Microestructura.....	21
<b>3. Técnicas experimentales .....</b>	<b>23</b>
3.a. Partes del molino.....	23
3.b. Cálculo de densidades .....	26
3.c. Distribución de partícula.....	27
3.d. Granulometría láser .....	32
3.e. Granulometría mediante fotografías SEM .....	34
3.f. Tamaño de grano .....	35
3.g. Ensayo de módulo de rotura (MOR).....	37
<b>4. Ensayos sobre el material inicial (CT-3000 SG) .....</b>	<b>39</b>
4.a. Reología .....	40
4.b. Tamaño de partícula (Coulter y SEM).....	43
4.c. Densidad en verde.....	50
4.d. Sinterizado en función de la temperatura.....	51
4.e. Microdureza .....	54
4.f. Microestructura .....	57
4.g. Módulo de rotura (MOR).....	60
<b>5. Ensayos para la optimización del proceso de molienda .....</b>	<b>61</b>
5.a. Variación de la potencia.....	63
5.b. Variación de la carga de sólidos .....	64
5.c. Variación de la cantidad de bolas .....	66
5.d. Variación del caudal .....	67
5.e. Parámetros óptimos.....	68
<b>6. Ensayos sobre la variación de las propiedades físicas en función del tiempo de molturación.....</b>	<b>69</b>
6.a. Determinación del tamaño de partícula.....	69
6.b. Densidad en verde.....	82
6.c. Contracción en el sinterizado.....	84
6.d. Densidad al sinterizar .....	86
6.e. Microdureza .....	90
6.f. Microestructura .....	92
6.g. Módulo de rotura (MOR).....	96
<b>7. Estudio económico.....</b>	<b>98</b>
<b>8. Conclusiones sobre las propiedades.....</b>	<b>101</b>
<b>9. Posibles acciones a realizar.....</b>	<b>103</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>104</b>

## **1. Definición de objetivos**

Las cerámicas técnicas se han identificado como uno de los primeros campos donde las mayores mejoras en el procesado y la obtención productos más avanzados se podrán alcanzar. Avances en la tecnología del procesado cerámico se requerirán para la comercialización de nuevos productos y para el mantenimiento de la competitividad en los productos ya consolidados.

El molino de atrición es capaz de suministrar alta energía en el proceso de molienda consiguiendo mayores reducciones de tamaño de partícula. El procesado con el molino de atrición permite conseguir partículas submicrónicas que facilitan las etapas de conformado posterior y mejoran las propiedades del producto final. Esta alta eficiencia del molino de atrición hace que se puedan conseguir partículas en el rango incluso manométrico lo que tiene interesantes implicaciones tecnológicas.

Partículas en el rango nanométrico llevan asociado grandes cambios de la superficie específica cuando las partículas se unen en la sinterización, de forma que energéticamente se favorece. Al aumentar la capacidad de sinterización del material se consiguen densidades más altas y menos porosidades residuales en la microestructura mejorando las prestaciones del material.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de los parámetros que afectan a la desaglomeración y molturación del material de partida, más una caracterización de la microestructura y de las propiedades mecánicas que genera en el material desarrollado. Hay que reseñar que una estructura de grano fino conlleva una mejora substancial en la resistencia mecánica y en la resistencia al desgaste, por lo que el hecho de reducir el tamaño de partícula de partida parece un camino óptimo para alcanzar este tipo de microestructura. En el trabajo se utiliza una cerámica de alúmina de alta pureza ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por ser la cerámica técnica mas usada industrialmente, además de ser un material bien conocido en su procesamiento por parte de la empresa CIM.

## 2. Introducción teórica

### 2.a. Cerámicas técnicas: características y procesado.

Este trabajo se enmarca en el conocimiento de los principios físicos y la tecnología que envuelve el procesado de materiales cerámicos para la fabricación de productos. El procesado de cerámicas es utilizado para crear productos comerciales con muy diversos tamaño, complejidad, composición del material, microestructura, coste. Las aplicaciones de estos productos son variadas;

Electrónicas; substratos, capacitores, inductores, resistores, servisensores, ...

Materiales estructurales avanzados; insertos abrasivo-resistentes, componentes de maquinaria, prótesis dentales y ortopédicas, herramientas de corte, lámparas de alta eficiencia,...

Componentes de procesado químico; soportes catalíticos, filtros de líquidos y gases, ...

Estructuras refractarias; ladrillos refractarios para hornos, aislantes térmicos, regeneradores, materiales para el procesado de metales, moldes,...

Materiales para la construcción; productos de arcillas, azulejos, cementos,...

Productos domésticos; porcelana, cerámicas de mesa, sanitarios, figuras decorativas.

Las funciones de los productos cerámicos dependen mucho de su composición química y atómica y su microestructura, las cuales determinan sus propiedades. Así entenderemos por cerámicas técnicas aquellas que a diferencia de las tradicionales tienen una composición química y microestructura concreta. En este contexto se hace necesario un mayor control de las estructuras de los granos, las fases en las fronteras de grano, la distribución y estructura de los poros para la fabricación de productos en aplicaciones 'high-tech'.

Un esquema general de operaciones que requiere la producción cerámica es como sigue:

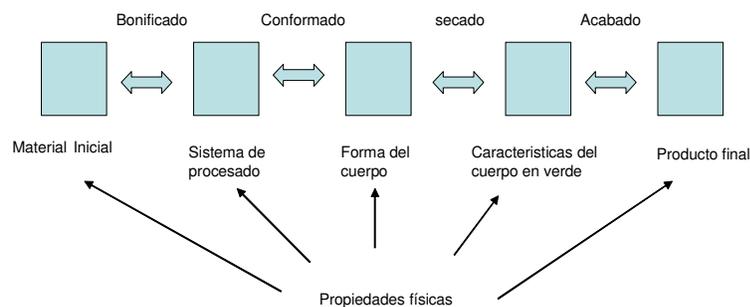


Figura 2.1. Esquema de procesado cerámico.

El procesado cerámico empieza con uno o más materiales cerámicos, uno o más líquidos y uno o más aditivos especiales. Este material inicial habrá de pasar por operaciones de bonificado como molturación, lavado, disolución química, dispersión, mezclado, desecado, tamizado o atomizado. Las técnicas de conformado dependerán de la consistencia del sistema ( Ej. barbotina, pasta, cuerpo plástico o material granular) y formará un cuerpo en verde con una composición y microestructura particular. El secado elimina algo o todo el líquido residual de procesado. Operaciones adicionales pueden incluir mecanizado en verde, pulido superficial entre otras. El acabado final se suele producir por un tratamiento de calor para producir una microestructura sinterizada.

El presente trabajo incide en la fase de bonificado, en particular de la molienda en vía húmeda, donde un material inicial en suspensión en agua se le procesa con un molino de atrición para reducir el tamaño de partícula o como medio de desaglomeración y ver que efectos tiene en el procesado de la cerámica. Para el conformado de las piezas se ha elegido el método de colage en barbotina y posterior sinterizado a temperatura constante.

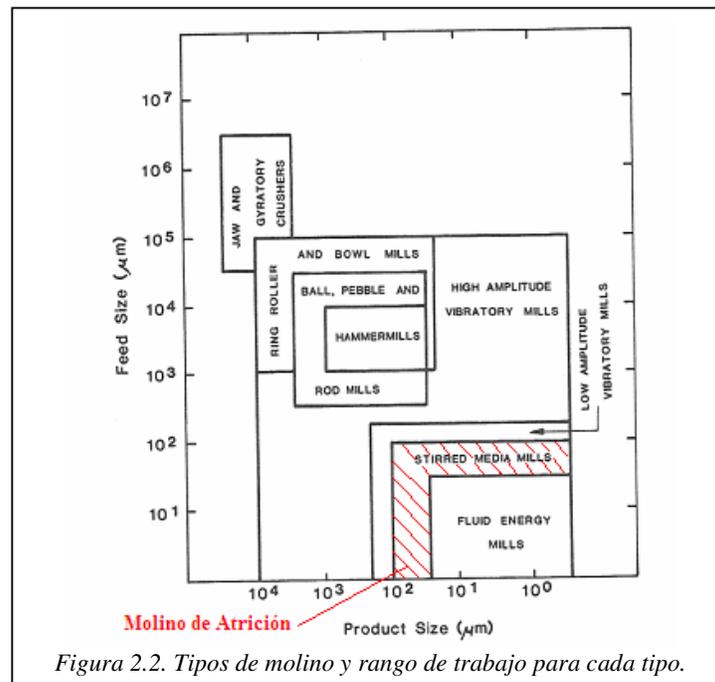
### *2.b. Molino de Atrición.*

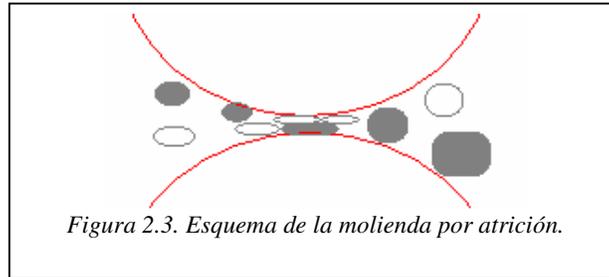
El proceso de molienda se utiliza para reducir el tamaño medio de partículas del material, reducir porosidad de las partículas, modificar la distribución de tamaño de partículas, para dispersar agregados y aglomerados o para reducir el tamaño máximo de partícula entre otras funciones. Una gran variedad de tipos de molino se pueden usar en la industria cerámica. En la *figura 2.2.* se describen los tipos de molino en función del tamaño inicial de partícula y el final que se puede conseguir con ese tipo de molino.

En la década de 1970 la Atrición Mecánica (MA) de partículas en polvo como método para la síntesis de materiales fue desarrollado en procesos industriales para conseguir nuevas aleaciones y mezclas de fases. Por ejemplo, en pulvimetalurgia permitió la preparación de aleaciones y composites las cuales no se podían obtener por las vías convencionales de moldeo, dispersiones uniformes de partículas cerámicas en una matriz metálica y aleaciones de metales con diferentes puntos de fusión, lo que representó una mejora en resistencia mecánica y a la corrosión. Además, la atrición mecánica obtuvo gran atención en procesos de no-equilibrio en aleaciones que sucedían en estado sólido más allá del límite de solubilidad en el equilibrio y la formación de

materiales amorfos o nanoestructurados para un amplio rango de aplicaciones, intermetálicos, cerámicos y composites (Reed, James S. 1995).

El proceso básico de la atrición mecánica se ilustra en la figura 2.3. El polvo de tamaño de partícula típico sobre las  $50\mu\text{m}$  de diámetro se colocan junto con una cantidad de bolas de materiales como acero endurecido, carburo de wolframio u óxido de circonio, en un contenedor el cual es agitado fuertemente. El molino de atrición es un molino en medio agitado de alta velocidad, un eje central con brazos gira entre 25-50Hz agitando la barbotina y las bolas esféricas suministrando la energía para la molturación. Intensos impactos se producen por la diferencia de velocidad de las bolas dentro de la cavidad y debido a las turbulencias que se crean entre el eje y la cámara. La intensa acción de la molienda produce una cantidad considerable de calor y es necesario un circuito de líquido refrigerante.





La energía de molturación es proporcional a la masa y al cambio de velocidad de las bolas durante el impacto;  $\Delta E = \Delta\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ , donde 'm' la masa de las bolas y 'v' es la velocidad a la que se mueven. La masa se incrementa por usar bolas de mayor tamaño o mayor densidad. Así vemos que son más efectivas bolas de Circona ( $5.5\text{g/cm}^3$ ) que bolas de Alúmina ( $3,6\text{g/cm}^3$ ). Bolas con un módulo elástico alto pueden producir un alto  $dv/dt$ , y han de ser duras, de grano fino y no porosas para resistir la abrasión. La molienda por atrición es mas efectiva cuanto mayor sea la superficie de contacto, así bolas de menor tamaño llevan asociado una mayor superficie específica y por lo tanto mayor eficiencia. En este caso se han utilizado bolas de Circona de tamaño comprendido entre 0,7 y 0,9 milímetros.

Las bolas de molturación son aceleradas a través de la cámara con la ayuda de los agujeros con forma de riñón de los discos. El sistema sufre una aceleración radial por pulsos de alta frecuencia. La excentricidad de los discos causa compresión y distensión además de mover el medio de molturación. Cuando el eje gira, las excentricidades montadas en estos discos crean un efecto turbulento que pulsa el medio de molturación contra el fluido de producto. Esto reduce el empaquetamiento hidráulico y provoca una distribución uniforme del medio de molturación en la cámara.

La molturación representa una importante operación del procesado cerámico y tiene un fuerte impacto en la reología de la barbotina, la fabricación posterior, la sinterización posterior y la microestructura última del producto.

## 2.c. Reología

La reología es el estudio de la deformación y flujo de la materia. El conocimiento del comportamiento reológico es esencial cuando diseñamos o seleccionamos un equipamiento para almacenar, bombear, transportar, molturar, mezclar, atomizar o formar un sistema cerámico. Las mediciones reológicas son una parte integral de la búsqueda y el desarrollo de sistemas de barbotinas.

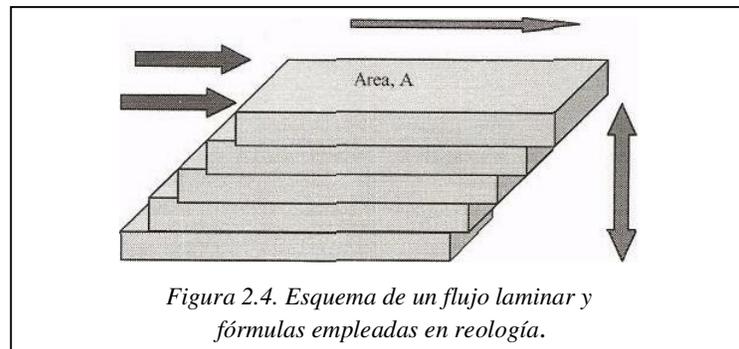
Un líquido seguirá la ley de Newton, que se puede ilustrar representando dos planos paralelos de superficie cuyo espacio de separación está lleno del líquido cizallado, según se ilustra en figura 2.4. Al aplicar una fuerza tangencial sobre el plano superior, éste se desplaza con una velocidad relativa  $V$  y se genera un régimen laminar en el que la velocidad de las sucesivas capas de líquido disminuye al aumentar la distancia con plano cizallado. El esfuerzo de cizalla aplicado es proporcional al gradiente velocidad ( $V/y$ ), que normalmente se representa con el símbolo  $\dot{\gamma}$ , en donde el punto indica que la velocidad de cizalla es la derivada con respecto al tiempo la deformación provocada por la cizalla.

Velocidad,  $V$

Shear stress,  $\tau = F/A$  (Pa)

Shear rate,  $\dot{\gamma} = V/y$  ( $s^{-1}$ )

Espesor,  $y$



La viscosidad es el parámetro reológico característico que mide la resistencia interna que un líquido ofrece al movimiento de sus distintas partes. Dicho concepto se introdujo en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$$\tau = \eta \cdot (du/dy) = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

donde,

$\tau$  : esfuerzo cortante [mPa].

$\eta$  : viscosidad [mPa·s]

$\dot{\gamma}$ : velocidad de deformación [ $s^{-1}$ ]

Las unidades de viscosidad más utilizadas son los milipascales por segundo [mPa·s]. Además, se sigue usando el sistema cegesimal, siendo la unidad de medida el centiPoise [cp]. La relación entre milipascal y centiPoise es 1 mPa·s equivale a un cP.

La viscosidad de la mayor parte de las sustancias puede verse afectada sensiblemente por variables como la naturaleza de la sustancia, la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla, el tiempo de cizalla, e incluso la presencia de campos eléctricos y magnéticos.

De todas estas variables la más importante, desde el punto de vista reológico, es la velocidad de cizalla. El modelo de Newton asume que existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y el gradiente de velocidad producido. La representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina **curva de flujo**. En un líquido newtoniano, la curva de flujo es una línea recta que comienza en el origen y cuya pendiente viene dada por el ángulo  $\alpha$ . En esa línea, cada valor de viscosidad ( $\eta$ ) es el resultado de dividir pares de valores de  $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$ , por lo que se puede definir como la tangente del ángulo  $\alpha$ . Otra forma de representar el comportamiento al flujo es mediante las llamadas **curvas de viscosidad**, en donde se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Para un líquido newtoniano la curva de viscosidad será una recta paralela al eje de abscisas.

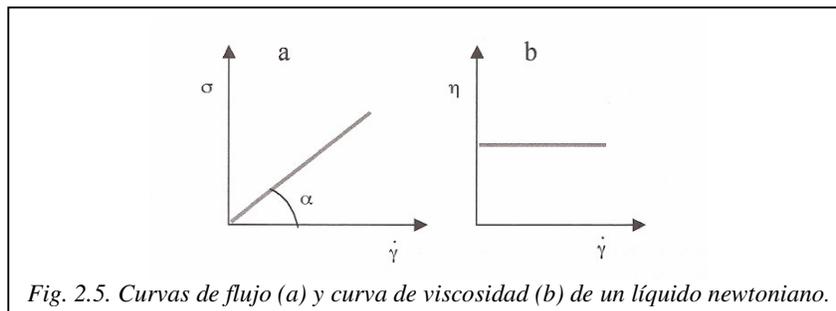


Fig. 2.5. Curvas de flujo (a) y curva de viscosidad (b) de un líquido newtoniano.

La figura 2.5. muestra la forma de las curvas de flujo y viscosidad de un líquido newtoniano. Una sustancia que se desvíe de cualquiera de estas características, se dice que es no newtoniana. Dado que la mayor parte de los materiales no son newtonianos, y  $\eta$  no es un coeficiente sino una función de la velocidad de cizalla, desde el punto de vista reológico es preferible usar el término viscosidad. Así, se puede definir la función  $\eta(\dot{\gamma})$  como viscosidad de cizalla o viscosidad aparente.

En el caso más general la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla, comportamiento fluidificación por cizalla (en inglés, “shear-thinning”). La terminología clásica se refiere a este comportamiento como **pseudoplasticidad**, o **plasticidad** cuando existe un punto de flujo definido, es decir, un valor umbral mínimo a partir del cual se produce el flujo. Por el contrario, cuando la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, se dice que el fluido presenta un comportamiento de **espesamiento por cizalla** (en inglés, "shear thickening"), que también se refiere como **dilatando**.

La figura 2.6. muestra la forma de las curvas de flujo de los distintos tipos de comportamiento de flujo. En la figura 2.7. se muestran las correspondientes curvas de viscosidad.

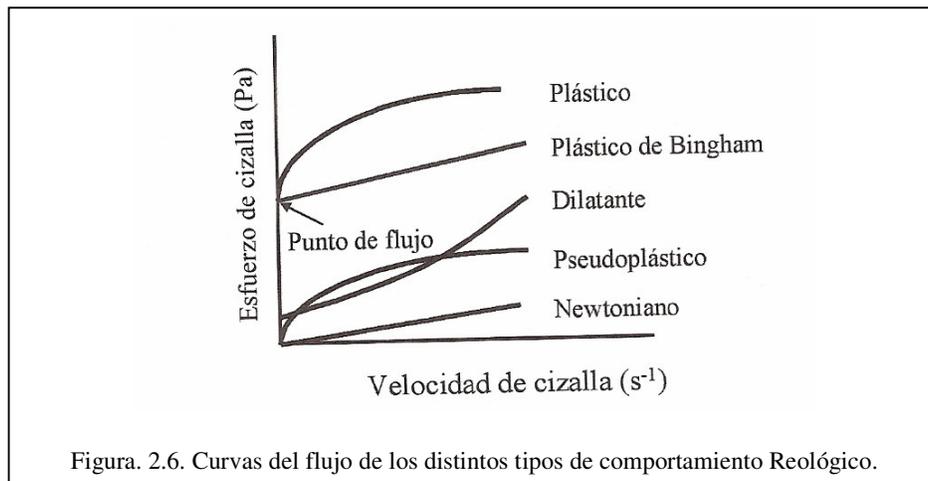


Figura. 2.6. Curvas del flujo de los distintos tipos de comportamiento Reológico.

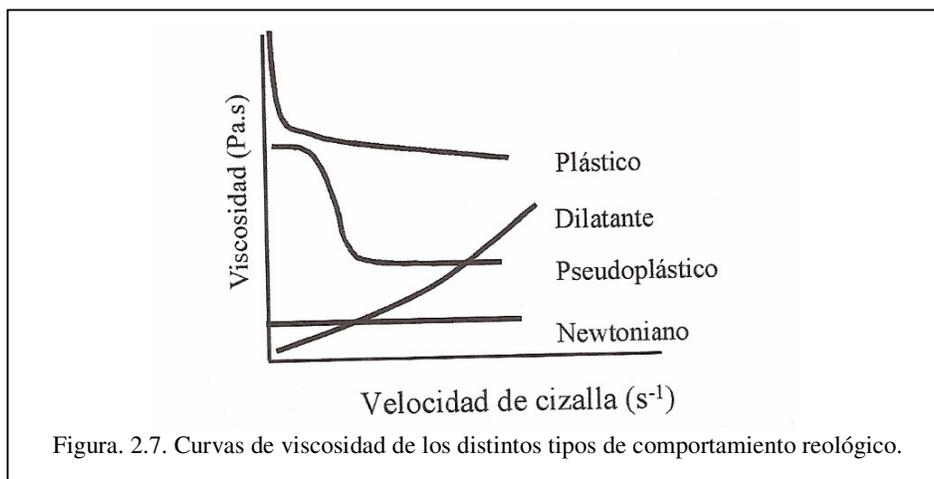


Figura. 2.7. Curvas de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico.

## 2.d. Suspensiones coloidales

En primer lugar, es necesario definir un coloide. Un coloide se define como un sistema de uno o más componentes, cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo comprendido entre 1nm y 1 $\mu$ m. Los factores que determinan las propiedades de una dispersión coloidal son el tamaño y la forma de las partículas, sus propiedades superficiales y las distintas fuerzas de interacción en juego, incluyendo tanto las interacciones entre partículas y otras, como las interacciones entre las partículas y las moléculas del medio, pasando por las interacciones de ambos con otras moléculas que pueden encontrarse presentes, como son las de los aditivos de procesamiento (defloculantes, aglomerantes, plastificantes, etc.).

Cuando se dispersa un polvo en un líquido, este tiende a mojar la superficie del polvo. Posteriormente, pueden tener lugar otros tipos de fuerzas de interacción. Las más representativas son las fuerzas superficiales (como las fuerzas de van der Waals, la repulsión electrostática o las fuerzas brownianas) y las gravitacionales e inerciales. La tabla 2.1. muestra las energías típicas asociadas a las distintas interacciones en sistemas de partículas de diferente tamaño. Las fuerzas de superficie sólo dominan sobre las inerciales y gravitacionales si su tamaño es suficientemente pequeño, como el definido para los coloides. Para partículas gruesas, la tendencia a la sedimentación es superior a la posible repulsión electrostática.

Fuerza de interacción (kT)	Tamaño de partícula ( $\mu$ m)		
	0,1	1	10
Atracción de van de Waals	10	$10^2$	$10^3$
Repulsión electrostática	0- $10^2$	0- $10^3$	0- $10^4$
Movimiento Browniano	1	1	1
Energía cinética de sedimentación	$10^{-13}$	$10^{-6}$	10
Energía cinética de mezclado	1	$10^3$	$10^6$

Tabla 2.1. Energías asociadas a distintas fuerzas de interacción en función del tamaño de partícula ( en unidades kT)

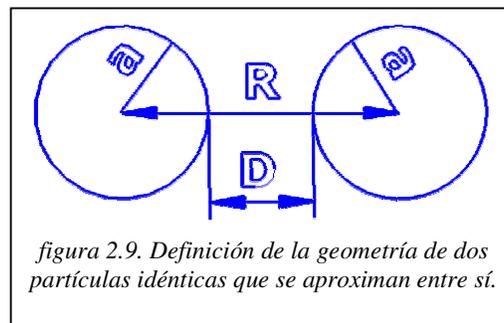
Las fuerzas de interacción de van der Waals son fuerzas atractivas fuertes ( a distancias cercanas al contacto) y de largo alcance. La estabilización de las partículas en el seno del medio de dispersión exige el desarrollo de fuerzas repulsivas que permitan que las partículas estén rodeadas por el medio líquido y eviten el contacto entre ellas. Esto se

puede lograr actuando de distintas formas sobre las fuerzas coloidales, lo que da origen a los dos mecanismos generales de estabilidad: la **repulsión electrostática**, derivada de la interacción entre superficies cargadas, y la **estabilización polimérica**, proporcionada por la presencia de moléculas de elevado peso molecular. La repulsión electrostática se puede conseguir modificando el pH (es decir, la concentración de iones determinantes de potencial) o añadiendo disoluciones de electrolito (sales, en general inorgánicas). En cuanto a la estabilización polimérica, puede ser causada por la presencia de moléculas de polímero libres en el medio (**estabilización por depleción**) o debida a la adsorción de polímeros sobre la superficie de las partículas (**mecanismo estérico**). Además, los polímeros pueden estar cargados, lo que origina un mecanismo en el que se combinan la repulsión electrostática y el impedimento estérico (**mecanismo electrostérico**). Estos polímeros con carga se conocen como **polielectrolitos**. Estos aditivos se conocen como **dispersantes o defloculantes**, si bien el segundo término es más específico, ya que por dispersante también se entiende el medio de dispersión.

Las fuerzas de van der Waals tienen su origen en tres fenómenos diferentes: 1) la interacción entre dipolos permanentes (**interacción de Keesom**), 2) la interacción entre un dipolo permanente y un átomo polarizable que produce un dipolo instantáneo (**interacción de Debye**) y 3) la interacción entre dipolos instantáneos producidos por fluctuaciones en la distribución de carga electrónica (**fuerzas de dispersión de London**). Si no hay dipolos permanentes no se producen los dos primeros tipos de interacción, pero la última está siempre presente y juega un papel esencial en la estabilidad de una suspensión coloidal. Para distancias muy superiores al radio de las partículas, la ecuación de van der Waals se puede simplificar como;

$$U_A = -\frac{Aa}{12D}$$

donde 'a' es el radio de la partícula, 'D' es la distancia entre partículas y 'A' es la **constante de Hamaker** según la geometría que se define en la figura 2.9.

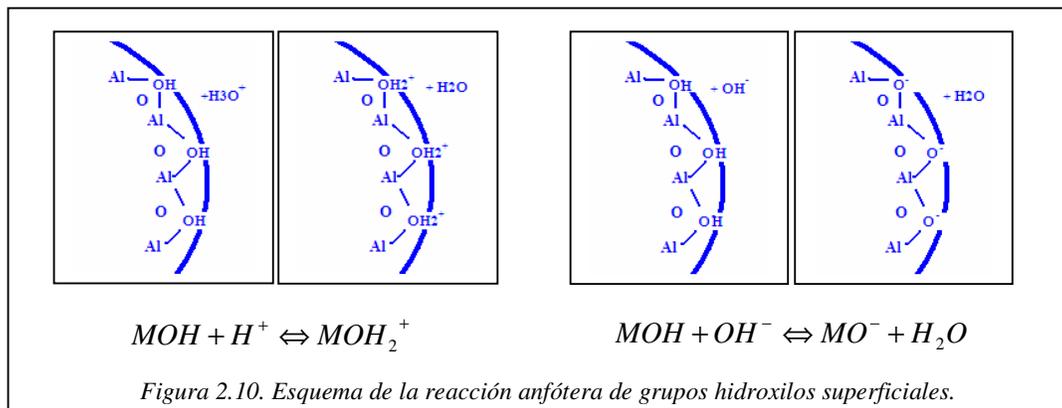


Algunos valores de la constante de Hamaker para cerámicos en agua se presentan en la tabla 2.2.

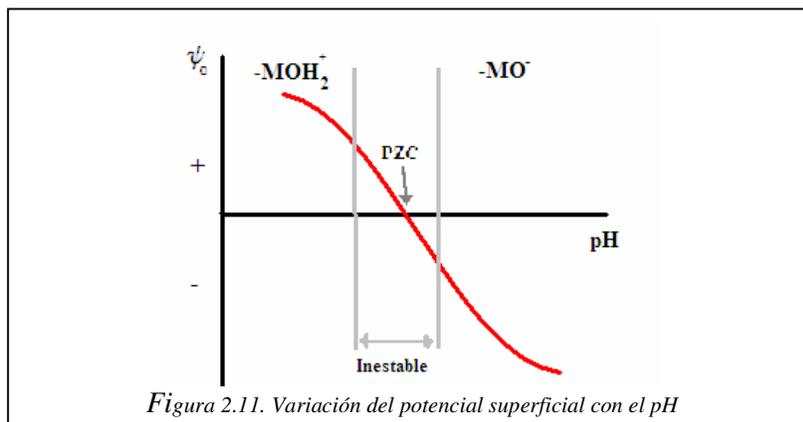
Material	Cte de Hamaker en agua ( $\times 10^{-20}$ J)
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,67
MgO	2,21
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	1,02
SiO <sub>2</sub> (amorfo)	0,46
ZrO <sub>2</sub> -3mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,23

Tabla 2.2. Constantes de Hamaker no retardadas calculadas para la interacción entre materiales cerámicos iguales en agua.

Las fuerzas electrostáticas aparecen por el carácter anfótero de las superficies de los óxidos, estas se cargan superficialmente en función del pH del medio. Las expresiones relacionadas con el potencial de repulsión pueden ser modeladas a partir de las siguientes reacciones ácido-base (figura 2.10.).



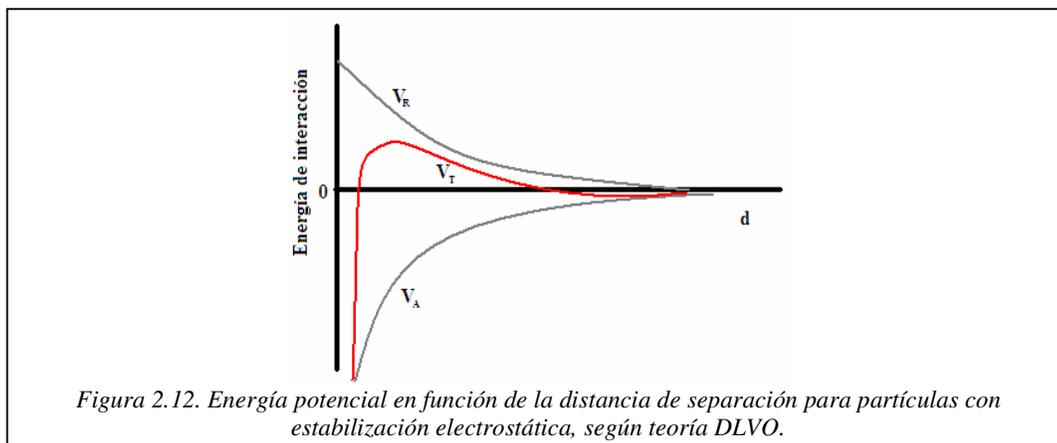
Existe una concentración definida en la cual el número de sitios en la superficie cargados negativamente pueden ser contrarrestados por los cargados positivamente y, por tanto, el potencial superficial será cero. Esta concentración define el **punto de carga cero** (point of zero charge, **PZC**), que se representa en la figura 2.11.



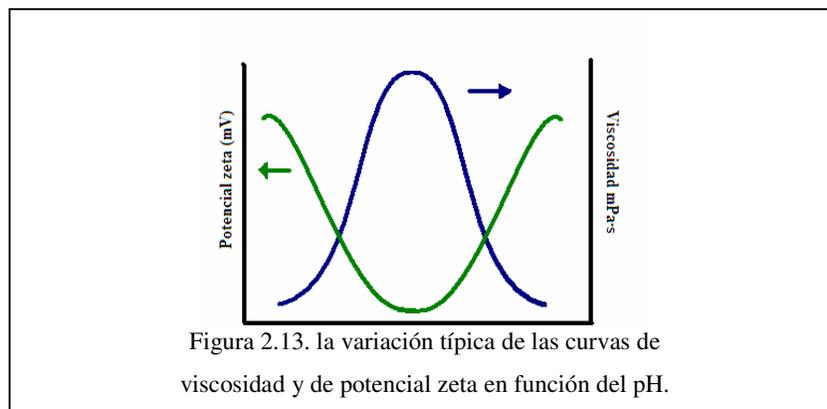
Por otra parte, cuando una superficie cargada está en contacto con un electrolito, es de esperar que los iones de signo contrario al de la superficie sean atraídos y que, debido al principio de electroneutralidad, los iones de igual signo sean repelidos. Como consecuencia, la presencia de iones contrarios en la cercanía de la superficie permite el establecimiento de una atmósfera de estos iones, formando una estructura de capas paralelas cargadas eléctricamente. Esta estructura forma **la doble capa eléctrica**. El modelo de Stern (1924) asume dos zonas claramente diferenciadas en la que se ubican los iones de electrolito, una zona de iones contrarios formando una monocapa adsorbida en la superficie y una segunda zona (parte difusa) donde se da la coexistencia de los iones contrarios y los coiones.

El potencial en el plano de cizalla entra la capa de Stern y la capa difusa se denomina **potencial zeta** ( $\zeta$ ) e indica el gradiente del potencial eléctrico cuando el potencial superficial es constante. El **punto isoeléctrico** (isoelectric point, **IEP**) define el valor de pH para el cual el potencial zeta es cero. En ausencia de adsorción específica el IEP coincide con el PZC. En el PZC decíamos que la carga superficial era cero, en el IEP es la suma de densidades de carga la que vale cero.

Derjaguin-Landau (1941) y Verwey-Overbeek (1943) propusieron independientemente que, en ausencia de efectos estéricos, el potencial total de interacción ( $V_T$ ) entre partículas inmersas en un líquido polar o electrolito puede describirse como la suma de la repulsión electrostática  $V_R$  debida al solapamiento de dobles capas y la energía de atracción  $V_A$  de van der Waals (**teoría de DLVO**). En la figura 2.12. se muestran los potenciales de interacción resultantes en función de la distancia.



La reología de suspensiones está directamente relacionada con su estabilidad coloidal. Así, puesto que en el PZC la carga neta es nula, las partículas tienden a unirse entre sí por medio de fuerzas de van der Waals y coagulan, lo cual conduce a un aumento de la viscosidad. En general, la viscosidad de una suspensión es máxima cuando el pH es el correspondiente al PZC y mínima en valores de pH suficientemente alejados de él, es decir a valores de potencial zeta elevados. En general, se considera que una suspensión cerámica es estable cuando el potencial zeta es del orden de  $>20\text{mV}$ . En la figura 2.13. se ilustra la variación típica de las curvas de viscosidad y de potencial zeta en función del pH.



## 2.e. Suspensiones floculadas

Se pueden cambiar las propiedades reológicas de una suspensión, llevándola de un estado disperso a un estado coagulado o floculado desplazando el pH al punto isoeléctrico, o aumentando el contenido de sales (efecto de ión contrario).

