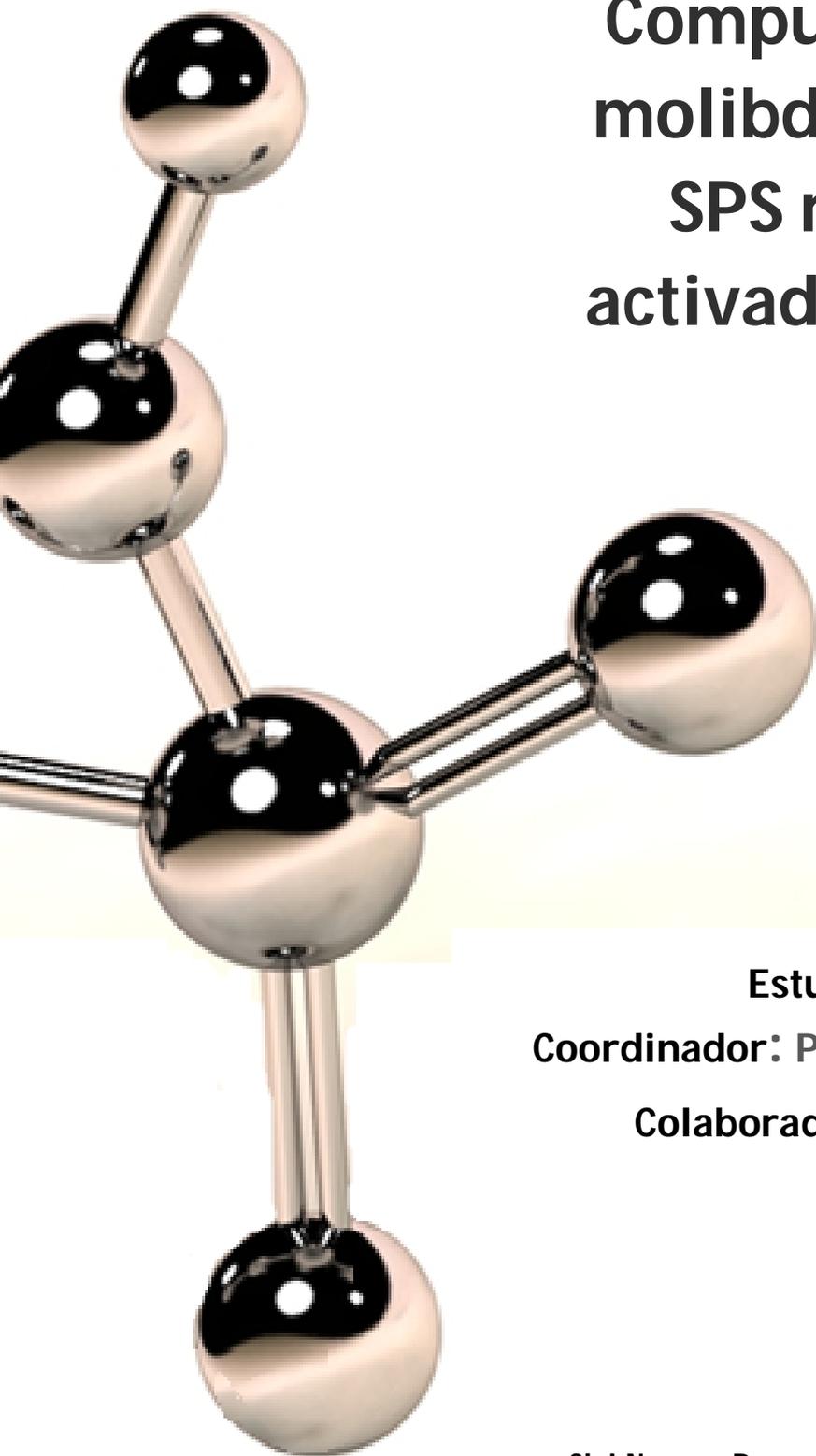


Compuestos de alúmina- molibdeno obtenidos por SPS mediante polvos activados mecánicamente



Estudiante: Carlos Boyero Molina

Coordinador: Prof. Dr. Ing. Fiz. Ionel Chicinaş

Colaboradora: Prof. Dra. Ing. M. Eugenia
Rabanal

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Este proyecto de fin de carrera ha sido realizado por Carlos Boyero, estudiante de Ingeniería industrial especializado en la rama de materiales, por la Universidad Carlos III de Madrid.

Toda la investigación y pruebas han sido realizadas en la Universidad técnica de Cluj-Napoca, Rumanía, con la supervisión de Dr. Ing. Fiz. Ionel Chicinas y con la colaboración desde Madrid de Dña. Ing. María Eugenia Rabanal.