En un sistema de esferas rígidas ideal, cuando dichas esferas se aproximan suficientemente deberían caer en un pozo de potencial de profundidad infinita definido por la fuerza de atracción de van der Waals. En la práctica, actúan fuerzas de corto alcance que evitan el contacto entre partículas, incorporando la longitud de la capa de hidratación en el radio efectivo de la partícula se puede recalculer el potencial de van der Waals. De esta forma, el mínimo de longitud infinita se corta y resulta en un mínimo finito, cuya expresión se puede calcular mediante la expresión:

$$V_{\min} \approx -\frac{aA}{12D} + C\zeta^2 a$$

Donde se ha sustituido el potencial superficial por el potencial zeta. Por debajo de la concentración crítica de coagulación predomina la atracción de van der Waals y se van formando agrupaciones de partículas o flóculos. Usando técnicas de difracción de luz, se ha observado que el radio aparente del flóculo ( $a_n$ ) aumenta potencialmente con el número de partículas ( $n$ ), según:

$$\frac{a_n}{a} = n^{1/D_f}, n \approx \left(\frac{a_n}{a}\right)^{D_f}$$

Si el empaquetamiento de las partículas en el flóculo es compacto, el exponente  $D_f=3$ , la dimensión del espacio. En la práctica,  $D_f < 3$ , es decir, se forma una estructura abierta y ramificada o, dicho de otro modo, los flóculos siguen un comportamiento fractal. Cuanto menor es el valor de  $D_f$  más abierta es la estructura y mayor porosidad.

A medida que crece el flóculo, aumenta la porosidad. La fracción de volumen de sólidos en un flóculo disminuye al aumentar el número de partículas, de forma que;

$$\phi_n \approx \left(\frac{a_n}{a}\right)^{D_f-3} \approx n^{(D_f-3/D_f)}$$

Esto significa que a medida que crecen los flóculos abarcan una mayor fracción de volumen de disolución. Una suspensión débilmente floculada puede describirse mediante la viscosidad a cizalla cero. La expresión para ésta según el modelo de esferas rígidas, cuando la fracción en volumen de partículas no es muy alta, viene dada por la expresión de Woutersen y de Kruif (1991) basada en Batchelor:

$$\eta = 1 + 2,5\phi + \left(6,2 + \frac{2,1}{\sigma_B}\right)\phi^2$$

donde  $\sigma_B$  es un parámetro de combinación definido por el modelo de esferas rígidas adhesivas o pegajosas. En suspensiones con mayor grado de floculación la viscosidad a cizalla cero aumenta, lo cual es debido a un aumento del tiempo de relajación ( $\lambda$ ) necesarias para que las partículas se acomoden en sus posiciones. Al aumentar la floculación también aumenta la diferencia de viscosidad entre las regiones newtonianas de alta y baja cizalla.

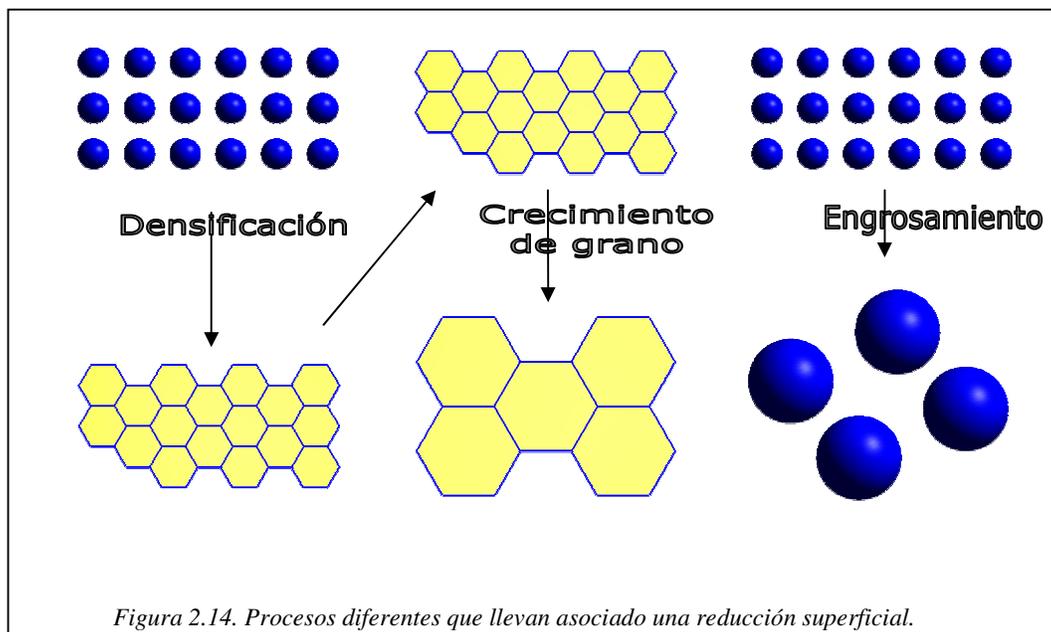
### 2.f. Sinterización

La sinterización es la unión y densificación de las partículas cuando se les aplica un tratamiento térmico inferior a la temperatura de fusión. Durante el proceso de sinterización las áreas de las interfaces sólido-vapor empiezan a decrecer y a formarse simultáneamente interfaces sólido-sólido. La fuerza conductora básica para este proceso tenga lugar es el resultado de la reducción de la energía libre del sistema ( $\Delta G_T$ ),

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_b + \Delta G_s$$

donde  $\Delta G_V, \Delta G_b, \Delta G_s$  representan el cambio en la energía asociada con el volumen, los bordes y las superficies de los granos, respectivamente. La mayor fuerza conductora en la sinterización es  $\Delta G_s = \gamma_s \Delta A_s$ , donde  $\gamma_s$  corresponde a la tensión superficial y  $\Delta A_s$  al decrecimiento del área superficial, pero los otros términos pueden ser significativos en algunos estados para algunos sistemas materiales.

Durante el proceso de sinterización se produce una reducción del área superficial de las partículas destacando dos procesos contrapuestos que pueden causar esta disminución como son el crecimiento de las partículas y la densificación, como se muestra en la figura 2.14.



La sinterización consta de tres etapas:

**Inicial:** En esta etapa se emplea el modelo de las dos esferas tal y como se muestra en la figura 2.15. Durante esta etapa el redondeado de los poros provoca un decrecimiento en  $\Delta G_s$  proporcional a la reducción de área superficial, pero la formación de bordes de grano causa un incremento en  $\Delta G_b$ .

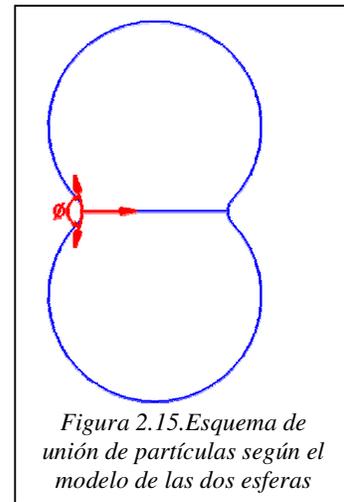
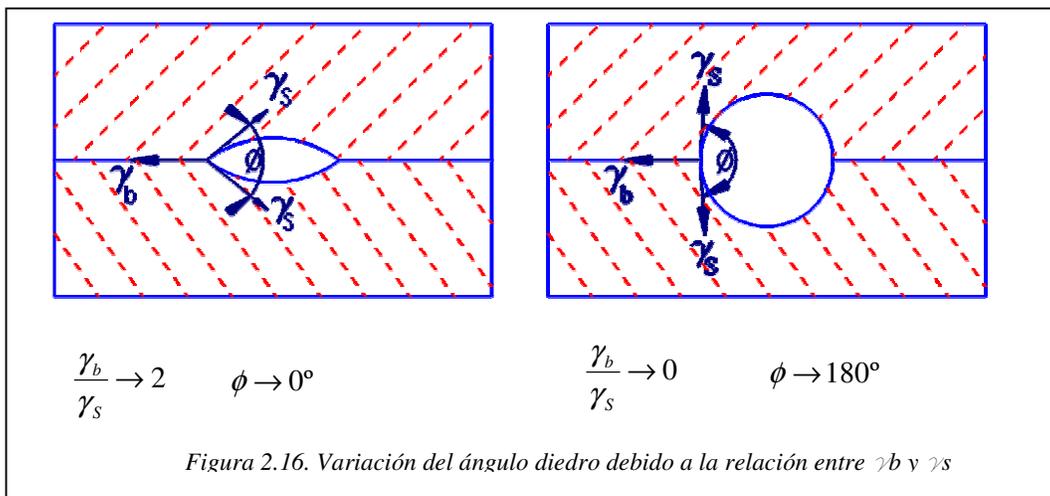


Figura 2.15. Esquema de unión de partículas según el modelo de las dos esferas



El ángulo de intersección del poro y la unión poro-borde de grano es;

$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s}$$

donde  $\gamma_b$  es la tensión interfacial en el borde y  $\gamma_s$  es la tensión superficial. El crecimiento del cuello podrá ocurrir cuando  $\gamma_b < \sqrt{3}\gamma_s$ , siendo por lo general  $\gamma_b < \gamma_s$  y por lo tanto  $\phi$  será grande.

**Intermedia:** En esta etapa los granos empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. En esta etapa se produce la mayor densificación y cambio microestructural. Esta etapa finaliza cuando empiezan a aparecer poros aislados y los límites de grano forman una red continua.

**Final:** En esta última etapa del proceso los poros aislados pueden localizarse en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien quedarse atrapados dentro de los granos. Es la etapa más importante de la sinterización ya que determina las propiedades del material.

En las dos primeras etapas del proceso se asume que el ángulo diedro, que es el ángulo de unión de dos superficies adyacentes y tiene un valor constante haciendo el sistema estable, del límite de grano es de  $180^\circ$ , lo que supone que la energía del límite de grano es menor que la energía de la superficie de la partícula. Como se muestra en la Figura 2.16., muchos poros tienen ángulos diedros menores de  $180^\circ$ . Para un poro que se encuentre en un borde de grano, el ángulo diedro  $\phi$ , se define como la relación entre la energía del borde de grano,  $\gamma_b$ , y la energía superficial,  $\gamma_s$ .

Ángulos diedros bajos dan lugar a poros alongados, mientras que ángulos diedros altos dan lugar a poros esféricos. El valor del ángulo diedro es crítico para la contracción de los poros y por lo tanto para la densificación del material. En la mayoría de los casos no se logra una configuración de mínima energía libre, ya que los bordes de grano tienden a seguir de modo que decrece su área hasta alcanzar una mínima energía que correspondería a unos bordes de grano planos. En el caso ideal, los bordes de grano continuarán migrando hasta que todas las superficies internas sean eliminadas obteniéndose un monocristal. En los sistemas reales se obtienen densidades menores que la teórica debido a que los poros pueden quedar aislados dentro de los granos, como consecuencia de la movilidad de los bordes de grano.

## *2.g. Microestructura*

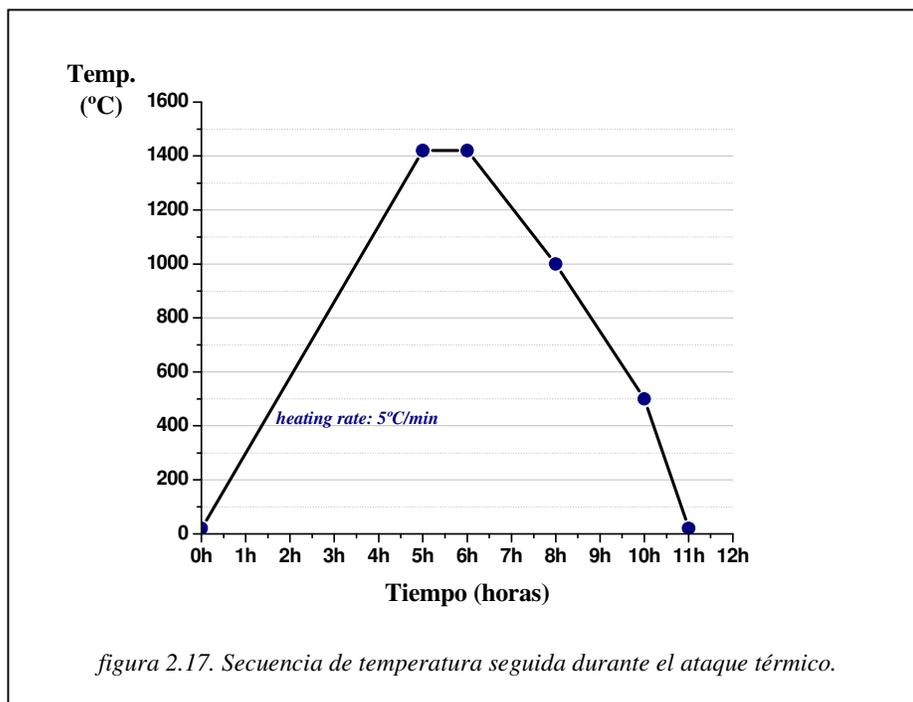
Las propiedades físicas del material están íntimamente ligadas con la microestructura. Las fronteras de grano se comportan como obstáculos para la propagación de las dislocaciones durante la fractura, de forma que un material de menor tamaño de grano suele tener un límite de resistencia mayor que otro de tamaño más elevado. Esta relación se refleja en la ecuación de Hall-Petch según la cual el límite de resistencia es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de grano;

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$$

Las cerámicas se caracterizan por presentar una gran diferencia entre la resistencia a la compresión y la resistencia a la tracción. Esto se explica con la existencia de microgrietas que facilitan la rotura en tracción de ahí que cuando se realiza los ensayos de flexión la resistencia de los materiales cerámicos dan valores algo superiores que el los ensayos a tracción.

Las características propias de la Alúmina, tenacidad baja, alta resistencia química, porosidades, hacen difícil el procesado para la caracterización microestructural en comparación con los metales. Para el pulido es necesario utilizar diamante en suspensión como abrasivo y mantener poca presión durante el pulido para evitar que salten los granos.

Para revelar las fronteras de grano es necesario un ataque por temperatura, siendo el método más comúnmente usado para los óxidos cerámicos. El ataque térmico se realizó a un 10% por debajo de la temperatura de sinterización, colocando las muestras en el horno en aire y con una rampa de subida de 5°C/min y dejando a esa temperatura durante una hora. La secuencia de temperatura se expresa en la gráfica siguiente (figura 2.17.).



### 3. Técnicas experimentales

#### 3.a. Partes del molino

La máquina utilizada en el estudio es 'NETZSCH Laboratory Agitator Mill LABSTAR LS 1, tipo TRINEX'. Se detallan en las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 sus partes.

El producto se deposita en el tanque refrigerado (13), es impulsado hacia la cámara mediante una bomba peristáltica (8). Dentro de la cámara es agitado junto con las bolas produciendo la molturación. El producto sale a través del tamiz que impide que salgan las bolas y se conduce de nuevo al tanque donde es mezclado y completa el circuito. El caudal de material que se introduce es regulado mediante las revoluciones de la bomba. La presión en el interior de la cámara se controla con un sensor en el circuito de entrada (12). La temperatura del producto se mide a la salida de la cámara con un termómetro (14). Se monitorizan los valores de potencia suministrada, caudal de la bomba y revoluciones del rotor a través del tablero de mandos (5).

Las partes que lo componen son:

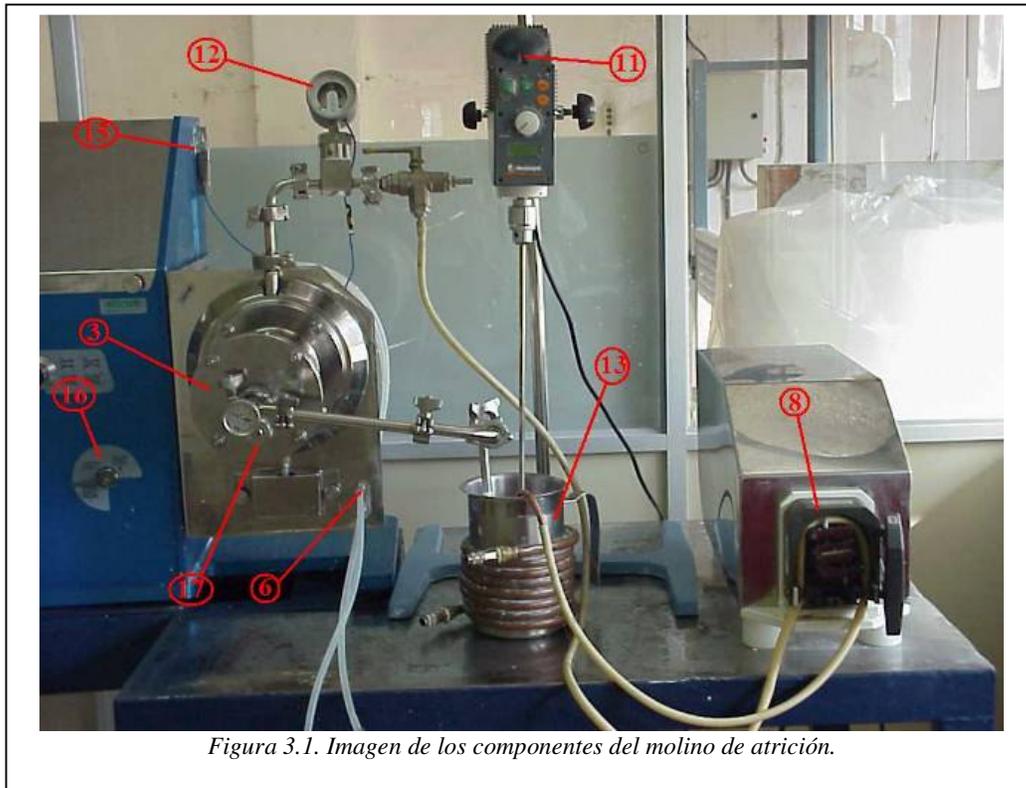


Figura 3.1. Imagen de los componentes del molino de atrición.

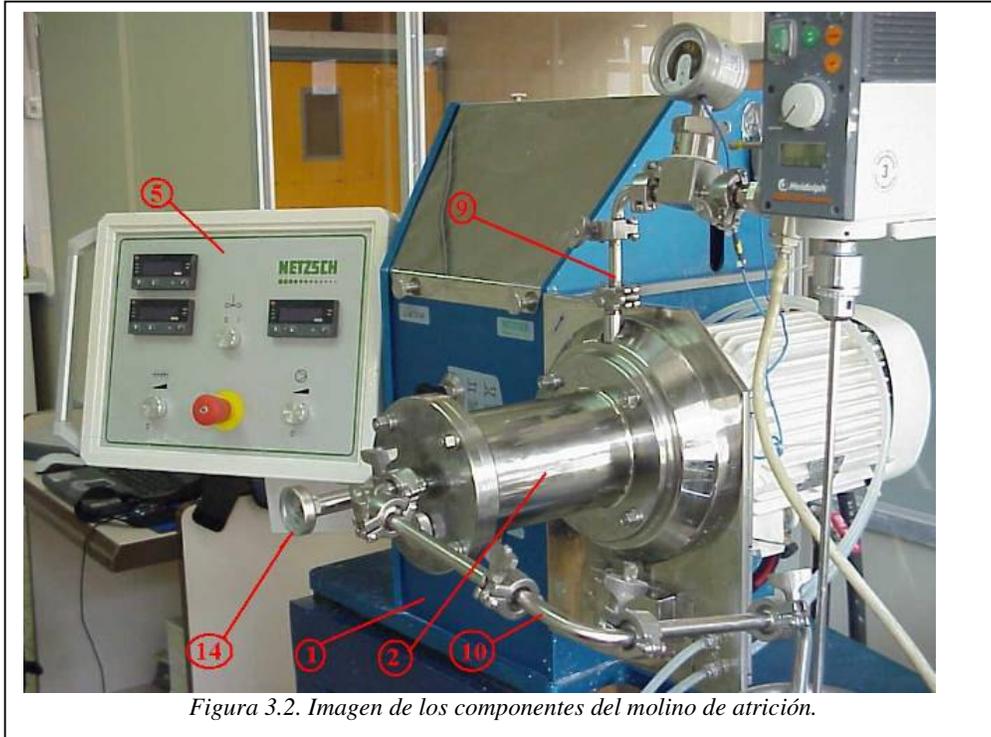


Figura 3.2. Imagen de los componentes del molino de atrición.

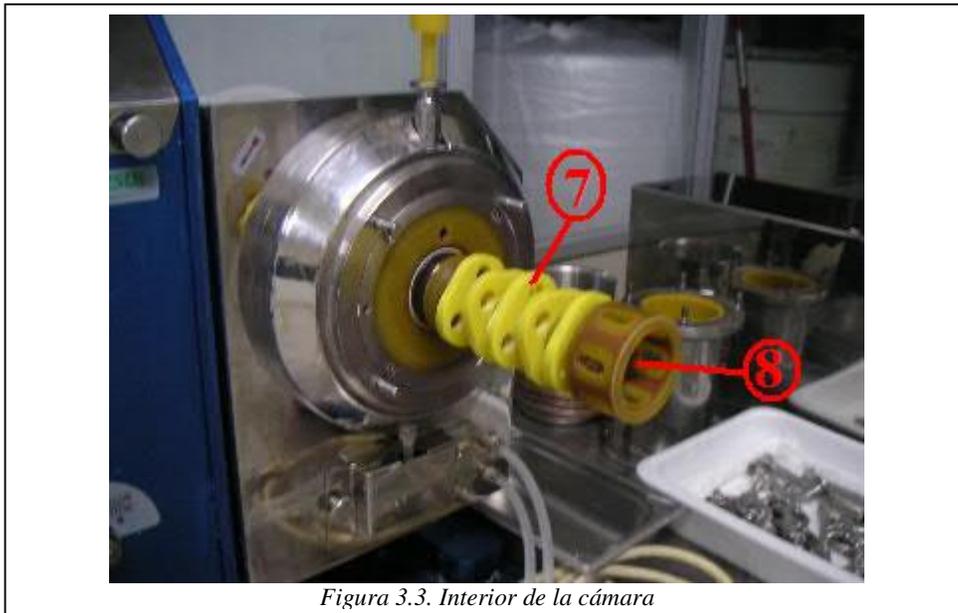


Figura 3.3. Interior de la cámara

- |   |   |
|---|---|
| 1. Chasis de la máquina                       | 10. Salida de producto                                      |
| 2. Cámara de molienda                         | 11. Agitador  |
| 3. Tapa de la cámara                          | 12. Manómetro de producto                                   |
| 4. Recipiente líquido sello mecánico          | 13. Tanque de producto                                      |
| 5. Panel de control                           | 14. Termómetro  |
| 6. Admisión y salida de agua de refrigeración | 15. Interruptor de presión                                  |
| 7. Discos de agitación                        | 16. Válvula del agua de refrigeración                       |
| 8. Tamiz                                      | 17. Descarga de producto a moler y de elementos de molienda |
| 9. Entrada de producto                        |   |



Figura 3.4. Esquema del tablero de mando

Tablero de mando

1. Display potencia (kw)
2. Display velocidad del molino (rpm)
3. Regulador de velocidad del molino
4. Display de la bomba
5. Regulador de la bomba
6. Marcha/Paro agitador
7. Interruptor de emergencia

**Datos técnicos:**

Agua de refrigeración;

Presión

Conexión aire comprimido;

Máx. 5l/min

Máx. 300Kpa (3 bar)

mín 400kPa (4bar)

Máx 1000kPa (10bar)

Volumen de la cámara de molienda;

Volumen producto

Volumen de carga de bolas 100%

aprox. 0,75 litros

aprox 0.41 litros

0,67 litros

Diseño del compartimiento de molienda

Cámara de molienda

Eje del mezclador

Base del compartimiento

Polyurethan

1.4301 PU-revestido

1.4301 con los PU-discos que muelen

1.4571 PU-revestido

Sellamiento cámara de molienda

Otros sellamientos

Rotor(Unidad de disco)

por el sello mecánico

PTFE/Viton

Driveagitator velocidad de eje

1000-4500 rpm variable infinitamente

vía el inversor de frecuencia 3.0Kw

### 3.b. Cálculo de densidades

La densidad de un material es el cociente entre la masa del material y el volumen que ocupa  $\rho = m/V$ . Existen diferentes formas de cálculo de la densidad de un sólido, en este trabajo se ha utilizado el método de Arquímedes por ser un sistema que permite obtener hasta una precisión de  $\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$  para muestras sólidas de volumen superior a  $1\text{cm}^3$ .

El método se basa en el principio de Arquímedes que dice *'todo cuerpo sumergido en un líquido experimenta un empuje igual al volumen de líquido desalojado'*. De este principio se deduce que la densidad es el resultado de:

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{\text{líquido}}$$

$m_1$  = masa seca

$m_2$  = masa sumergida

$\rho_{\text{líquido}}$  = densidad del líquido

Para la medida de la masa sumergida se utiliza un aparato (figura 3.5.) que mantiene la masa suspendida de manera que permite medir la masa en el aire y dentro de un líquido. Este aparato ha sido desarrollado en CIM para este propósito de manera que fuera adaptable a una balanza de precisión de  $\pm 0,0001 \text{ g}$ .

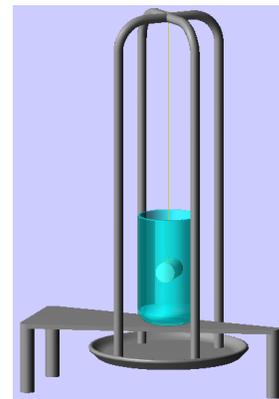


Figura 3.5. Diseño del utillaje para el cálculo de la densidad.

El montaje implica una serie de consideraciones para asegurar la fiabilidad de la medida. En primer lugar el hilo que sujeta la muestra sufre una fuerza hacia arriba por la tensión superficial del líquido que es proporcional al radio del hilo, de forma que se ha de utilizar un hilo muy fino para que no afecte a la medida y añadir al agua un aditivo tensioactivo que reduzca la tensión superficial, en este caso se le añadía una gota de jabón por 200 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  que no hace variar la densidad del agua. También hay que tener en cuenta que la densidad del líquido varía con la temperatura, en las medidas realizadas se ha utilizado agua destilada con el valor de la densidad obtenida de una tabla que la relacionaba con la temperatura.

Las cerámicas presentan en general una estructura que no es totalmente compacta sino que esta constituida por porosidades. Esta porosidad puede estar dentro del sólido en cuyo caso se denomina porosidad cerrada o empezar en la superficie que se denomina abierta, figura 3.6. Esta ampliamente aceptada la definición de densidad como la masa del sólido dividida por el volumen del material más el volumen de la porosidad cerrada.



Para asegurar que la porosidad abierta queda totalmente ocupada por agua se sigue el proceso estándar para el cálculo de la densidad que establece la **norma ASTM C373-88** (*American Society for Testing and Materials*). Esta norma establece el proceso de;

- Secar la muestra en una estufa a más de 100°C, dejar enfriar en un desecador y determinar la masa seca ( $m_1$ ).
- Poner las muestras en agua destilada y llevarlo a ebullición durante 5 horas. Mantener las muestras 24 horas más en reposo dentro del agua.
- Después de la impregnación determinar la masa suspendida ( $m_2$ ) y determinar la densidad mediante la ecuación 2.1.

### 3.c. Distribución de partícula

El comportamiento y las propiedades de un material en particular son, de forma extensa, dependientes de la morfología de partícula (forma, textura, etc...), tamaño y distribución de tamaños. Por esto apropiada medición, presentación de los datos informativos y la correcta interpretación de los datos son fundamentales para entender la manejabilidad y el uso final. La caracterización física difiere del ensayo químico y frecuentemente no existe un único valor.

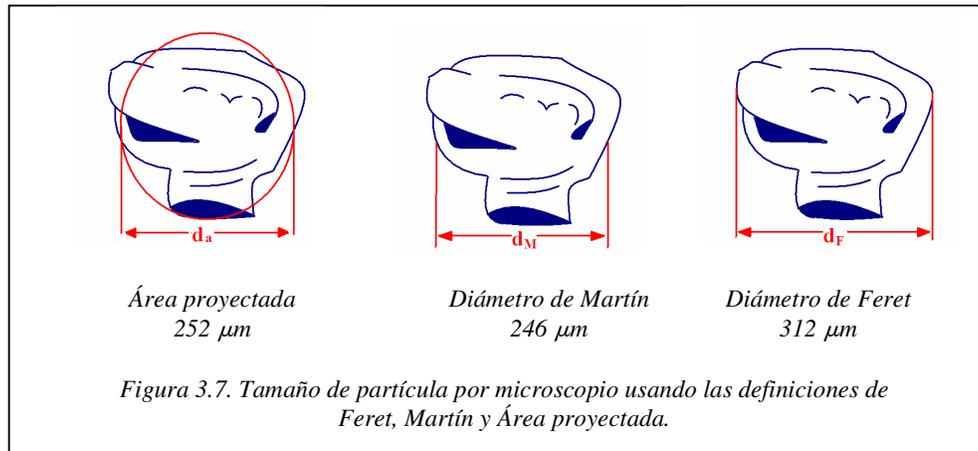
Solo partículas esféricas y homogéneas tienen un tamaño no ambiguo. Derivaciones del diámetro son determinadas midiendo una propiedad tamaño dependiente y relacionándola con una dimensión lineal. Las definiciones usadas para relacionar la partícula con una dimensión lineal se muestran en la tabla 3.1.

Símbolo	Nombre	Definición	Fórmula
$d_v$	Volumen	Diámetro de una esfera con igual volumen que la partícula.	$V = \frac{\pi}{6} d_v^3$
$d_s$	Superficie	Diámetro de una esfera con igual superficie que la partícula.	$S = \pi d_s^2$
$d_{sv}$	Superficie-Volumen	Diámetro de una esfera que tiene el mismo ratio superficie externa con el volumen de la partícula	$d_{sv} = \left( \frac{d_v^3}{d_s^2} \right)$
$d_d$	Drag	Diámetro de una esfera con igual resistencia al movimiento que una partícula en un fluido de igual viscosidad y a la misma velocidad	$F_d = 3\pi d_d \eta v$
$d_f$	Caída libre	Diámetro de una esfera que tiene igual velocidad en Caída libre que una partícula con igual densidad en un fluido de igual densidad y viscosidad	
$d_{st}$	Stokes	Diámetro de Caída libre en la región laminar de un fluido	$d_{st} = \sqrt{\left( \frac{d_v^3}{d_s^2} \right)}$
$d_a$	Área Proyectada	Diámetro de un círculo con igual área proyectada que una partícula en una orientación estable.	
$d_c$	Perímetro	Diámetro de un círculo con igual perímetro que el contorno proyectado de una partícula	$P = \pi d_c$
$d_A$	Sieve	Tamaño de la mínima apertura cuadrada a través de la que pasa la partícula	
* $d_F$	Feret	La distancia entre pares de paralelas tangentes al contorno proyectado de la partícula en una dirección fijada	
* $d_M$	Martín	Menor longitud, paralela a la misma dirección fijada, la cual divide el contorno proyectado de la partícula	
$d_R$	Unrolled	Menor longitud a través del centro del contorno de la partícula	

\*Diámetro estadístico, generalmente definido en términos de valor medio para una partícula determinada

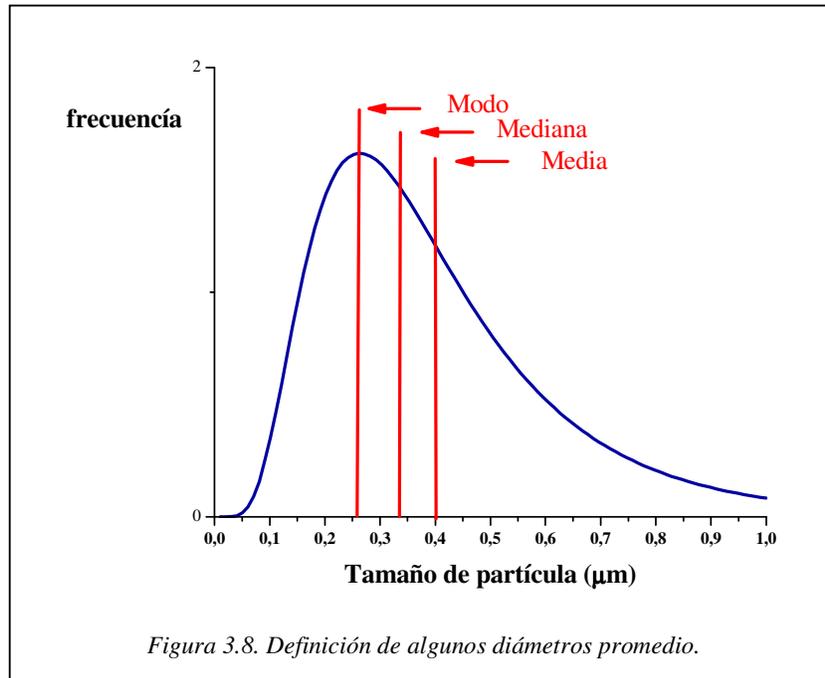
Tabla 3.1. Definición de diámetro de partículas a partir de la propiedad física medida.

En la figura 3.7. se muestra una ilustración de cómo cambia el tamaño de la partícula en función de la definición adoptada.



El propósito de un promedio es representar un grupo de valores individuales de una manera concisa y simple para obtener un conocimiento del grupo. Es importante por esto que el promedio sea representativo del grupo. Todos los promedios son una medida de la tendencia central, la cual no está afectada por los pequeños valores extremos en los cortes de la distribución.

El **modo**, el que más comúnmente aparece como valor de la distribución, pasa a través del pico de la curva de distribución. La **mediana** divide la distribución en dos partes iguales, es la medida del 50% de la curva de distribución acumulativa. La **media** ( $\bar{x}$ ) es el centro de gravedad de la distribución  $\bar{x} = \frac{\sum x \cdot d\phi}{\sum d\phi}$ . En la figura 3.8. se muestra como se sitúan los valores del modo, la mediana y la media para una distribución estadística.



Cuando nos referimos a una distribución de partículas hemos de especificar respecto a que propiedad se refleja la distribución. Tenemos que definir si estamos reflejando cuantas partículas hay de un determinado tamaño, que superficie ocupan las partículas de un determinado tamaño o que volumen ocupan.