El presente trabajo se centrará en la obtención del material compuesto metálico-cerámico formado por alúmina y molibdeno, así como su estudio de propiedades y variación de éstas en función de las proporciones de ambos constituyentes.

De una manera breve, el proceso llevado a cabo en este proyecto ha sido el siguiente:

1. Molienda de polvos de alúmina y molibdeno en un molino mecánico.
2. Estudio del tiempo óptimo de molienda.
3. Distintas composiciones de polvos compuestos son sinterizados mediante Spark Plasma Sintering en temperaturas y tiempos variables.
4. Estudio de propiedades y análisis de resultados.

1.1 ¿POR QUÉ ESTE MATERIAL?

La alúmina es un material en abundancia lo que, combinado con una buena estabilidad química y térmica y un comportamiento como aislante respecto a la electricidad y temperatura, hacen de ella un atractivo material para la ingeniería. Se usa principalmente como material refractario pero algunas de sus aplicaciones son:

- Aplicaciones médicas
- Usos refractarios
- Herramientas de corte metálicas.
- Material para moler

El molibdeno tiene un módulo de Young muy elevado y uno de los puntos de fusión más elevados de los elementos (2622°C). Es atacado lentamente por ácidos. Posee un coeficiente de expansión térmica bajo.

Los usos del molibdeno incluyen:

- Material para zonas de alta temperatura en hornos.
- Como material de aleación, contribuye a aumentar la dureza y la tenacidad de los aceros.
- Aplicaciones nucleares.

Tras conocer las propiedades de ambos materiales, esperamos encontrar un material con elevada dureza, resistencia y para aplicaciones a altas temperaturas.

2. EQUIPOS UTILIZADOS

Los equipos utilizados en el proyecto han sido numerosos. Éstos son:

2.1 EQUIPO PARA MOLIENDA MECÁNICA

Fue usado FRITSCH PULVERISETTE 4 para la molienda de polvos. Es un modelo tipo planetario, lo que permitiría moler varios polvos a la vez en diferentes cavidades.



Figura 2.1 Fritsch Pulverisette 4

El disco de apoyo y los discos contenedores del recipiente giran en direcciones opuestas, lo que conlleva un mejor resultado en la molienda.

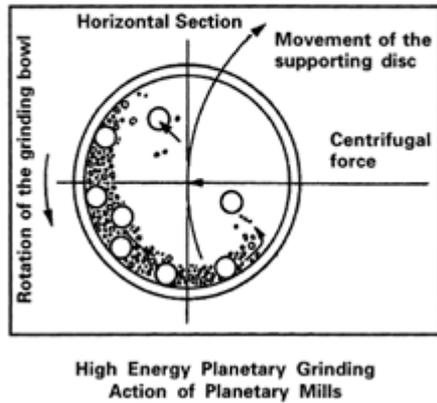


Figura 2.2 Bolas de molienda y su acción en la molienda tipo planetaria

El material de las bolas de molienda es $\text{Cr}(1,3-1,65)\%1\% \text{CO}, 3\text{Mn}$, ninguna de las bolas había sido utilizadas con anterioridad. Los parámetros a los que se trabajó serán descritos en el apartado experimental.

2.2 EQUIPO PARA EL PROCESO SPS

El horno de sinterizado fue diseñado y construido por el equipo de Ionel Chichinas y está en proceso de patente, de modo que no se ha podido incluir material visual completo.

El proceso SPS permite sinterizar material a temperaturas y tiempos mucho inferiores que en un horno convencional, siendo ésta su mayor ventaja.

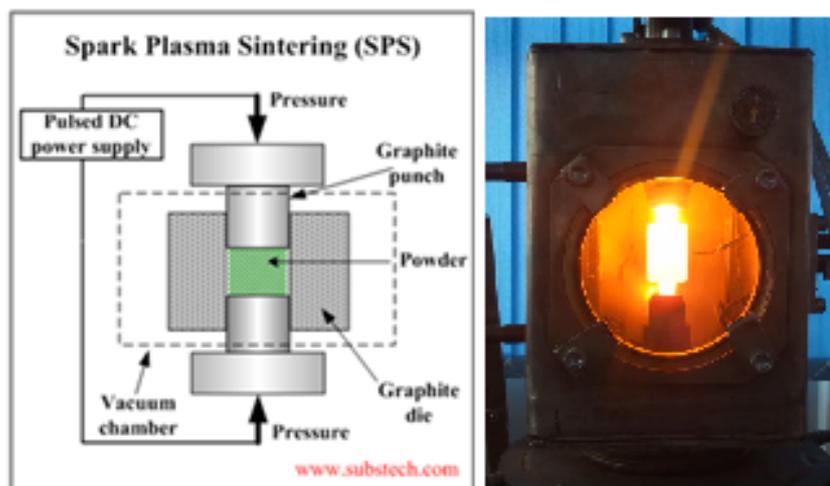


Figura 2.3 Cámara de SPS y partes

2.3 EQUIPO PARA SEM

Fue utilizado **JEOL JSM 5600LV**:



Figura 2.4 SEM propiedad de UTCN

2.4 EQUIPO PARA LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS

Analysette 22, de la compañía Fritsch, fue usado para este proceso. Permite la determinación de la forma y el tamaño de las partículas a la vez.