Para una distribución en número de partículas  $d\phi=dN$  la media corresponde:

$$\bar{x}_{NL} = \frac{\sum x \cdot dN}{\sum dN}$$

Para una distribución en Volumen de partículas  $d\phi=dS=x^2 \cdot dN$  la media corresponde:

$$\bar{x}_{NS} = \frac{\sum x \cdot dS}{\sum dS}$$

Para una distribución en Volumen de partículas  $d\phi=dV=x^3 \cdot dN$  la media corresponde:

$$\bar{x}_{NV} = \frac{\sum x \cdot dV}{\sum dV}$$

La dispersión de una distribución puede ser expresada en términos de rango, por ejemplo, la diferencia entre tamaño mínimo y máximo; el rango entre cuartos que es la diferencia entre el 25% y el 75% del tamaño (25x75); el rango entre tanto por ciento, usualmente 10% y 90%. La desviación estándar y la desviación estándar geométrica son valores estadísticos de la dispersión. En el desarrollo de la memoria nos referiremos a

los valores ‘ $d_{50}$ ’ y ‘ $d_{90}$ ’ como los valores que contienen el 50% y el 90% de la distribución respectivamente

La distribución de partículas en polvos producidos por molienda sigue habitualmente una expresión del tipo logaritmo-normal. Mientras que en la distribución normal diferencias de cantidad iguales en exceso o en defecto de la media son igualmente probables, en la distribución log-normal son los ratios de cantidades iguales los que son igualmente probables. La ecuación log-normal se obtiene al remplazar ‘ $x$ ’ con ‘ $z=\ln x$ ’ en la siguiente ecuación .

$$y = \frac{1}{\sigma_z \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{z})^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

luego:

$$\frac{d\phi}{d \ln x} = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right)$$

donde  $\sigma_z$  es la desviación estándar de la distribución y  $\sigma_g$  es la desviación geométrica estándar. La desviación geométrica estándar se puede leer fácilmente de la distribución y viene dada por:

$$\log \sigma_g = \log x_{84} - \log x_{50} = \log x_{50} - \log x_{16} = \sqrt{\log \frac{x_{84}}{x_{16}}}$$

Teniendo en cuenta las definiciones de las medias de las distribuciones en número de partículas, en superficie y en volumen, podemos encontrar una relación matemática que nos permita pasar de una a otra. Estas relaciones solo son válidas para distribuciones log-normal monomodales (Allen, Terence 1997).

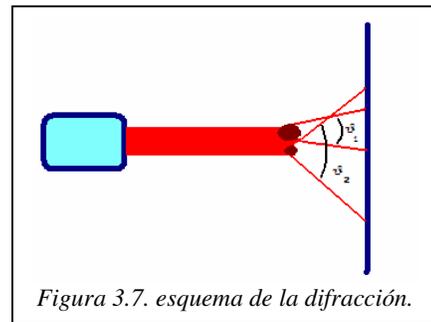
$\ln x_{NS} = \ln x_{gN} + 1.0 \cdot \ln^2 \sigma_g$
$\ln x_{NV} = \ln x_{gN} + 1.5 \cdot \ln^2 \sigma_g$

Tabla 3.2. Relaciones entre medias de tamaño para ecuaciones log-normal

### 3.d. Granulometría láser

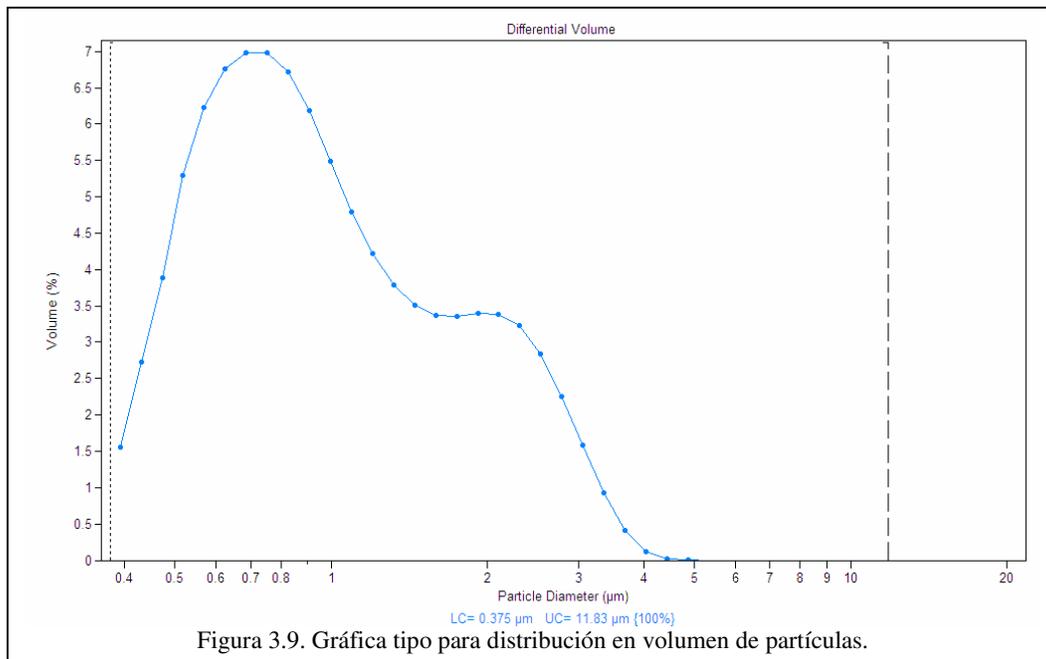
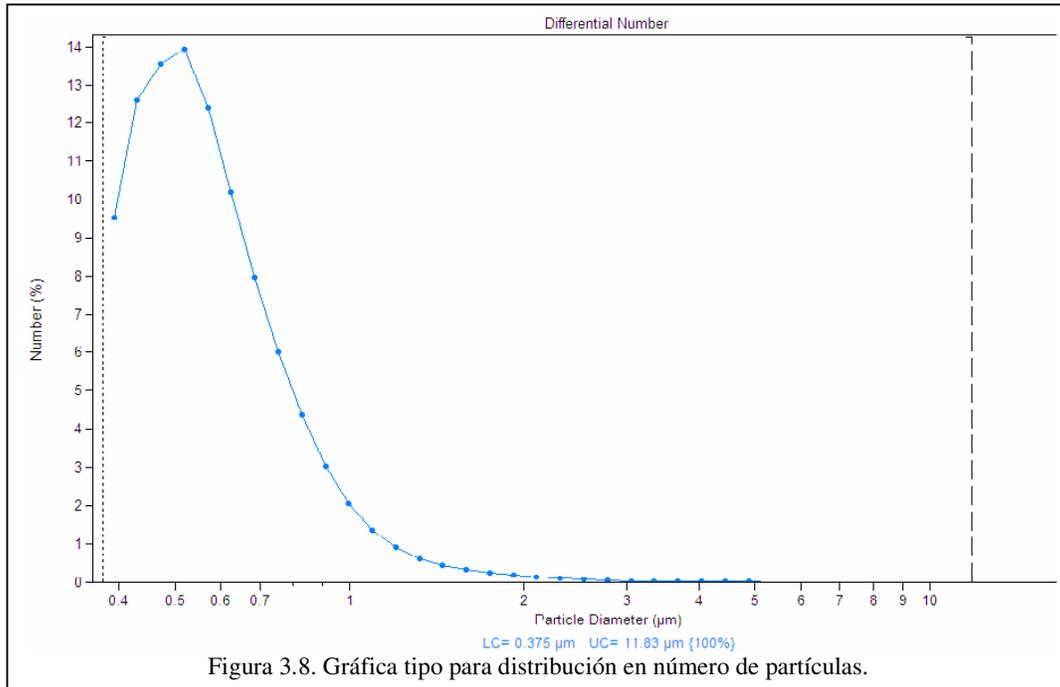
La distribución de tamaño de partícula es una de las características más importantes de un sistema de partículas, y es importante entender los principios involucrados en las técnicas instrumentales usadas y los factores que puedan alterar los datos y su interpretación.

En este caso se ha utilizado una máquina de marca comercial 'Coulter LS200', que lleva incorporado un láser de diodo. Las partículas en suspensión en un líquido momentáneamente atraviesan la luz colimada de un rayo, el cual causa una difracción tipo Franhofen a lo largo de la sección si las partículas son de mayor tamaño que la longitud de onda de la luz (figura 3.7.). La intensidad de la luz difractada es proporcional al cuadrado de la medida de la partícula, pero el ángulo de difracción varía



inversamente con el tamaño de partícula. El láser utilizado es de diodo de 5mW de potencia y 750nm de longitud de onda lo que implica un poder de resolución de  $\lambda/2=375\text{nm}$ , a la práctica la máquina no detectará más allá de los  $0,4\mu\text{m}$ . Los datos son tratados mediante un software propio de la máquina que transforma los datos de intensidad en una distribución aproximada del tamaño de partículas en suspensión.

Los datos son expresados tanto en % de número de partículas que tienen determinado tamaño , ejemplo (figura 3.8.), como en % de volumen ocupado por las partículas de ese tamaño ,ejemplo (figura 3.9.).



En estas figuras se puede ver como varían las distribuciones dependiendo si se expresan en % de número de partículas y si se expresan en % de volumen de partículas. Cuando se tienen en cuenta el volumen que ocupan las partículas el peso que tienen en la distribución las de mayor tamaño hace que la media se desplace a tamaños mayores.

### *3.e. Granulometría mediante fotografías SEM*

Como hemos visto en el apartado anterior el límite de detección del difractómetro láser se sitúa en los  $0,4\mu\text{m}$ , por lo tanto partículas más pequeñas no serán detectadas. El molino de atrición es capaz de reducir el tamaño por debajo de este límite y debido a ello hay que acudir a otro método. El microscopio es a menudo usado como un método absoluto de análisis de tamaño de partícula puesto que es el único método en el cual las partículas individuales son observadas y medidas.

El microscopio óptico es práctico para medir partículas en un rango de medidas desde  $3\mu\text{m}$  hasta  $1\text{mm}$ . El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) desde  $20\text{nm}$  hasta  $1\mu\text{m}$  y el microscopio de electrónico de transmisión desde  $2\text{nm}$  hasta  $1\mu\text{m}$ . Los electrones retrodispersados y los rayos X que se obtienen en un microscopio de electrónico contienen información sobre la química y número atómico medio del material bajo el haz de electrones.

Para este estudio se acudió al '*servei de microscopia de la UAB*' donde se analizaron la muestras en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300. Para el análisis de las partículas en dispersión se extraía una pequeña muestra representativa, esta se disminuía su concentración añadiendo agua destilada con la finalidad de que las partículas observadas estuvieran suficientemente dispersas, sino se hacía convenientemente esta fase las partículas aparecían muy amontonadas y suponía dificultades de enfoque. La disolución de partículas eran depositadas en un porta muestras sobre una superficie de grafito, a continuación se dejaba secar bajo un foco de manera que se evaporara el agua existente y quedaran las partículas depositadas en el substrato. Los porta muestras se introducían en una cámara de 'sputtering' que deposita una fina capa de oro, de espesor nanométrico, para que el contorno de las partículas fuera conductor y permitiera su observación mediante el microscopio electrónico.

### 3.f. Tamaño de grano

Una de las mediciones microestructurales cuantitativas más comunes es aquella del tamaño de grano de metales y aleaciones. Numerosos procedimientos han sido desarrollados para estimar el tamaño de grano, estos procesos están sintetizados en detalle en la norma ASTM E112 (American Society for Testing and Materials). Cada tipo presenta problemas particulares asociados con la revelación de estos bordes de manera que puede obtenerse un rango exacto. Los principales métodos para la determinación del tamaño de grano recomendados por la ASTM son:

- Método de Comparación
- Método de Planimétrico
- Método de Intercepción

#### **-Método de comparación**

Mediante el método de prueba y error se encuentra un patrón que coincide con la muestra en estudio y entonces se designa el tamaño de grano del metal por el número correspondiente al número índice del patrón mixto; se trata de manera semejante, en cuyo caso se acostumbra especificar el tamaño de granos en términos de dos números que denota el porcentaje aproximado de cada tamaño presente. El método de comparación es más conveniente y bastante preciso en muestras de granos de ejes iguales.

El número de tamaño de grano "n" puede obtenerse con la siguiente relación:  $N=2 n - 1$

#### **-Método planimétrico**

Es el más antiguo procedimiento para medir el tamaño de grano de los metales. El cual consiste en que un círculo de tamaño conocido es extendido sobre una microfotografía (generalmente 19.8 mm f, 5000 mm<sup>2</sup> de área) o usado como un patrón sobre una pantalla de proyección. Se cuenta el número de granos que están completamente dentro del círculo ( $n_1$ ) y el

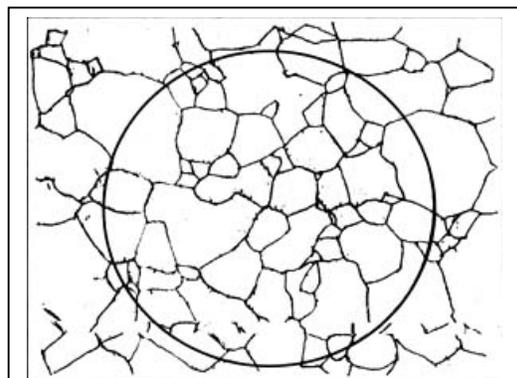


Figura 3.10. Ejemplo de la medición del tamaño de grano por el método planimétrico.

número de granos que interceptan el círculo ( $n_2$ ) para un recuento exacto los granos deben ser marcados cuando son contados lo que hace lento este método.

### **-Métodos de intercepción**

El método de intercepción es más rápido que el método planimétrico debido a que la microfotografía o patrón no requiere marcas para obtener un conteo exacto. El tamaño de grano se estima contando por medio de una pantalla dividida de vidrio, o por fotomicrografía (generalmente 19.8 mm f, 5000 mm<sup>2</sup> de área) **Método planimétrico** o sobre la propia muestra, el número de granos interceptados por una o más líneas rectas. Los granos tocados por el extremo de una línea se cuentan solo como medios granos. Las cuentas se hacen por lo menos en tres posiciones distintas para lograr un promedio razonable. La longitud de líneas en milímetro, dividida entre el número promedio de granos interceptados por ella da la longitud de intersección promedio o diámetro de grano. El método de intercepción se recomienda especialmente para granos que no sean de ejes iguales.

En este estudio se ha utilizado el '*método de la intercepción*' por su simplicidad y fiabilidad que permitía ampliar el número de muestras estudiadas y dar un mejor valor estadístico. Para el cálculo de tamaño de grano a partir de las imágenes de microscopio SEM se ha seguido el criterio propuesto por Mendelson (Mendelson, Mel I. 1968) que relaciona el tamaño de grano en tres dimensiones con la media del tamaño de las intersecciones en la sección plana observada. Este modelo toma como premisa que el tamaño de grano sigue una distribución logaritmo-normal con forma tetraédrica, modelo más realista que los que proponen distribuciones con dispersión negligible o basados en granos de geometría esférica. Definimos  $\bar{N}_L$  como el número de intersecciones por unidad de longitud con bordes de grano para un plano pulido, y definimos  $\bar{L} = 1/\bar{N}_L$  como la media de longitud de las intersecciones. El análisis matemático que genera el modelo de Mendelson (Mendelson, Mel I. 1968) da como resultado que el tamaño de grano es igual a:

$$\bar{D} = 1.570 \cdot \bar{L} \quad ; \quad \bar{D} \equiv \text{diámetro medio} \quad ; \quad \bar{L} \equiv \text{longitud media de intersección}$$

### 3.g. Ensayo de módulo de rotura (MOR)

Generalmente los materiales metálicos experimentan una deformación plástica significativa durante la realización de un ensayo de tracción típico. Por el contrario los cerámicos no suelen hacerlo, en estos el fallo se produce en la región elástica de la deformación. Esta fractura frágil es típica de los cerámicos y vidrios. Otra característica importante es la diferencia de resistencia a rotura en un ensayo de tracción y en un ensayo a compresión, superando el valor a compresión hasta en 10 órdenes de magnitud. El ensayo de flexión, ilustrado en la figura 3.11., suele ser más fácil de realizar que el ensayo tradicional cuando se trata de materiales frágiles. El parámetro de resistencia que evalúa el ensayo de flexión es el módulo de rotura (MOR, ‘*Modulus of rupture*’) y es el valor de la tensión máxima alcanzada en el momento del fallo. Este valor dependerá de la geometría del ensayo y se calcula a partir de las expresiones detalladas en la tabla 3.3.

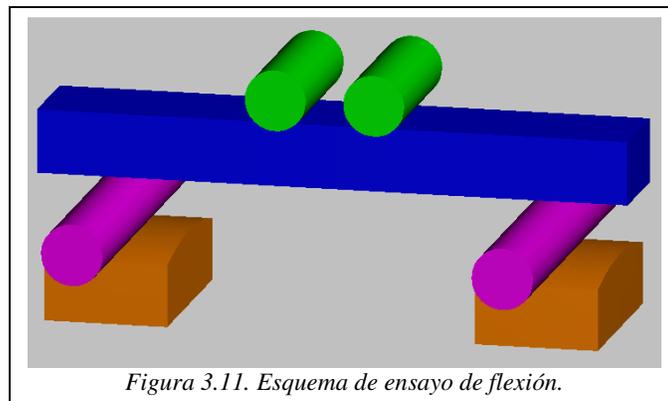
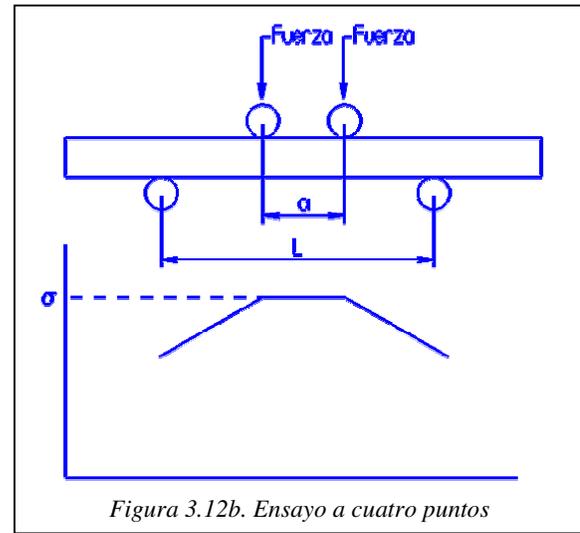
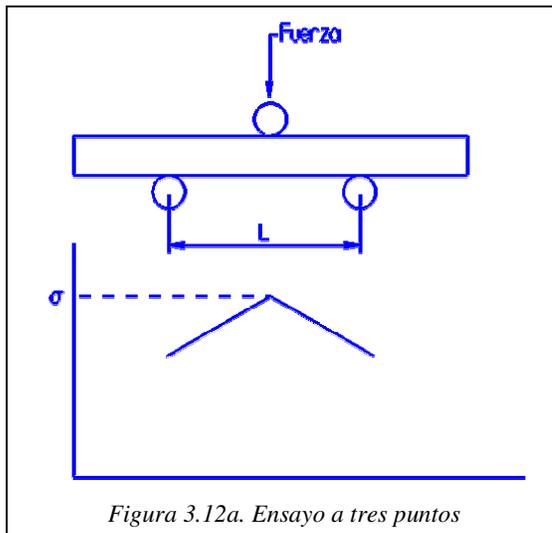


Figura 3.11. Esquema de ensayo de flexión.

Geometría de la probeta	Carga a tres puntos	Carga a cuatro puntos
Barra rectangular Ancho (b), Altura (h) Máxima tensión en:	$\frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$ línea	$\frac{6 \cdot P \cdot (L - a)}{b \cdot h^2}$ superficie
Tubo cilíndrico Diámetro (d) Máxima tensión en:	$\frac{8 \cdot P \cdot a}{\pi \cdot d^3}$ punto	$\frac{8 \cdot P \cdot (L - a)}{\pi \cdot d^3}$ línea

Tabla 3.3. Ecuaciones del módulo de rotura.  
Ver figura 3.11.



Las tensiones que se producen en la probeta durante la flexión son por un lado a tracción y por el otro a compresión, por este motivo la resistencia de módulo de rotura suele dar valores algo más elevados que en el ensayo de tracción.

Para comprender la razón del comportamiento mecánico de los cerámicos, es preciso considerar la concentración de tensiones que se produce en los bordes de grietas. En los materiales totalmente frágiles, es aplicable el ‘*modelo de grieta de Griffith*’ (Shackelford, James F. 1998). Griffith supuso que en cualquier material real hay una gran cantidad de grietas elípticas, tanto en la superficie como en el interior del mismo. Puede demostrarse que la máxima tensión ( $\sigma_m$ ) en la punta de la grieta de este tipo es:

$$\sigma_m \approx 2\sigma \left( \frac{c}{r} \right)^{1/2}$$

Donde ‘ $\sigma$ ’ es la tensión aplicada, ‘ $c$ ’ es la longitud de la grieta y ‘ $r$ ’ es el radio de la punta de la grieta. Como el radio en el extremo de la grieta puede ser tan pequeño como en espaciado atómico la intensificación de tensiones puede ser muy grande. Es por ello que estos materiales son relativamente frágiles en tracción. Una carga de compresión tiende a cerrar, no a abrir, los defectos de Griffith y, en consecuencia, no disminuye la resistencia inherente del material enlazado covalente o iónicamente.

#### 4. Ensayos sobre el material inicial (CT-3000 SG)

Para el estudio del molino de atrición se ha escogido la Alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por ser la cerámica técnica más usada por su versatilidad de aplicaciones. La Alúmina presenta una excelente combinación entre propiedades y un precio atractivo, propiedades que engloban desde resistencia al ataque químico, aplicaciones a altas temperaturas, resistencia a la abrasión o biocompatibilidad. Por todo ello no es de extrañar que un amplio abanico de alúminas de tamaño de grano fino abarquen un vasto rango de aplicaciones. Además la empresa CIM fabrica alrededor del 85% de la producción de cerámica técnica en alúmina, lo que representa un alto conocimiento técnico de su procesamiento. Este conocimiento a priori implica poder evaluar los cambios que experimenta el material tanto a nivel de elaboración como de características del producto final y así sacar el máximo de información de los resultados.

En particular se escogió como material de partida un polvo con una pureza del 99,8% que permite aplicaciones de alto valor técnico. El material suministrado por ALMANTIS y de denominación comercial CT-3000-SG tiene unas especificaciones que facilita el proveedor que son:

Properties / Method						
Unground	Unit	A 1000			CT 3000	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by difference	%		99.8		99.8	
Na <sub>2</sub> O	%		0.07		0.08	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%		0.02		0.02	
MgO	%		<0.002		<0.002	
SiO <sub>2</sub>	%		0.02		0.01	
CaO	%		0.02		0.01	
Specific Surface Area / BET	m <sup>2</sup> /g		4.7		3.8	
Superground		A 16 SG*	A 1000 SG*	RG 100	CT 3000 SG	CT 3000 SDP
Specific Surface Area/BET	m <sup>2</sup> /g	8.9	8.4	7.7	7.5	7.0
Particle Size/ D50 Cilas	µm				0.8	
Particle Size/ D90 Cilas	µm				2.5	
Particle Size/ D50 Sedigraph	µm	0.4	0.4	0.5		
Particle Size/ D90 Sedigraph	µm	1.5	2.0	2.6		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by difference	%	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
Na <sub>2</sub> O	%	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	%	0.05	0.04	0.04	0.07	0.08
SiO <sub>2</sub>	%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
CaO	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Press Density/90 MPa	g/cm <sup>3</sup>				2.25	2.30
Green Density/5000 psi	g/cm <sup>3</sup>	2.18	2.14			
Fired Density	g/cm <sup>3</sup>	3.90	3.85		3.90	3.90
Shrinkage	%	17.5	17.5		16.8	16.5
Firing temperature/1h Hold	°C	1540	1540		1540	1600

produced in Europe  
 produced in North America  
\*These products are also available as A 16 SGD and A 1000 SGD with are deagglomerated for easy dispersibility.

All data are based upon Almantis test methods and published as typicals from actual averages.  
*Alúmina CT-3000-SG, datos del proveedor.*

De estas especificaciones hay que destacar las que hacen referencia al tamaño de partícula ( $d_{50}=0,8\mu\text{m}$   $d_{90}=2,5\mu\text{m}$ ) y la densidad al sinterizar ( $\rho=3,90\text{g/cm}^3$ ). Estos valores fueron contrastados experimentalmente y posteriormente se estudió como variaban con la molturación en el molino de atrición.

#### *4.a. Reología*

Las técnicas cerámicas de conformado por colage requieren que las barbotinas tengan la mayor cantidad posible de materia sólida en suspensión y una viscosidad adecuada para poder ser usada. Por este motivo se realizan ensayos en los que se determina la cantidad de sólidos óptimos y el % de agente dispersante adecuado para su utilización. Como ya se describió en la introducción teórica estos valores dependerán mucho del tamaño de partícula en suspensión. En este caso se realizaron dos ensayos para encontrar los valores óptimos de carga de sólidos y de % de defloculante.

En primer lugar podemos buscar el porcentaje óptimo de sólidos de la barbotina, fijando la cantidad de defloculante y variando la cantidad de agua hasta obtener la formulación de viscosidad deseada. Para ello partimos de 1kg de Alúmina (CT-3000-SG) y 250g de agua destilada (80-20%) y un 5,6g de Dolapix CE-64 (0,6 % de sólidos) más un aditivo denominado PS-13 en un 0,3%. Con esta composición obtenemos una viscosidad alta.

#### *Análisis de la viscosidad en función del % de H<sub>2</sub>O.*

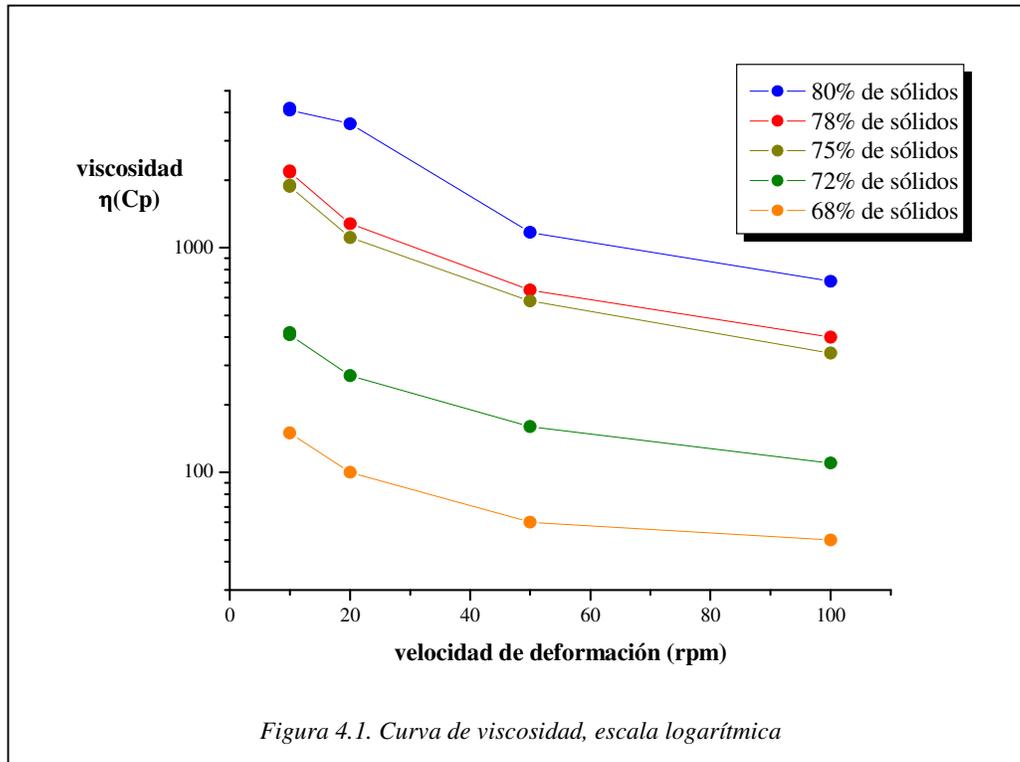
1Kg de Alúmina (CT-3000 SG)

250g de agua destilada (Inicial)

6g de CE64

3g de PS-13

Se mide la viscosidad para diferentes velocidades de deformación con el viscosímetro variando las revoluciones desde 100 rpm hasta 10 rpm. Poco a poco se le añade agua destilada y se mide de nuevo la viscosidad hasta obtener las condiciones de trabajo. Estas condiciones fijarán la densidad de la barbotina ya que al fijar la relación de sólidos de la composición nos marca la densidad de trabajo.



En la figura 4.1. se puede ver como al añadir agua a la formulación baja la viscosidad. Se puede comprobar como la máxima cantidad de sólidos admitidos con una viscosidad para 100rpm de aproximadamente 100cp corresponde con una carga de sólidos del 71%. Por debajo de este valor aún se consiguen viscosidades menores pero interesa tener la mayor cantidad de materia en suspensión dentro de la viscosidad necesaria para el procesado por colage.

De este ensayo se concluye que las condiciones de formulación óptimas para una viscosidad de aproximadamente 100Cp en el rango de velocidad de deformación de 10rpm a 100rpm es de un 71% de sólidos con un 0,6% sobre los sólidos de defloculante Dolapix CE-64.

En segundo lugar partimos de 1kg de Alúmina (CT-3000-SG), 428g de agua destilada (70-30%) y una cantidad inicial de ácido polimetilmetacrilico (marca comercial Dolapix CE-64) de 2,769g (0,28 % de sólidos) que actúa como polielectrolito. La mezcla que obtenemos presenta una viscosidad demasiado alta para el procesado por colage. Este ensayo consistió en añadir más defloculante de forma controlada hasta obtener las condiciones de viscosidad necesarias para el colage en barbotina.

Análisis de la viscosidad en función del % de defloculante CE64.

1Kg de Alúmina (CT-3000 SG)

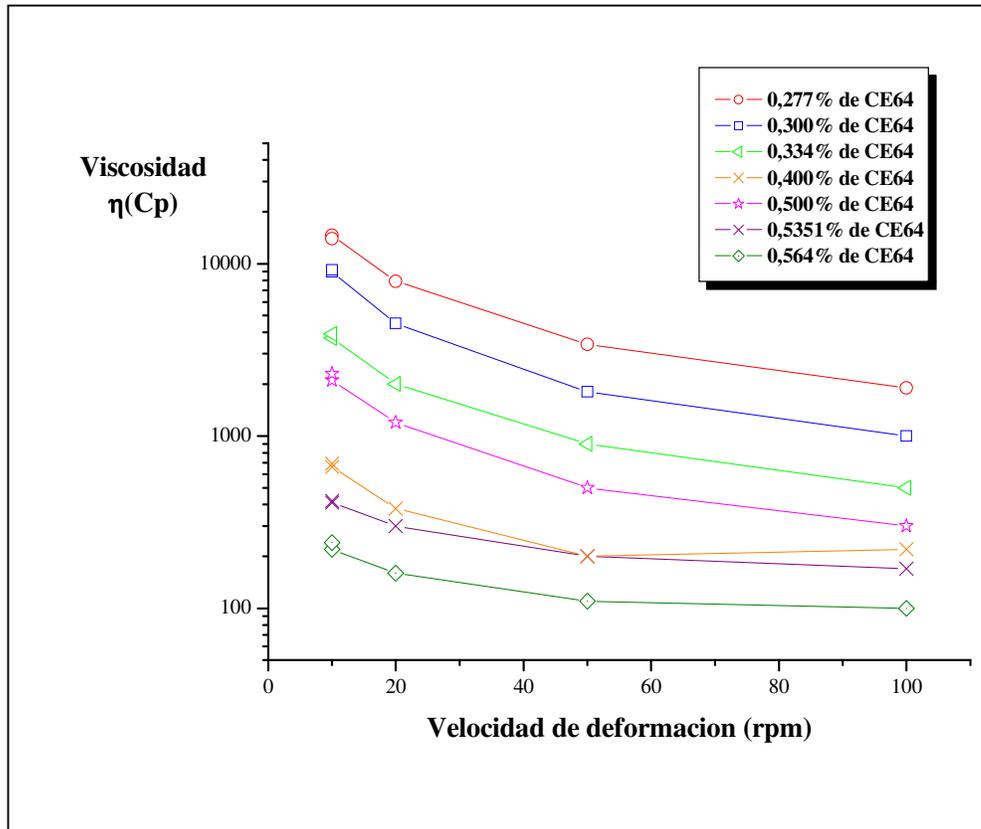
428g de agua destilada

2,769g de CE64 (Inicial)

3g de PS-13

Se mide la viscosidad para diferentes velocidades de deformación con el viscosímetro variando las revoluciones desde 100 *rpm* hasta 10 *rpm* dejando pasar un minuto entre medidas para que la viscosidad se estabilice a las diferentes velocidades de deformación. La medida a 10 *rpm* se toma dos veces a intervalos de un minuto para comprobar si tiene variaciones en el tiempo. Poco a poco se le añade CE-64 y se mide de nuevo la viscosidad hasta obtener las condiciones de trabajo.

En la figura 4.2. tenemos la representación de los datos de viscosidad en escala logarítmica en función de la velocidad de deformación. En esta gráfica vemos más claramente el efecto de la cantidad de defloculante añadida, se puede comprobar como la viscosidad disminuye a medida que aumentamos la cantidad de defloculante.



De este ensayo se extrae la conclusión que para una barbotina de Alúmina con el 70% de sólidos, la cantidad necesaria para el procesado por colage corresponde a un 0,56% sobre la cantidad de sólidos del defloculante Dolapix CE-64, que es un polielectrolito de ácido polimetilmetacrílico.

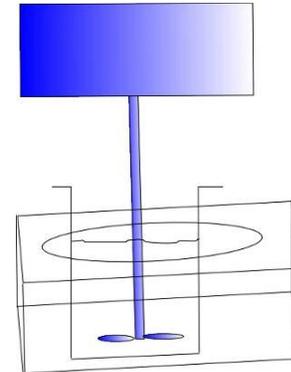
#### 4.b. Tamaño de partícula (Coulter y SEM)

En los procesos de conformado a partir de polvos es necesario la caracterización de las distribuciones de tamaño existentes. Los rangos de tamaño que cubren las diferentes técnicas experimentales hacen que a veces se requieran dos o más técnicas para cubrir el intervalo de interés. Las técnicas utilizadas en este trabajo para el análisis de las barbotinas han sido el difractómetro láser que facilita los datos correspondientes a distribuciones de partículas que van desde los  $0,4\mu\text{m}$  hasta los  $100\mu\text{m}$ , y el análisis de barbotina mediante microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscopy, SEM) que permite detectar partículas hasta  $0,002\mu\text{m}$ . La técnica del difractómetro láser nos será muy útil por ser una técnica rápida y precisa en el rango que permite medir. Con esta técnica podremos detectar si las dispersiones presentan aglomerados o están suficientemente disgregadas. Cuando en las distribuciones tengan más

importancia las partículas por debajo de los 400nm será necesario acudir a la técnica de microscopia SEM.

Antes de hacer un análisis del tamaño de partículas que hay en disolución se tiene que asimilar como se preparan estas disoluciones y como si no se realiza adecuadamente tendremos agregados dispersos que a todos los efectos se comportarán como partículas de mayor tamaño. Se empieza con un polvo seco con las partículas muy agregadas.

Para el análisis del tamaño de partícula del material inicial se preparan 20g de CT3000-SG en 200 gramos de agua destilada (10% de sólidos) y se introducen en un baño de ultrasonidos en agitación con un agitador de hélices (Fig. 4.3.) durante una hora, posteriormente se realiza el análisis mediante el difractómetro láser 'Coulter'. En estas condiciones en las que no se han añadido ningún polielectrolito que induzca la separación de las partículas es probable que no se disgreguen completamente las partículas por dominar las fuerzas de atracción.



*Figura 4.3. Esquema de dispositivo utilizado para disgregar el material.*

El resultado del difractómetro láser es el siguiente;  $d_{50}=0,861\mu\text{m}$   $d_{90}=3,223\mu\text{m}$ , en la gráfica obtenida (figura 4.4.) se observa como hay picos en tamaños diferenciados mostrando una distribución poco homogénea. Se puede ver un pico de mayor valor alrededor de los  $0,7\mu\text{m}$  y otros picos de menor envergadura para valores de aproximadamente  $2,5\mu\text{m}$  y  $8\mu\text{m}$ . Estos resultados revelan como hay formados unos aglomerados que hacen que la distribución no sea homogénea.

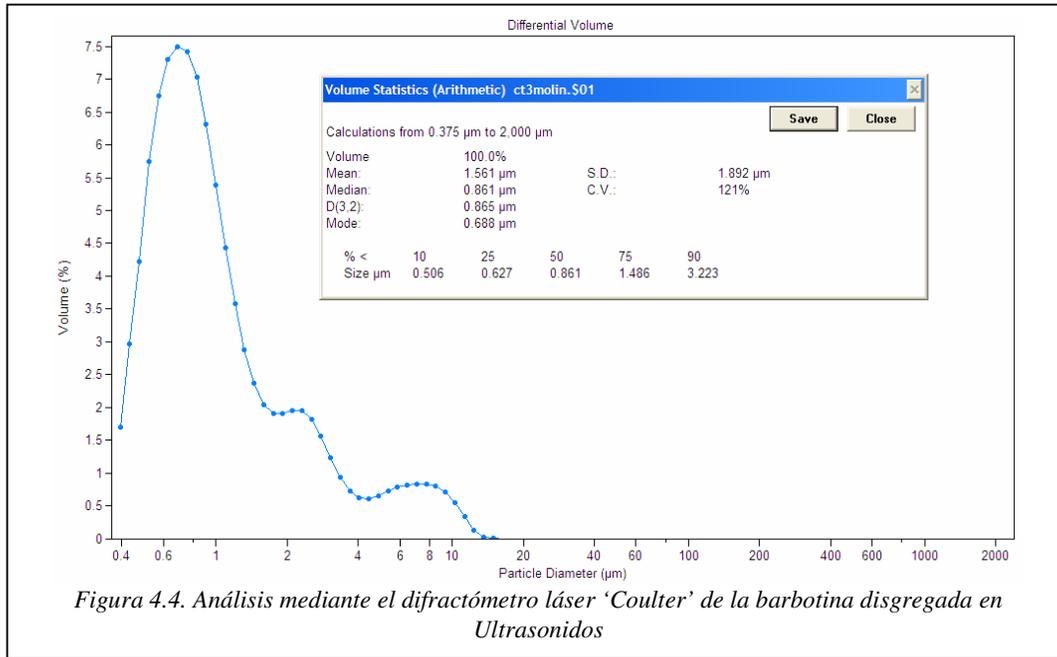


Figura 4.4. Análisis mediante el difractómetro láser 'Coulter' de la barbotina disgregada en Ultrasonidos

Después de preparar la barbotina en condiciones de 71% de sólidos, 29% de H<sub>2</sub>O destilada y un 0,56% de defloculante sobre la cantidad de sólidos, se mezcla en un agitador tipo 'Silverson' para mejorar la disgregación. Este agitador tiene una geometría diferente que le hace ser mas efectivo. A esta barbotina se le realiza de nuevo el análisis con el difractómetro láser obteniendo la siguiente gráfica.

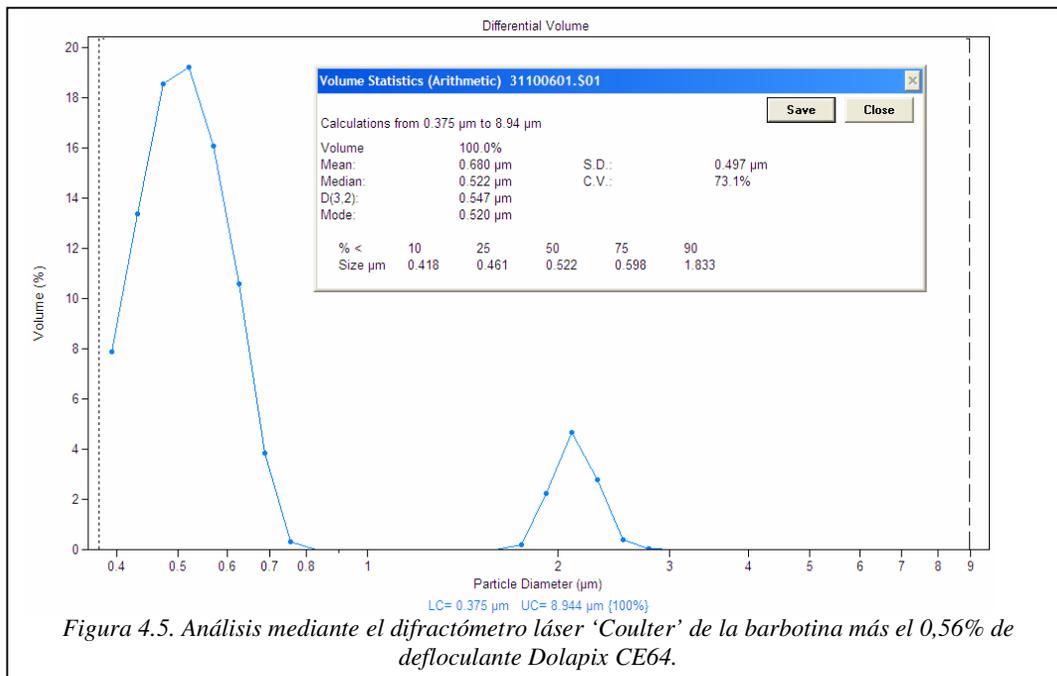


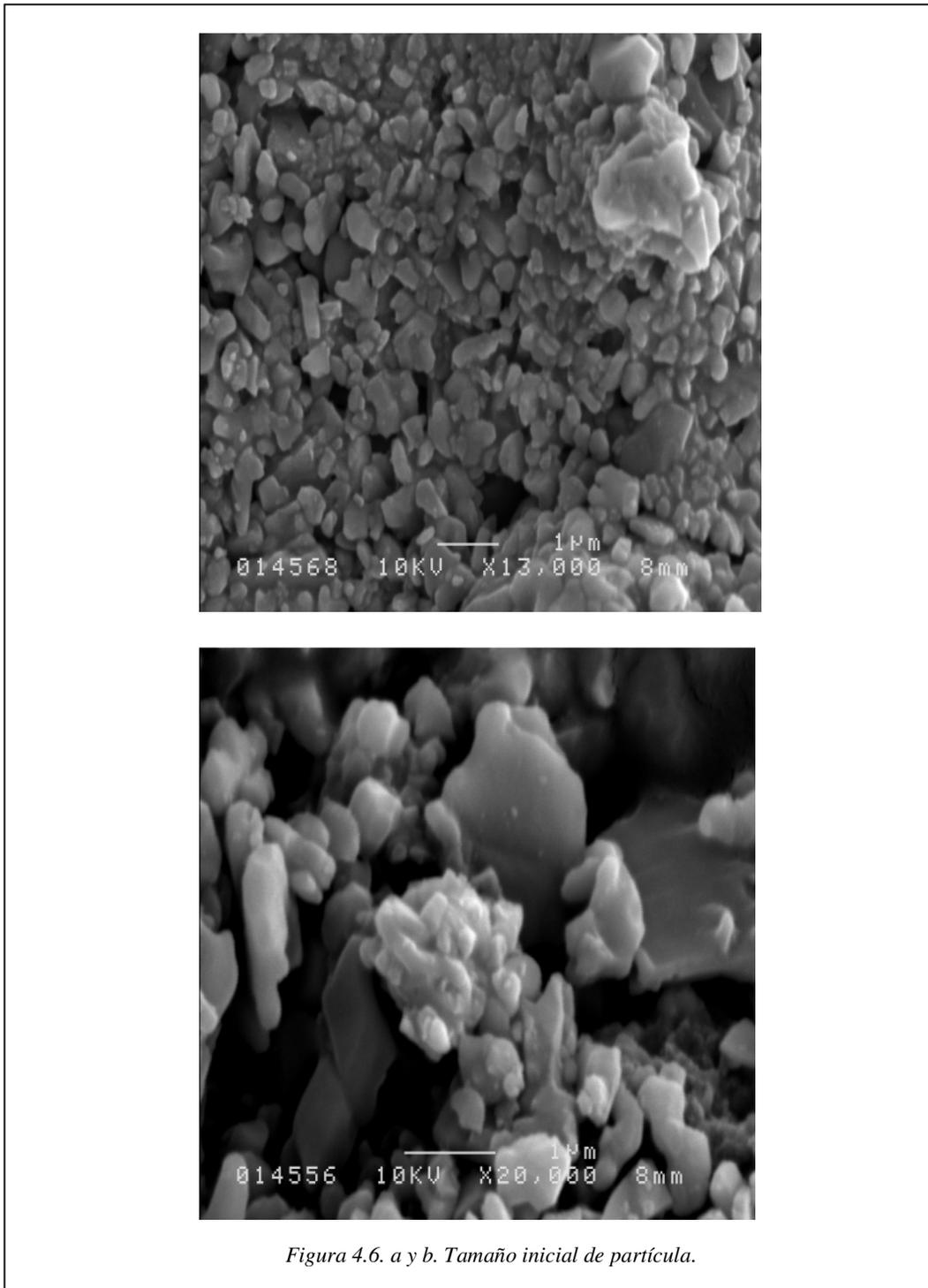
Figura 4.5. Análisis mediante el difractómetro láser 'Coulter' de la barbotina más el 0,56% de defloculante Dolapix CE64.

**% volumen de las partículas:  $d_{50}=0,522 \mu\text{m}$   $d_{90}=1,833 \mu\text{m}$**

En esta gráfica (figura 4.5.) se aprecia como aún aparecen agregados entorno a las  $2\mu\text{m}$  que no se han separado completamente. La distribución en este caso se comporta como una distribución bimodal con dos tamaños de partículas diferenciados. Hay que tener en cuenta que el cálculo representado está hecho en función del % de volumen que ocupan las partículas.

Para un estudio más riguroso del tamaño de partícula se realiza un análisis mediante fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM), para este análisis se deposita una gota de barbotina a una concentración inferior y se deja secar bajo un foco de forma que al evaporarse el agua queda el material en una fina capa sobre el porta muestras. Al tratarse de alúmina que es muy aislante eléctrico se deposita una capa de oro mediante sputtering.

De esta forma se obtienen las siguientes imágenes SEM:



*Figura 4.6. a y b. Tamaño inicial de partícula.*

En la figura 4.6. se muestran dos imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico a diferentes aumentos. Un análisis rápido de la imagen nos permite comparar el tamaño de las partículas a través de la barra de calibración mostrando una distribución

homogénea de partículas de tamaño regular más unos agregados de partículas de mayor tamaño. Se puede ver como la mayor parte de las partículas tienen un tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$ . Es importante observar como las imágenes abarcan todo el rango de tamaños de partículas para que estas muestras sean representativas de la dispersión. Otro aspecto interesante a analizar de las imágenes es como aparecen los agregados, que se muestran como pequeñas partículas de tamaño inferior a una micra fuertemente unidas formando una partícula que en un detector por difracción como el láser no se distinguiría de una partícula de mayor tamaño.

Para el cálculo de la distribución de tamaño se trazan círculos sobre las partículas intentando que el círculo trazado y la partícula ocupen la misma superficie (definición Área proyectada, (Allen, Terence 1997)) y se escala el tamaño con ayuda de la barra de calibración.

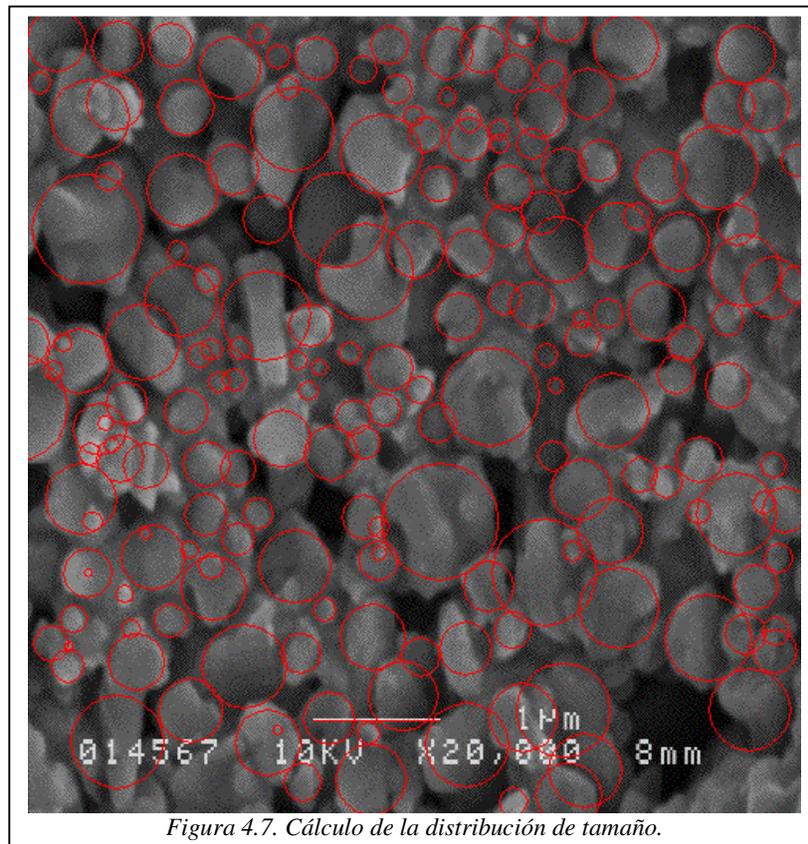
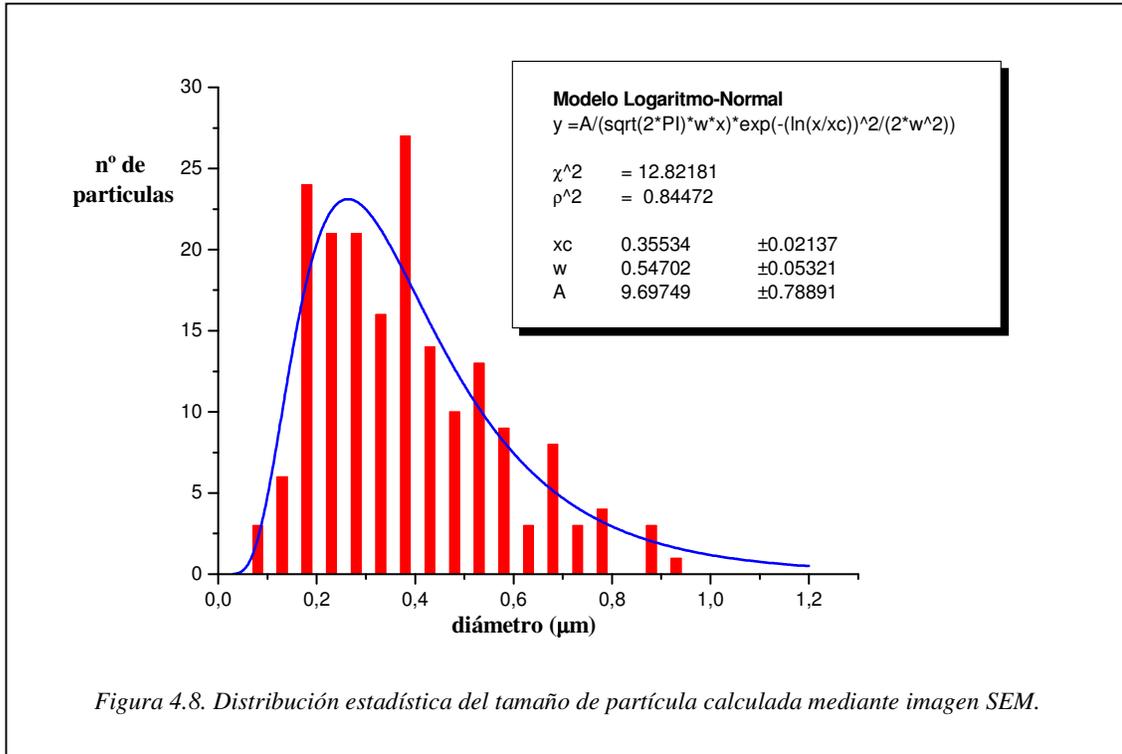


Figura 4.7. Cálculo de la distribución de tamaño.

Si contamos las partículas comprendidas a intervalos de 50 nm podemos representar la distribución. Se puede observar como la distribución se aproxima a una distribución logaritmo-Normal (\*) [2] con una media de  $X_c=0,355\pm 0,002 \mu\text{m}$ .

$$f(\ln X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln X - \ln \bar{X}_c)^2}{2 \cdot (\ln \sigma)^2}\right) \quad (*)$$



Según la grafica de la figura 4.8. se ve como la distribución se aproxima a una del tipo logaritmo-normal con una media que asociamos al valor por debajo del cual tendremos el 50% de las partículas.

**% número de partículas:  $d_{50 \text{ número}}=0,355 \mu\text{m}$**

Según las relaciones que se detallan en los métodos experimentales podemos hallar la media de la distribución en función del volumen asociado a las partículas;

$$\ln d_{50 \text{ Volumen}} = \ln d_{50 \text{ Número}} + 1,5 \cdot (\ln \sigma_N)^2$$

**% volumen de las partículas:  $d_{50 \text{ volumen}}=0,556 \mu\text{m}$**

Es interesante resaltar que cuando analizamos con el difractor láser solo permite medir hasta partículas de  $0,375 \mu\text{m}$  de forma que el resto no las detecta y no las tiene en cuenta para el cálculo de la media, cuando realizamos el cálculo a partir de las

fotografías SEM sí que podemos detectar partículas en rango inferior de forma que obtenemos una distribución más exacta. En este caso los valores obtenidos mediante el difractómetro láser ‘Coulter’ y las fotografías del microscopio electrónico coinciden indicando que el material inicial aún esta en el rango que es capaz de medir el aparato de difracción láser y que ambos métodos son compatibles y viables para determinar el tamaño de partícula.

#### 4.c. Densidad en verde

La distribución de partícula en un sistema de procesado tiene un efecto significativo en el empaquetamiento de las partículas, en la estructura de los poros y en el comportamiento durante el conformado, el secado o el sinterizado. Modelos para el empaquetamiento de partículas de un único tamaño indica que la densidad de empaquetamiento aumenta cuando el número de coordinación aumenta y que el tamaño medio de poro disminuye cuando el tamaño de partícula y la porosidad decrece. La densidad de empaquetamiento es alrededor del 62% para un sistema de tamaño único puede ser incrementada hasta un 75% por la adición de una proporción específica de menor tamaño que se empaqueta en los intersticios. Distribuciones continuas de tamaño de partícula tipo logaritmo-normal usada en cerámicas tienen un máximo de densidad de empaquetamiento alrededor del 65%. Una distribución continua tipo ‘Andreasen’ (Allen, Terence 1997) conteniendo una mayor proporción de partículas finas puede empaquetarse hasta una densidad que excede el 80%. La densidad de empaquetamiento de una distribución continua de tamaño varía con la forma de la distribución. Por este motivo es importante estudiar como cambia la densidad en verde de la pieza conformada antes y después del procesado en el molino de Atrición.

A partir de la barbotina generada de concentración (71% de  $Al_2O_3$ , 29% de  $H_2O$ , 0,56% de dolapix CE-64) se introducen por el método de colage en barbotina (slip casting), en un molde de yeso (poroso) de cinco probetas circulares y vamos añadiendo a medida que se fija en las paredes (Fig. 4.9.).

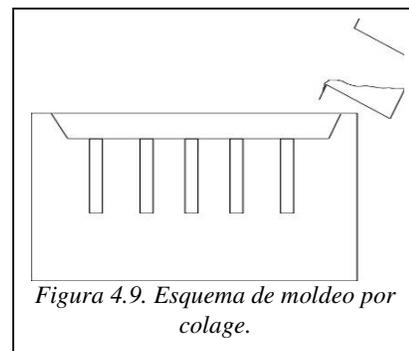


Figura 4.9. Esquema de moldeo por colage.

Se depositan en un horno-estufa a 100°C aproximadamente durante 24 horas para que sequen las piezas y se mide su densidad en verde a partir la ecuación siguiente.

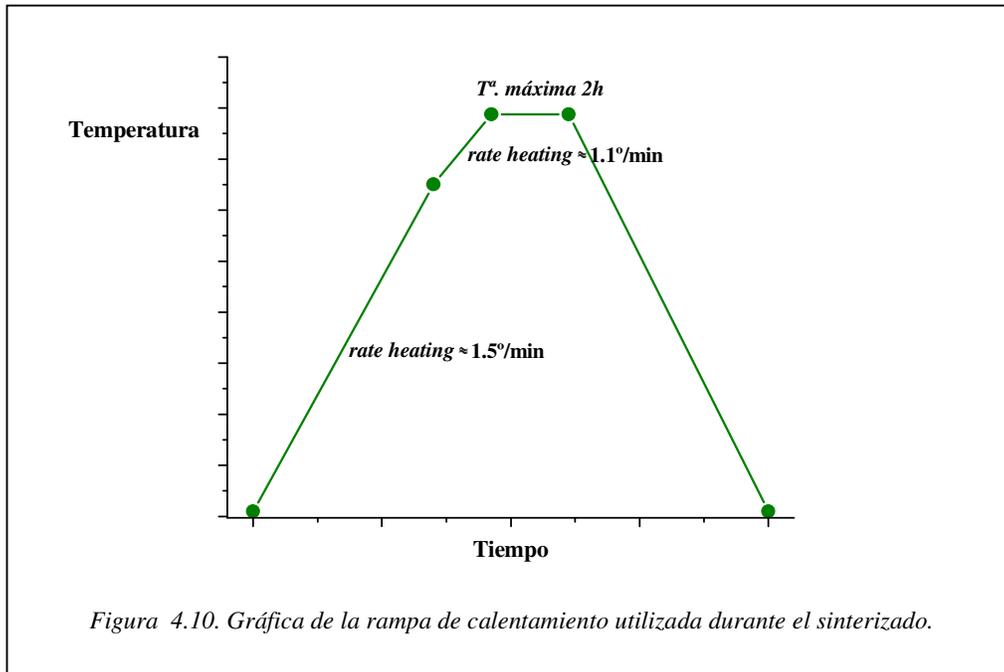
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\ell \cdot \pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2}; \quad [\rho] = \frac{g}{cm^3}$$

Calculamos la densidad en verde de las probetas dando el valor de la densidad como la media de los valores obtenidos y el margen de error de la medida como la desviación estándar de los resultados.

**Densidad en verde media;  $\rho = 2,38 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ ,**  
**59,7% de la densidad máxima teórica de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .**

#### *4.d. Sinterizado en función de la temperatura.*

Las probetas se sinterizan a diferentes temperaturas (1450, 1575, 1700 °C), para estudiar cual es la temperatura que permite obtener las mejores propiedades del producto final. Para el sinterizado de las probetas a 1575°C se utiliza un horno de gas que sigue el esquema de la figura 4.10. para el tratamiento térmico. De la temperatura ambiental se sube lentamente para facilitar el secado de las piezas con una velocidad de 1,5 °C/min , cerca de la temperatura máxima se disminuye aún más la rampa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de sinterización. La temperatura de 1575°C se mantiene durante dos horas para permitir la difusión en estado sólido y por último se mantiene una rampa de enfriamiento controlado para evitar choque térmico. De forma análoga se sinterizan las probetas a 1450°C y a 1700°C pero esta vez en un horno eléctrico.

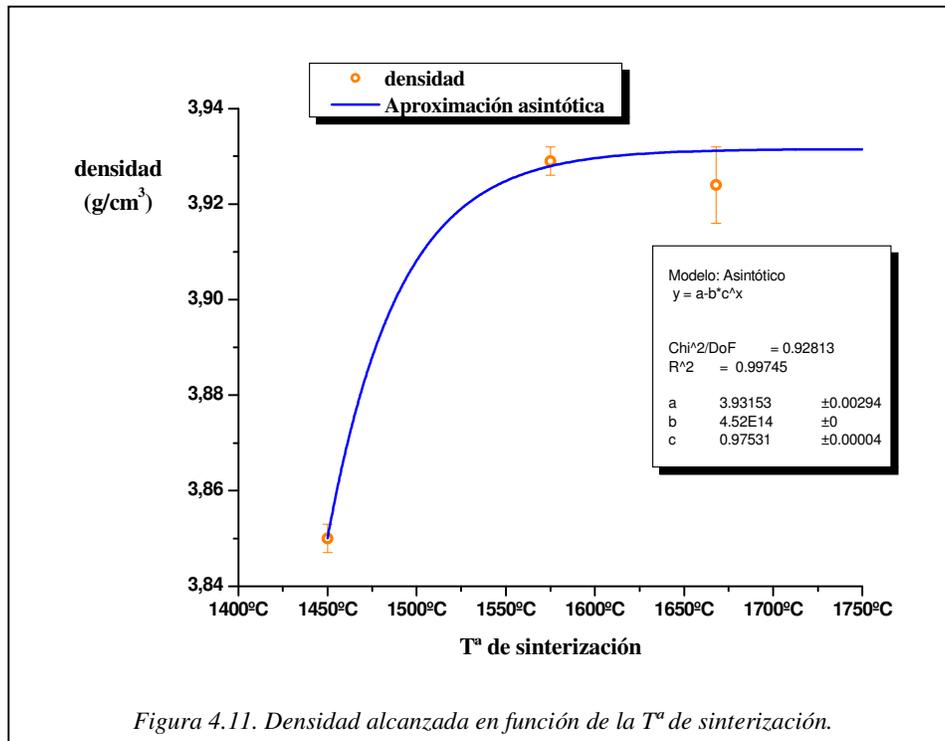


Se utilizan entre tres y cuatro probetas por temperatura y se les calcula la densidad después del sinterizado por el método de Arquímedes haciendo el valor promedio de los resultados.

En la tabla 4.4. se muestran los resultados de la densidad alcanzada para las distintas temperaturas. La densidad se ha obtenido como la media de las medidas y el error corresponde a la desviación estándar de las muestras. Los valores se han ajustado por mínimos cuadrados a una función asintótica para evaluar cual es la densidad máxima que se puede alcanzar. Este cálculo se expresa gráficamente en la figura 4.11.

Temp. (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	desv.(g/cm <sup>3</sup> )
<b>1450</b>	3,850	0,003
<b>1575</b>	3,929	0,003
<b>1700</b>	3,924	0,008

Tabla 4.4 Densidad alcanzada en el sinterizado a diferentes temperaturas.



Analizando el resultado se observa como la densidad al sinterizar aumenta con la temperatura asintóticamente hacia los 3,93 g/cm<sup>3</sup> que representa el 98,6 % de la densidad máxima teórica de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este valor se alcanza prácticamente a los 1575°C de lo que se concluye que esta es la temperatura óptima de sinterizado.

La densidad después del sinterizado nos da información del grado de densificación que ha sufrido la pieza. Idealmente se pretende que las partículas se unan entre sí formando un cuerpo perfectamente compacto. A la práctica el hecho de que la sinterización sea una reacción en estado sólido hace muy difícil que se complete la densificación. Conocer el valor relativo de la densidad nos permite conocer que cantidad de porosidades que quedan en la estructura y por lo tanto que propiedades físicas corresponden a ese material.

#### 4.e. Microdureza

La microdureza nos permite saber en un ensayo sencillo y rápido propiedades mecánicas del material. La deformación durante la indentación esta relacionada con la capacidad de deformación elástica y plástica del material. La medida de dureza se ha estandarizado mucho debido a su sentido práctico, y aunque no haya modelos que relacionen los valores de dureza con los de límite de rotura o límite elástico sí que hay tablas con valores empíricos que los relacionan. Para el estudio se ha escogido la técnica de microdureza Vickers, donde un indentador con punta de diamante de geometría piramidal se presiona con una fuerza inferior a 4 Newtons. El valor de microdureza es inversamente proporcional al cuadrado de la diagonal de la huella de la indentación.

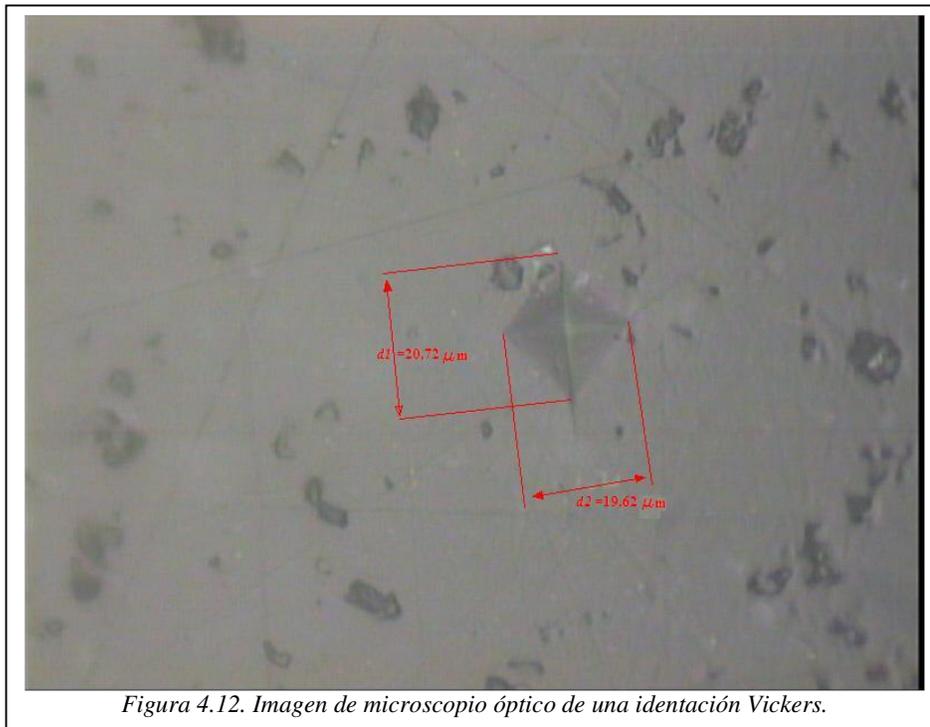
Previo al ensayo de microdureza se prepararon las probetas de aproximadamente 8 mm de diámetro y 1,5 mm de grosor que se encastaron en resina tipo baquelita. Después de encastarlas se pulieron en una pulidora automática marca ‘Struers’ con la siguiente secuencia de paños y tamaño de abrasivo (tabla 4.5.). Hay que resaltar que debido a la elevada dureza de la Alúmina no se consiguen un pulido perfecto ya que durante el pulido saltan granos de material dejando un hueco en lugar de quedar toda la superficie plana. Solo las muestras que presentaban una alta densidad que implica una mayor cohesión de los granos dejaba una superficie con pocas irregularidades.

Paño duro	Paño blando	Paño blando	Paño blando	150 rpm Fuerza 10-15N
30 $\mu$ m	30 $\mu$ m	6 $\mu$ m	3 $\mu$ m	
20 min	2 horas	40 min	40 min	

Tabla 4.5. Serie de paños y abrasivos utilizados para el pulido de las muestras.

El análisis de microdureza se realizó con un microdurómetro Vickers en unas condiciones de ensayo de una rampa de subida de 0,5 N/s hasta una fuerza máxima de 3,8 N mantenida durante 10s. La huella resultante se observó a 500 aumentos (figura 4.12.) y se le midieron las diagonales con un programa de tratamiento de imágenes. Para cada huella se miden las dos diagonales y se calcula la media. A partir de la medida de la diagonal se obtiene el valor de la dureza Vickers a partir de la ecuación (\*).

Se repite la medida diez veces en zonas diferentes para obtener un valor medio estadístico.



Condiciones de microdureza:

Fuerza; 3,8 N  
Rampa; 0,5 N/s  
tiempo mantenido =10s

Figura 4.12. Imagen de microscopio óptico de una indentación Vickers.

Utilizando la ecuación de la dureza Vickers;

$$VHN = 1.72 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (*) \text{ P: Carga(N) d: Diagonal } (\mu\text{m})$$

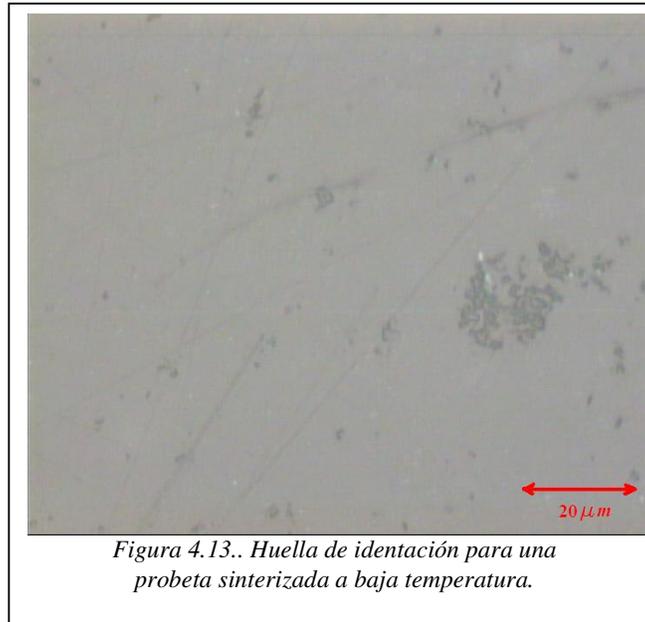
obtenemos el valor medio de **VHN= 16,4 ± 1,6 GPa** para la Alúmina sinterizada a 1575°C donde se ha tomado la desviación estándar de la estadística como el error de la medida.

Se realiza la misma operación para una muestra sinterizada a 1700°C y otro a 1450°C obteniéndose los siguientes valores (tabla 4.6.). Al variar la temperatura a la que se ha expuesto el material para la sinterización varia el grado de cohesión alcanzada y por tanto las propiedades físicas del producto final.

Temperatura de sinterización (°C)	Microdureza Vickers (GPa)
1450	-----
1575	16,4 ± 1,6
1700	17,0 ± 1,3

Tabla 4.6. Valores medios obtenidos de la microdureza para distintas temperaturas de sinterizado.

En la probeta realizada a 1450°C en lugar de marcarse una huella piramidal como el indentador aparece una zona irregular (desconche)(Fig. 4.13.), ya que al no haber una buena cohesión se desprenden los granos de la zona afectada y no permite dar una medida de la dureza en las condiciones impuestas para el ensayo. Para evaluar la microdureza de esta muestra se habría de realizar el ensayo con una carga menor.