Figura 2.5 Analysette 22 de Fritsch

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizarán tres diferentes composiciones del material compuesto de alúmina con molibdeno, la variable será el contenido de volumen de molibdeno en %, siendo las tres composiciones formadas por 10, 20 y 30% vol. de molibdeno.

Con los datos de densidades de la alúmina y el molibdeno podremos obtener las cantidades necesarias para la elaboración del compuesto.

$$\rho_{Al_2O_3} = 3,99 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{Mo} = 10,2 \text{ g/cm}^3$$

Utilizando la fórmula:

$$m_{Mo} = \frac{\rho_{Mo} \cdot m_{total} \cdot \text{Porcentaje}_{Mo}}{\rho_{Mo} \cdot \text{Porcentaje}_{Mo} + \rho_{Al_2O_3} \cdot \text{Porcentaje}_{Al_2O_3}}$$

De modo que las cantidades, para formar 50 gramos en total de cada mezcla, son:

$$m_{Mo(10\%)} = 11.06 \text{ g}$$

$$m_{Al_2O_3(90\%)} = 38.94 \text{ g}$$

$$m_{Mo(20\%)} = 19.5 \text{ g}$$

$$m_{Al_2O_3(80\%)} = 30.5 \text{ g}$$

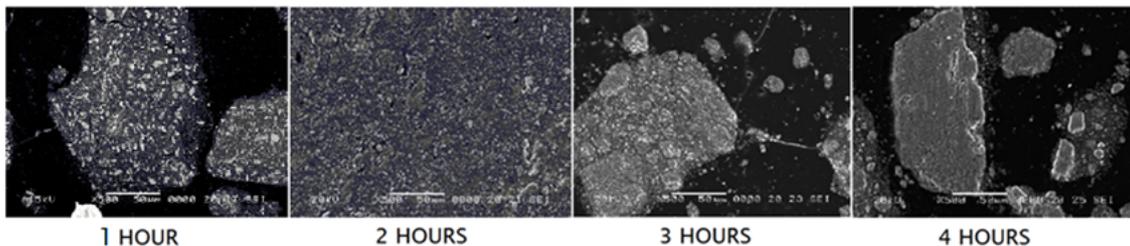
$$m_{Mo(30\%)} = 26.14 \text{ g}$$

$$m_{Al_2O_3(70\%)} = 23.86 \text{ g}$$

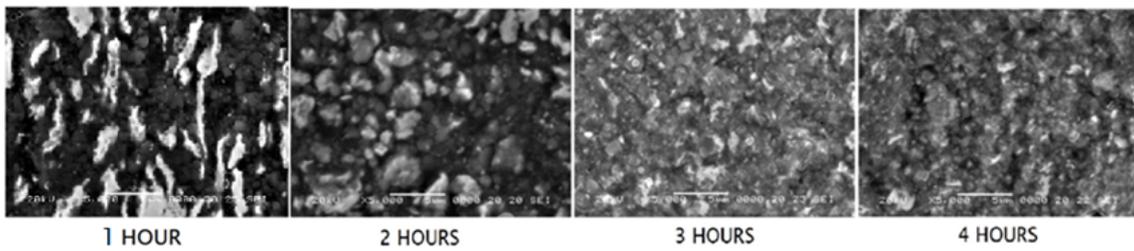
3.1 TIEMPO DE MOLIENDA

Para obtener el tiempo óptimo, moleremos el polvo con contenido medio en volumen de molibdeno, 20%, en diferentes tiempos y observaremos posteriormente cuál de ellos es el mejor. Analizaremos las muestras de 1 hora, 2 horas, 3 horas y 4 horas. Los resultados del SEM muestran lo siguiente:

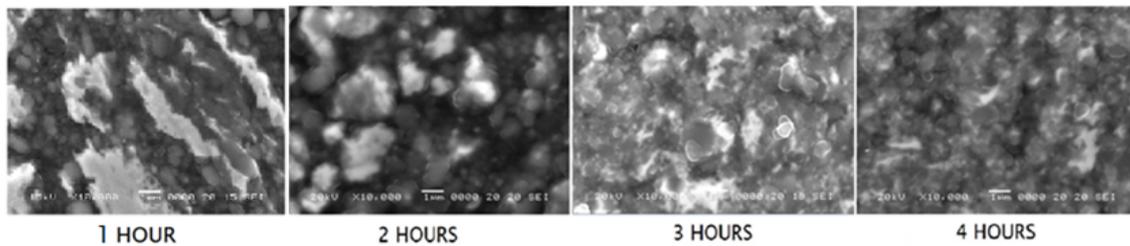
X500



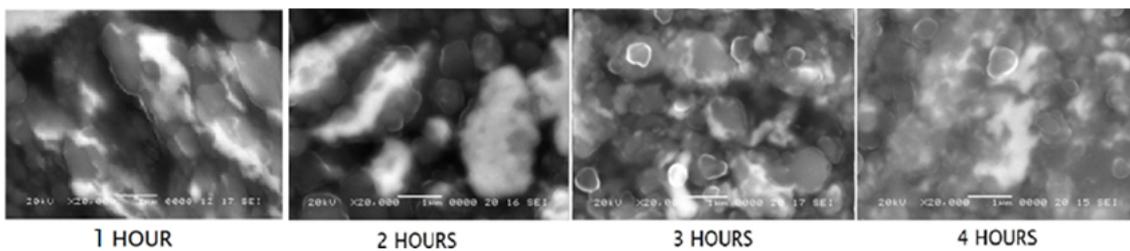
X5000



X10000



X20000



Vemos en el SEM que la mejor opción es la molienda durante 3 horas. 1 hora no es suficiente, se puede observar el molibdeno en forma laminar, lo que no es un buen resultado. 2 horas es mejor solución que la anterior, pero las partículas son algo grandes. Respecto a 3 y 4 horas apenas hay diferencias en las imágenes, pero en el caso de 4 horas se encontró mayor contaminación por hierro (debido a las bolas de acero de la molienda).

Debido a estas razones el tiempo elegido para realizar la molienda en las tres composiciones de alúmina con molibdeno fue de 3 horas.

Variables de la molienda:

- Tamaño de las bolas: diámetro: 14 mm
- Atmósfera de argon.
- Velocidad del disco principal: 400 rpm
- Velocidad del disco con el recipiente: -800rpm
- BPR: 10:1

Una vez molido el polvo se procedió a realizar las piezas por SPS.

Las variables para la sinterización se muestran en la siguiente tabla:

Temp\time	1 min	2 min	5 min	10 min
600°C		X		
700°C		X		
800°C	X	X	X	X
850°C		X		

Presión: 30MPa. 100 bares tras tabla de conversión en función del tamaño de las piezas.



Figure 3.1 Cámara de SPS durante la sinterización y manómetro a 100 bares de presión.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez tenemos las piezas, pasamos a obtener sus densidades relativas, sabiendo que las densidades teóricas son:

Tabla 4.1 Densidades teóricas par alas diferentes composiciones

Mezcla de polvos	Densidad teórica (g/cm ³)
90Al ₂ O ₃ /10Mo	4.575
80Al ₂ O ₃ /20Mo	5.2
70Al ₂ O ₃ /30Mo	5.825

Comparando las tres composiciones:

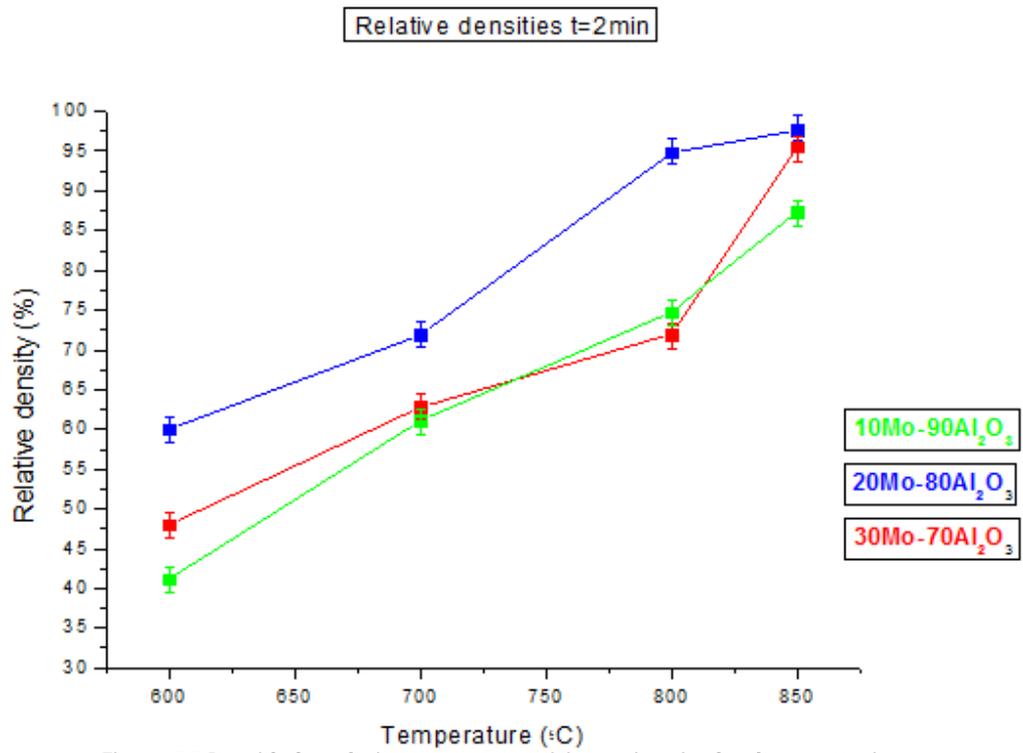


Figura 4.2 Densidades relativas para composiciones sinterizadas durante 2 min

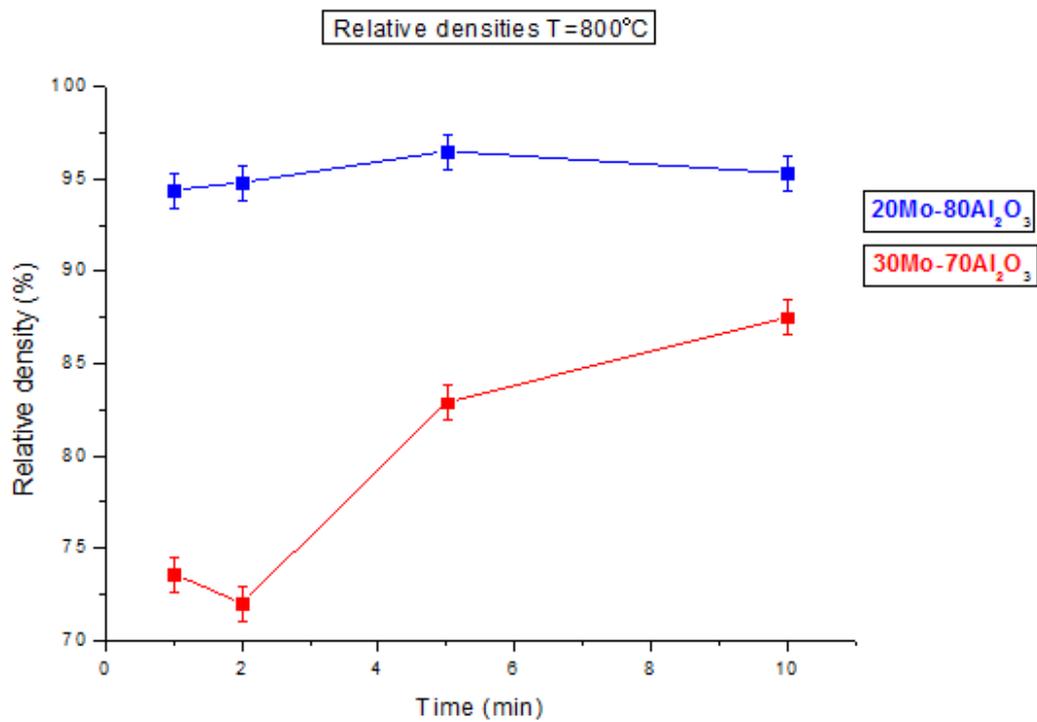


Figura 4.3 Densidades relativas para las composiciones de 20Mo-80Al₂O₃ y 30Mo-70Al₂O₃ (vol. %) sinterizadas a 800 °C a diferentes tiempos.