No se aprecian variaciones relevantes entre la muestra sinterizada a 1575°C y la sinterizada a 1700°C. Es de esperar que al sinterizar a más temperatura el material sufra un crecimiento en el tamaño de grano que comportaría un ablandamiento mecánico. En este caso los valores encontrados son muy parecidos y no se aprecia esta disminución en la microdureza.

#### 4.f. Microestructura

Para el análisis del efecto de la temperatura de sinterización en la microestructura del material inicial se examinaron probetas sinterizadas a 1450°C, 1575°C y 1700°C.

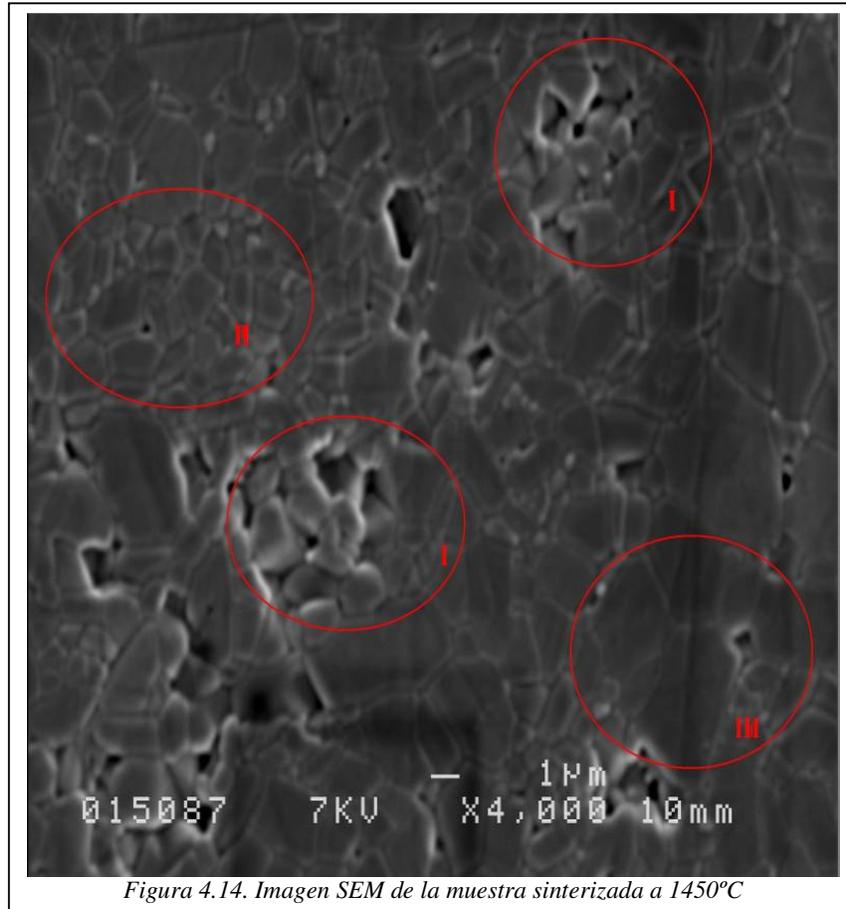
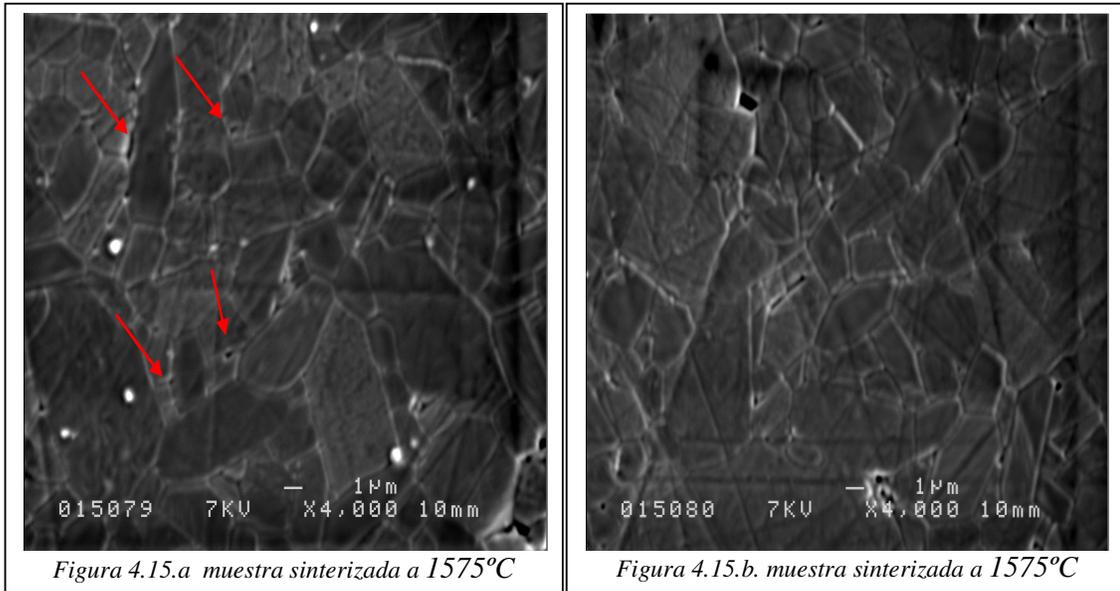


Figura 4.14. Imagen SEM de la muestra sinterizada a 1450°C

En la imagen SEM de la figura 4.14. se puede observar como no se ha completado la sinterización. Si examinamos las diferentes zonas que aparecen en la imagen podemos ver la secuencia de cambios estructurales que sigue la sinterización. Se pueden ver partículas que están unidas solo por cuellos entre ellas y porosidades interconectadas, **zona I**, estas porosidades internas tienen como resultado que la densidad alcanzada a esta temperatura sea solo de  $3,85 \text{ g/cm}^3$ . Por otro lado en la **zona II** se puede ver como las porosidades han migrado quedando solo pequeñas porosidades y granos unidos de forma más compacta. Podemos ver como los granos que se forman inicialmente son del tamaño aproximado de las partículas que formaban el material en verde ( $<1 \mu\text{m}$ ), en esta etapa tendremos las mayores contracciones. Finalmente aparecen en la **zona III** granos de mayor ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) tamaño debido a que en esta zona ha empezado el crecimiento de grano.

Las siguientes imágenes corresponden con la muestra sinterizada a una temperatura de 1575°C, donde se llegaron a densidades entorno a los 3,93 g/cm<sup>3</sup>.



En las imágenes SEM de las figura 4.15. *a* y *b* observamos como ya no aparecen partículas unidas por cuellos entre ellas sino granos poliédricos formando una red continua de fronteras de grano. Se puede ver una distribución homogénea de tamaño de grano que ha sido calculada por el método de la intercepción. El tamaño de grano calculado es;

$$\bar{D} = 3,87 \mu\text{m}$$

En la figura 4.15. también comprobamos como quedan pequeñas porosidades aisladas en los bordes de grano que disminuyen la compactación del material y generan que la densidad sea inferior a la de la Alúmina densa que es 3,987g/cm<sup>3</sup>.

Los efectos del sinterizado a 1700°C son visibles en la imagen SEM de la figura 4.17. En esta imagen se observa como el tamaño de grano aumenta llegando a un valor de  $\bar{D} = 8,65\mu\text{m}$

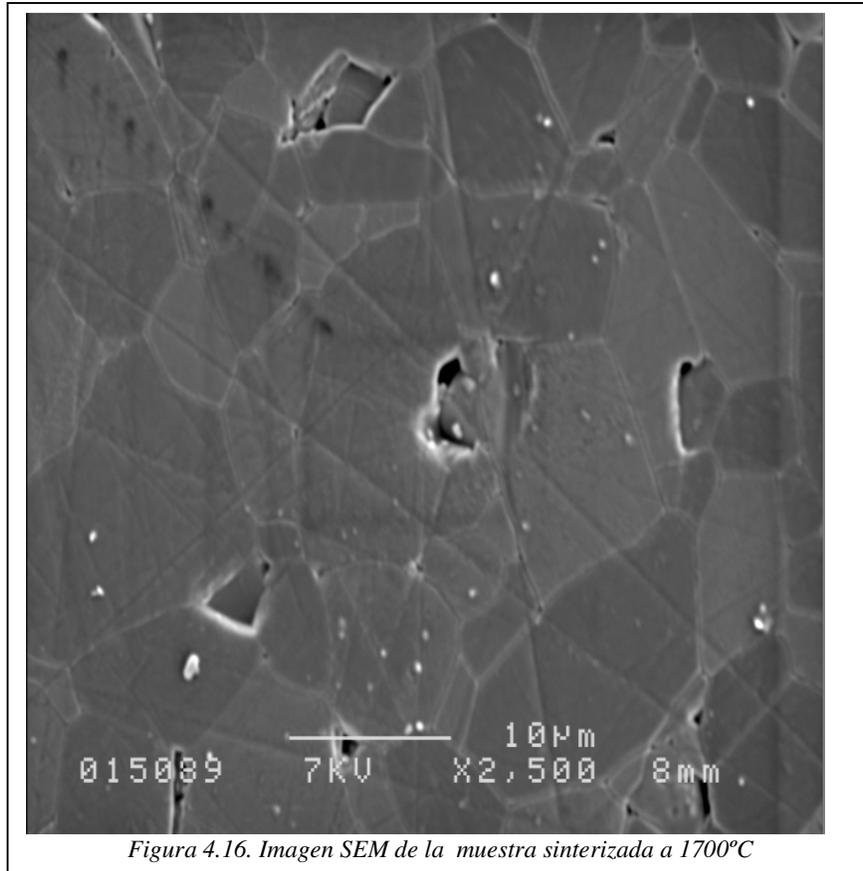


Figura 4.16. Imagen SEM de la muestra sinterizada a 1700°C

En este caso la microestructura muestra una red de granos de mayor tamaño en comparación a la temperatura de sinterización de 1575°C lo que podría generar un empeoramiento de las propiedades mecánicas. Se puede ver que aunque los granos pequeños se han ido uniendo para formar granos de mayor tamaño. Siguen apareciendo huecos entre granos dando como resultado una estructura no completamente compacta y esta es la razón que no se encuentren diferencias entre la densidad del material sinterizado a 1575°C y a 1700°C.

#### 4.g. Módulo de rotura (MOR)

El análisis de módulo de rotura se realiza mediante un ensayo de flexión ('*bending test*') por tres puntos, este test se describe en el capítulo de procesos experimentales. Para este ensayo se utilizan probetas de geometría circular de diámetro aproximado de 4,5 mm. Este diámetro se ha escogido como el valor que se prevé, a partir de los valores existentes en la bibliografía (Munro, R. G. 1997), permite llegar a la rotura de la probeta dentro de los márgenes de carga que permite la resolución de la máquina.

En la tabla 4.7. se presentan los valores de fuerza a la que sucede la rotura, diámetro de la probeta y distancia entre puntos de apoyo. Se ha calculado el valor del módulo de rotura según la ecuación que se detalla en el capítulo de procesos experimentales y se expresa el valor del módulo de rotura como la media de los resultados obtenidos con un margen de error igual a la desviación estándar de los resultados.

Probeta	Diámetro (mm)	Distancia entre puntos (mm)	Carga de rotura (N)	Módulo de rotura (MPa)
INICIAL_1	4,45	50	260,375	376
INICIAL_2	4,53	30	469,25	386

Media de módulo de rotura = 381 MPa	desviación= 7 MPa
-------------------------------------	-------------------

tabla 4.7. Valores de carga de rotura en el ensayo por flexión del material inicial.

## 5. Ensayos para la optimización del proceso de molienda

Para el estudio de la molienda por atrición se plantearon los parámetros tanto de la máquina como de la barbotina que podían afectar a la molturación. Sobre estos parámetros se realizaron distintos ensayos sobre los que se medía como se reducía el tamaño de partícula con el tiempo.

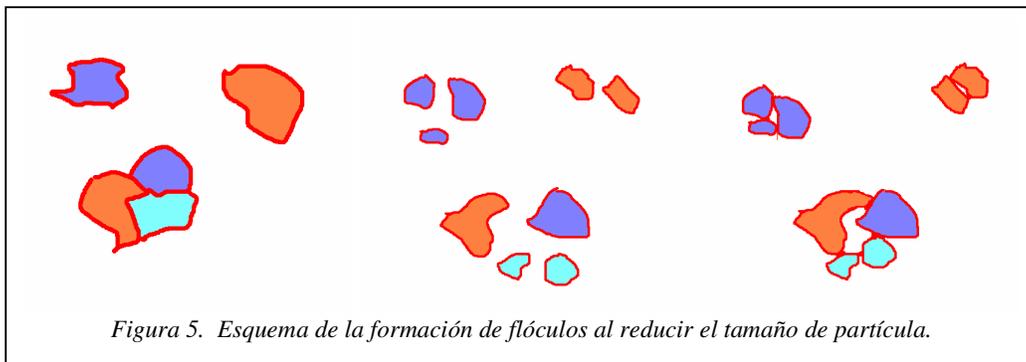
- Parámetros máquina, variables a ajustar previas al ensayo que pueden tener influencia en la eficiencia de la molturación.
  - Revoluciones del rotor [*RPM*]
  - Potencia aportada (*energía de impactos*) [*P*]
  - % de bolas en la cámara
  - Tamaño de bolas [ $\phi_{bolas}$ ]
  - Caudal [*Q*]
  - Presión de la cámara [*p*]
  - Temperatura de la cámara [*T*]
  
- Parámetros barbotina
  - Tamaño inicial de partícula [ $d_{50\_inicial}$ ]
  - % de sólidos (*frecuencia de impactos*)

Cuando se moltura en vía húmeda se parte de una dispersión de partículas que están en suspensión de forma estable. La estabilidad de la suspensión es gracias a la adición de un polielectrolito que tiene un efecto electrostérico como ya se ha descrito en la descripción de las suspensiones coloidales. A medida que se procesa mediante el molino de atrición el material y se rompen las partículas en otras más pequeñas la superficie específica aumenta, siendo este efecto más significativo cuando las reducciones de tamaño se hacen a partículas de diámetro inferior a  $1\mu\text{m}$ . Al haber más superficie específica la concentración de polielectrolito añadido deja de ser efectiva y las partículas se unen formando ‘flóculos’ que ocupan una mayor fracción de volumen que las partículas sin procesar (figura 5.).

La aparición de estos flóculos está relacionada con el aumento de viscosidad de la barbotina. Esta situación implica ir añadiendo defloculante a medida que se van

formando partículas más pequeñas, ya que la superficie específica es muy sensible al cambio de tamaño.

Partiendo del hecho de que el difractómetro láser solo mide partículas de tamaño superior a  $0,4\mu\text{m}$  y que, inicialmente, en el ensayo se parte de un tamaño de  $0,8\mu\text{m}$ , no se podía determinar que parámetro llevaba a una reducción de tamaño más rápida. Por este motivo, se utilizó el parámetro de la variación de viscosidad de la barbotina, procediendo a la molturación sin la adición de defloculante. De esta manera, el aumento de la viscosidad refleja una reducción de las partículas.



*Figura 5. Esquema de la formación de flóculos al reducir el tamaño de partícula.*

Otro aspecto importante a tener en cuenta respecto a la optimización de la molienda radica en la limitación por temperatura que tiene la máquina. Como parte de la energía suministrada se pierde en forma de calor hay que enfriar la barbotina que vuelve a entrar por recirculación mediante un circuito externo, hay que tener en cuenta que el recubrimiento interior de la máquina es de poliuretano que por encima de  $70^{\circ}\text{C}$  se degrada por lo que no se puede superar los  $60^{\circ}\text{C}$  en la cámara.

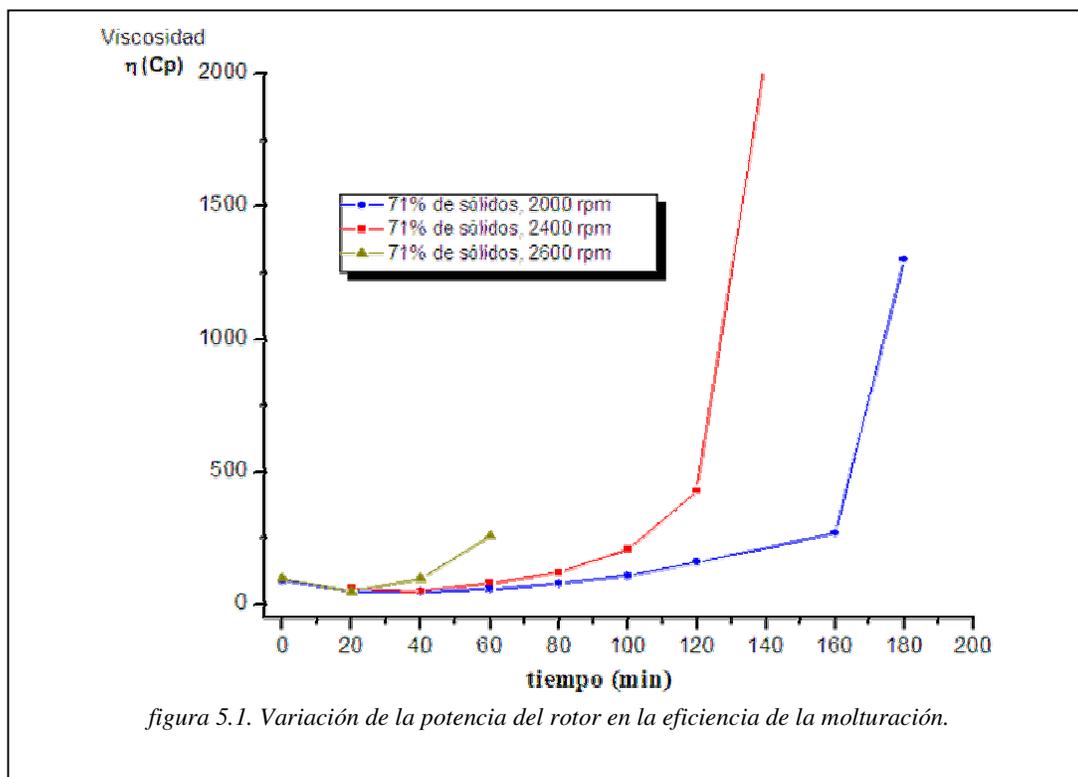
Además están los propios límites de diseño que impone la máquina. Estos límites marcan el rango en que podremos variar los parámetros:

- En primer lugar la cámara no puede superar los 2bar de diferencia de presión. Hemos comprobado que la presión aumenta cuando la barbotina tiene una viscosidad alta. Y también cuando aumentamos el caudal de recirculación.
- Por otro lado, el rotor está diseñado para que gire entre 1100 y 3500 rpm.

### 5.a. Variación de la potencia

Para el estudio del efecto de la potencia del rotor se preparan 3Kg de barbotina con un 71% de carga de sólidos y una densidad de 2115 g/litro, un caudal de 0,65 l/min, con un 85% del volumen de la cámara de contenido en bolas de diámetro entre 0,7-0,9mm.

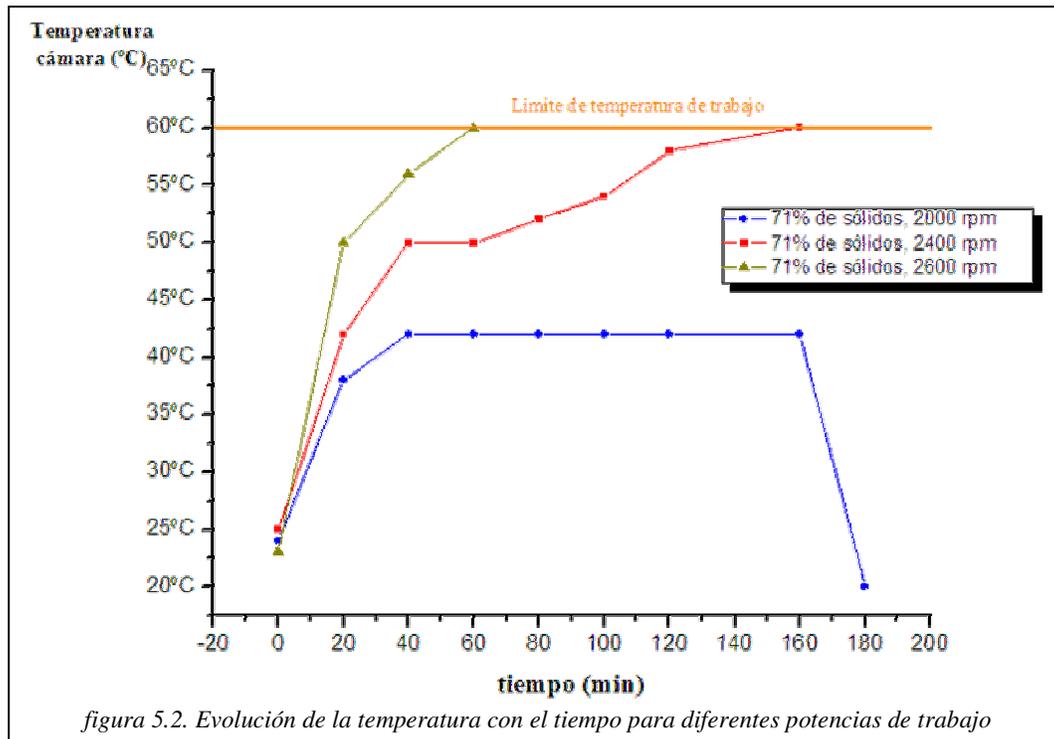
Se realizan tres ensayos a diferentes revoluciones (2000, 2400, 2600 rpm), que corresponden a una potencia impuesta de (0'6, 0'8 y 0'9 Kw). En la figura 5.1 se presentan los resultados de la viscosidad en función del tiempo de molturación para las distintas revoluciones del rotor.



Se observa en los resultados que la viscosidad aumenta más rápidamente cuanto mayor es la potencia del rotor indicando una molturación más efectiva.

Por otro lado en la figura 5.2. se ve como el aumento de las revoluciones tiene un efecto en la temperatura de la cámara que indica que aunque se consigan mejores resultados a 2600rpm el límite de trabajo no permite que se puedan utilizar. En este caso la potencia óptima de trabajo corresponde a 0,8Kw ya que una potencia mayor implica que el

sistema de refrigeración de la máquina no sea capaz de evacuar el calor que se genera y la barbotina alcanza el límite de temperatura que permite trabajar con una cámara de poliuretano. Si se mejorase el sistema de refrigeración permitiría trabajar a más potencia y aumentar la eficiencia del molino.



### 5.b. Variación de la carga de sólidos

Con las condiciones igualmente fijadas de caudal, porcentaje de bolas en la cámara, diámetro de las bolas, se fija unas revoluciones de 2400rpm y se cambia a un contenido de sólidos del 65% y del 77.5% de 2310g/l y 1950g/l de densidad respectivamente. Estos ensayos se han realizado a igual revoluciones pero al tener diferente densidad la cantidad de energía aportada es diferente, así la potencia aportada para un 65% de sólidos era de entre 0,7-0,8Kw, para 71% de sólidos era de 0,8Kw y para el 77,5% de sólidos de 1,2Kw.

Se realizaron ensayos variando las revoluciones para las diferentes cargas de sólidos y comprobar que relación tiene la densidad con la potencia aportada, estos resultados se reflejan en la tabla 5.1.

	2000rpm	2400rpm	2600rpm	2800rpm
65,0%		0,7-0,8 Kw	0,8 Kw	1 Kw
71,0%	0,6 Kw	0,8 Kw	0,9 Kw	
77,5%	0,9 Kw	1,2 Kw		

Tabla 5.1. Valor de la potencia aportada para diferentes revoluciones en función del porcentaje de sólidos de la barbotina.

Para comparar el efecto de la carga de sólidos escogemos los ensayos correspondientes a igual potencia aportada. Se puede ver que si para un 65% de sólidos imponemos 2600rpm, para 71% de sólidos imponemos 2400rpm y para un 77,5% de sólidos imponemos 2000rpm los ensayos se realizarán a 0,8Kw de potencia.

Si comparamos la variación de la viscosidad teniendo en cuenta la energía aportada (figura 5.3.) vemos como aumenta más rápidamente la viscosidad a mayor cantidad de sólidos en la barbotina.

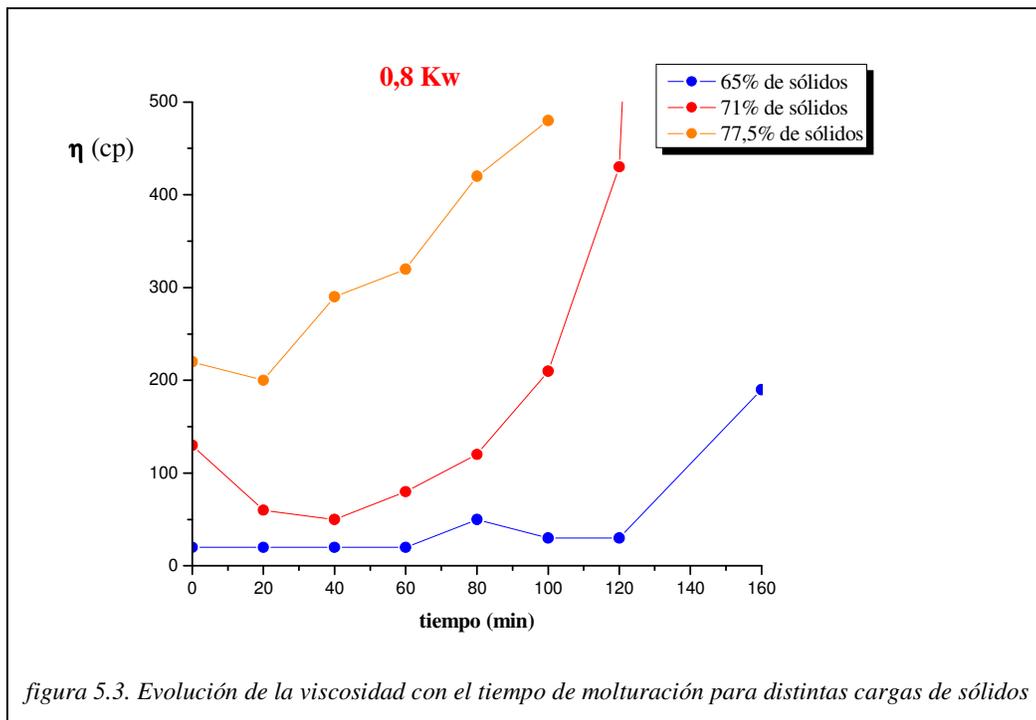


figura 5.3. Evolución de la viscosidad con el tiempo de molturación para distintas cargas de sólidos

### 5.c. Variación de la cantidad de bolas

En los ensayos realizados hasta ahora se había fijado en el 85% del volumen de la cámara la cantidad de bolas, lo equivale a un volumen de 0,55 litros que son 2100g de bolas de diámetro entre 0,7-0,9mm. Para evaluar el efecto de la cantidad de bolas se ensayaron con un 75% y un 90% del volumen de la cámara con una potencia fijada de 0,8Kw y un 65% de carga de sólidos, los resultados son los reflejados en la figura 5.5.

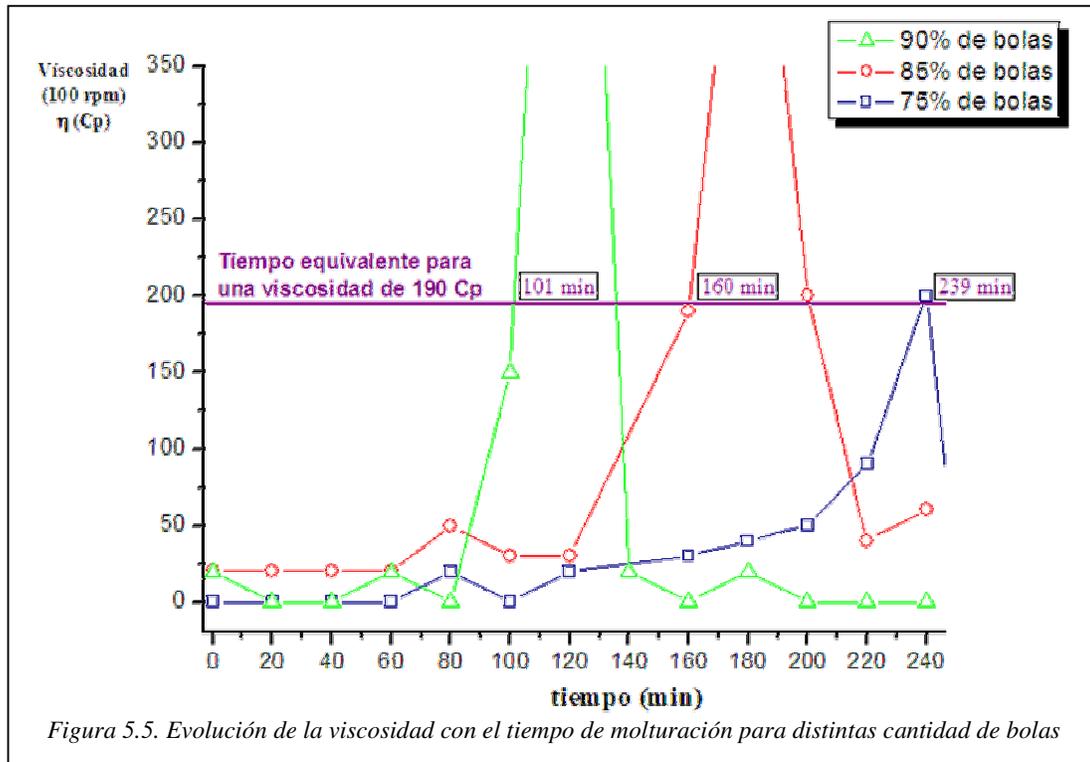
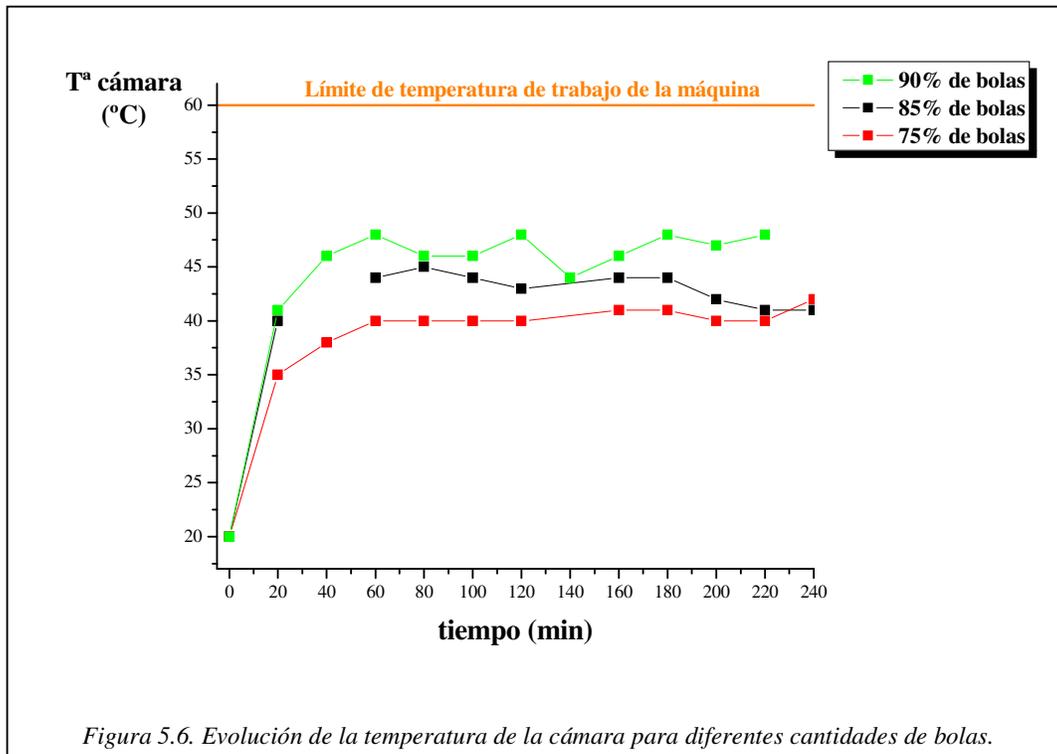


Figura 5.5. Evolución de la viscosidad con el tiempo de molturación para distintas cantidad de bolas

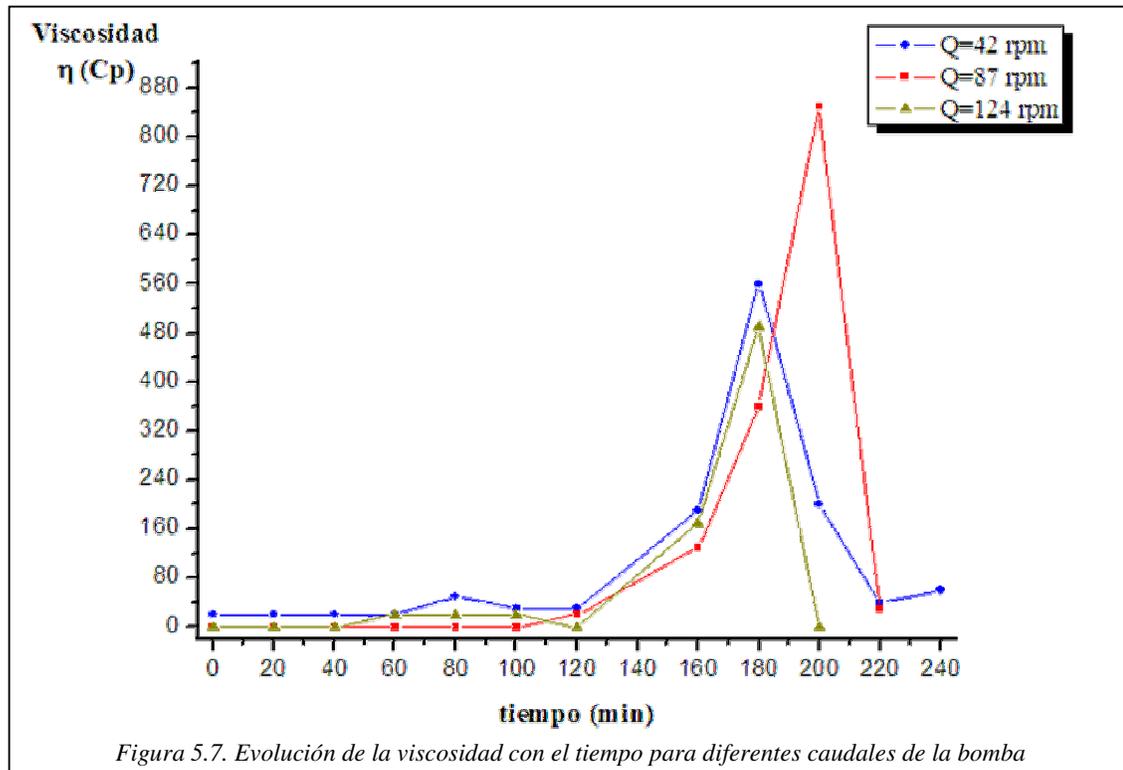
En la figura 5.5. vemos como una mayor cantidad de bolas implica una mayor molturación y desaglomeración. En figura 5.6. representamos la evolución de la temperatura en los distintos casos.



Se puede ver en la figura 5.6. que al utilizar una mayor cantidad de bolas se produce un aumento pequeño de la temperatura. Aún que haya un aumento se sigue estando por debajo del límite permitido para no afectar a la cámara y la temperatura permanece estable por debajo de este límite. Por esta razón el 90% de la cámara parece la cantidad óptima de bolas para la molienda por atrición.

#### 5.d. Variación del caudal

La configuración del molino hace que la barbotina sea introducida mediante una bomba con un caudal fijo y vuelve a salir de nuevo al depósito por recirculación. Los ensayos se realizaron con 3000g de barbotina que ocupan aproximadamente 1,4 litros, pero la capacidad de la cámara del molino descontando las bolas es de 0,1 litros, es decir, el material está poco tiempo dentro del molino. Se realizaron tres ensayos a diferentes revoluciones de la bomba (42-87-142 rpm) que equivale a (0,65-1,34-1,92 litros/minuto). El aumento en el caudal de la bomba provoca también un aumento en la presión de la cámara pasando de 0,3 a 0,4 y 0,6 bar respectivamente. En la figura 5.7. se refleja el comportamiento de la viscosidad con el tiempo para los tres ensayos.



Observamos como no se aprecian diferencias en el comportamiento de la viscosidad con el tiempo por la variación de caudal. La explicación de que no afecte el caudal de recirculación radica en que si aumentamos el caudal haremos pasar el material más veces por el molino pero también estará menos tiempo dentro.

### 5.e. Parámetros óptimos

En conclusión, podemos decir que a la hora de fijar unos parámetros siempre escogeremos los que marquen la mayor potencia ya que es el valor que realmente indica la eficiencia de la molienda. Por otro lado un aumento de la potencia lleva incluido un aumento en la temperatura de manera que no se podrá superar el límite que imponga la temperatura de la cámara. Una mejora en el dispositivo de disipación de calor de la barbotina implicaría que se pudiera trabajar a potencias superiores. Al aumentar la cantidad de bolas comprendida entre el 75% y el 90% aumenta la eficiencia. Mientras que las variaciones en el caudal de recirculación no influyen en la eficiencia del dispositivo.

Las condiciones óptimas de trabajo para 3 Kg. de barbotina con un 71% de sólidos en la composición son;

*revoluciones=2400 rpm; Potencia=0,8 Kw; Volumen de bolas=90% de la cámara;  
Caudal=0,65 l/min.*

## **6. Ensayos sobre la variación de las propiedades físicas en función del tiempo de molturación**

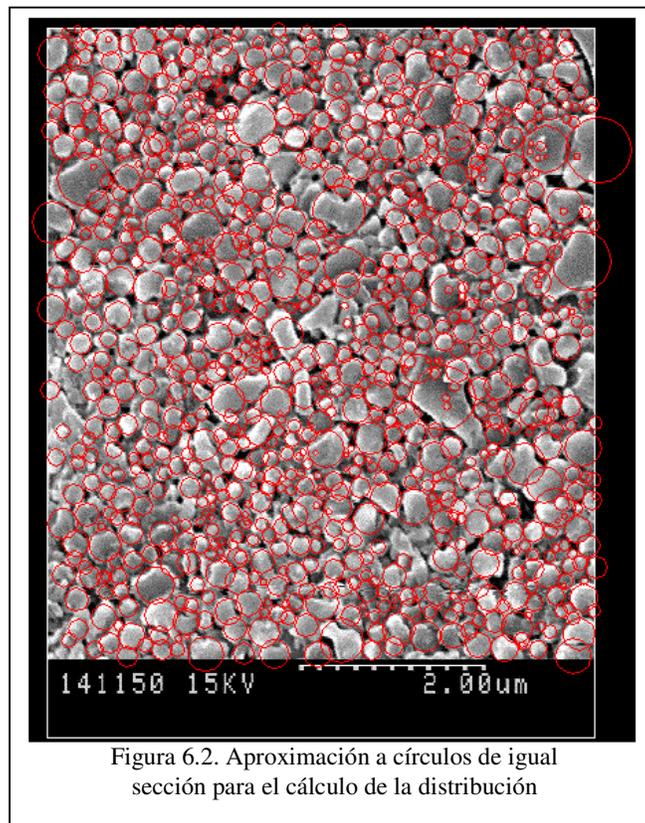
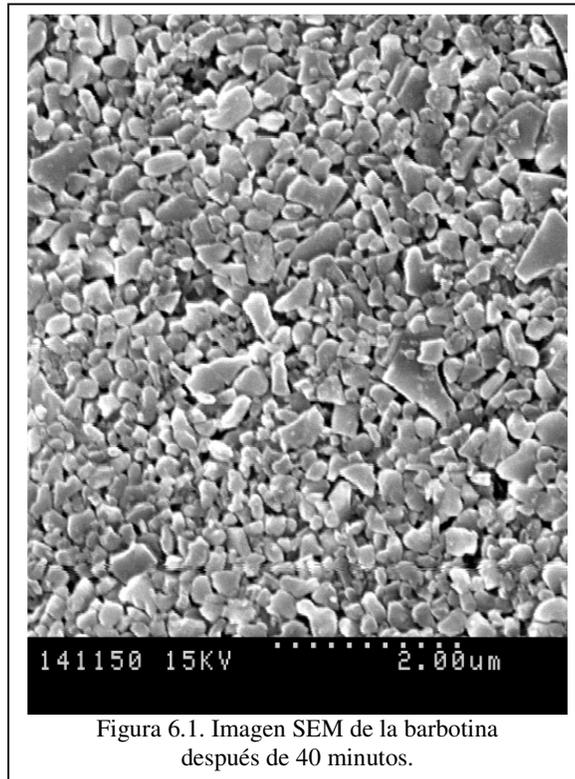
### *6.a. Determinación del tamaño de partícula*

El primer efecto a estudiar en el proceso de molienda es ver como se reduce el tamaño de partícula con el tiempo. Para este estudio se prepararon ensayos a 40, 60 y 160 minutos, partiendo siempre de la misma cantidad de barbotina (3000g) con una concentración del 71% de sólidos y un 0,6% sobre el sólido de defloculante Dolapix. Cuando se llegaba al tiempo establecido se extraían muestras para medir el tamaño de partícula en la barbotina y del resto de material se sacaban probetas para el estudio de las propiedades mecánicas.

Las condiciones de máquina se fijaron en 2430 rpm que corresponde a 0,8 Kw de potencia, 85% de la cámara de bolas de Zirconia (YTZP) de diámetro entre 0,7-0,9 mm, caudal de 0,65 litros/min, presión 0,3 bar de la cámara.

El difractor láser es útil para ver si se forman agregados de partículas o para comprobar si el polvo en suspensión está bien disperso, pero para el cálculo de tamaño de partícula es necesario acudir a una técnica que permita medir partículas en rangos inferiores a 0,4 $\mu$ m, por este motivo se utilizó la caracterización por microscopía SEM.

Muestra a 40 minutos en el molino de atrición:



En la figura 6.1. se muestra la imagen SEM de la barbotina procesada durante 40 minutos en el molino de atrición. Se puede ver una distribución homogénea de tamaño de partículas. Mientras que las partículas de menor tamaño son aproximadamente esféricas, las de mayor tamaño presentan formas angulosas que pueden dificultar el empaquetamiento. Tampoco se puede decir que las formas de las partículas presentan unas excesivas diferencias en sus dimensiones como para que no se puedan aproximar a esferas para el cálculo de la distribución de tamaño.

En la figura 6.2. se muestra como se han aproximado las imágenes de las secciones de las partículas a círculos de superficie aproximadamente igual según la definición de Área proyectada (Allen, Terence 1997). Una vez ajustados los tamaños a círculos se ha tomado el diámetro de partícula como el diámetro de este círculo y mediante un programa informático se ha realizado el recuento de partícula a intervalos de 50nm.

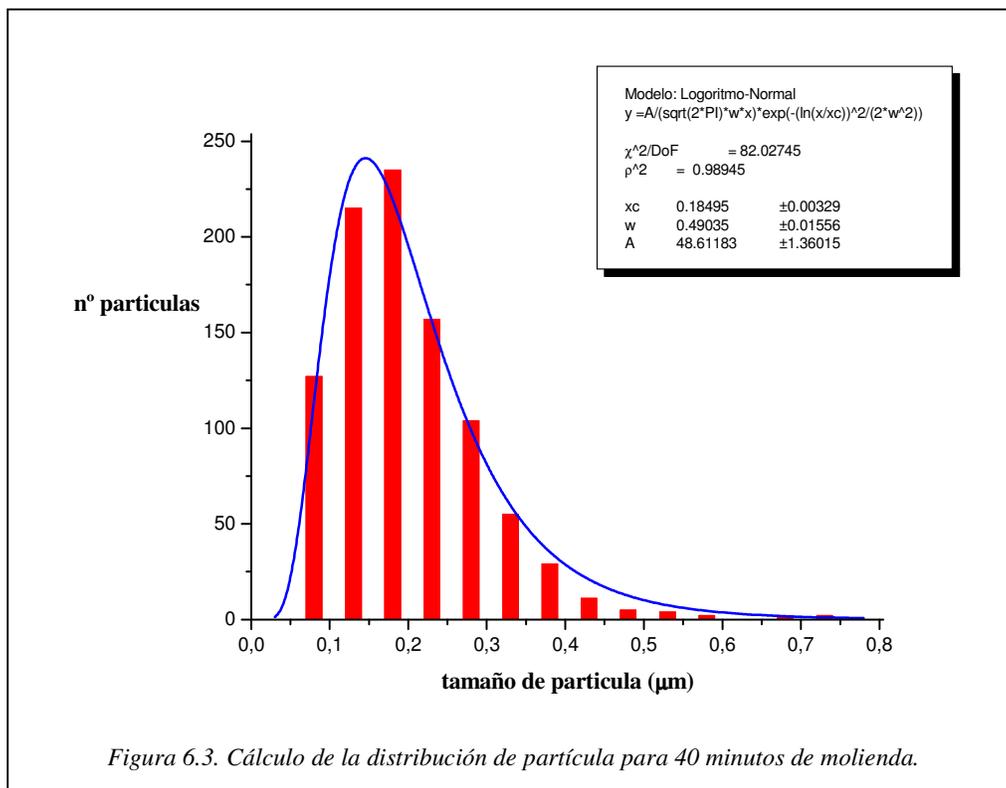


Figura 6.3. Cálculo de la distribución de partícula para 40 minutos de molienda.

En la figura 6.3. se muestra el recuento de partículas a intervalos de 50nm. Se ha ajustado por métodos numéricos a una ecuación del tipo logaritmo-normal. El valor de correlación  $\rho^2=0,98945$  indica que la aproximación es bastante buena. El valor obtenido para la media de la distribución es de  $X_c=185\pm 3$  nm. Este valor es que asociaremos al 'd<sub>50</sub>' de la distribución en % de número de partículas.

**Distribución en % número de partículas:  $d_{50 \text{ número}}=0,185 \mu\text{m}$**

A partir de las relaciones matemáticas entre la distribución en número de partículas y la distribución en volumen calculamos el valor de 'd<sub>50</sub>' de la distribución en volumen.

$$\ln d_{50\_Volumen} = \ln d_{50\_Número} + 1,5 \cdot (\ln \sigma_N)^2$$

**Distribución en % volumen de las partículas:  $d_{50 \text{ volumen}}=0,265 \mu\text{m}$**

Muestra a 60 minutos en el molino de atrición:

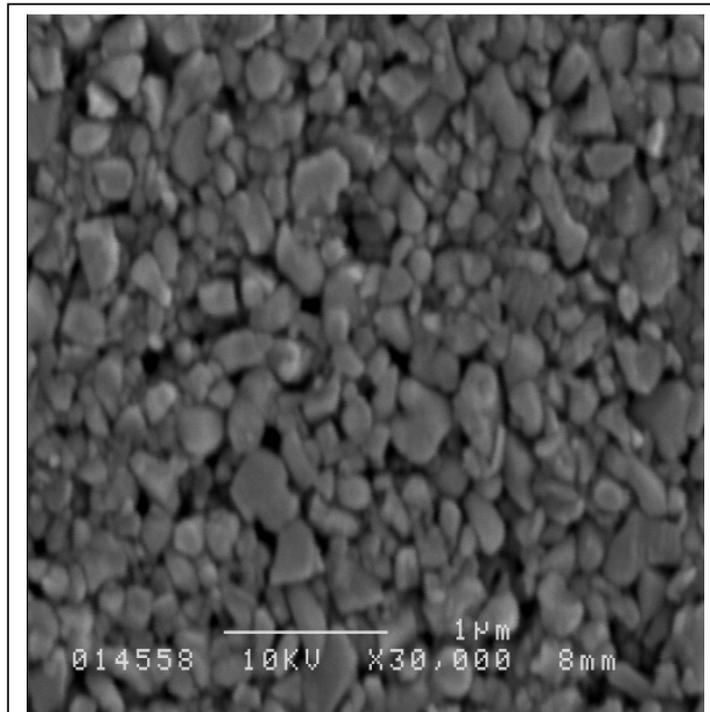


Figura 6.4. Imagen SEM de la barbotina después de 60 minutos

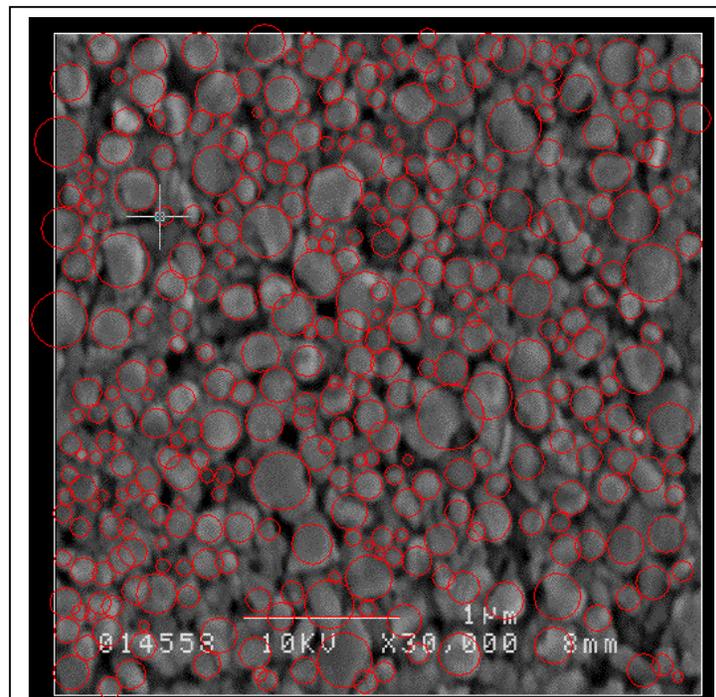


Figura 6.5. Aproximación a círculos de igual sección para el cálculo de la distribución

Igualmente que en el caso anterior se analiza la barbotina mediante una imagen de microscopio SEM. La figura 6.4 corresponde a 60 minutos de molienda. De nuevo obtenemos una distribución de tamaño homogénea sin excesiva dispersión. Las formas de las partículas presentan una geometría angulosa en lugar de redondeada pero no hay una dimensión que predomine sobre las otras lo que permite un ajuste a una esfera.

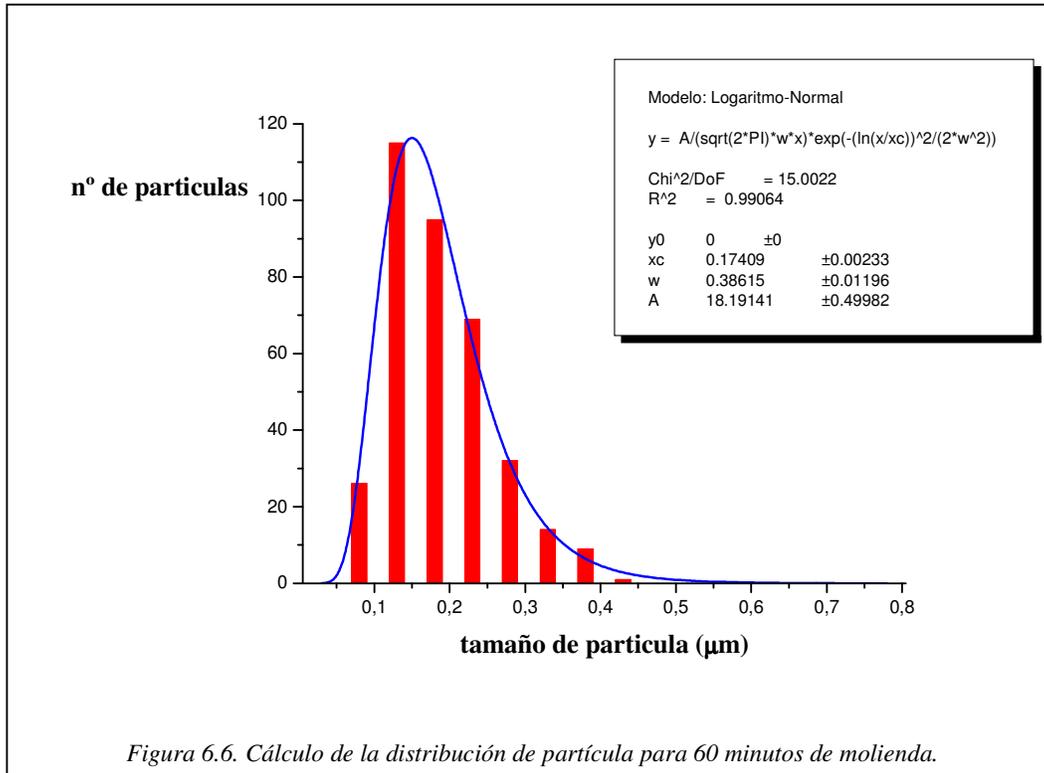


Figura 6.6. Cálculo de la distribución de partícula para 60 minutos de molienda.

El cálculo correspondiente a 60 minutos muestra como la distribución se ajusta bien a una distribución tipo logaritmo-normal con un valor de correlación de  $\rho^2=0,99064$ . La media obtenida de la distribución es  $X_c=174\pm 2$  nm valor que asociamos al 'd<sub>50</sub>' de la distribución.

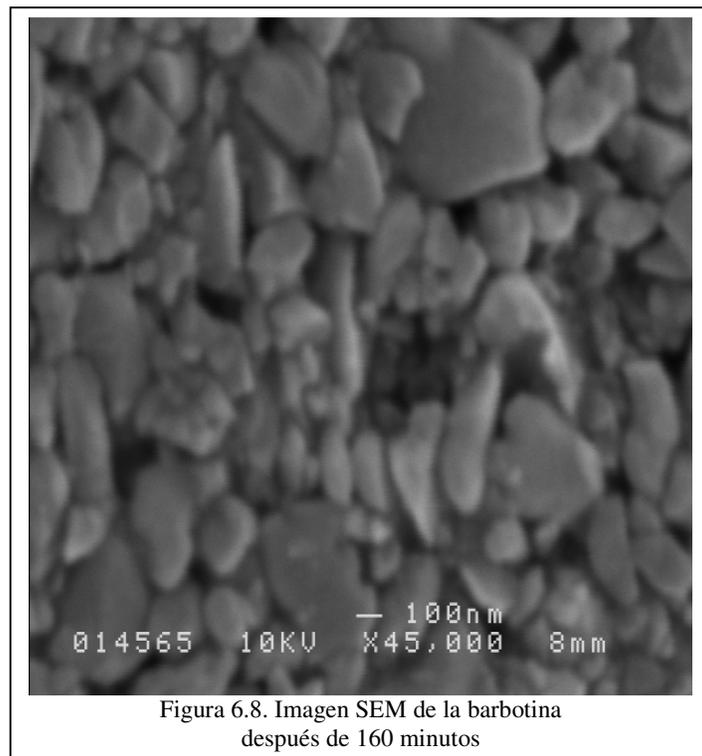
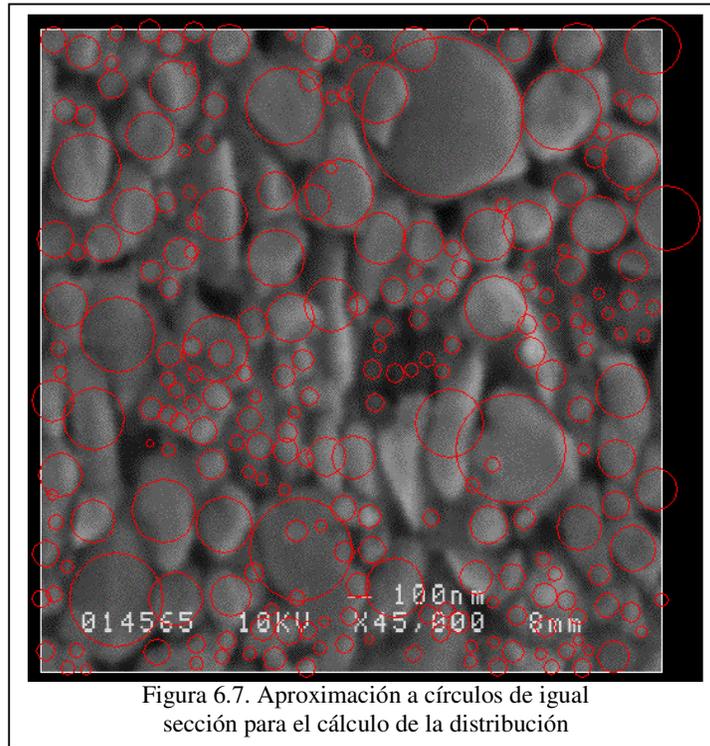
**Distribución en % número de partículas: d<sub>50 número</sub>=0,174 μm**

Para tener el valor correspondiente al d<sub>50</sub> de la distribución en volumen de partículas acudimos a la relación matemática.

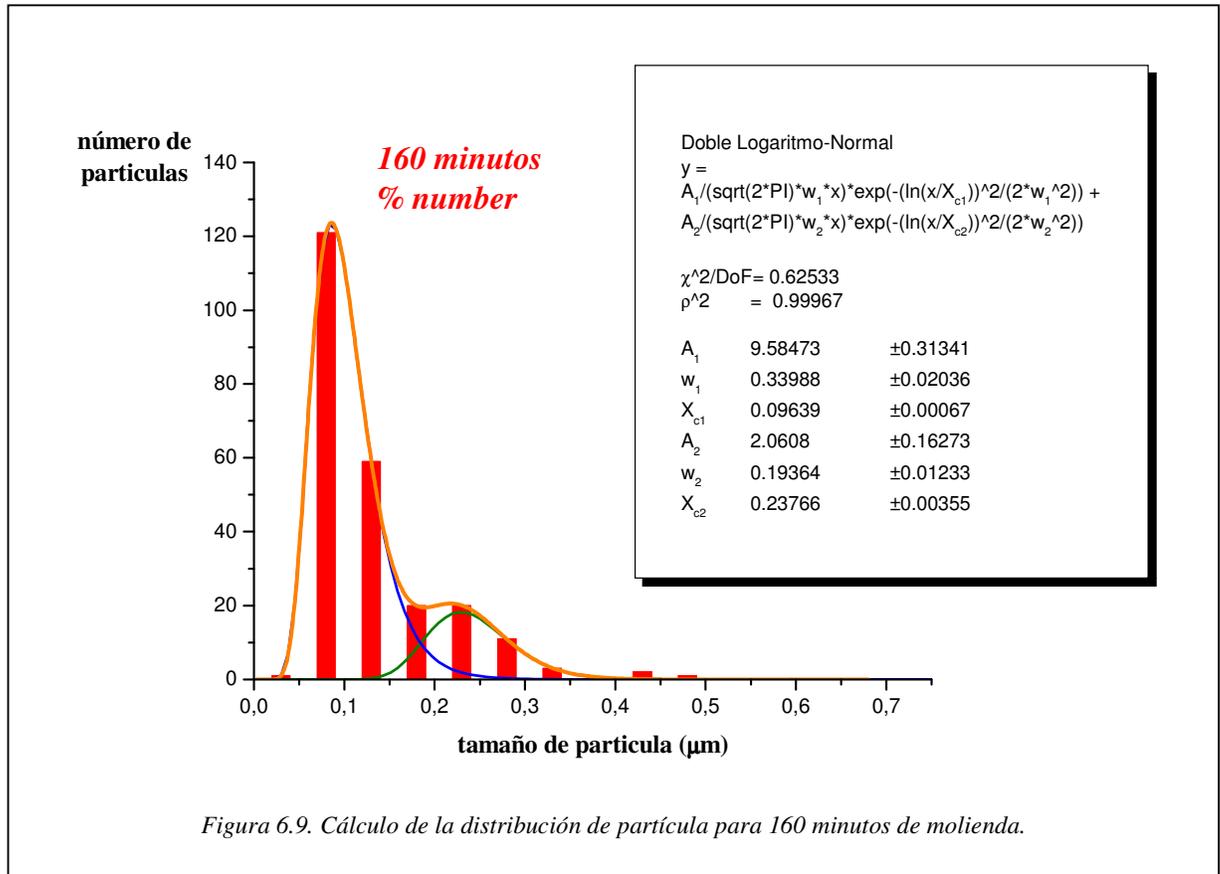
$$\ln d_{50\_Volumen} = \ln d_{50\_Número} + 1,5 \cdot (\ln \sigma_N)^2$$

**Distribución en % volumen de las partículas: d<sub>50 volumen</sub>=0,218 μm**

Muestra a 160 minutos en el molino de atrición:

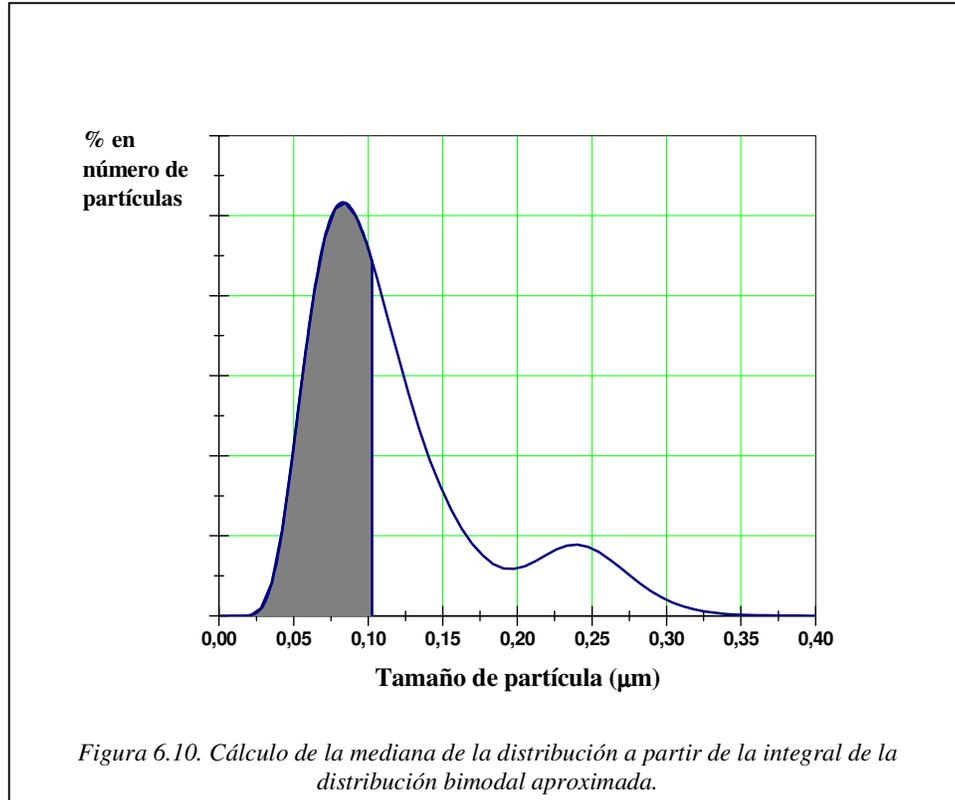


Después de 160 minutos se observa como aparece un gran número de partículas de pequeño tamaño (<0,1 μm) pero siguen habiendo partículas de tamaño superior que representan gran parte del volumen ocupado. La distribución no es tan homogénea como en los casos anteriores. Las diferencias de tamaño entre las partículas pequeñas y las grandes son muy altas, esto dificulta tener una imagen a una escala que sea representativa de toda la muestra.



Según se observa en la figura 6.9. la distribución de tamaño no se ajusta bien a una distribución logaritmo-normal, pero en cambio, sí que se ajusta si la planteamos como la superposición de dos distribuciones logaritmo-normal. Este tipo de distribuciones se denomina bimodal. Las medias de las distribuciones correspondientes son de  $X_{c1}=97\text{nm}$  y  $X_{c2}=238\text{nm}$ . Una distribución de este tipo puede mejorar el empaquetamiento por que las partículas de menor tamaño rellenan los huecos intersticiales que deja la compactación de las partículas grandes.

Para hacer una estimación de la media de las dos distribuciones calculamos la integral de la función suma de logaritmo-normal y en el valor que corresponde al 50% de la integral equivale al ' $d_{50}$ ' de la distribución (figura 6.10.).

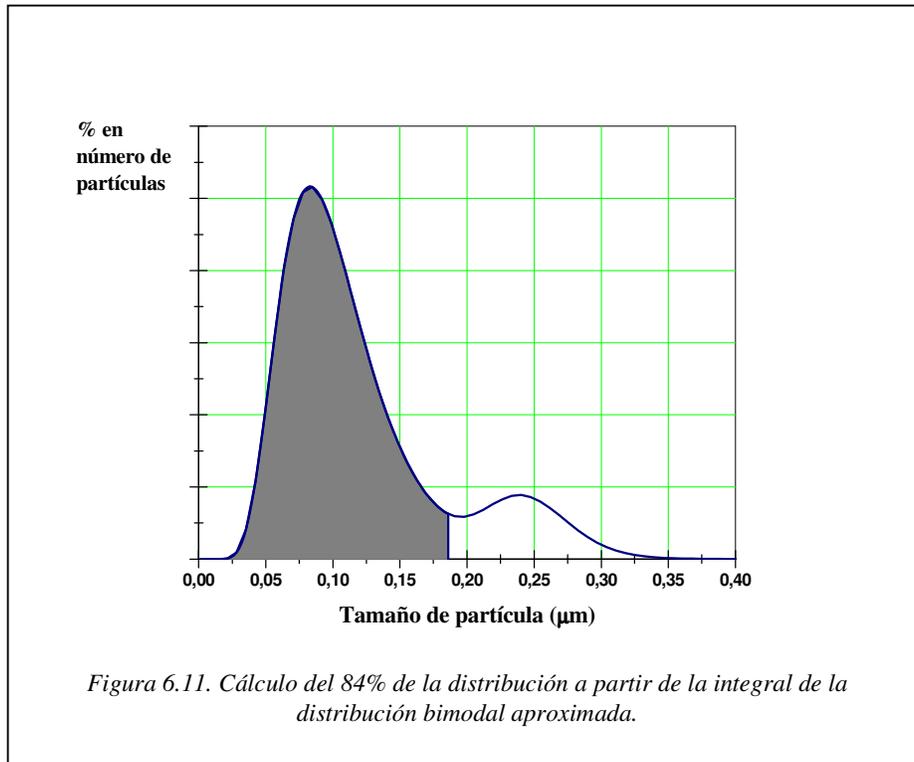


**Distribución en % número de partículas:  $d_{50 \text{ número}}=0,103 \mu\text{m}$**

Para el estudio comparativo de la distribución en volumen necesitamos calcular la desviación de la distribución. La desviación se define como [2]:

$$\ln \sigma_N \equiv \ln d_{84} - \ln d_{50}$$

El valor de  $d_{84}$  se puede calcular de la misma manera que se ha calculado la media, a partir de la integral (figura 6.11.);



Los resultados obtenidos son:

$$d_{50} = 103 \text{ nm}$$

$$d_{84} = 186 \text{ nm}$$

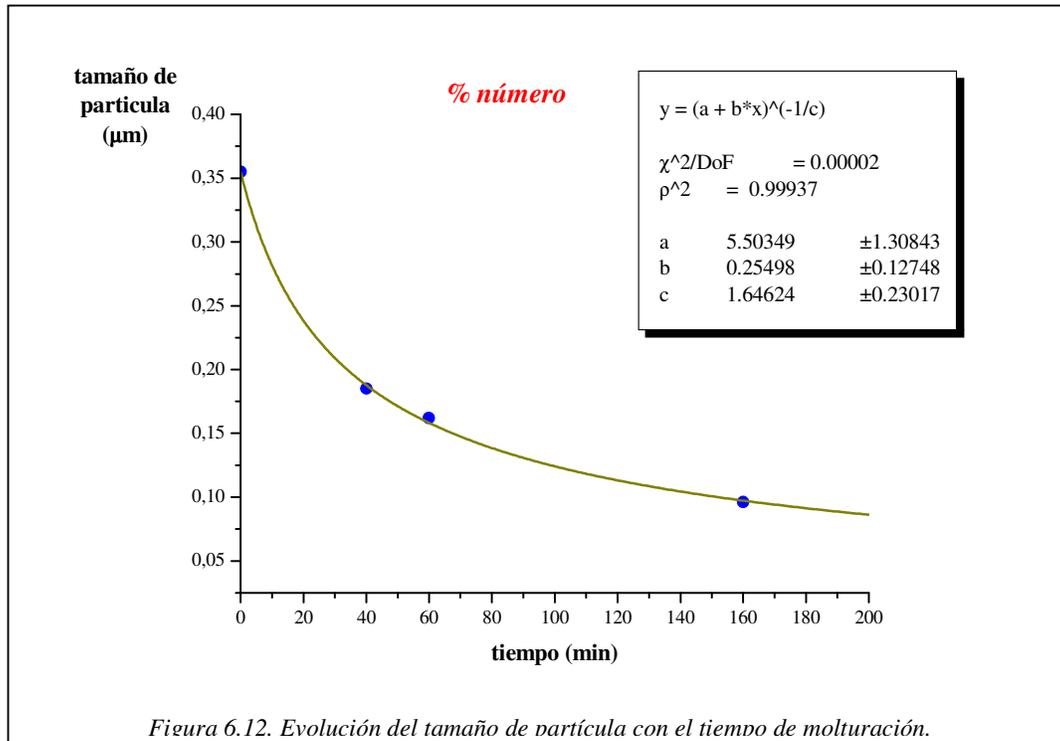
$$\sigma_N = 1,935484$$

A partir de estos valores podemos encontrar el valor de la media de la distribución en volumen;

$$\ln d_{50\_Volumen} = \ln d_{50\_Número} + 1,5 \cdot (\ln \sigma_N)^2$$

**Distribución en % volumen de las partículas:  $d_{50 \text{ volumen}} = 0,185 \mu\text{m}$**

Representando conjuntamente los valores obtenidos podemos ver la evolución en el tiempo del tamaño de partícula y hacer una estimación de cómo se irá reduciendo con el tiempo de molienda.