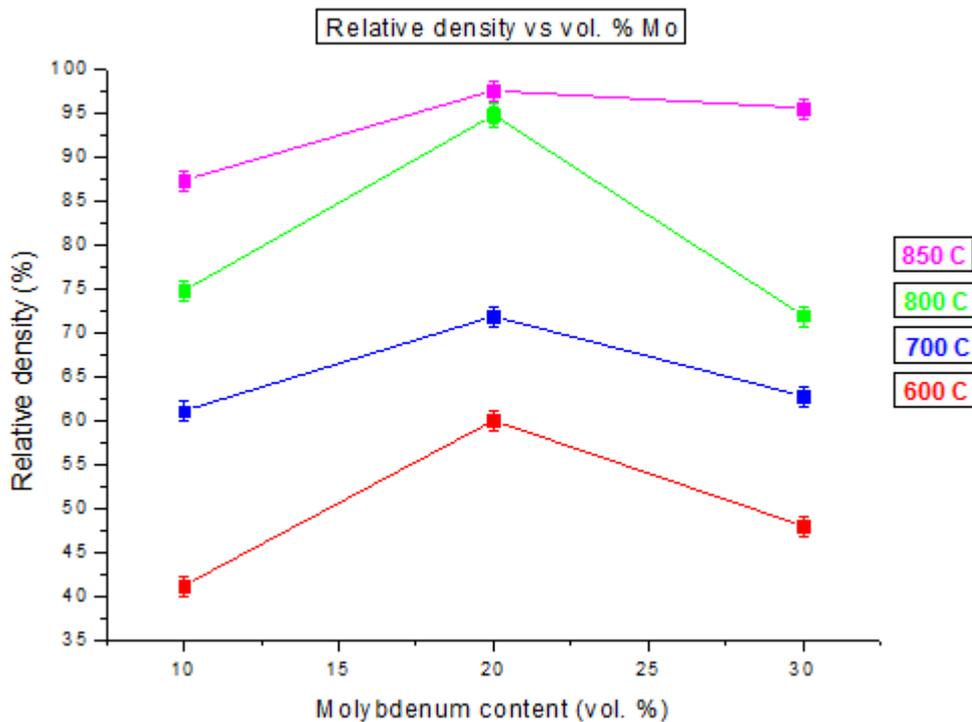


Figura 4.4 Densidades relativas para composiciones sinterizadas durante 2 min

Vemos que los mejores resultados se obtienen para las piezas con el 20% vol. de molibdeno. En principio se esperaba encontrar mejores resultados para las piezas con mayor contenido de metal, pero no ha ocurrido así. Sólo a la mayor temperatura de sinterización, 850 °C, hemos obtenido una densidad relativa similar a las de 20% vol de molibdeno.

Esto pudo ser debido a que el tiempo óptimo de molienda lo obtuvimos para la mezcla del 20%, de modo que para los compuestos de otras proporciones no ha sido el tiempo óptimo, obteniendo estos resultados variables.

Para demostrar esto se procedió a realizar una prueba de distribución de tamaño de partículas a los polvos molidos durante 3 horas de las 3 composiciones, mostrando lo siguiente:

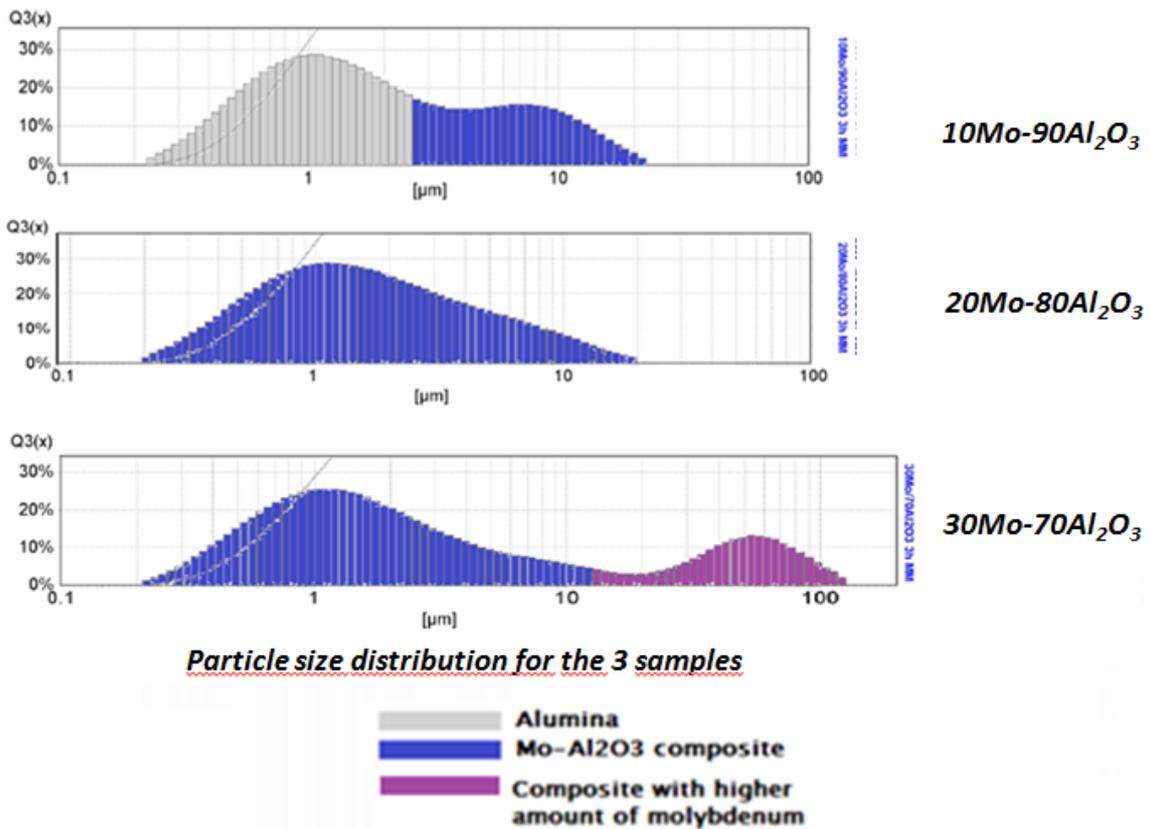


Figura 4.5 Distribuciones de tamaño de partículas para las tres composiciones.

Vemos que la mejor distribución se obtuvo, como se adelantó anteriormente, en la mezcla con 20% vol. de molibdeno.

En el caso del 10% vol. obtuvimos mucha alúmina, y en el caso del 30% vol. obtuvimos compuestos de diferentes naturalezas, con mayor contenido de molibdeno uno de ellos.

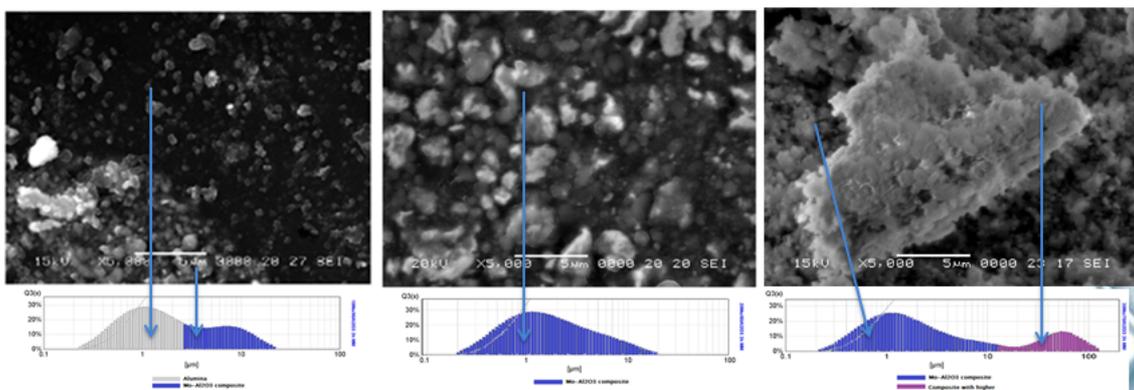


Figura 4.6 Distribuciones de tamaño de partículas para las tres composiciones y sus SEM.

Tras estos resultados, se procedió a realizar las pruebas de compresión a las piezas, obteniendo los siguientes resultados:

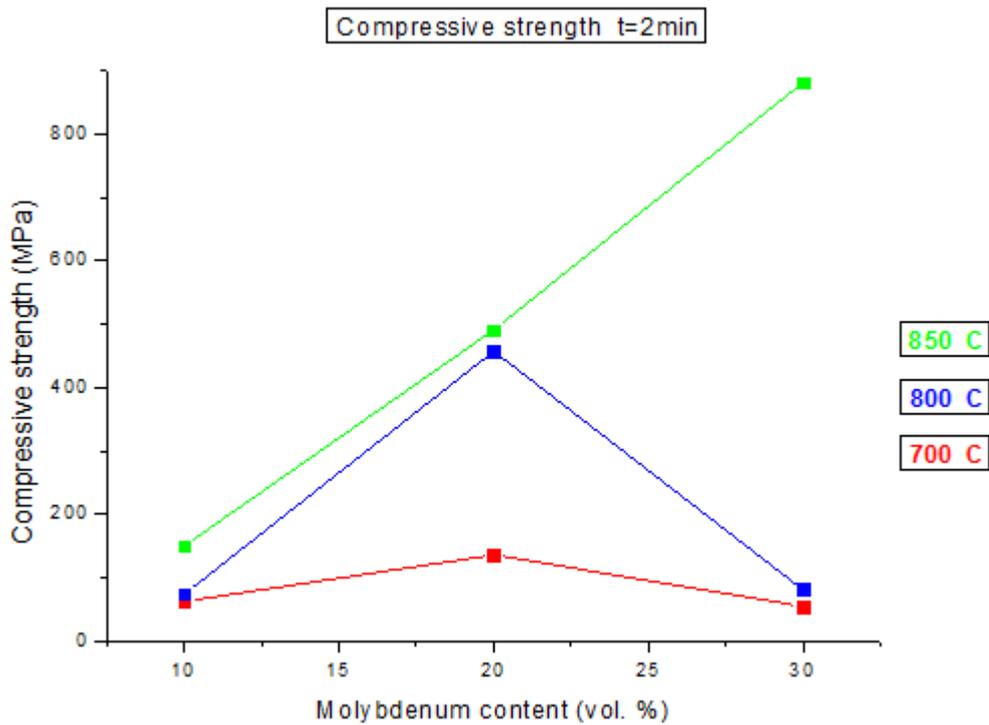


Figura 4.7 Resistencia a la compresión de los distintos compuestos

Vemos como la pieza de 30% vol, al ser sinterizada a 850°C, la cual obtuvo una densidad relative muy alta, es la que mayor resistencia a compresión alcanzó.

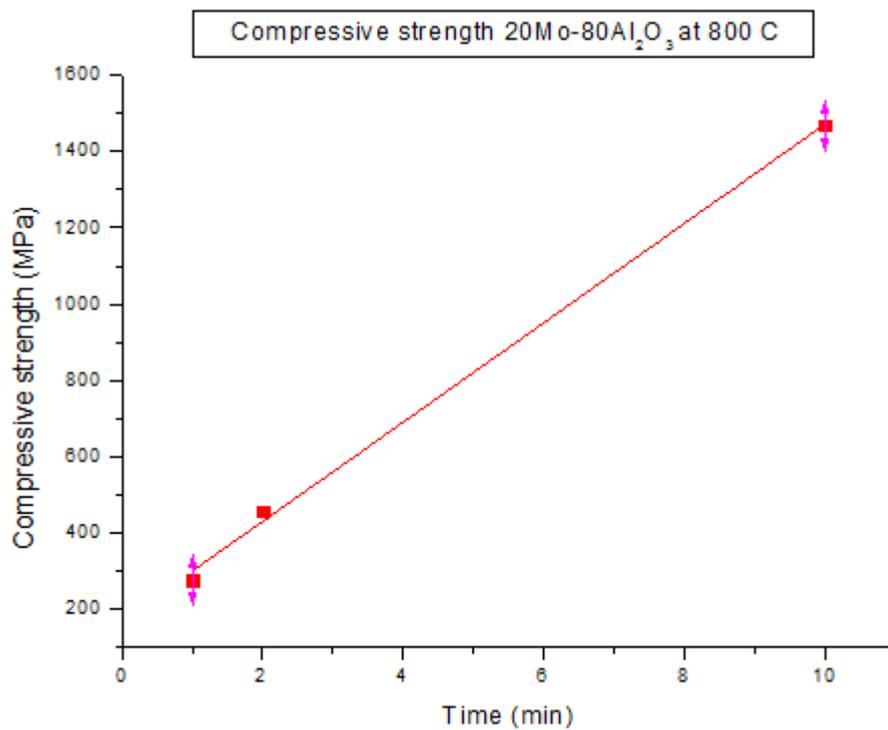


Figura 4.8 Resistencia a la compresión de la composición 20Mo-80Al₂O₃ sinterizada a 800 °C

En el caso del 20% vol. se llegó a alcanzar la cifra de 1,4 GPa de resistencia a compresión.

5. CONCLUSIONES

Podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El molibdeno y la alumina formaron un gran material compuesto, especialmente la mezcla **20Mo-80Al₂O₃**.
- Polvos de 20Mo-80Al₂O₃ se molieron a diferentes tiempos, obteniendo 3 horas como el tiempo de molienda óptimo.
- Tras sinterizar por SPS las densidades relativas más altas se obtuvieron con la mezcla **20Mo-80Al₂O₃ powders**, aunque la composición 30Mo-70Al₂O₃ a 850°C obtuvo un 95,3% de densidad relativa, un resultado similar.
- **La temperatura** fue el factor principal para el proceso de sinterización.
- Similares densidades relativas se alcanzaron con la mitad de temperatura y menos de una tercera parte del tiempo respecto al proceso de prensado en caliente.
- Las pruebas de distribución de tamaño de partículas mostraron que la composición 20Mo-80Al₂O₃ alcanzó los mejores resultados debido a que sus partículas tenían un tamaño más similar, formando un compuesto más homogéneo.
- Los diferentes tamaños de partículas afectaron, por tanto, a la densidad relativa final.
- Se realizaron pruebas de compresión y mostraron que las piezas consiguieron una gran resistencia a la compresión, alcanzando casi 1,5 GPa en una de ellas.