En la figura 6.12. se presentan la evolución de la media de la distribución de tamaño de partícula en porcentaje en número. Se puede ver como los puntos se ajustan muy bien a una ecuación del tipo;

$$d_{50} = (a + b \cdot \text{tiempo})^{\left(\frac{-1}{c}\right)}$$

Con los valores  $a, b, c$  que se calculan por métodos numéricos y corresponden;

$$a = 5.5 \pm 1.3$$

$$b = 0.25 \pm 0.13$$

$$c = 1.64 \pm 0.23$$

Estos valores permiten tener una estimación de cómo se va reduciendo el tamaño de partícula con el tiempo de molienda en estas condiciones. Por lo tanto también podremos hacer una predicción del tiempo necesario para alcanzar determinado tamaño. Esta ecuación solo será válida en las condiciones del ensayo, para un determinado tamaño de partícula inicial y para una determinada potencia aportada.

Una ecuación más general que nos relaciona la energía aportada con la reducción de tamaño es la ecuación empírica que propone Charles (Reed, James S. 1995) (\*\*) según la cual la reducción del tamaño de partícula se relaciona con la energía suministrada dependiendo de dos parámetros,  $A_c$  que nos da información de la eficiencia del molino con un determinado material por unidad de carga y  $m$  que solo depende del material a molturar.

$$\Delta E = A_c \cdot \left( \left( \frac{1}{d_{50}^{inicial}} \right)^m - \left( \frac{1}{d_{50}^{final}} \right)^m \right) \quad (**)$$

Algunos valores reportados en la bibliografía nos dan números estimativos tanto para el coeficiente 'm' como para el parámetro 'A<sub>c</sub>' (tabla 6.2. y tabla 6.3.). Un parámetro más alto de 'A<sub>c</sub>' corresponde una mayor eficiencia del molino.

<b>Material</b>	<b>m</b>
Fused Alúmina	1,1
SiC	1,3
Cuarzo	1,4
Tabular Alúmina	1,6
Bauxita	2,4
Alúmina calcinada (Agregados porosos)	4,0
Titania calcinada (Agregados porosos)	4,4

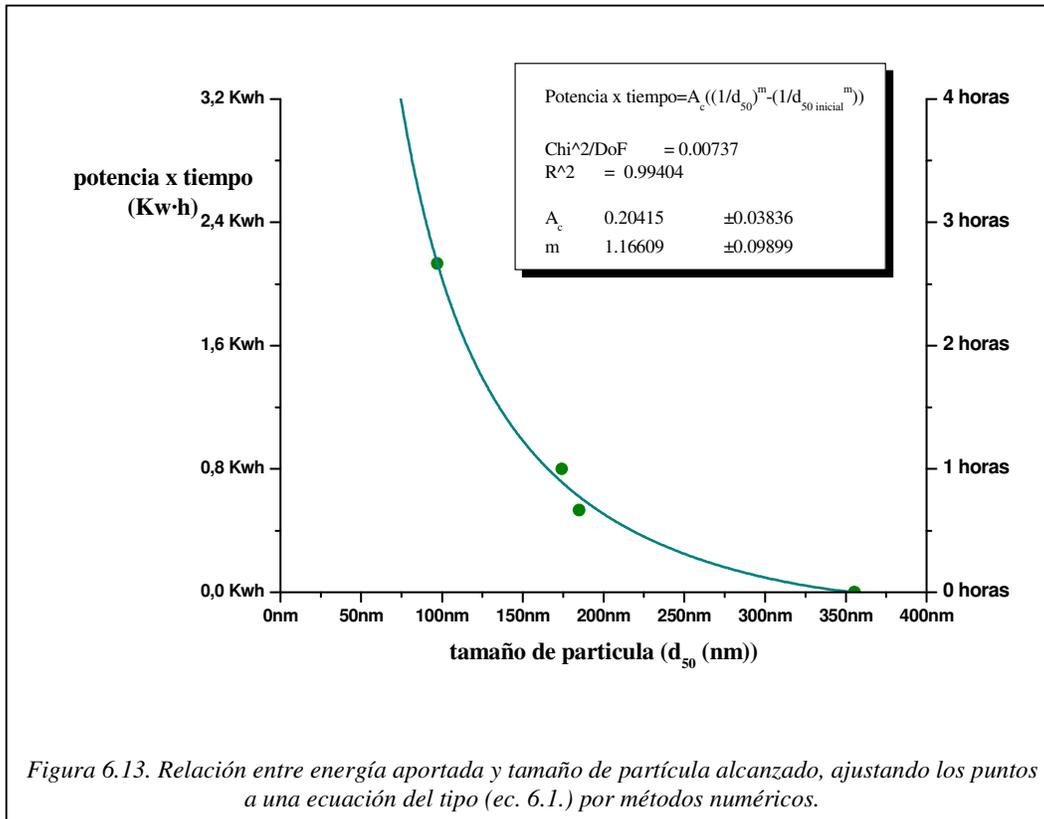
Tabla 6.2. Valores extraídos de la bibliografía [2] para el parámetro m de la ecuación de Charles.

Mill	Material	m	$A_c$ [KW( $\mu$ m) <sup>m</sup> ] (T)	$A_c$ [KW( $\mu$ m) <sup>m</sup> ] (m <sup>3</sup> )
Ball	Zircon <sup>a</sup>	1.8	650	3350
Vibratory	Zircon <sup>a</sup>	1.8	100	520
Attrition	Quartz <sup>b</sup>	1.8	920	2680
Attrition	Limestone <sup>b</sup>	1.8	500	1500

<sup>a</sup>Data courtesy of Sweco Inc., Florence, KY.  
<sup>b</sup>From J. A. Herbst and J. L. Sepulveda, *Proceedings of Powder and Bulk Solids Handling Conference*, Chicago, 1978.

tabla 6.3. Valores extraídos de la bibliografía [2] para el parámetro m y A<sub>c</sub> de la ecuación de Charles.

En nuestro caso es fácil hacer la transformación entre tiempo de molturación y energía suministrada debido a que el molino de atrición '**NETZSCH Laboratory Agitator Mill LABSTAR**' lleva incorporado un display que muestra la potencia eléctrica que consume expresada en Kw, de forma que la energía suministrada es  $\Delta E = Potencia \cdot tiempo$ .

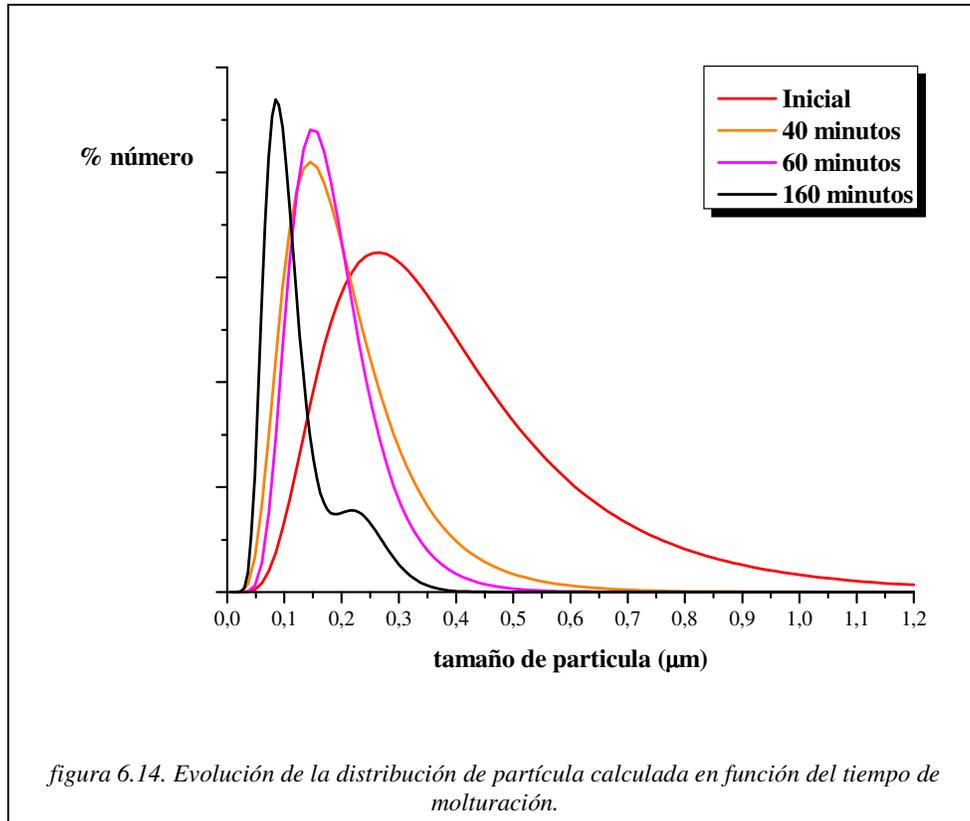


Según la representación de la figura 6.13. observamos como los puntos de 0, 40, 60 y 160 minutos se aproximan muy bien a la ecuación propuesta por Charles [1] con un valor de correlación de  $\rho^2=0,99404$ .

Seguidamente detallamos los valores encontrados tanto por tonelada de material como por volumen. Los ensayos se realizaron con una carga de sólidos de 2100g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que representan en volumen de barbotina para la concentración del 70% en peso aproximadamente 1,4 litros.

$$\text{parámetros\_obtenidos} \left\{ \begin{array}{l} A_c = 97 \pm 19 \frac{Kw(\mu m)^m}{T} \\ A_c = 146 \pm 28 \frac{Kw(\mu m)^m}{m^3} \\ m = 1,17 \pm 0,10 \end{array} \right.$$

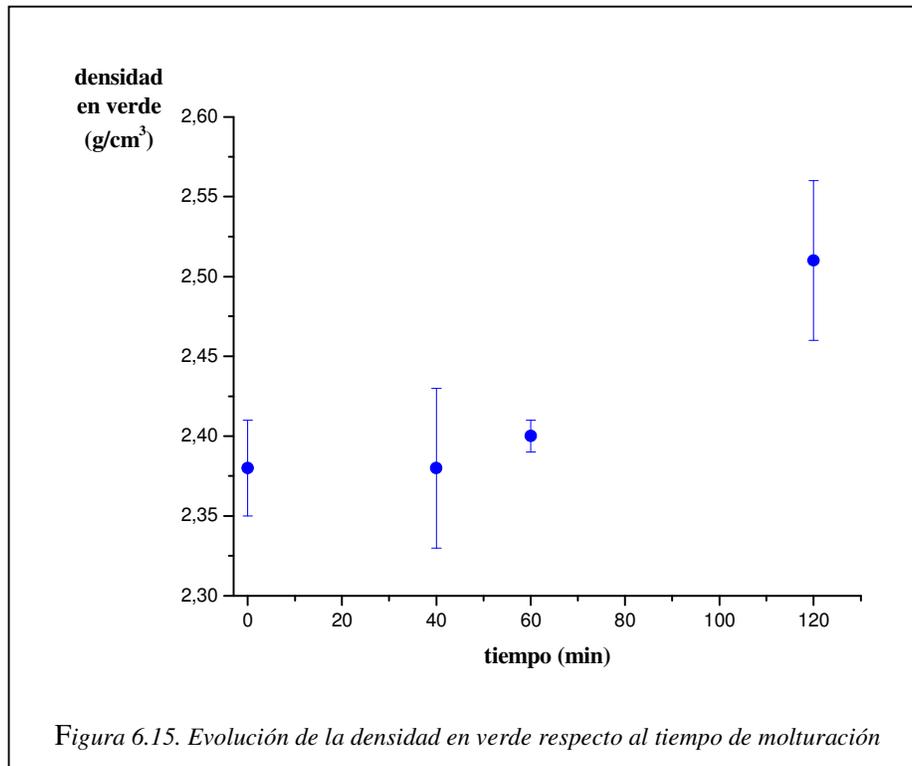
En la figura 6.14. representamos conjuntamente las distribuciones de tamaño de partícula halladas para ver como se va desplazando la media de la distribución con el tiempo de molturación y se observa como la campana de distribución se va desplazando hacia tamaños cada vez menores y se va estrechando lo que equivale a una menor dispersión. También se observa como después de 160 minutos se pasa de una distribución monomodal a una bimodal manteniéndose en la distribución partículas de mayor tamaño.



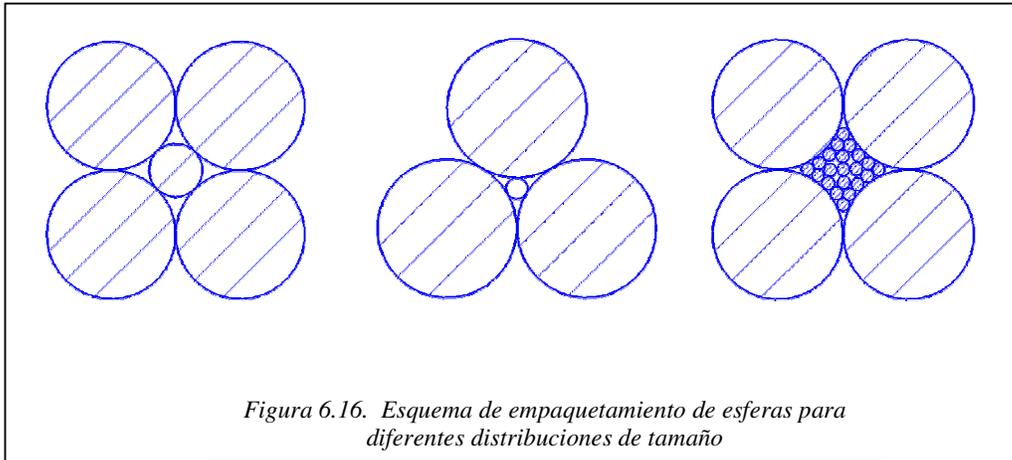
### 6.b. Densidad en verde

Para el cálculo de las densidades en verde se han medido las muestras una vez coladas en un molde de yeso y después de estar en el desecador más de 24 horas. Estas probetas son medidas con un pie rey y pesadas mediante una balanza de precisión repitiéndose la medida en 4 ó 5 probetas dando el error de la medida como la dispersión de las mediciones.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\ell \cdot \pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2}; \quad [\rho] = \frac{g}{cm^3}$$



En la figura 6.15. se representa la dependencia de la densidad en verde con el tiempo de molienda. Se observa como la densidad en verde alcanzada es superior al aumentar el tiempo de molienda. Se puede ver como para tiempos de 40 y 60 minutos la diferencia es pequeña mientras que después de 160 minutos la densidad en verde alcanzada es muy superior. Para entender este efecto hay que analizar como son las distribuciones de tamaño correspondientes. Para 40 y 60 minutos la reducción de tamaño de partícula había sido importante pero aún teniendo un diámetro más pequeño las partículas presentan una distribución de tamaño cada vez más estrecha, esta situación es parecida a la de un empaquetamiento de esferas de igual tamaño. Mientras que para la distribución de tiempo igual a 160 minutos además de reducirse el tamaño surgen una diferencia de tamaño que mejora el empaquetamiento. Este es el motivo de tener una densidad en verde más alta para tiempos de molienda mayores.



La mejora de la densidad en verde facilita la densificación del material durante el sinterizado, ya que, los poros que desaparecen durante el sinterizado son más pequeños y las partículas están más juntas siendo más fácil la unión entre ellas.

### 6.c. Contracción en el sinterizado

Un parámetro que se necesita conocer bien en el proceso de conformado es la contracción. La contracción se define como;

$$\%Cont. = \frac{L_{final}}{L_{inicial}} \cdot 100 \text{ (ec. 6.2.)}$$

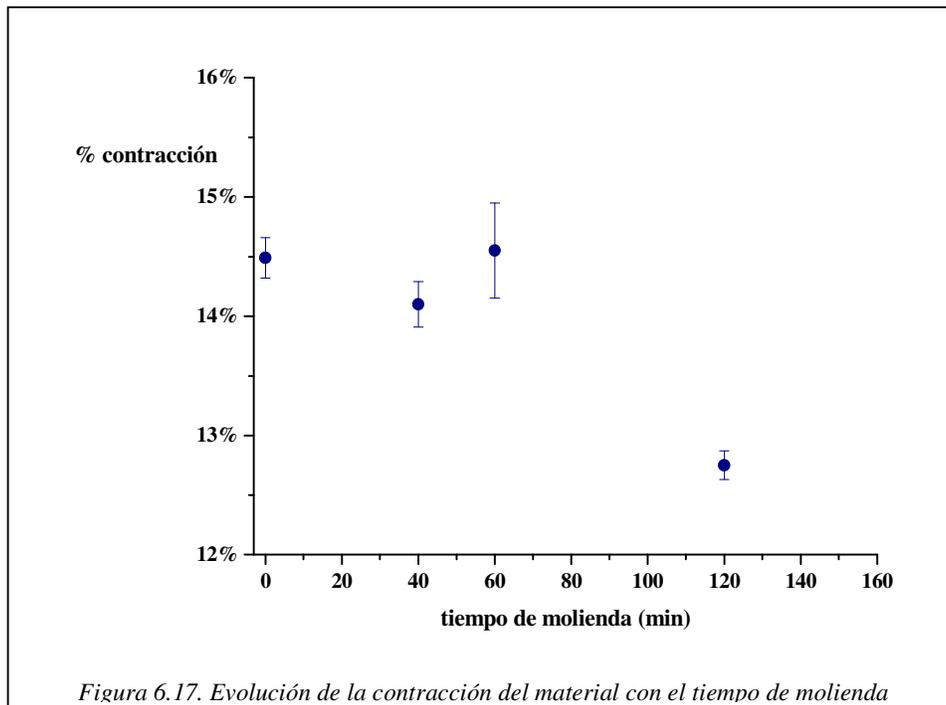
Representa el cambio dimensional que sufre el material desde su estado en verde hasta el producto final. Hemos de recordar que el material en verde consiste en un polvo compactado que contiene en su interior huecos entre partículas formando una estructura porosa, cuando el material se sinteriza estos poros van desapareciendo haciendo que el material sea más compacto y por tanto más denso.

Tecnológicamente interesa que el valor de la contracción sea lo más pequeño posible para ello se utiliza la máxima cantidad de carga de material sólido en la barbotina y así se consigue una mayor compactación. Interesa que sea pequeña por que de esta forma se controla mejor las dimensiones del producto acabado y se evitan futuras deformaciones. Cuando se da un valor de la contracción es en promedio pero en la práctica hay diferentes contracciones según sea la geometría de la pieza. A mayor contracción mayores serán los efectos de las diferencias en las contracciones de las distintas zonas de la pieza. Esto, además de dificultar el control de la pieza acabada y el diseño del

molde, puede también conllevar a que se produzcan tensiones durante el sinterizado por haber zonas con mayor contracción que otras y provocar grietas o fracturas del material.

Para el cálculo de la contracción que ha sufrido el material, se vuelven a tomar las medidas de longitud después del sinterizado.

En la figura 6.17. vemos la evolución de la contracción con el tiempo de molienda. Se ha calculado para tres-cuatro probetas cilíndricas para cada molienda, con longitudes entre 20mm y 40mm, dando el valor de la desviación como el error de la medida. Hay que añadir que la contracción lineal calculada en diámetro difiere de la calculada en longitud, pero sigue la misma tendencia.



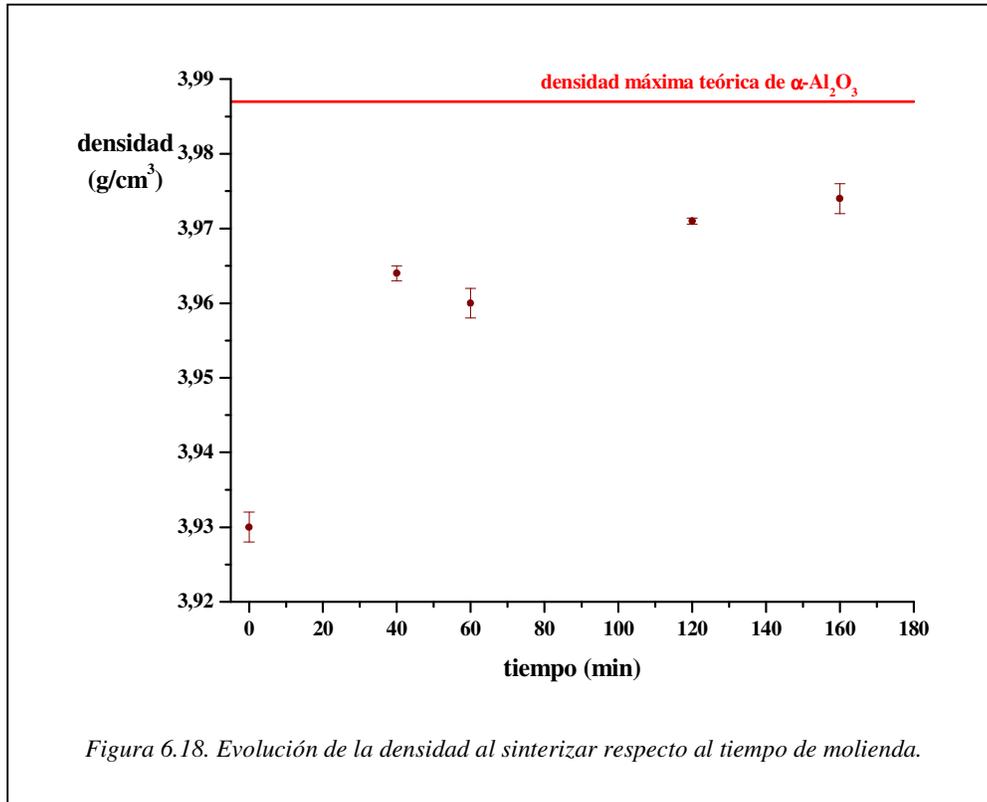
#### 6.d. Densidad al sinterizar

La densidad alcanzada al sinterizar varía substancialmente después de reducirse el tamaño de partícula al pasar por el molino. Hay que recordar que la sinterización es la unión de las partículas en estado sólido siendo la energía superficial el motor que induce la unión, a menor tamaño mayor relación de superficie y por lo tanto mayor tendencia a eliminar estas superficies y unirse las partículas entre ellas. Es imposible que se unan perfectamente todas las partículas hasta alcanzar un cuerpo completamente compacto y por lo tanto siempre estaremos por debajo de la densidad máxima teórica de la Alúmina, pero el tanto por ciento alcanzado de esta es un buen indicador del grado de sinterización.

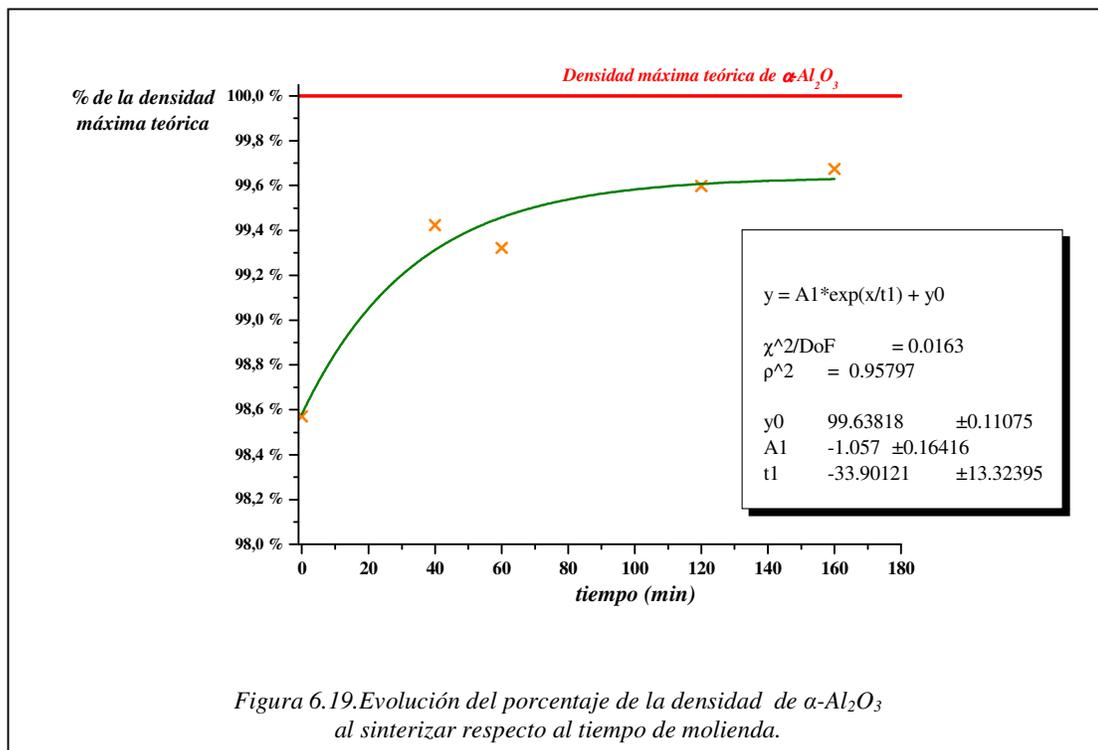
Tiempo (min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	desviación (g/cm <sup>3</sup> )	% sobre alúmina
0	3,930	0,002	98,57
40	3,964	0,001	99,42
60	3,960	0,002	99,32
120	3,971	0,000	99,60
160	3,974	0,002	99,67

*Tabla 6.1. Valores medios de la densidad obtenidos para diferentes tiempos de procesado.*

En la figura 6.18. se representa como varía la densidad alcanzada respecto al tiempo de molturación. La densidad ha sido calculada por el método de Arquímedes para las distintas probetas y el valor de la dispersión se refleja en la barra de error de la medida. Hay que resaltar que este método permite dar con fiabilidad tres decimales en la densidad, este es un aspecto importante cuando pequeñas variaciones tienen efectos muy diferentes en las propiedades del material.

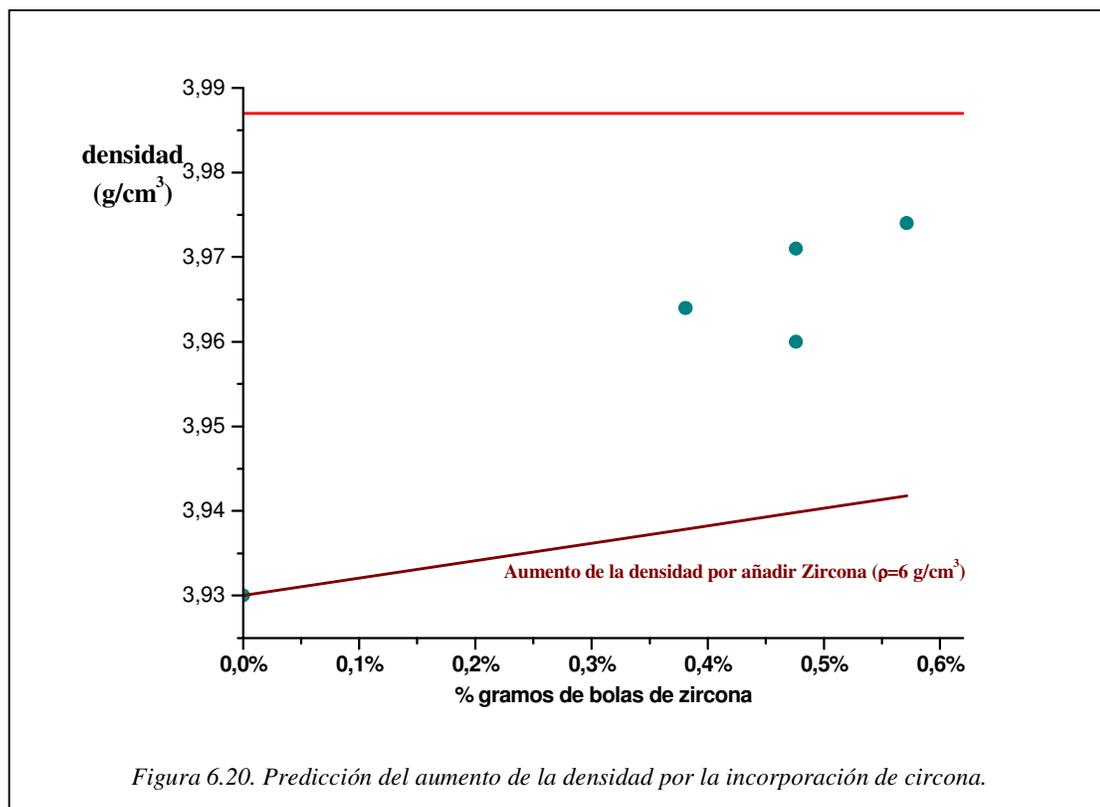


Para comparar con la densidad de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  compacta que es de  $3,987\text{g/cm}^3$  se calcula que tanto por ciento de esta representa la densidad medida en cada caso (figura 6.19.).



Como se puede observar hay un rápido incremento en la densidad pasando de 98,6% a 99,4% en cuarenta minutos de molienda después aumenta lentamente y parece reflejar un comportamiento asintótico por debajo del 99,7% de la densidad máxima teórica.

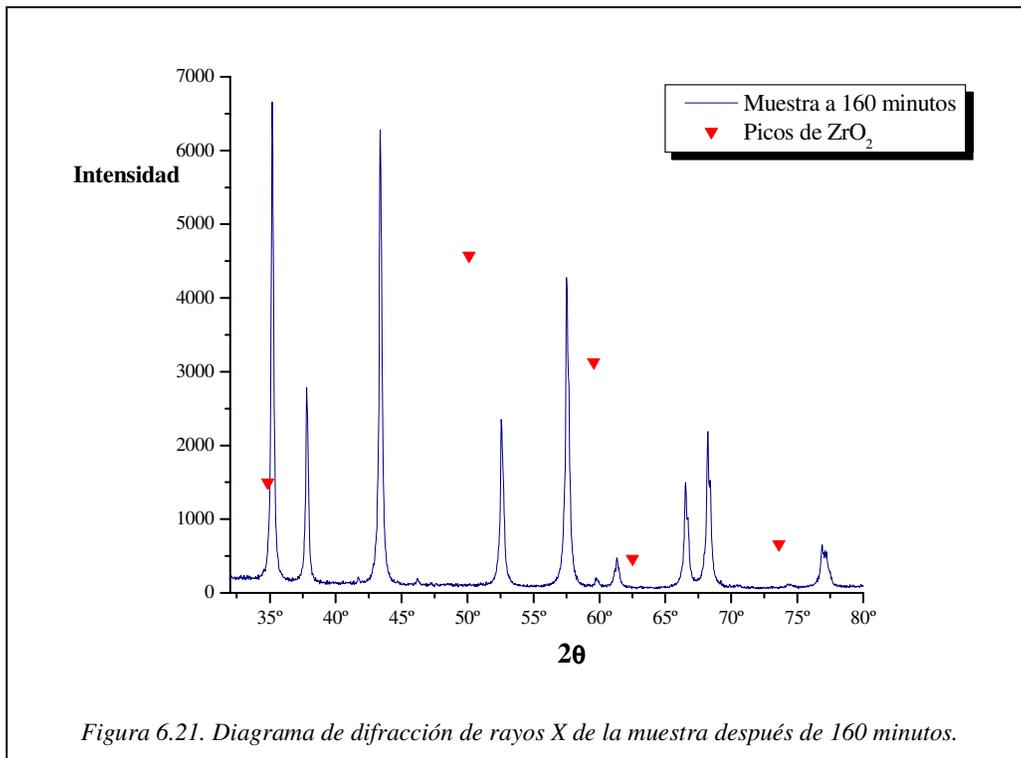
Durante los ensayos se detectó que existía una diferencia entre las bolas de Circona iniciales y las finales después del ensayo. Para un tiempo de molienda de 160 minutos se llega a una pérdida de 12 gramos en las bolas, representando el 0,6 % en peso del total de la barbotina. Para descartar una posible adición de Circona en el material se hace un estudio del efecto que tendría el que las pérdidas de Circona fueran a parar al material base de alúmina. Hemos querido representar como se afectaría la densidad por el hecho de añadir estos gramos de material más denso y descartar que el aumento detectado en la densidad se debiera a la contaminación (figura 6.20.).



En la figura 6.20. se representa por un lado la densidad que cabría esperar de la adición de un porcentaje de Circona (línea de color marrón) y por otro las densidades obtenidas con respecto al posible porcentaje de contaminación que representa el desgaste de las bolas (puntos de color azul). De esta gráfica podemos concluir que el aumento de la

densidad no es debido a la presencia de Circona sino que la densidad aumenta por haberse desaglomerado y reducido el tamaño de partícula.

Además, para descartar la presencia de  $ZrO_2$  proveniente de las bolas del molino se realiza un análisis de rayos X del polvo después de procesar. Una muestra de la barbotina molturada durante 160 minutos se deja secar. Se tritura el material resultante hasta obtener una muestra de polvo para analizar mediante rayos X.



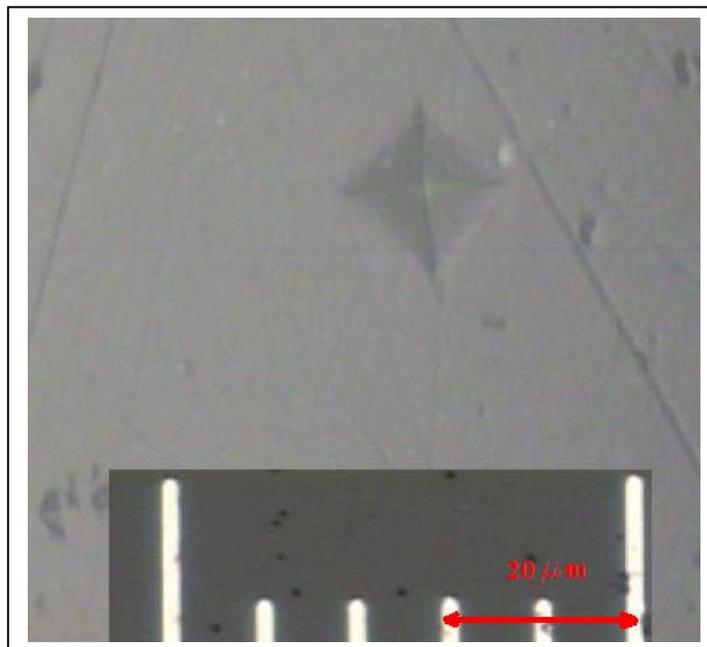
En la figura 6.21 se muestra la figura de intensidad respecto al ángulo  $2\theta$  obtenida para el material procesado en el molino durante 160 minutos. En la gráfica se han superpuesto los puntos (*triángulos rojos*) donde aparecen los picos de difracción para la Circona ( $ZrO_2$ ). Por esto concluimos que, tiene que haber menos de un 3% de Circona en el material ya que es el límite de detección de los rayos X.

La figura muestra los picos característicos de  $\alpha-Al_2O_3$  y no aparecen picos fuera de estos. Este ensayo nos permite descartar la aparición de estructuras cristalinas que no sean las de  $\alpha-Al_2O_3$ . En particular el pico de mayor intensidad de la Circona que podría

aparecer en el diagrama corresponde a  $2\theta = 50,13^\circ$ , pero no aparece ninguna señal. De todas maneras una presencia del 0,6% queda por debajo del poder de resolución de la caracterización por rayos X y quizás el pico esté por debajo del fondo de la señal de manera que no se puede detectar.

### 6.e. Microdureza

Análogamente a como se ha caracterizado la dureza del material sin procesar con el molino, se analiza la microdureza del material después de 40, 60 y 160 minutos en el molino de atrición con una carga de sólidos del 70% que se había medido una densidad de 3,964; 3,960; 3,970 g/cm<sup>3</sup> respectivamente.



*Figura 6.22. Huella del indentador Vickers para el material después de molturar.*

En la figura 6.22. mostramos la imagen obtenida con el microscopio óptico de la huella que deja el indentador Vickers. Con un software informático comparamos la imagen con la obtenida a igual aumentos (500X) e igual tamaño de imagen. De esta manera se miden las diagonales de la indentación y se calculan con la ecuación (\*\*\*) los valores de dureza.

Utilizando la ecuación de la dureza Vickers;

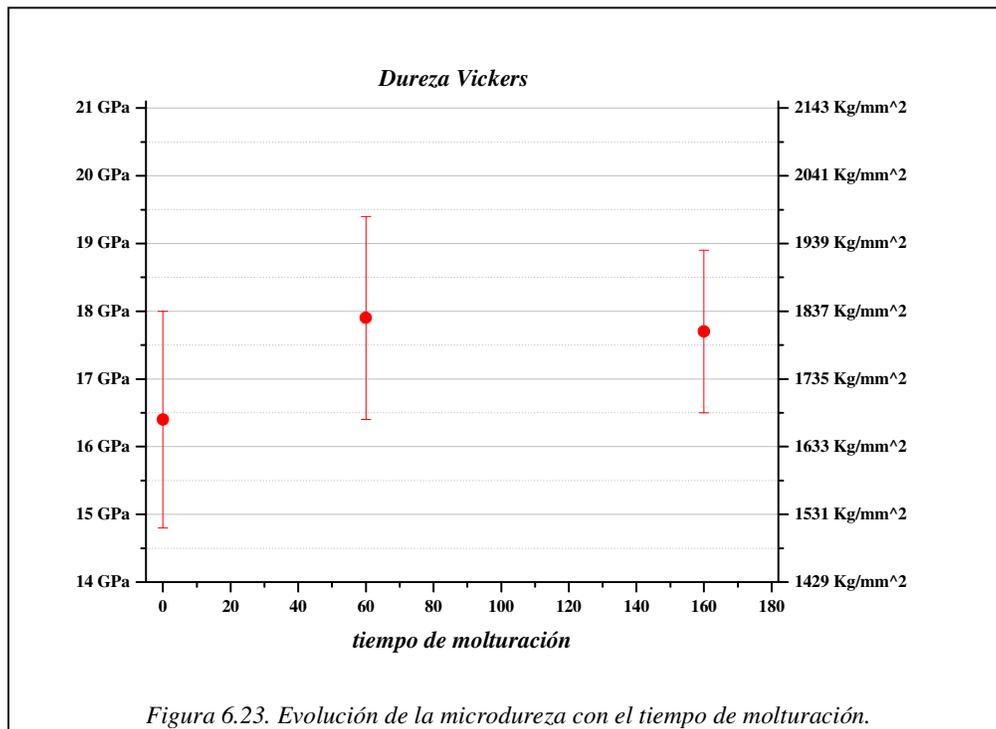
$$VHN = 1.72 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (***) \quad P: \text{Carga(N)} \quad d: \text{Diagonal de la huella } (\mu\text{m})$$

Obtenemos los valores de;

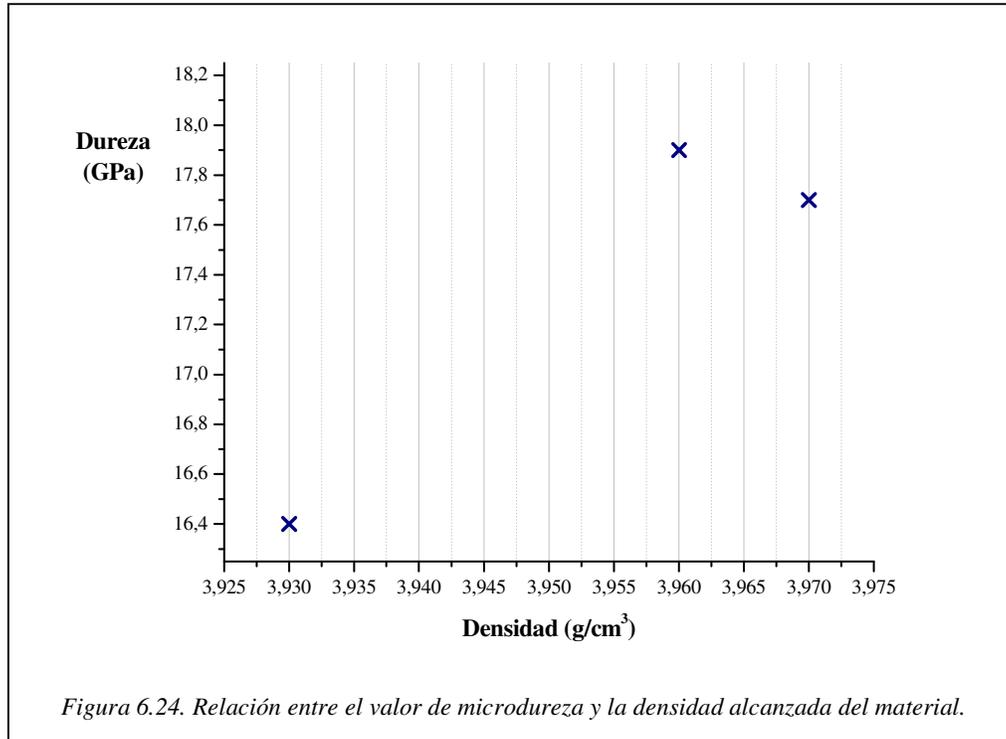
Procesado	Microdureza Vickers (GPa)
Inicial, 71% de sólidos	16,4 ± 1,6
60 min, 71% de sólidos	17,9 ± 1,2
160 min, 71% de sólidos	17,7 ± 1,6

Tabla 6.4. Valores obtenidos de dureza para el material procesado y sin procesar.

Si representamos los valores obtenidos en una gráfica (figura 6.23.) comprobamos como se observan diferencias pequeñas con respecto al valor inicial. Aunque se aprecia cierto incremento con el tiempo de molienda este aumento queda por debajo de la desviación de las medidas por lo que los resultados marcan más una tendencia cualitativa que una relación cuantitativa.



Por otra parte, podemos comparar la microdureza medida con la densidad alcanzada en el sinterizado (*Fig. 6.24.*) de esta gráfica comprobamos como el incremento de la dureza coincide con el aumento de la densidad.



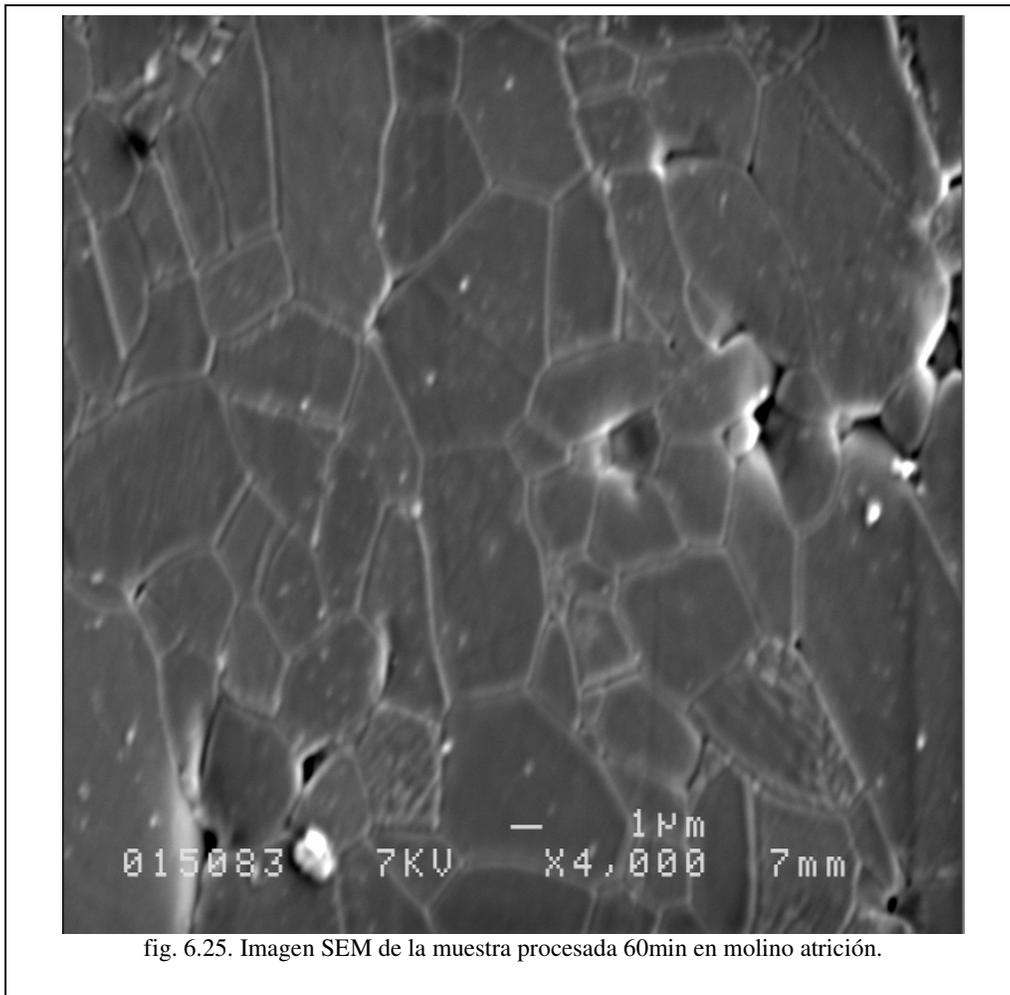
### 6.f. Microestructura

Análogamente al estudio de la microestructura realizado para el material inicial, se realiza el estudio del efecto en la microestructura del tiempo de molienda. Las muestras son sinterizadas a 1575°C y se determina el tamaño de grano con el mismo método de las intersecciones usado para el material inicial. Los resultados obtenidos son:

Muestra	Tamaño de grano (μm)	Tiempo de molturación (min)
0_min	3,87	0
60_min	3,72	60
160_min	2,79	160

*Tabla 6.5. Valor medio obtenido del tamaño de grano de las muestras inicial y procesadas 60 y 160 minutos.*

En las figuras 6.25. y 6.26. se muestran las imágenes SEM obtenidas sobre las muestras procesadas 60 y 160 minutos respectivamente. Se pueden ver unas estructuras de granos poliédricos que presentan menos porosidad entre granos que las imágenes obtenidas de la microestructura del material de partida. En la imagen correspondiente a 160 minutos se observa una gran dispersión en el tamaño de grano, apareciendo granos desde  $3\mu\text{m}$  de longitud hasta granos de pequeño tamaño inferior a  $1\mu\text{m}$ .



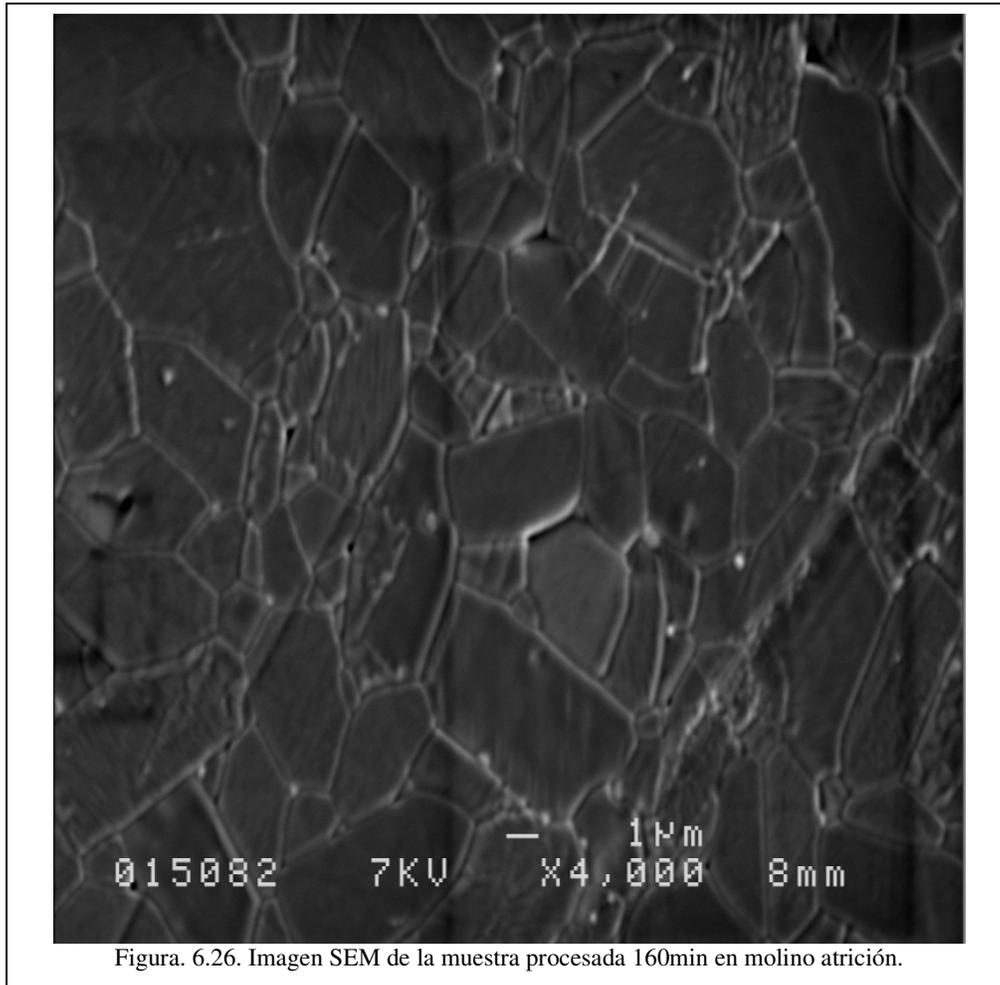
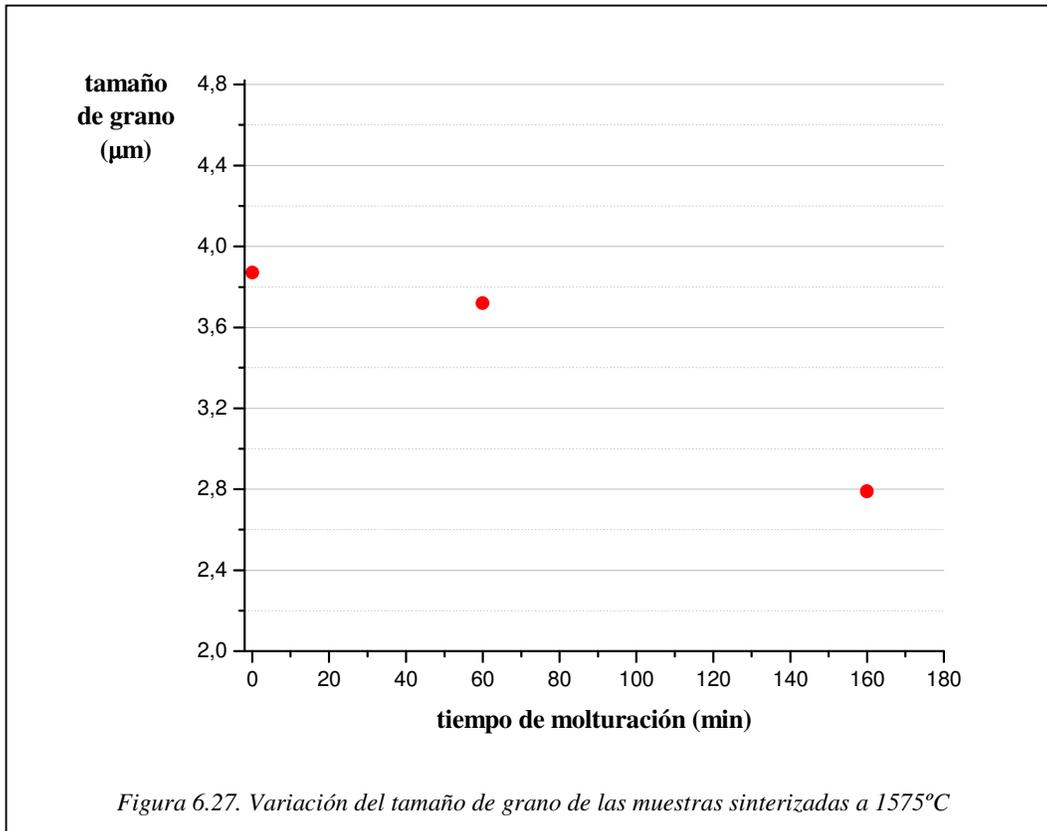


Figura. 6.26. Imagen SEM de la muestra procesada 160min en molino atrición.

Los resultados obtenidos para las muestras procesadas durante 40 y 60 minutos dan unos tamaños de grano parecidos al material inicial, el hecho de que la densidad alcanzada sea mayor en el material molturado indica que la densificación ha sido mayor y que puede haber un mayor efecto del crecimiento de grano, si se hubiera escogido una temperatura de sinterización algo inferior quizás se hubieran alcanzado densidades parecidas y un tamaño de grano más fino de mejores propiedades mecánicas. Por otro lado, la muestra procesada durante 160 minutos mantiene un tamaño de grano algo más pequeño aunque también parece haber alcanzado la etapa de crecimiento de grano.



En la figura 6.27. se puede ver la relación de tamaño en la microestructura para el material inicial y para el material después de la molturación. Se puede ver como para conseguir tamaño de grano inferior a  $3\mu\text{m}$  con una temperatura de sinterización de  $1575^\circ\text{C}$  se ha de molturar el material más de 160 minutos.

### 6.g. Módulo de rotura (MOR)

Análogamente a los cálculos realizados para el material inicial del módulo de rotura se realizan en las muestras que han sido procesadas durante 40 y 120 minutos. Se realiza la medida en 4 muestras para cada tiempo. Los resultados se exponen en las tabla 6.6. y 6.7. Estos valores son realizados en una máquina de ensayos universal 'Shimatzu' con una carga máxima de 10.000N con complementos para el ensayo a tres puntos.

Probeta	Diámetro (mm)	Distancia entre puntos (mm)	Carga de rotura (N)	Módulo de rotura (MPa)	
40_1	4,6	50	306,25	401	
40_2	4,45	50	299,313	432	
40_3	4,45	50	327,25	473	
40_4	4,5	50	229,063	320	
Media=	417	MPa	Desviación=	23	MPa

Tabla 6.6. Valores obtenidos de módulo de rotura para la muestra procesada 40 minutos.

Probeta	Diámetro (mm)	Distancia entre puntos (mm)	Carga de rotura (N)	Módulo de rotura (MPa)	
120_1	4,56	40	403,563	434	
120_2	4,64	40	448,625	457	
120_3	4,57	40	396,063	423	
120_4	4,6	40	410,563	430	
120_5	4,6	40	388,625	407	
Media=	430	MPa	Desviación=	18	MPa

Tabla 6.7. Valores obtenidos de módulo de rotura para la muestra procesada 120 minutos.

En la figura 6.28. se han representado los valores obtenidos de módulo de rotura para el material inicial sin procesar y para el procesado 40 y 120 minutos. Se puede observar un progresivo aumento de la resistencia a rotura con el tiempo de procesado. Se observa como hay un fuerte incremento en el valor a los 40 minutos y como el incremento es menor a los 120 minutos reflejando un comportamiento asintótico.

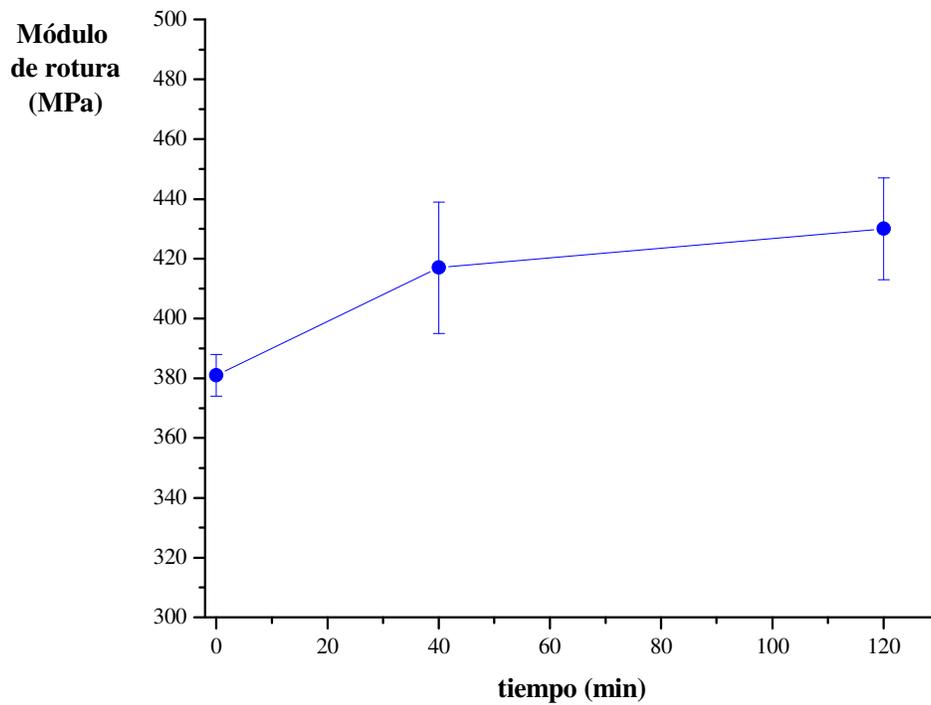


Figura 6.28. Variación del MOR en función del tiempo de procesado.

## 7. Estudio económico.

Para poder evaluar el impacto económico asociado a la utilización del molino de atrición, se deben tener en cuenta una serie de datos que posteriormente se analizan. En primer lugar detallamos los costes, en relación con las propiedades físicas, de materiales que están en el mercado. Comparamos estos materiales con el que se obtiene de la molienda por atrición.

	Coste	Densidad al sinterizar
<b>CT-3000-SG (Almantis)</b>	3,01 €/Kg.	3,93 g/cm <sup>3</sup> [98,6% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]
<b>APA 0,5 (Sasol)</b>	19,30 €/Kg.	3,96 g/cm <sup>3</sup> [99,3% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]
<b>Procesado en el molino</b>	11,00 €/Kg.	3,97 g/cm <sup>3</sup> [99,6% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]

Tabla 9.1. Valores de coste del material y densidad alcanzada al sinterizar.

De los datos anteriores se desprende que para lograr unas altas propiedades físicas, en lugar de utilizar un producto de alta pureza como es el APA 0.5, se puede utilizar el molino de atrición. Con su utilización se obtiene un producto con altas prestaciones y un coste asequible. El APA 0,5 de Sasol tiene unas buenas prestaciones mecánicas debido a su alta pureza química (99,96% de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mientras que el material procesado muestra una mejora en las propiedades mecánicas sin ser necesario una alta pureza química (99,80% de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La mejora de las propiedades mecánicas marcará los posibles usos del producto procesado.

Para el cálculo se han tenido en cuenta los costes directos asignables a la fabricación del producto sin tener en cuenta los costes indirectos (aquellos que no son proporcionales a la cantidad fabricada como por ejemplo los de administración contable). En los costes directos se han cuantificado la mano de obra, la materia prima, la energía consumida, los consumibles (bolas de molturación) y el mantenimiento de la máquina.

Para el cálculo de los costes, asignamos 6 horas de trabajo diarias a la máquina. Esto supone 1580 horas anuales. Cada jornada de trabajo permite procesar un lote de 6Kg de materia prima que requiere una preparación de 0,5 horas y una limpieza posterior de 0,5 horas.

En cuanto al coste de la mano de obra se le asigna: una hora para preparación y posterior limpieza, más una hora de supervisión. Con un precio de 18€/h, el procesar 6Kg de materia supone un coste de 6€/Kg.

La materia prima tiene un precio de 3,01€/Kg.

La energía que la máquina consume se puede cuantificar en 0,3€/h. Esto supone un coste de 0,3€/Kg.

En el procesado de 6Kg se consumen 3 gramos de bolas de Circona por hora. Teniendo en cuenta que cada gramo tiene un valor de 0,03€, esto representa un coste de 0,09€/Kg.

Los históricos de la empresa indican que el mantenimiento de la máquina supone un 5% anual del coste del equipo ( ya sean recambios u otros conceptos). En este caso el valor de la máquina es de 30.000€, lo que implica un coste de mantenimiento de 1.500€/año. A esto hay que sumarle el coste del personal de mantenimiento que asciende a 360€/año (20horas/año \* 18€/hora). El total del mantenimiento supone 1,18€/Kg

En la tabla siguiente se exponen todos estos costes y se calcula que el coste final por kilogramo producido es de **11,00 €/Kg**.

### COSTES DEL MOLINO DE ATRICCIÓN

Horas por año  h.

Consumo Específico  Kw-h

Energía  €/Año

Precio Consumo Eléctrico  €/Kw-h

€/h.

Reparac y Mantenimiento  €/Año

€/h.

Consumo de bolas 3,00 g/hora

Consumo de bolas  €/Año

Precio consumo de bolas 0,03 €/g de bolas

€/h.

Total Costes Año  €/Año

Total Costes Hora  €/h.

Tiempo de preparación  h

Kilogramos de material  Kg

Tiempo de molturación  h

Tiempo de limpieza  h

Pérdidas de material  Kg

Mano de obra 6,00 €/Kg.

total  Kg/h

Total Costes producción  €/Kg.

Materia Prima  €/Kg.

Total Costes por Kg  €/Kg.

Se ha de tener en cuenta que a mayor escala de producción, algunos de estos costes disminuyen. Los conceptos de mantenimiento y pérdidas son parámetros que no varían al aumentar la producción, de manera que se reducen los costes.

## 8. Conclusiones sobre las propiedades

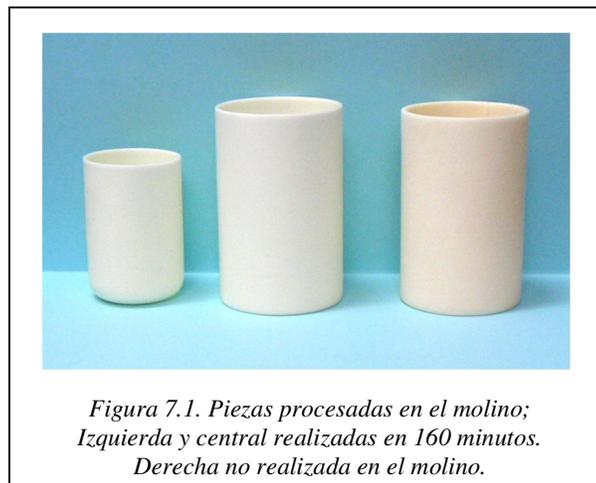
- En condiciones de molturación de 71% de carga de sólidos, que equivale a una densidad de 2115 g/litro, y una potencia de molturación de 0,8Kw se alcanza en un tiempo de 160 minutos una media en la distribución de tamaño de partícula respecto al volumen ocupado igual a  **$d_{50}=185 \text{ nm}$** .
- La variación de la media de la distribución en porcentaje de número de partículas se ajusta a la expresión que la relaciona con la potencia suministrada de la forma. Estos valores nos permiten predecir el tiempo de procesado para alcanzar determinado tamaño de la distribución.

$$\Delta E = A_c \cdot \left( \left( \frac{1}{d_{50}^{inicial}} \right)^m - \left( \frac{1}{d_{50}^{final}} \right)^m \right)$$

$$\text{parámetros\_obtenidos} \left\{ \begin{array}{l} A_c = 97 \pm 19 \frac{Kw(\mu m)^m}{T} \\ A_c = 146 \pm 28 \frac{Kw(\mu m)^m}{m^3} \\ m = 1,17 \pm 0,10 \end{array} \right.$$

- Durante la molturación hay una rápida reducción de tamaño de partícula que provoca una variación de la media del tamaño de partícula **desde los 556nm hasta los 265nm en 40 minutos**. A partir de aquí la variación de tamaño es más lenta, para esta configuración de tamaño de bolas.
- Hay un rápido incremento en la densidad del material sinterizado pasando de 98,6% a 99,4% en cuarenta minutos de molienda. Después aumenta lentamente y parece reflejar un comportamiento asintótico por debajo del **99,7% de la densidad máxima de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** .
- Se detecta un aumento en la microdureza del material pasando de aproximadamente los 16,5 GPa hasta los 18 GPa de microdureza Vickers.
- En la microestructura del material sinterizado se observa una menor porosidad entre granos para las muestras procesadas en el molino.

- Se observa una reducción del tamaño de grano del material sinterizado a 1575°C. Se mide un cambio en el tamaño de grano desde los 3,9 $\mu\text{m}$  del material inicial hasta los 2,8 $\mu\text{m}$  de diámetro del material procesado 160 minutos en el molino. También se observa que ha habido un gran crecimiento de grano durante el sinterizado acompañado de la densificación del material.
- El material procesado en el molino genera una mayor resistencia mecánica que se refleja en el cambio de módulo de rotura o resistencia a flexión desde los 380 MPa del material inicial hasta los 430 Mpa del material procesado 120 minutos.
- De las variaciones de las características en función del tiempo de molturación, se deduce que con solo 40 minutos de procesado se obtiene un material de sustancialmente mejores propiedades mecánicas que el material inicial, tanto en densidad alcanzada, dureza y resistencia a flexión. Por encima de este tiempo las propiedades mejoran más lentamente, con la configuración actual de bolas. Por este motivo, dependiendo del valor de interés, bastará con los 40 minutos de procesado en aplicaciones tecnológicas.
- Estos cambios se reflejan en el color de las piezas, mientras que las piezas no procesadas en el molino presentan un color marfil, las procesadas presentan un brillante color blanco. Las propiedades ópticas están ligadas a la porosidad y microestructura del material. Es interesante resaltar como a simple vista se pueden observar los cambios producidos en la microestructura.



- Se ha establecido un conocimiento práctico del funcionamiento del molino de atrición. Se han creado las pautas que permiten optimizar el proceso de molturación. De todo ello se ha adquirido unos conocimientos que se pueden sintetizar en; qué se puede conseguir con un molino de estas características y cómo realizarlo.

Esto representa un incremento en el “Know How” de la producción cerámica. También permite la utilización de la máquina con otros materiales y poder extrapolar resultados a una escala de producción mayor, pasando del laboratorio a estar dentro de la cadena industrial.

### **9. Posibles acciones a realizar**

- Una mayor potencia implicaría una mayor molturación y alcanzar distribuciones de tamaño más finas. Para poder utilizar más potencia es necesario adaptar el dispositivo de refrigeración para que permita una mayor disipación de calor.
- Para el estudio se han utilizado bolas de Circona (YTZP) de tamaño entre 0,7-0,9mm. Teniendo en cuenta que el material de partida es bastante pequeño se podrían utilizar bolas de menor tamaño que serían más efectivas en el rango de tamaño de partícula utilizado.
- Para reducir la posible contaminación del material inicial sería necesario sustituir el material del tanque de almacenamiento durante la recirculación ya que el depósito actual es de acero inoxidable y puede contaminar levemente. Se podría sustituir por un matraz de Pirex u otro material resistente químicamente. También habría de cambiarse el tubo por donde entra el producto a la bomba que es de cobre y puede introducir contaminación.

# Bibliografía

Allen, Terence. **“Powder sampling and particle size measurement”**

5<sup>th</sup> ed. Chapman & Hall, cop. 1997

Arbones Mallisani, Eduardo A. **“Ingeniería Económica”**

Marcombo Boixareu Editores; PRODUCTICA.

Cammarata, R.C. **“Nanomaterials. Synthesis, Properties and applications”**

ed. A.S. Edelstein, 1996

Chinn, R.E. **“Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic**

**Microstructures; CHAPTER 4: Grinding and Polishing”**

ASM International®, [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org)

Cook, Robert F.; Lawn, Brian R. y Fairbanks, Carolyn J. **“Microstructure-**

**Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack Size on Toughness”**

J. Am. Ceram. Soc., 68 [11] 604-615 (1985)

Kovar, Desiderio and Readey, Michael J. **“Role of Grain Size in Strength Variability**

**of Alumina”** J. Am. Ceram. Soc. 77 [7] 1928-38 (1994)

Kunes, K.; Havrda, J.; Hronikova, K.; Greorova, E.; Pabst W. **“Stabilization of bioceramic suspension prepared from alumina-containing zirconia powder”**

Ceramics-Silikáty 44 (1) 1-8 (2000)

Lance, D., Valdivieso, F., Goeuriot, P. **“Relationship between micro structural evolution and dilatometric measurements during sintering of submicron  $\alpha$ -alumina”**

[www.mri.psu.edu/conferences/sint03/pdf/Valdivieso\\_1\\_2.pdf](http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/pdf/Valdivieso_1_2.pdf)

Moreno Botella, Rodrigo. **“Reología de suspensiones cerámicas”**

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005

Munro, R. G. **“Evaluated Material Properties for a Sintered alpha- $Al_2O_3$ ”**

J. Am. Ceram. Soc. Vol. 80, pp. 1919-1928 (1997).

Mendelson, Mel I. **“Average grain size in polycrystalline ceramics”**

J. Am. Ceram. Soc., Vol. 52 N°. 8 (1968)

Reed, James S. ***“Principles of ceramics processing”***

2<sup>nd</sup> ed. Wiley & Sons 1995

Shackelford, James F. ***“Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros”***

4<sup>a</sup> ed. Prentice Hall 1998

Täffner, Ulrike; Carle, Veronika; Schafer, Ute. ***“Preparation and Micro structural Analysis of High-Performance Ceramics”*** *Metallography and Microstructures of Ceramics, Composite-Metal Forms, and Special-Purpose Alloys*

American Society for Testing and Materials (ASTM) ***“Standard test method for: Water absorption, Bulk density, Apparent porosity, an Apparent specific gravity of fired whiteware products” designation: C 373-88***  
*Reported from the annual book of ASTM standards, copyright ASTM.*

Zeta-meter Inc. ***“potencial zeta: un curso completo en 5 minutos”***  
[www.zeta-meter.com/redchile.pdf](http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf)