



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y METALURGIA.

**“EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE BOLA EN LA
MOLIENDA DE Cu, CuO Y EL ALEADO MECÁNICO DE Cu – 15 %
ATÓMICO DE Al EN UN MOLINO HORIZONTAL DE BOLAS”**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE
INGENIERO MINERO METALÚRGICO**

P R E S E N T A:

ROBERTO RAMÍREZ MARTÍNEZ.

DIRECTOR: DR. JAIME GUERRERO PAZ.

Pachuca, Hgo, febrero 2006.



Í N D I C E

Í N D I C E.....	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABLAS.	V
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
JUSTIFICACIÓN	5
OBJETIVOS Y METAS	6
CAPITULO I. GENERALIDADES.	7
1.1 Principios del proceso de molienda.....	7
1.1.1 Molienda de materiales frágiles y dúctiles.....	13
1.1.2. Molienda ultrafina de materiales frágiles.....	17
1.1.3 Selección de los medios de molienda.....	19
1.1.4 Características de los polvos durante la molienda.....	20
1.1.5 Energía introducida durante la molienda.....	22
1.1.6 Equipo de molienda.....	22
1.2 Aleado mecánico.....	25
1.2.1 Mecanismo de la aleación.....	27
1.2.2 Materias primas	28
1.3 Agentes de control en la molienda y aleado mecánico.....	28
CAPITULO II. ANTECEDENTES	34
2.1 Investigaciones recientes sobre el tema.....	34
1.2.1 Estudio de la efectividad del aleado mecánico.....	34
CAPITULO III. EXPERIMENTACIÓN	36
3.1 Material.....	36

3.2 Equipo.....	36
3.3 Desarrollo experimental.....	41
3.3.1 Molienda.....	42
3.3.2 Aleado mecánico.....	44
3.3.3 Caracterización.....	45
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 Cinética de la molienda de Cu y CuO, usando diferentes distribuciones de tamaño de bola.....	46
4.2 Determinación del grado de aleado mecánico alcanzado en Cu-15% atómico Al usando diferentes distribuciones de tamaño de bola.....	52
4.3 Efecto de la distribución de tamaño de bola en la molienda y aleado mecánico. ...	55
CONCLUSIONES.....	59
REFERENCIAS.....	60
GLOSARIO.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1.1. Modelo del evento de impacto, mostrando la formación de un microcompacto [3].	7
Figura. 1.2. Proceso de atrapamiento de un microvolumen de polvo entre dos bolas en una carga de bolas y polvos agitados homogéneamente [4].	12
Figura. 1.3 Bolas de molienda cubiertas con polvo de: (a) Cemento. (b) Mármol. (c) Sílice. (d) Silicio. (e) Corindón [4].	13
Figura.1.4 Espigas de magnesio formadas con bolas de 12.7 mm de diámetro después de una molienda prolongada en un molino vibratorio de bolas sin utilizar agente de control [4].	13
Figura. 1.6. Efecto del tiempo de molienda en el cambio de forma de las partículas de la aleación Ti-6Al-4V. (a) Polvo inicial. (b) Después de 1 hr. (c) Después de 2 hrs. (d) Después de 4 hrs. (e) Después de 8 hrs. (f) Después de 16 hrs [6].	15
Figura.1.7 Efecto del tiempo de molienda en la dureza de polvos de Níquel [9].	21
Figura.1.8. Relación entre el ensanchamiento de picos de rayos X y tiempo de molienda en un molino vibratorio para polvos de Ni [9].	22
Figura. 1.9 Molino de tambor usado para molienda de polvos metálicos [11].	24
Figura. 3.1. Mesa de rodillos para molinos de bolas.	36
Figura. 3.2 Molino de bolas utilizado en el presente estudio.	37
Figura. 3.3. Equipo de difracción de rayos X.	39
Figura 3.4. Analizador centrífugo de tamaño de partícula, marca Shimadzu modelo SA-CP4.	40

Figura. 3.5 Analizador de tamaño de partícula marca Beckman Coulter, modelo LS 13320	40
Figura. 3.6 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente trabajo.....	41
Figura. 3.7 Diagrama de flujo del proceso de molienda en húmedo desarrollado en el presente trabajo.....	43
Figura. 3.8 Diagrama de flujo para aleado mecánico utilizado en el presente trabajo.....	44
Figura. 4.2 Diámetro mediano (D_{50}) de DTB2 de las curvas q_0 , q_2 y q_3	48
Figura. 4.3 Curvas de Frecuencia Relativa Acumulativa de % en volumen de los polvos molidos de CuO usando las diferentes DTB.	50
Figura. 4.4 Difractogramas de la aleación Cu-15%at. Al obtenida por aleado mecánico durante 96 horas con las diferentes distribuciones de tamaño de bolas. Las líneas punteadas indican la posición de los picos de Cu.....	52
Figura. 4.5 Valores de parámetros de red de la solución sólida rica en Cu del sistema Cu-Al determinadas por Obinata y Wassermann [32].....	54

LISTA DE TABLAS.

Tabla 2.1 Condiciones de proceso de la molienda en húmedo y características de los polvos de Al, AlB ₂ , MoSi ₂ y Cu	35
Tabla 3.1. Distribuciones de tamaño de bola.....	38
Tabla 4.1 Parámetros de red (a_0) de las soluciones sólidas formadas por aleado mecánico de la composición nominal Cu-15% at. Al, usando diferentes DTB's.....	53
Tabla 4.2 Factores inherentes a las distintas distribuciones de tamaño de bola usadas en el presente estudio que variaron en los diferentes tipos de distribución de tamaño de bolas.....	55

RESUMEN

Durante este trabajo se realizaron moliendas de Cu y CuO, así como aleado mecánico de Cu-15% atómico Al en un molino de bolas tipo horizontal de baja energía, de 12.5 cm de diámetro por 12.5 cm de largo. Se utilizaron 3 diferentes distribuciones de tamaño de bolas (DTB). Se realizaron moliendas con tiempos de 0.5, 2, 8 y 16 horas utilizando una relación volumen bolas/polvo de 250 y 177 para CuO y una relación sólido-líquido de 70-30 para la molienda. El aleado mecánico se llevó a cabo en 96 horas y se utilizó una relación volumen bolas/polvo de 67.

Los polvos obtenidos, se analizaron en el ATP (Analizador Centrifugo de Partícula) para determinar los diámetros medianos (D_{50}) de las partículas. También se utilizó el difractómetro de Rayos X para conocer las transformaciones de fase presentes en los polvos de Cu- 15% at. Al

Las moliendas realizadas sirvieron para encontrar la DTB efectiva para moler material dúctil y frágil (Cu, CuO) y para encontrar la DTB efectiva para alear mecánicamente sistemas dúctiles como Cu.15%at.Al.

La DTB efectiva en la molienda de Cu fue la DTB2 con la cual se obtuvo un diámetro mediano de partícula (D_{50}) mínimo de 18 μm en 8 horas. Las tres DTB's usadas en la molienda de CuO fueron igualmente efectivas, ya que con las 3 DTB's se obtuvo un diámetro mediano (D_{50}) similar que estuvo en un rango de 0.1 μm a 0.5 μm en un tiempo

de 0.30 horas respectivamente. La DTB2 resultó ser la más efectiva en el aleado mecánico de Cu-15%at.Al, obteniéndose completa solubilidad de Al en Cu en 96 horas.

INTRODUCCIÓN

El interés inicial de la metalurgia de polvos creció desde el estudio de los materiales base, utilizando elementos comunes como el cobre y hierro por medio de una tecnología de menor costo. Desde los años cuarenta, varios materiales menos comunes han sido procesados a partir de polvos, incluyendo metales refractarios y sus aleaciones (Nb, W, Mo, Zr, Ti y Re). La mayoría de las piezas estructurales producidas a partir de polvos están basadas en hierro. Igual de interesante ha sido la evolución de las aplicaciones. Inicialmente, algunos componentes hechos con polvos fueron seleccionados para ser fabricado simplemente por su bajo costo.

La conminución mecánica es el método más extensamente usado para la producción de polvos de metales duros y frágiles. Existen diferentes tipos de molinos donde se realizan estos tipos de molienda, siendo estos: molino agitador (spex), atricionador y de bolas. Existe un creciente interés en la molienda de polvos metálicos con tamaños de partículas finas, particularmente por la aleación mecánica (aleación en estado sólido).

La molienda debe considerar el tipo de fractura de las partículas para una mejor selección del equipo y las condiciones en que las partículas deben ser molidas. Por otro lado, una de las ventajas más grandes de la aleación mecánica está en la síntesis de nuevas aleaciones que no son posibles de obtener por ninguna otra técnica.

Existe diferentes parámetros que permiten hacer efectiva la molienda y el aleado mecánico, tales como el tipo de molino, la relación bolas/polvo, el tipo de agente de control y la distribución de tamaño de bola. Con respecto a esta última variable se ha encontrado limitada información sobre su efecto en la molienda de polvos frágiles y dúctiles, así como

en el proceso de aleado mecánico. En el Área Académica de Materiales y Metalurgia se han realizado trabajos [1, 2] para conocer el efecto de la relación bolas/polvo y se han determinado las relaciones de volumen bolas/polvo efectivas para molienda y aleado mecánico para polvos dúctiles y frágiles.

En el presente trabajo se utilizaron diferentes distribuciones de tamaño de bolas para así poder determinar su efecto en el aleado mecánico y molienda, por lo tanto este es una continuación de los realizados anteriormente en el Área Académica de Materiales y Metalurgia.

JUSTIFICACIÓN

El aleado mecánico y la molienda contribuyen al éxito de la Metalurgia de Polvos (MP). Primeramente están las variadas aplicaciones que confían en la economía de producción de piezas complejas. También los polvos metálicos permiten fabricar aleaciones abajo del punto de fusión de los metales. Las técnicas de la MP son atractivas dado que todo el procesamiento es logrado en el estado sólido.

En la actualidad se cuenta con información limitada acerca del efecto de las distribuciones de tamaños de bolas en la molienda y en el aleado mecánico de materiales frágiles y dúctiles como son (Cu, CuO y Cu-15%at Al); con este trabajo se pretende determinar la distribución de tamaño de bola más efectiva para estos sistemas para lograr un mejor refinamiento de los polvos, además de alcanzar una completa aleación, así como también reducir los tiempos del proceso para que posteriormente se pueda llevar este proceso a nivel planta piloto y a escala industrial.

En México, este proceso no se encuentra establecido a nivel industrial, por lo que su estudio, difusión y desarrollo es importante, y este trabajo pretende contribuir al mejor entendimiento de los procesos de molienda y aleado mecánico.

OBJETIVOS Y METAS

OBJETIVO GENERAL.

Determinar el efecto de distribución de tamaño de bola en la molienda y aleado mecánico para polvos dúctiles y frágiles en un molino horizontal.

OBJETIVO ESPECIFICO.

- Determinar el efecto de tamaño de bola en molienda de polvos de Cu y CuO y en el aleado mecánico de Cu – 15%at Al.

METAS.

Determinar la distribución de tamaño de bola más efectiva en la molienda de polvos de Cu y CuO, así como en el aleado mecánico de Cu – 15%at Al, probando tres diferentes distribuciones de tamaño de bola utilizando un molino horizontal de bolas de 12.5 cm de diámetro por 12.5 cm de largo.

Se considerará que la efectividad de la molienda se alcanza cuando se obtengan las siguientes características:

- Tamaño mediano (D_{50}) de partícula.
- Tiempo corto de molienda.

Y para el aleado mecánico será:

- Completa solución sólida de Al en Cu

CAPITULO I. GENERALIDADES.

1.1 Principios del proceso de molienda.

El fenómeno de impacto es típico en las operaciones de molienda en seco y húmedo que usan medios de molienda de colisión tales como los empleados en los molinos de bolas, molinos vibratorios y atricionadores.

El proceso de impacto es mostrado en la figura 1.1. Este modelo representa el momento de colisión en el cual algunas partículas son atrapadas entre dos bolas chocando dentro de un espacio ocupado por una densa nube de polvo.

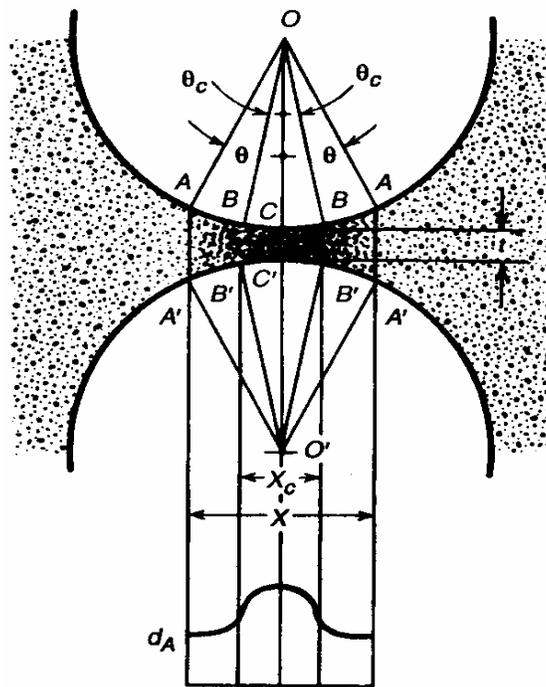


Figura. 1.1. Modelo del evento de impacto, mostrando la formación de un microcompacto [3].

Para las relaciones de D/d (diámetro de bola/diámetro de partícula), encontradas en molienda de partículas finas menor a 100 mallas, ($150\mu\text{m}$), el volumen atrapado de

partículas se encuentra dentro del microvolumen $BB'-BB'$.

El número de partículas dentro del microvolumen $BB'-BB'$, dominado por el esfuerzo de impacto de compresión, puede contener desde una sola partícula a varios millones, dependiendo del promedio del tamaño de la partícula y el radio de la bola o superficie curvada en contacto con el volumen atrapado.

El número de partículas de diámetro (d) atrapadas entre el impacto de dos bolas en una masa de polvo suelto podría incrementarse cuando el tamaño de la bola de diámetro (D) se incremente. Sólo se incrementará la probabilidad de atrapamiento e impacto de una partícula entre dos bolas llenado con polvo (porcentaje de espacio entre las bolas llenado con polvo), causando un aumento de la densidad aparente del polvo atrapado en el microvolumen $BB'-BB'$.

Si la fuerza compresiva de impacto empleada por las bolas es suficiente, las partículas fracturadas son compactadas dentro de una zona crítica de diámetro X_c y grosor (t), dentro del límite de $BB'-BB'$. Teóricamente la zona de compactación no excede $AA'-AA'$. Durante el inicio de la molienda, el microvolumen de polvo compactado puede contener partículas originales y fragmentos provenientes de partículas fracturadas. Las partículas originales mantenidas en el microvolumen, pueden estar rodeadas por partículas largas que antepone la fractura y partículas finas que absorben y disipan la fuerza de impacto fuera de la fractura.

En la zona CC' , la densidad de la capa de partículas atrapadas (d_A), varía desde el punto máximo (punto del primer contacto entre las bolas) a la densidad de la nube de polvo libremente agitado fuera de los dos límites AA' .

Las bolas se desaceleran durante el impacto debido al efecto de amortiguamiento del polvo

atrapado, ocurriendo un desplazamiento radial de partículas de polvo lejos de la línea de contacto O-O'. Entre mayor sea el grado de curvatura de las bolas más alta será la velocidad de proyección. El desplazamiento radial del polvo es detenido por fricción entre las partículas y la superficie de las bolas. Tal desplazamiento es dependiente de la aspereza de la partícula, de la superficie de la bola y del grado de adherencia (agarre mecánico o soldadura entre las partículas y la superficie de las bolas.)

La conminución es similar para la compactación de impacto de un polvo compacto radialmente suelto. Siendo la compactación con una masa de polvo que es caracterizado por espacios relativamente grandes entre partículas comparado a los tamaños de partículas. El producto final es una masa de polvo con poros comparativamente pequeños.

La primera etapa de la compactación consiste en el reapilamiento de partículas. Estas se deslizan más allá de una a otra con una mínima deformación y fractura, produciendo algunos finos, especialmente en partículas frágiles irregularmente formadas. Durante esta etapa, se reduce la fluidez del polvo, y los espacios vacíos se llenan parcialmente de las partículas finas. La forma de la partícula desempeña un papel importante durante esta etapa. Las partículas esféricas, teniendo la fluidez más grande y la menor fricción, se expulsan casi totalmente entre las bolas que se impactan; las partículas en forma de escama tienen una fluidez menor y presentan mayor resistencia friccional al flujo, por lo cual tienden a ser conservadas entre las superficies de las bolas. Las partículas con superficies irregulares también tienden a enlazarse mecánicamente en una aglomeración.

La segunda etapa de la compactación implica la deformación elástica y plástica de partículas. Durante esta etapa, puede ocurrir la soldadura en frío entre las partículas. La deformación elástica desempeña un papel relativamente de menor importancia, mientras

que la deformación plástica y la soldadura en frío tienen efectos principales, dependiendo de la ductilidad de los materiales y del ambiente en que se muele. Para los materiales cerámicos y metálicos frágiles, la deformación plástica y la soldadura en frío tienen poco efecto en la pulverización. Sin embargo, la deformación plástica y la soldadura en frío tienen gran importancia en el mecanismo de molienda para los metales dúctiles. La mayoría de los metales se endurecen por trabajo en frío durante la segunda etapa de la compactación, lo cual provoca un aumento en su resistencia a la deformación.

Finalmente, la tercera etapa de la compactación implica la fractura de la partícula, esto da lugar a la deformación y/o a la fragmentación adicional de las partículas.

Según lo mostrado en la Fig. 1.1, la densidad de la capa de polvo (d_A) alcanza un máximo en la base de la zona de compactación, CC' . La resistencia del microcompacto formado en esta etapa depende de la fuerza de los enlaces entre las superficies de las partículas, que a su vez, depende de factores tales como: la rugosidad de la superficie de las partículas, las películas de óxido en metales, la limpieza superficial, además de la temperatura, y de la fuerza del impacto.

El tamaño del microcompacto depende de los factores antes dichos, además de la forma y del tamaño de la partícula, de la aspereza superficial de las bolas y de su tamaño. Así, la fuerza de enlace partícula-partícula se extiende de muy débil para los cerámicos a muy fuerte para los metales. Para la mayoría de los materiales cerámicos, el microcompacto se desintegra debido a los enlaces débiles de Van der Waals y debido a la proyección de las partículas cuando chocan las bolas.

La gama de tamaños del microcompacto se extiende desde muy pequeños para los materiales no metálicos levemente dúctiles, tales como el cloruro de sodio, a relativamente

grandes para los polvos metálicos altamente dúctiles, dependiendo de las características del polvo y del tipo de fuerzas de unión asociadas al tamaño de las partículas.

Si las especies en el ambiente promueven la adherencia entre la superficie de las partículas, las aglomeraciones tienden a ser muy grandes. En general, las reacciones químicas entre el fluido y la superficie de las partículas, desarrolladas en molienda en húmedo, inhiben la formación de la aglomeración y promueven la pulverización, especialmente para los polvos metálicos. Cuanto menos reactivo sea el líquido de molienda, mayor es la tendencia de las partículas a aglomerarse por soldadura (formación de agregados.)

Para lograr un mejor entendimiento de lo descrito anteriormente, es necesario visualizar las posibles interacciones de bolas y polvo dentro del molino. La figura 1.2 muestra el proceso de atrapamiento de un microvolumen de polvo entre dos bolas, de una carga de bolas y polvo agitado uniformemente dentro de un molino, asumiendo no-rotación o movimiento transversal de las bolas. Entre las etapas 1.2 (a) y (c), un cierto volumen de polvo es atrapado durante el impacto entre dos bolas. La cantidad atrapada de polvo en el microvolumen impactado depende de muchos factores, incluyendo el tamaño de partícula y de bola, la densidad aparente de la nube de polvo, la concentración y viscosidad de la suspensión (en el caso de que la molienda se realice en húmedo), la presión del gas dentro del molino, la rugosidad de la superficie de las bolas, y la velocidad de las bolas. Antes del impacto, la mayoría de las partículas son proyectadas formando una nube de polvo (ver figura 1.2 a.). Las bolas al impactarse atrapan solo una fracción de partículas que llega a ser compactada, tal como se muestra en la figura 1.2c, representando el impacto por dos bolas ubicadas en la parte central de dicha figura, las cuales son identificadas con dos flechas de sentidos opuestos. Si la fuerza de impacto es suficiente, el volumen atrapado del polvo es

compactado para formar una partícula aglomerada (ver figura 1.2 d), la cual es liberada después del impacto cuando las bolas son impulsadas por la energía elástica (ver figura 1.2 e.). Si el enlace ocurre por soldadura en frío en la superficie de las partículas impactadas por las bolas, y la fuerza de tal enlace es grande, el aglomerado de partículas no se romperá y se formará un agregado.

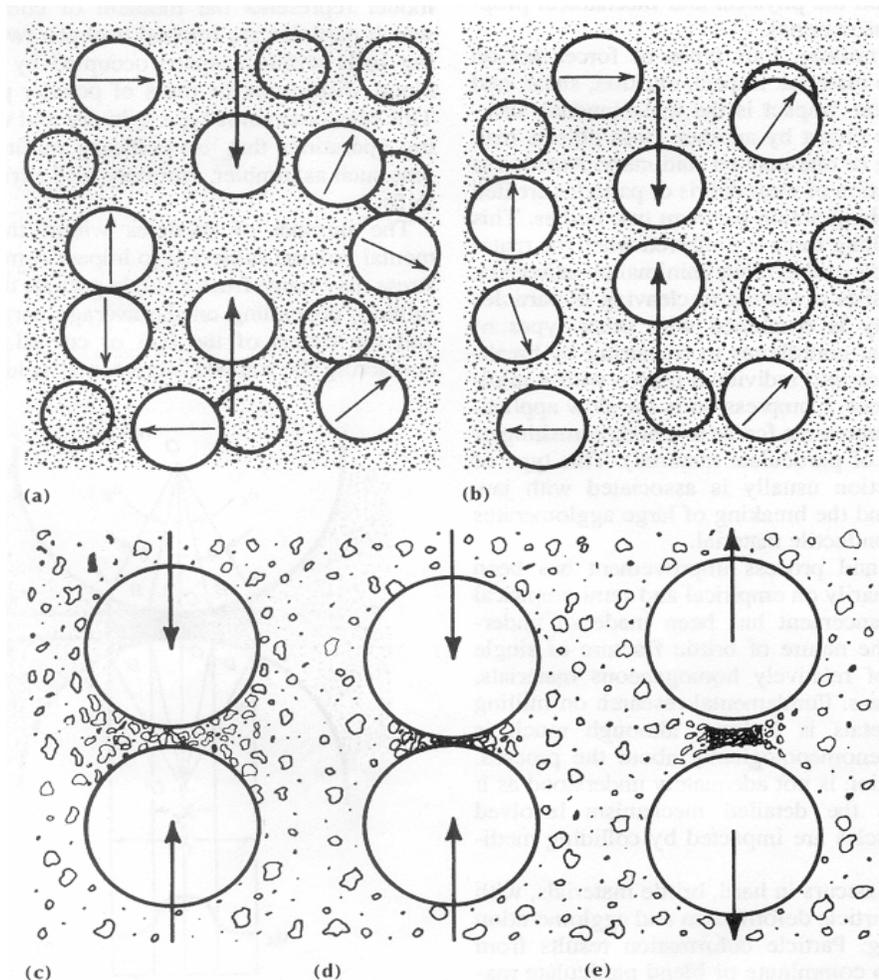


Figura. 1.2. Proceso de atrapamiento de un microvolumen de polvo entre dos bolas en una carga de bolas y polvos agitados homogéneamente [4].

Adicionalmente, las partículas tal como sucede con los materiales dúctiles pueden enlazarse a la superficie de las bolas, llegando a cubrirlas totalmente, tal como es mostrado en las figuras 1.3 y 1.4.

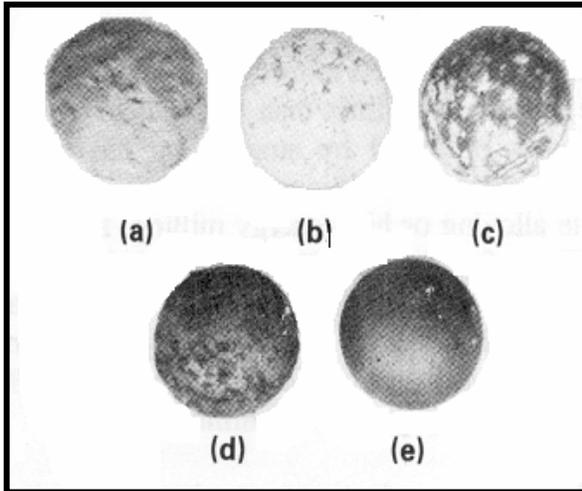


Figura. 1.3 Bolas de molienda cubiertas con polvo de: (a) Cemento. (b) Mármol. (c) Sílice. (d) Silicio. (e) Corindón [4].

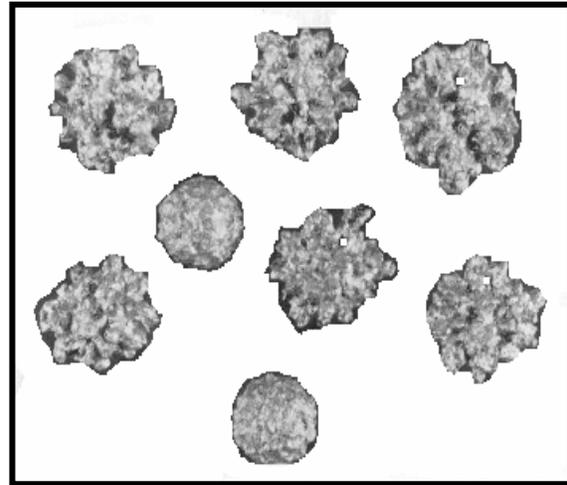


Figura.1.4 Espigas de magnesio formadas con bolas de 12.7 mm de diámetro después de una molienda prolongada en un molino vibratorio de bolas sin utilizar agente de control [4].

1.1.1 Molienda de materiales frágiles y dúctiles.

Las partículas se caracterizan por su distribución de tamaño, forma, y textura superficial, siendo determinantes en su fluidez, densidad aparente, color, sinterabilidad, compactabilidad, y por consecuencia, en las propiedades de los productos sinterizados.

Las características de las partículas determinan la manera en la cual estas son deformadas o fracturadas durante la molienda, debiendo ser consideradas para una mejor selección de las condiciones de dicho proceso. La figura 1.5 ilustra la molienda de partículas de material frágil y dúctil. Donde F nos indica la fuerza que aplican las dos bolas durante el impacto.

Las partículas frágiles, como son los cerámicos y metales frágiles, se reducen rápidamente en polvos finos y ultrafinos (ver figura 1.5 a.) Las partículas individuales dúctiles no se fracturan, sino que se deforman, de tal modo que experimentan un cambio de forma con poco o nada de cambio en su masa (ver figura 1.5 b.). Las partículas grandes de materiales frágiles se rompen en fragmentos, mientras que las partículas dúctiles se deforman, adquiriendo primero la forma de hojuela y después la forma de escama

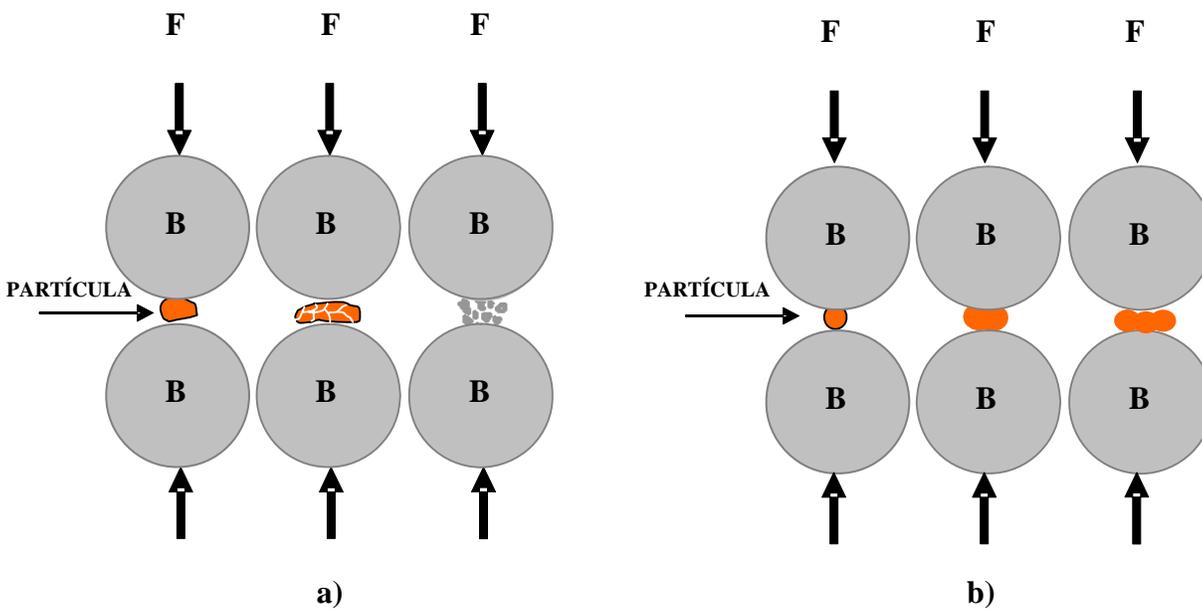


Figura. 1.5 Esquema del efecto del impacto de las bolas en: a) Partícula frágil. b) Partícula dúctil. [5]

En la figura 1.6 muestra un ejemplo de la forma obtenida por los materiales dúctiles durante la molienda.

La conminución mecánica es el método más extensamente usado para la producción de polvos de metales duros y polvos de óxidos. Dependiendo del grado de sinterización que se pretenda alcanzar en el producto, será el tamaño del polvo a usar, el cual a su vez es determinado por las condiciones empleadas durante la molienda.

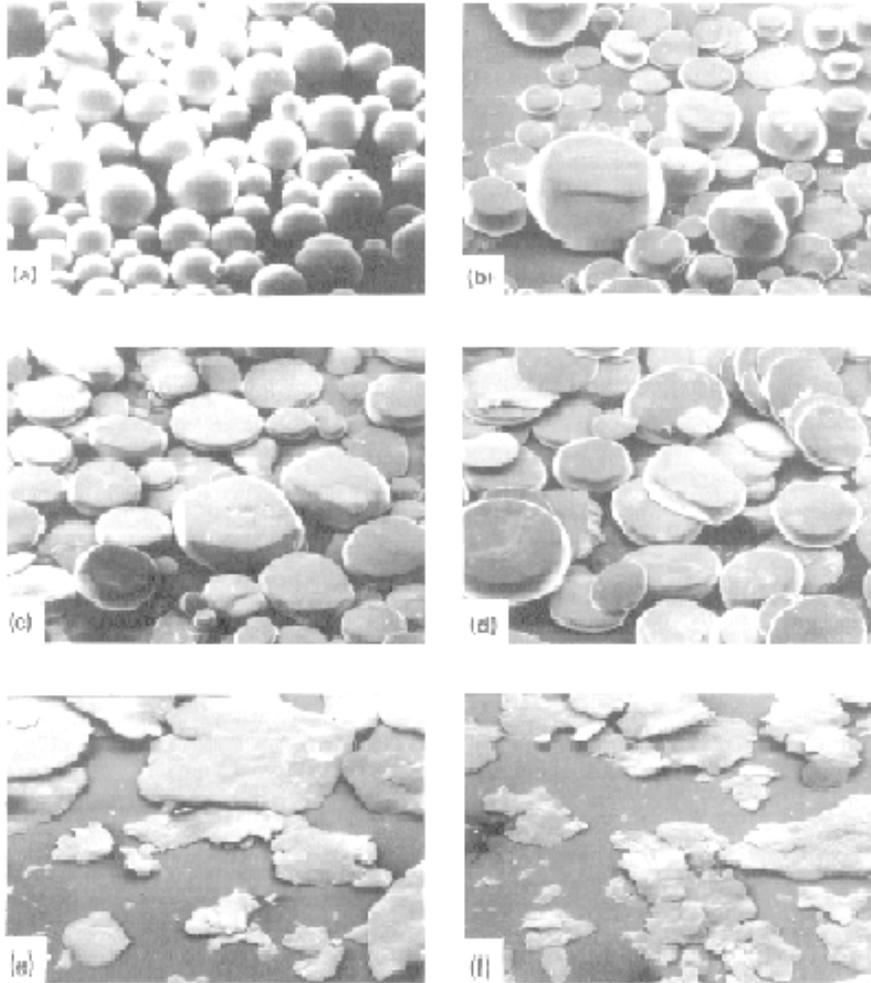


Figura. 1.6. Efecto del tiempo de molienda en el cambio de forma de las partículas de la aleación Ti-6Al-4V. (a) Polvo inicial. (b) Después de 1 hr. (c) Después de 2 hrs. (d) Después de 4 hrs. (e) Después de 8 hrs. (f) Después de 16 hrs [6].

La aplicación de algunos metales reactivos tales como berilio e hidruros metálicos, metales dúctiles son usados para la producción de hojuelas metálicas, y materiales químicamente fragilizados tales como acero inoxidable sensibilizado.

Existe un creciente interés en la molienda de polvos metálicos con tamaños de partículas tan finos como los producidos por atomización, particularmente para el proceso de aleación mecánica (aleación en estado sólido). La mayoría de las investigaciones conducidas en molinos de bolas para metales son empíricas, y por lo tanto limitadas para aplicaciones

especializadas en metalurgia de polvos. Los objetivos de la molienda incluyen [3]:

- 1 Reducción del tamaño de partícula (molienda)
- 2 Cambio de forma.
- 3 Aglomeración.
- 4 Aleación en estado sólido (aleación mecánica).
- 5 Mezclado en estado sólido (aleación incompleta).
- 6 Modificación, cambio o alteración de las propiedades de un material (densidad, fluidez, o endurecimiento por deformación).
- 7 Mezclado de dos o más materiales o fases.

La molienda también puede producir transformaciones de fase en materiales polimórficos tal como es el caso del PbO [7] y el efecto específico que tiene sobre los polvos depende de sus propiedades físicas y químicas, el tipo de atmósfera, el líquido usado en el caso de que sea en húmedo, así como también de las condiciones de molienda.

Durante la molienda, cuatro tipos de fuerzas actúan sobre las partículas del material: impacto, atrición, corte y compresión [1]

El impacto es la aplicación de una fuerza en un intervalo de tiempo muy pequeño. Ambos objetos pueden ser móviles o pueden ser estacionarios.

La atrición es la producción de desechos o partículas creadas por la acción de frotamiento entre dos cuerpos. Este tipo de fuerza es preferido cuando el material es fracturable y exhibe mínima abrasividad.

El corte consiste en aplicar una o varias fuerzas paralelas al plano de corte y usualmente es combinado con otro tipo de fuerzas.

La compresión es la aplicación de una o varias fuerzas en dirección normal al plano

donde se aplica dicha fuerza. Este tipo de acción de molienda usualmente es asociado con trituradoras de quijadas y el rompimiento de aglomeraciones largas, duras, y material no dúctil.

Los efectos de molienda que ocurren al impactar la partícula son la fractura, la deformación (trabajo en frío), y la soldadura en frío.

El mejoramiento del diseño del proceso de molienda ha estado basado primordialmente en datos empíricos y semiempíricos. La investigación fundamental en molienda de metales dúctiles es deficiente. La fractura ocurre en materiales frágiles con una mínima deformación plástica de las partículas y aglomeración por soldadura. La deformación, soldadura en frío y fractura ocurre en grados variables en ambos materiales, frágiles y dúctiles. Aunque los polvos menores $150\mu\text{m}$ son más frecuentemente molidos, partículas arriba de 6mm (0.2 in) pueden ser procesadas.

1.1.2. Molienda ultrafina de materiales frágiles.

La función primaria de un molino es inducir esfuerzos en tantas partículas de la carga como sea posible, para provocar fractura con la menor cantidad de energía. Durante la molienda, una mayor parte de la energía suministrada, es gastada en varios procesos internos que no contribuyen a la fractura de la partícula. Como la molienda se origina en la región ultrafina (de 1 a $0.1\ \mu\text{m}$), el modo de la fractura varía, y las condiciones son insignificantes cuando las partículas son relativamente grandes, progresivamente llegan a ser factores controlables.

Eventualmente, el proceso de molienda alcanza un límite de efectividad donde los efectos físicos y químicos se asocian a las superficies, bordes, y esquinas de las partículas para impedir la pulverización. Así, la probabilidad de que una partícula individual sea

tensionada para alcanzar una fractura llega a ser cada vez menor. Si la partícula es deformada plásticamente, la fractura es difícil de inducir, y la probabilidad de que ocurra la tensión se reduce. El tamaño de los fragmentos está continuamente disminuyendo, por lo que la tendencia a aumentar el tamaño de las partículas decrece, y la resistencia a la fractura de las mismas, aumenta. La fineza de la partícula alcanza un límite. Los siguientes factores que contribuyen a los límites de molienda son [8]:

- 1 Aumento de la resistencia a la fractura de las partículas.
- 2 Aumento de cohesión entre partículas, con decrecimiento en el tamaño de partícula, causando la aglomeración.
- 3 La separación excesiva entre las superficies de impacto de las bolas debido al aumento del microvolumen por la disminución del tamaño de partícula.
- 4 El medio de molienda se recubre de una capa que consiste de partículas finas las cuales amortiguan el impacto.
- 5 La aspereza superficial del medio de molienda.
- 6 El tender un puente por la partícula mas grande para proteger las partículas mas pequeñas en el microvolumen impactado.
- 7 El incremento de la densidad aparente del polvo debido a la disminución de tamaño de la partícula.

Generalmente, cuando el proceso de la conminución se realiza durante un largo tiempo, se necesita un incremento del esfuerzo para que la fractura de la partícula suceda. Las bolas de acero viajan a diversas velocidades en el interior del molino. Por lo tanto, la fuerza de colisión, dirección y la energía cinética entre dos o más elementos varía considerablemente

dentro de la carga de bolas. Las fuerzas de fricción durante el desgaste o el frotamiento actúan en las partículas, tal como la energía de colisión. Estas fuerzas provienen del movimiento rotatorio de las bolas y el movimiento de partículas dentro del molino y actúan en las zonas donde las bolas se impactan.

La aspereza superficial de las bolas es un factor significativo en la molienda, cuanto más áspera es la superficie, mayor es el gasto de energía por fricción, causando un aumento en la abrasión del cuerpo del molino. Las fuerzas de fricción ejercen una acción entre las partículas en contacto y reducen el tamaño de partícula por atrición, produciendo su desgaste. Las fuerzas de impacto reduce el tamaño de partícula en la molienda suponiendo fracciones de partículas gruesas o materiales duros y/o frágiles.

La fuerza de impacto es directamente proporcional a la masa del medio de molienda. Consecuentemente, las fuerzas que actúan en las partículas son una función del diámetro y la masa de los medios de molienda. Las fuerzas reales de la colisión varían ampliamente de valores teóricos debido al movimiento complejo del medio de molienda, de su velocidad, de las longitudes de trayectoria, y de la trayectoria individual de cada medio de molienda. La viscosidad del fluido usado como agente de control en la molienda también causa efecto en la colisión como por ejemplo la soldadura en frío.

1.1.3 Selección de los medios de molienda.

Generalmente, el tamaño y la densidad del medio de molienda se determinan por la deformación y la resistencia a la fractura de los polvos a moler. Para moler materiales frágiles, la resistencia a la fractura es el único criterio de selección de los medios de molienda. Los medios de molienda para partículas largas y densas deben ser grandes y

resistentes, mientras que los medios de molienda de diámetro más pequeños son usados para molienda fina. Para la molienda de materiales resistentes y finos, se recomiendan medios de molienda duros, como el carburo de tungsteno. A menudo, se debe de realizar una selección de las bolas en tamaño y tipo de material. Aunque las bolas de carburo de tungsteno son económicas para molinos experimentales de pequeña escala o para molienda de materiales costosos, los costos de tales bolas pueden ser excesivos para algunas operaciones de molienda a gran escala.

1.1.4 Características de los polvos durante la molienda.

Para los materiales no metálicos, el tamaño de la partícula y el área superficial cambian continuamente durante la molienda. El área superficial total del polvo aumenta mientras que el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, con los metales, se deben de considerar dos factores adicionales en la pulverización. Las partículas metálicas pueden unirse por soldadura en frío durante el impacto, de esta manera se disminuye el área superficial debido a la ductilidad y la capacidad de soldarse en frío. Así, dependiendo del proceso dominante durante la molienda (fractura, soldadura en frío, o deformación), una partícula puede:

- (a) Llegar a ser más pequeña en tamaño con la fractura.
- (b) Aumentar de tamaño a través de las agregaciones por soldadura.
- (c) Cambiar de forma equiaxial a plaqueta o escama, como partícula micro forjada

Un criterio útil para evaluar el proceso de molienda son los cambios en el reflejo estructural y físico que ocurre en el metal y que es sensible en los diferentes parámetros del proceso. La medida de la microdureza de las partículas individuales grandes, proporciona una medida conveniente del efecto de molienda en polvos metálicos, debido a que la dureza

es una medida del trabajado en frío y de los defectos internos producidos en la molienda. En la figura 1.7 se muestra la evolución de la dureza en unidades Vickers con una carga de 100 gramos de las partículas de polvos de níquel con respecto al tiempo de molienda, con lo que se puede observar los niveles máximos de trabajado en frío.

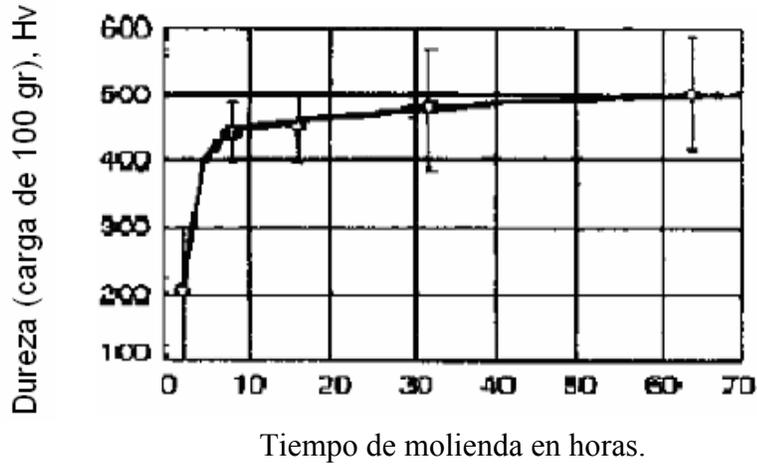


Figura.1.7 Efecto del tiempo de molienda en la dureza de polvos de Níquel [9].

Otro criterio útil para seguir el proceso de molienda es el ensanchamiento de los picos de Rayos X (DRX), debido a que este es sensible a la cantidad de trabajo en frío y al refinamiento en la microestructura que ocurre en la deformación continua del metal. Estos parámetros son reflejados en curvas de la cinética de molienda de la partícula como lo muestra la figura 1.8. Los números en paréntesis se refieren a los índices de Miller de los planos atómicos en el sistema cristalino cúbico centrado en las caras.

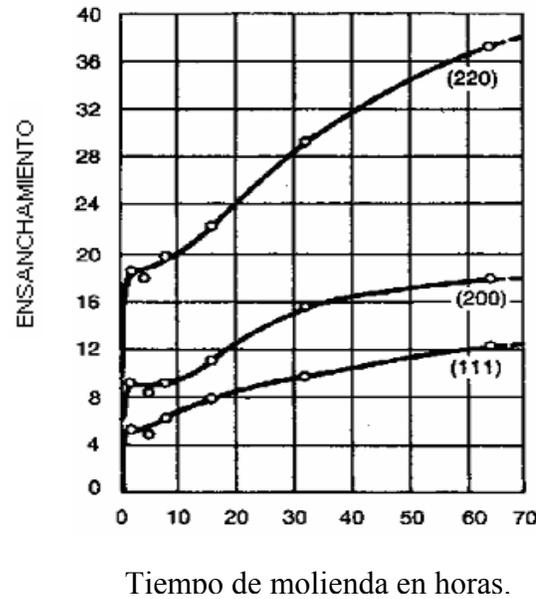


Figura.1.8. Relación entre el ensanchamiento de picos de rayos X y tiempo de molienda en un molino vibratorio para polvos de Ni [9].

1.1.5 Energía introducida durante la molienda.

Cuando un metal dúctil es deformado en frío, la mayoría de la energía mecánica aplicada en los procesos de deformación se convierte en calor. Sin embargo, una cantidad pequeña se almacena en el metal, de tal modo que aumenta su energía interna. La energía almacenada asociada a la deformación reticular permanente o al trabajado en frío es mínima para las partículas frágiles, pero puede ser grande para los materiales dúctiles. La energía requerida para superar la fricción entre las partículas es transformada en calor y no realiza ningún trabajo útil en la molienda.

1.1.6 Equipo de molienda.

Durante la pulverización, la máquina de molienda somete a esfuerzo el número máximo de partículas individuales de una masa de polvo para iniciar la fractura con un mínimo de energía. El movimiento del medio de molienda y carga varía entre los tipos de

molinos. Como por ejemplo el molino vibratorio de bolas en el cual el movimiento de las bolas es complicado. Las bolas y el tamaño de las partículas se determinan tomando en cuenta muchos factores incluyendo la velocidad de vibracional, amplitud, curvatura de los lados en el interior del molino y contacto de la carga con la superficie superior de la cámara del molino. También existe el molino atricionador su función en la molienda es efectuada por el movimiento de un agitador que tiene una rotación vertical con un brazo horizontal. Este causa un movimiento diferencial entre las bolas y el material que se esta moliendo. Entre algunas de las características particulares de cada molino que actúan en las partículas de polvo se puede mencionar: el movimiento y trayectoria de las bolas individuales, la masa de las bolas, el grado de energía aplicado en el impacto, la fatiga, y las fuerzas de compresión. A continuación en el siguiente apartado se mencionan las características más importantes sólo del molino horizontal debido a que en este trabajo sólo utilizaremos molino horizontal de bolas.

1.1.6.1 Molino horizontal.

En la figura 1.9a se muestra un molino de tambor. En este tipo de molino, el movimiento de las bolas depende de la velocidad de rotación en las paredes del compartimiento. Las bolas pueden rodar bajo la superficie de la carga en una serie de capas paralelas. Las bolas también se proyectan en forma de cascada como se observa en la figura 9b, cayendo las bolas y las partículas sobre la superficie de la carga en una serie de capas paralelas [10].

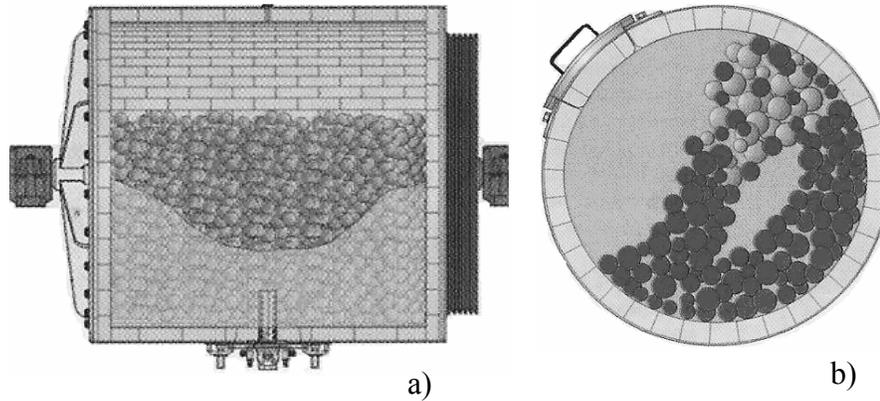


Figura. 1.9 Molino de tambor usado para molienda de polvos metálicos [11].

Para la producción a gran escala de superaleaciones mecánicamente aleadas, los molinos de tambor reemplazan a los molinos atricionadores. Los tiempos de molienda en molinos de tambor son más largos para lograr el mismo nivel de mezcla alcanzada que en molinos atricionadores o en molinos vibratorios, pero la productividad total es substancialmente mayor. Los molinos de tambor se utilizan generalmente para conminución o para producir escamas metálicas usando un agente de control de molienda para prevenir la aglomeración por soldadura en frío y para reducir al mínimo la oxidación [12 y 13].

1.1.7 Molienda en molinos de bola como una herramienta de procesamiento para obtener materiales en no-equilibrio.

En años recientes, la aplicación de molinos de bolas, usado como herramienta de procesamiento de materiales de no-equilibrio, ha estimulado el interés en la mayoría de las investigaciones. Se ha observado que la aleación y molienda mecánica puede ser utilizada para sinterizar estructuras metaestables, en analogía con otros métodos del procesamiento de no-equilibrio, tales como solidificación rápida y deposición física de vapor. Sin

embargo, la fase precursora, en el caso de aleación y molienda mecánica, es típicamente un sólido cristalino. La termodinámica y los factores cinéticos que gobiernan la formación de la fase metaestable, pueden ser muy diferentes si son comparados con otros procesos [14].

1.2 Aleado mecánico.

El aleado mecánico es una técnica simple útil para sintetizar fases de equilibrio y de no-equilibrio de los materiales a partir de polvos elementales. Es también un proceso económico con importantes ventajas técnicas. Una de las ventajas más importantes del aleado mecánico es la capacidad de sintetizar aleaciones nuevas que no son posibles de obtener por ninguna otra técnica, tal como aleaciones de elementos normalmente inmiscibles, debido a que es una técnica de proceso de estado totalmente sólido, y por lo tanto, muchas de las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no se aplican en la aleación mecánica. También es una técnica de molienda en seco y se ha empleado para producir una variedad de materiales interes comercial y científicamente útiles. Esta técnica fue desarrollada durante los años 60's por Benjamín y sus colegas en el laboratorio de investigación Paul D. Merica de International Nickel Company (INCO), esencialmente para combinar las ventajas de la precipitación y dispersión de óxidos que endurecen al níquel consolidado y varias superaleaciones base hierro [15y 16].

En 1981 se dio el reconocimiento de que el aleado mecánico es una técnica de proceso potencial de no-equilibrio [17], a partir de la formación de una fase amorfa por molienda mecánica de un compuesto intermetálico en el sistema níquel-niobio. Desde mediados de los años 80's se han realizado un sinfín de investigaciones que sintetizan una variedad de fases estables y metaestables, incluyendo: soluciones sólidas sobresaturadas, fases intermedias cristalinas, cuasicristalinas, y aleaciones amorfas. Se han hecho

esfuerzos, desde los inicios de los años 90's, para entender los procesos fundamentales del aleado mecánico, por la cual se puede utilizar para inducir reacciones químicas en mezclas de polvo a temperatura ambiente y a temperatura mucho más baja [18]. Esta técnica de proceso simple, pero eficaz se ha aplicado a los metales, a la cerámica, a los polímeros, y a los materiales compuestos. Las cualidades más importantes de la aleación mecánica son:

- 1 Producción de una dispersión fina de la fase secundaria en las partículas
- 2 Extensión del límite de solubilidad sólida.
- 3 Refinamiento de los tamaños de grano en el rango nanométrico.
- 4 Síntesis de fases cristalinas y nuevas fases cuasicristalinas.
- 5 Desarrollo de fases amorfas.
- 6 Alteración del ordenamiento intermetálico.
- 7 Posibilidad de alear elementos que son difíciles de mezclar por fusión.
- 8 Estimulación de reacciones químicas a baja temperatura.

Las diferentes facetas del aleado mecánico se han revisado periódicamente en la literatura [19 y 20]. Se utilizan dos términos en la literatura para denotar el procesamiento de las partículas de polvo en molinos de bola de alta energía. El aleado mecánico (AM) que involucra el proceso de molienda de mezclas de polvos de diferentes metales o aleación/compuesto donde la transferencia por difusión del material está implicada en este proceso para obtener una aleación homogénea. Por otra parte, se encuentra la molienda de polvo de composición uniforme (a menudo estequiométrico), tal como metales puros, intermetálicos, o prealeados, donde se obtiene solo la homogenización microestructural. Este proceso se ha llamado molienda mecánica (MM.) La molienda mecánica de polvo

intermetálico ha demostrado que puede provocar desordenamiento o amorfización, estudiándose la naturaleza de esta transformación de fase y sus razones de ocurrencia [21]. Algunos investigadores han referido a la MM como trituración mecánica (TM), puesto que "molienda", normalmente se considera un proceso de una máquina abrasiva que implica principalmente esfuerzo de corte y/o formación de viruta. El término trituración es considerado, porque incluye estados de esfuerzos de forma triaxial mas compleja, quizás en parte hidrostática, que puede ocurrir durante la molienda de polvos en el molino de bolas [22]. Sin embargo AM es un término genérico, y algunos investigadores utilizan este término para incluir también a la molienda/trituración mecánica.

1.2.1 Mecanismo de la aleación.

Durante la molienda, las partículas son deformadas en varias ocasiones, fracturándose y soldándose continuamente. Siempre que choquen dos bolas de acero, una cantidad de polvo se atrapa entre ellas. La fuerza de impacto deforma plásticamente las partículas de polvo, creando nuevas superficies, permitiendo a las partículas soldarse en frío conduciendo a un aumento del tamaño de partícula. En la fase inicial de molienda, las partículas son suaves (usando una combinación de material dúctil-dúctil o dúctil frágil) y su tendencia a soldar y formar partículas grandes es alta. Una amplia gama de tamaños de partículas es lograda, algunas tan grandes como tres veces su tamaño original. Estas partículas altamente deformadas tienen una microestructura combinada de partículas iniciales. Con deformación continua, las partículas se endurecen por trabajado en frío fracturándose en ausencia de un mecanismo de fatiga y/o por fragmentación.

1.2.2 Materias primas

Las materias primas usadas para la aleación mecánica son polvos puros obtenibles comercialmente que tienen tamaños de partícula de 1 a 200 μm . El tamaño inicial de partícula del polvo no es crítico, excepto que éste deberá ser mucho más pequeño que el tamaño de bolas de molienda. El tamaño de partícula del polvo decrece y después de un cierto tiempo de molienda alcanza un valor pequeño estable. El contenido de oxígeno de los polvos en los metales puros comercialmente se encuentran en un rango de 0.05 a 0.2 % peso. Los materiales reforzados por dispersión de partículas usualmente contienen adiciones de carburos, nitruros, y óxidos. Siendo estos últimos los más comunes. Estos son conocidos como materiales reforzados por dispersión de óxidos (ODS). En los años 60's, la carga de polvos para la aleación mecánica consistía en menos de un 15% en volumen de polvo metálico dúctil en el sistema de aleación a formar para que actuara como una fase amortiguadora para evitar el desgaste de los medios de molienda. Sin embargo, en los años de 90's se encontró que las mezclas de materiales pueden ser completamente frágiles, moliéndose con éxito y dando como resultado la formación de la aleación. Así, el requerimiento de tener un polvo metálico dúctil durante la molienda fue innecesario. Por consiguiente, mezclas de polvo dúctil-dúctil, dúctil-frágil, y frágil-frágil pueden ser molidos para producir aleaciones. Las mezclas de partículas de polvo sólido y líquidos o gases también pueden ser molidos [23].

1.3 Agentes de control en la molienda y aleado mecánico.

Los agentes se utilizan generalmente para anular las fuerzas de la soldadura en frío de tal modo que inhiben la aglomeración y/o agregación. Los agentes fijados por absorción en

la superficie de la partícula, interfieren con la soldadura en frío y bajan la tensión superficial del material sólido, debido a que la energía requerida para la molienda es igual al producto de la nueva área superficial generada y la tensión superficial. Una reducción en la tensión superficial da lugar al uso de tiempos de moliendas más cortos y/o de polvos más finos. Las reacciones de corrosión entre el metal y el líquido o un reactivo como medio de molienda dan facilidad a la pulverización. El heptano es uno de los medios líquidos menos reactivos en la molienda de los metales, sin embargo este puede facilitar la molienda al igual que el alcohol etílico y pueden reducir la soldadura en frío. La eficacia de un reactivo dado depende de su reactividad con el metal. Los polvos metálicos molidos en líquidos orgánicos ó inorgánicos conservan cantidades pequeñas de líquido dispersado a través de cada partícula. Así, los hidrocarburos que contienen hidrógeno, carbono y oxígeno estarán presentes en la partícula.

Algunos metales, tales como aluminio, níquel y cobre, reaccionan con ciertos alcoholes durante la molienda para formar compuestos metal-orgánico complejos [24].

Según Arias [25], existen dos clasificaciones de la actividad química de los polvos metálicos en la molienda, en ambiente reactivo y no reactivo. En una molienda reactiva, los polvos metálicos reaccionan extensivamente con el líquido durante la molienda. El polvo del metal se pulveriza a un tamaño de partícula mucho menor que el polvo inicial. Las bolas, las paredes del compartimiento del molino, y el polvo mismo no se sueldan en frío durante la molienda.

Durante la molienda no reactiva, el polvo metálico no reacciona con el líquido y las partículas del polvo se sueldan en frío en gran parte en las bolas. Además, las bolas, las paredes del compartimiento del molino y el polvo mismo pueden soldarse en frío. La

soldadura de los polvos en las bolas y en las paredes del compartimiento puede ocurrir, incluso si se hacen de diversas aleaciones.

La molienda, tanto reactiva como no reactiva puede ocurrir en ambientes húmedos o secos. El aleado se lleva a cabo en seco en presencia de un gas reactivo, inerte o en vacío. En el aleado mecánico, el proceso de la soldadura en frío puede ser controlado supervisando la concentración de oxígeno en el compartimiento de molienda [26]. Este produce cambios, tanto en su forma externa como en la textura de los polvos metálicos. El grado de estos cambios es determinado en gran parte por los parámetros de molienda, como son: el ambiente en que se muele y las características físicas y químicas del metal o de la aleación que se va a moler. La forma y textura resultante en los polvos afectan las características físicas del metal que es conformado y de los productos que resultan de la consolidación. Las características del polvo que se modifican durante la molienda incluyen:

EXTERNA:

- 1 Forma
- 2 Textura
- 3 Reflectividad.
- 4 Distribución del tamaño de partícula

INTERNA:

- 1 Estructura compuesta de las agregaciones.
- 2 Trabajado en frío (energía almacenada)
- 3 Alta densidad de dislocación
- 4 Homogeneidad mejorada (aleaciones)
- 5 Una estructura más fina (estructura laminar)

- 6 Tamaño de grano nanocristalino.
- 7 Composición química (incorporación de gases y líquidos del ambiente en que se muele)

FÍSICAS:

- 1 Características mecánicas (resistencia a la deformación y dureza)
- 2 Características químicas (corrosión)
- 3 Características del polvo metálico (densidad aparente, fluidez, sinterabilidad, compresibilidad, y densidad de sinterizado).

El conocimiento de las variables que influyen en las características de un producto molido se puede utilizar para mejorar el funcionamiento del mismo material y para alcanzar los usos innovadores de los polvos metálicos.

Por lo tanto los agentes de control utilizado en el proceso se agregan para mezclar el polvo durante la molienda, especialmente cuando se mezcla una fracción sustancial de un componente dúctil de la mezcla y son sobre todo compuestos orgánicos que actúan como agentes activadores de superficie para minimizar la soldadura en frío entre las partículas del polvo de tal modo que se inhiben las aglomeraciones.

Una amplia gama de agentes de control de proceso ha sido usada en la práctica. Estos son sobre todo compuestos orgánicos usados en un rango de 1 a 4 % en peso de la carga total del polvo e incluyen ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), hexano (C_6H_{14}), ácido oxálico ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), metanol, etanol, acetona, tolueno, etano, DDAA (diodecil Dimetil amonio acetato), alcohol isopropílico, heptano, octano, grasa silicosa. También son usados como agentes de control de proceso grafito, nitrato de aluminio y cloruro de sodio. La mayoría de estos compuestos se descompone durante la molienda e interactúan con el

polvo formando compuestos, e incorporándose en forma de dispersiones entre las partículas del polvo durante la molienda. Los hidrocarburos probablemente introducen carbono y/o oxígeno entre las partículas del polvo, resultando en la formación de carburos y óxidos que son uniformemente dispersados en la matriz. Estos no son necesariamente dañinos para el sistema de aleación porque estos pueden contribuir para aumentar la resistencia mecánica por dispersión. El hidrógeno subsecuentemente escapa como un gas o es absorbido en el metal.

Se puede evitar o minimizar la soldadura en frío entre las partículas por otros medios. Por ejemplo, la presencia de aire en el contenedor de la molienda actúa satisfactoriamente como un agente del proceso de control y previene la soldadura en frío de los polvos. La molienda de los polvos a muy bajas temperaturas empleando como agente de control nitrógeno líquido (criomolienda) también ha mostrado que minimiza la soldadura, probablemente debido al cambio a comportamiento frágil de las partículas del polvo conforme se disminuye la temperatura. Los polvos metálicos con estructura cúbica centrada en las caras molidos en una atmósfera de hidrógeno igualmente se fragilizan.

Así, la molienda de titanio en una atmósfera de nitrógeno ha producido nitruro de titanio; otros compuestos también han sido producidos de una manera similar. La molienda de tungsteno con carbono (grafito) ha producido carburo de tungsteno. La molienda de aluminio con carbono o usando un agente de control del proceso conteniendo carbono produce partículas de carburo de aluminio (Al_4C_3), dispersadas en la matriz de aluminio, mejorando el funcionamiento de la aleación. El carburo es formado parcialmente durante la molienda; subsecuentemente se requiere un sinterizado para completar la reacción del carbono con el aluminio. Sin embargo, en otros casos, la reacción puede tomar lugar

durante la molienda, después de haberse sometido al calor, o en parte durante ambas etapas.

La opción de un agente de control para la molienda depende de la naturaleza de los polvos que se han de moler y la pureza deseada del producto final. Estos normalmente introducen algunas impurezas en el polvo. Así, para producir una aleación de alta pureza, el uso de un agente de control debería ser evitado. También debe ser observado que no hay un agente de control universal. Además se debe decidir en su uso y su posible interacción entre el polvo del metal que es molido.

CAPITULO II. ANTECEDENTES

2.1 Investigaciones recientes sobre el tema.

1.2.1 Estudio de la efectividad del aleado mecánico.

Sherif El- Eskandarany [27] estableció la efectividad del aleado mecánico de los polvos metálicos como una transformación completa y una mínima contaminación de hierro. Desde este punto de vista, la cantidad de polvo aleado mecánicamente es una variable muy difícil de ser controlada. En estudios previos [28] las composiciones Co-48.25at. %Al y el Co-68.5at.-5Al fueron aleados mecánicamente usando diferentes relaciones de masa bolas polvo (B/P) hasta encontrar una relación óptima en el cual ocurre la transformación completa detectándose una mínima contaminación de hierro. La relación óptima de masa B/P para la primera composición fue de 100 y para la segunda fue de 200. De estos resultados, se determinó que existe un volumen óptimo de los polvos aleados mecánicamente, independientemente de los sistemas de los polvos metálicos o proporción de los componentes. Se eligió la masa mas alta de las dos composiciones de los sistemas Co-Al y se transformó a volumen por medio de densidades, obteniéndose una relación de volumen B/P de 67. El objetivo de ese estudio fue probar si existía un volumen constante de los polvos para alearse mecánicamente de una manera efectiva. Se estudiaron sistemas como Cu-Al, Ni-Al y Cu-Co.

Otros estudios recientes tratan sobre el refinamiento del tamaño de partículas de polvos metálicos [1]. La tabla 2.1 resume los resultados de dichos estudios.

En esta se muestran el tamaño inicial de partícula, la relación volumen bola-polvo (B/P), la relación %volumen de sólido-liquido, el tiempo de molienda, el diámetro mediano después de la molienda y la distribución de bola utilizada.

Tabla 2.1 Condiciones de proceso de la molienda en húmedo y características de los polvos de Al, AlB₂, MoSi₂ y Cu

Sistema	Tamaño inicial de partícula μm	Relación Volumen B/P	Relación % Vol. Sólido-liquido	Tiempo de molienda en húmedo (hrs.)	D ₅₀ después de la molienda (μm)	Distribución de tamaño de bolas en pulgadas.
MoSi ₂ frágil	4	150	5-95	1.5	0.7	1/2,3/8, 1/4
AlB ₂ frágil	7	98	40-60	0.5	0.4	1/2,3/8, 1/4
Al dúctil	60	28	15-85	8	3.0	1/2,3/8, 1/4
Cu dúctil	71	250	70-30	8	16	1/2,3/8, 1/4

En esos trabajos se determinaron las condiciones de molienda para polvos dúctiles y frágiles, mostrando los tamaños de partícula límites alcanzados. Se puede observar que todos los sistemas fueron molidos con una sola distribución de tamaño de bola como se indica en la tabla 2.1.

En el presente trabajo se utilizaron diferentes distribuciones de tamaño de bolas para así poder determinar su efecto en el aleado mecánico y molienda. No se han encontrado reportes para conocer el efecto del tamaño de bola y su distribución, en el aleado mecánico ni en la molienda de materiales dúctiles ó frágiles, por lo cual este es una continuación de los trabajos realizados anteriormente en nuestro centro de investigación (CIMyM) de la molienda y del aleado mecánico [1, 2, 28].

CAPITULO III. EXPERIMENTACIÓN

3.1 Material.

Se utilizaron polvos de cobre del proveedor Stannum de México S.A de C.V. Con una pureza del 95% en peso y un tamaño de partícula de 71 μm , polvos de aluminio marca J. T Baker de una pureza de 99.9% y polvos de CuO con un tamaño de partícula de 41 μm . Se utilizó gas argón con una pureza del 99% (pureza comercial) para mantener una atmósfera inerte dentro del molino.

Se utilizó alcohol metílico (CH_3OH) grado reactivo como agente de control.

3.2 Equipo.

Para el desarrollo de la experimentación se utilizó el siguiente equipo.

- Mesa de rodillos para molinos de bolas (ver figura 3.1) modelo DCX PLUS marca Boston Gea, motor marca Boston Gear modelo PM-950AT- de 1/2 HP de potencia, y controlador de velocidad marca Boston Gear Ratiotrol.

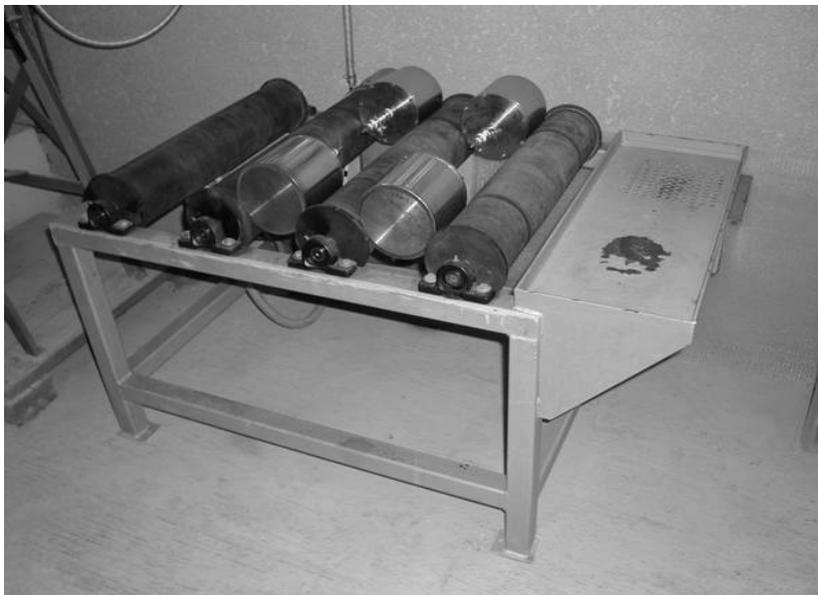


Figura. 3.1. Mesa de rodillos para molinos de bolas.

- Molinos de bolas de acero inoxidable AISI 304, con un diámetro interior de 12.5 cm. y una longitud de 12.5 cm. Estos molinos son mostrados en la figura 3.2.

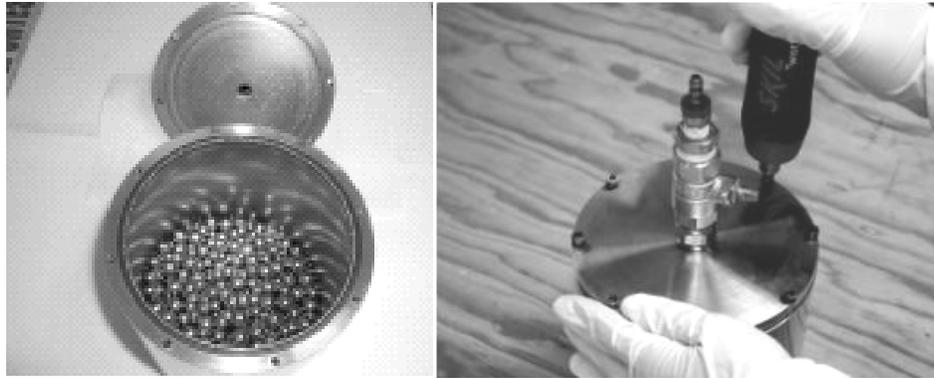


Figura. 3.2 Molino de bolas utilizado en el presente estudio.

Para obtener la carga de bolas del molino se calculó el 30% del volumen total. A este volumen se agregaron las DTB obteniendo una masa de 2461 gramos con 31.87% de huecos calculados de la siguiente manera:

$$V_H = V_{m30\%} - V_B$$

Donde:

V_H = volumen de huecos.

$V_{m30\%}$ = volumen del molino al 30%.

V_B = volumen de bola.

El volumen de bola se calculó de la siguiente fórmula:

$$V_B = \text{masa de bola} / \text{densidad del acero (7.85 cm}^3\text{)}$$

Por lo tanto el porcentaje de huecos ($\%V_H$) = $(V_H * 100) / V_{m30\%}$

En la tabla 3.1 se muestran las diferentes distribuciones de balines que se utilizaron, las cuales están calculadas con la relación.

$$Y = (X/B)^{3.8}$$

Donde:

X = diámetro de bola utilizada (la que ya tenemos en diferentes diámetro)

B = diámetro de la bola mas grande (constante)

Y = fracción en peso de bolas a agregar.

Tabla 3.1. Distribuciones de tamaño de bola.

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE BOLA	DIÁMETRO		MASA	
	Pulgada	Centímetro	kg	%
DTB1	1	2.54	2.213	89.90
	1/2	1.27	0.177	7.18
	3/8	0.952	0.059	2.41
	1/4	0.635	0.013	0.52
DTB2	1/2	1.27	1.48	59.31
	3/8	0.952	0.825	33.51
	1/4	0.635	0.177	7.18
DTB3	1/4	0.635	2.461	100

Para la caracterización se usaron los siguientes equipos

- **Difractómetro de Rayos X.**

Se utilizó un difractómetro de Rayos X, marca Phillips, modelo X Pert. Este equipo emplea radiación Cu K α y tiene un monocromador secundario de grafito. Este equipo se muestra en la figura 3.3.



Figura. 3.3. Equipo de difracción de rayos X.

- **Analizador centrífugo de tamaño de partícula.**

Se utilizó un analizador centrífugo de tamaño de partícula, marca Shimadzu, modelo SA-CP4 (figura 3.4). Este equipo utiliza el método de sedimentación - fotometría. El analizador está equipado con un mecanismo rotacional que genera una fuerza centrífuga para sedimentación acelerada. Además, la medición del tamaño de partículas más ligeras que el líquido de dispersión es posible de realizarse por medio del método de dispersión centrífuga. Una microcomputadora integrada convierte los cambios de la concentración de la partícula detectada por el sistema fotométrico en la distribución de tamaño de partícula e imprime los resultados.

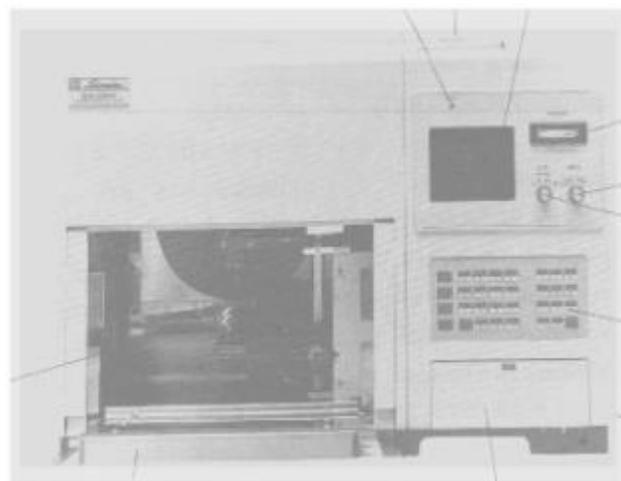


Figura 3.4. Analizador centrífugo de tamaño de partícula, marca Shimadzu modelo SA-CP4.

Además del analizador anterior, se utilizó el analizador de tamaño de partículas por difracción láser. En la Figura 3.5 se muestra un analizador de tamaño de partícula marca Beckman & Coulter, modelo LS 13320. Este equipo determina la distribución de tamaño de partículas suspendidas en líquido de acuerdo al principio de dispersión de luz láser.



Figura. 3.5 Analizador de tamaño de partícula marca Beckman Coulter, modelo LS 13320

3.3 Desarrollo experimental.

En la figura 3.6 se muestra el diagrama de flujo de la molienda y el aleado mecánico.

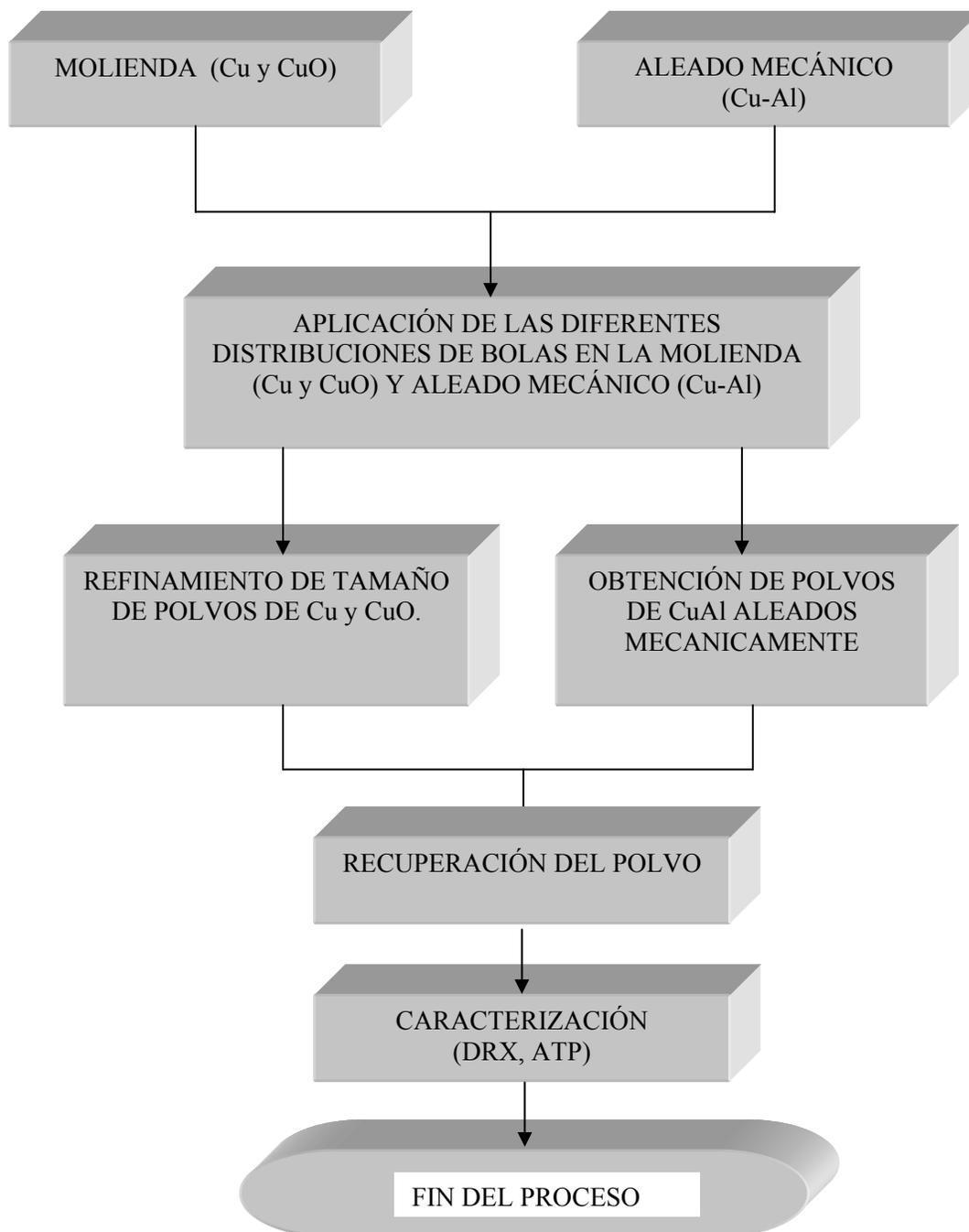


Figura. 3.6 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del presente trabajo.

3.3.1 Molienda.

La molienda se realizó en húmedo para las diferentes distribuciones de bolas para el caso del Cu ya que es un polvo dúctil y en seco se suelda en los balines y en las paredes del molino. Estudios realizados anteriormente en el CIMyM han encontrado que un agente de control eficaz es el alcohol metílico, por lo que éste se utilizó para la molienda [1].

Se estudiaron los sistemas, Cu y CuO. Estos sistemas representan a polvos dúctiles y frágiles. Se utilizó una relación volumen-bolas/polvo de 250 para Cu, 177 para CuO, y una relación volumen-sólido-liquido de 70-30. En un trabajo anterior la relación volumen-bolas/polvo de 250 se consideró la óptima para polvos de Cu [1]. La relación volumen bolas-polvo (B/P) óptima, es la cantidad de polvo necesario para cubrir la superficie de los balines y paredes del molino durante la molienda, de tal manera que se obtengan los tamaños menores de partículas molidas así como la cantidad mínima de contaminación de hierro.

Un diagrama de flujo del proceso de molienda en húmedo se muestra en la figura 3.7

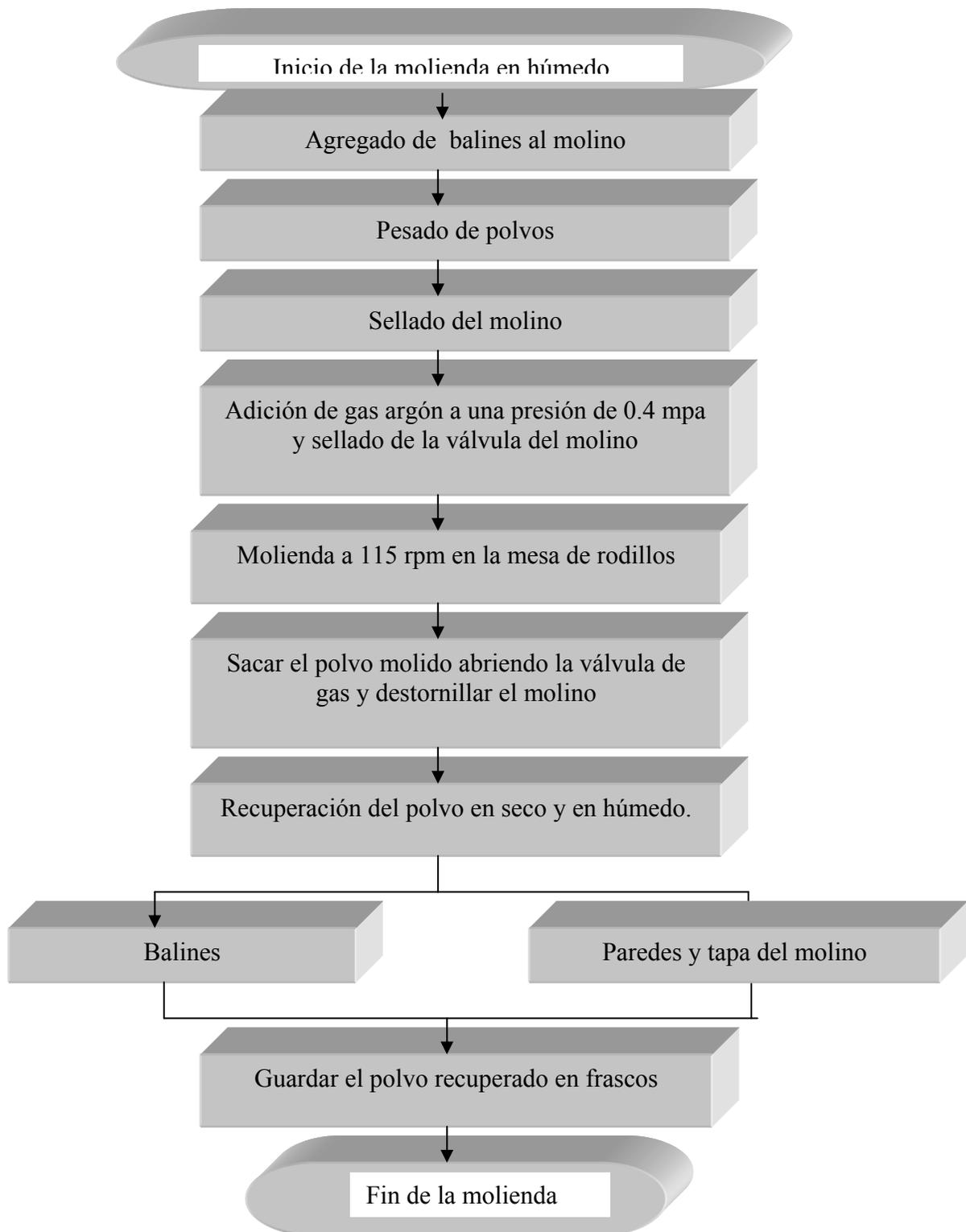


Figura. 3.7 Diagrama de flujo del proceso de molienda en húmedo desarrollado en el presente trabajo

3.3.2 Aleado mecánico.

El aleado mecánico se realizó empleando las diferentes distribuciones de tamaños de bolas a analizar en este estudio. Estudios realizados anteriormente en el CIMyM han encontrado que un agente de control eficaz para el aleado mecánico es el alcohol metílico [1]. Se utilizó una relación volumen-bolas/polvo de 67. Esta relación ha sido optimizada en un trabajo previo [2].

En la figura 3.8 se muestra el diagrama de flujo del aleado mecánico.

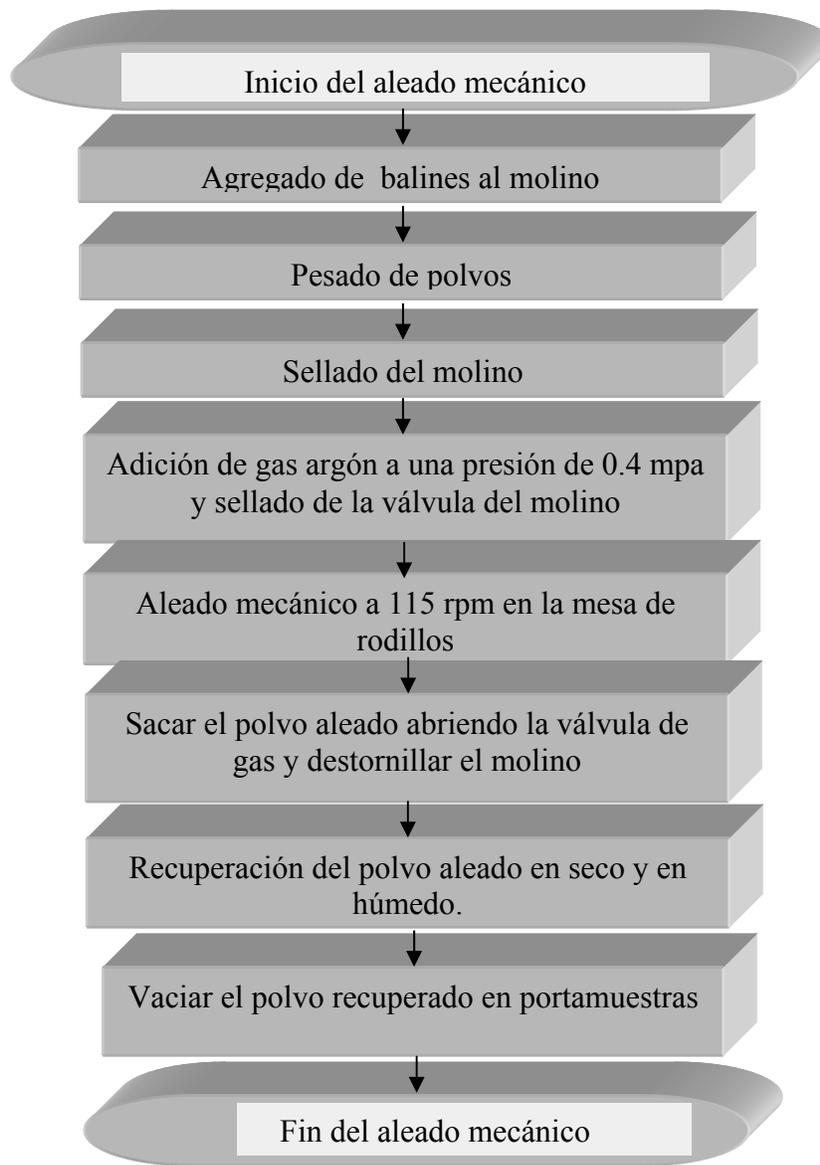


Figura. 3.8 Diagrama de flujo para aleado mecánico utilizado en el presente trabajo.

3.3.3 Caracterización.

Se analizaron las muestras de los polvos de Cu, CuO obtenidos en la molienda en húmedo y Cu-15%Al del aleado mecánico. Las técnicas empleadas fueron las siguientes:

- **Difracción de rayos X.**

Se utilizó el difractómetro de Rayos- X para conocer las transformaciones de fase presentes en los polvos de Cu- 15% at Al aleados mecánicamente. Se identificaron los picos de las fases presentes con base en los PDF (Power Difracción Files) [29]. Posteriormente se utilizó el programa winfit para determinar la posición (ángulo) de los picos de las diferentes fases presentes [30], con este dato se calculó el parámetro reticular (a_0) por medio del método de Cohen[31]. El a_0 fue empleado como criterio de grado de aleación. El valor de a_0 de los polvos aleados mecánicamente en este trabajo, fue comparado con el reportado por Obinata y Wassermam para diferentes grados de la solución sólida de Al en Cu [32].

- **Medición de tamaño de partícula.**

Para poder hacer este análisis, primero se dispersó el polvo de CuO en una solución con 2% de hexametáfosfato de sodio en agua destilada, tal dispersión se realizó en un sistema de agitación con propela magnética durante 24 horas. Con los resultados obtenidos en esta etapa se construyeron curvas de frecuencia relativa acumulativa. Las curvas fueron obtenidas basándose en el volumen, área y número de partículas [33].

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Cinética de la molienda de Cu y CuO, usando diferentes distribuciones de tamaño de bola.

La curva de evolución del diámetro medio de partículas basada en el volumen (q_3) nos muestra el comportamiento de las partículas mayores del sistema total de partículas para polvos Cu y CuO molidas con diferentes distribuciones de bolas es mostrada en la figura 4.1.

4.1.

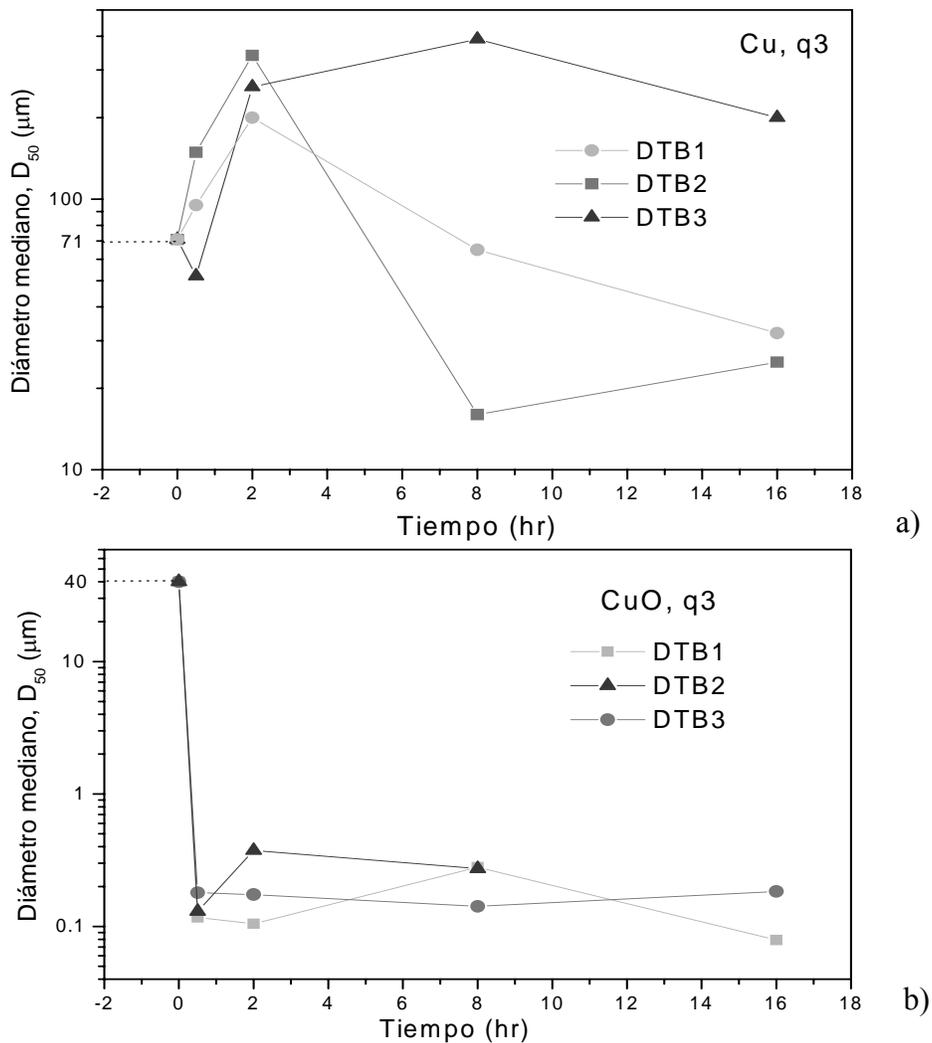


Figura. 4.1 Curvas de refinamiento de tamaño de partícula durante la molienda de (a) Cu, y (b) CuO para las diferentes distribuciones de tamaño de bolas.

Durante el proceso de molienda de polvos de Cu, dos fenómenos se pueden observar, el primero es la soldadura en frío, que se vio en los primeros tiempos de molienda como el de 0.5 y 2 horas usando DTB1 y DTB2 incrementando el tamaño de partícula con respecto al tiempo de molienda y con la DTB3 la etapa de soldadura en frío se extendió hasta los 8 horas de molienda. El segundo fenómeno es la fragmentación de las partículas, dicho fenómeno se puede observar como un refinamiento del tamaño con respecto al tiempo de molienda usando las tres diferentes distribuciones de tamaño de bolas. Con la DTB1 y DTB2 mostraron disminución repentina del tamaño de partícula a partir de las 2 horas.

Como se puede observar en la figura 4.1 (a), el tamaño inicial de la partícula fue de $71\mu\text{m}$ la DTB con la cual se obtuvo el D_{50} más pequeño en la molienda de cobre fue la DTB2, siendo de $18\mu\text{m}$ en un tiempo de 8 horas. Para el caso de la molienda de CuO que es un material frágil las tres distribuciones de tamaño bolas provocaron similar efectividad en el refinamiento del tamaño de partícula, lográndose un diámetro mediano para las tres distribuciones similar en un intervalo de 0.1 a $0.2\mu\text{m}$ en tan solo 0.5 horas, tal como se puede observar en la figura 4.1 (b). Esto se debe a que es un material frágil y prácticamente no sufre deformación plástica para alcanzar la fractura, tal como fue observado para el material dúctil (Cu).

El tamaño de partícula D_{50} mínimo alcanzado con estas tres distribuciones de bolas lo presenta la DTB1, teniendo un D_{50} de $0.079\mu\text{m}$ a 16 horas de molienda. Sin embargo, en este trabajo se considera como tamaño mínimo de partícula D_{50} , corresponde con el tamaño de partícula D_{50} mas pequeño alcanzado a 0.5 horas, debido principalmente a que la efectividad de la molienda es presentada por el tamaño de partícula mínimo alcanzado en el menor tiempo de molienda.

Para conocer el comportamiento durante la molienda de todo el sistema de partículas, la figura 4.2 muestra las curvas q0, q2 y q3 de refinamiento de tamaño de partícula para la molienda de Cu usando la DTB2.

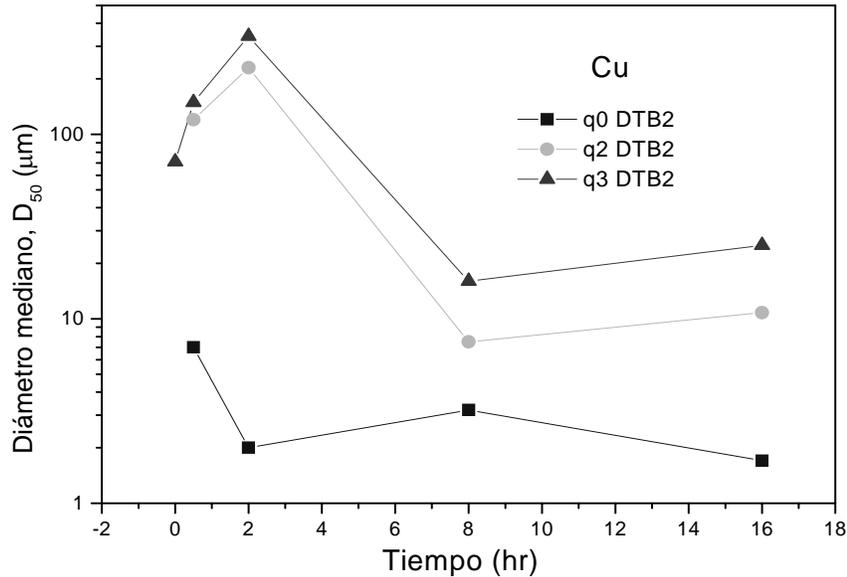


Figura. 4.2 Diámetro mediano (D_{50}) de DTB2 de las curvas q0, q2 y q3.

La curva q0 es obtenida a partir del número de partículas, por tal motivo denota la evolución de las partículas más finas durante la molienda. Se observó un continuo refinamiento de las partículas fragmentadas más finas en el polvo molido, manteniéndose un D_{50} de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ a partir de las 2 horas.

La curva q2 es obtenida a partir del área transversal de las partículas, por tal motivo denota un comportamiento promedio de todo el sistema de partículas. Dicha curva muestra un incremento del tamaño de la partícula, hasta 2 horas presentando un D_{50} de $230 \mu\text{m}$, para que posteriormente a partir de las 8 horas, el D_{50} se disminuya drásticamente hasta $7.5 \mu\text{m}$, manteniéndose en ese rango de tamaño hasta las 16 horas de molienda. Las curvas q3 presentan similar comportamiento que las curvas q2.

Otra forma de presentar el refinamiento de tamaño de partícula son las curvas de porcentaje de frecuencia relativa acumulativa (FRA) tal como se muestra en la figura 4.3 para la molienda de polvos de CuO debido a que en tiempos muy cortos como el de 0.5 horas se lograron tamaños menores a 1 μm . Estas curvas presentan el acumulativo positivo (sumatoria acumulada de la cantidad encontrada de polvo por arriba de un cierto tamaño) de la frecuencia relativa. Estos tipos de curvas presentan una forma de **S**. A partir de estas curvas se puede determinar la cantidad de volumen de partículas.

La molienda de polvo de CuO hecha a 0.5 horas con la DTB1 presentó un D_{90} de las partículas de alrededor de 1 μm . Esto quiere decir que el 90% de volumen o masa de las partículas a 0.5 horas ya había alcanzado este tamaño. También se observó que la molienda hecha a 0.5 horas con la DTB2 presentó un D_{90} de 0.55 μm . Finalmente con la molienda hecha a 0.5 horas con la DTB3 presentó un D_{90} de 0.6 μm .

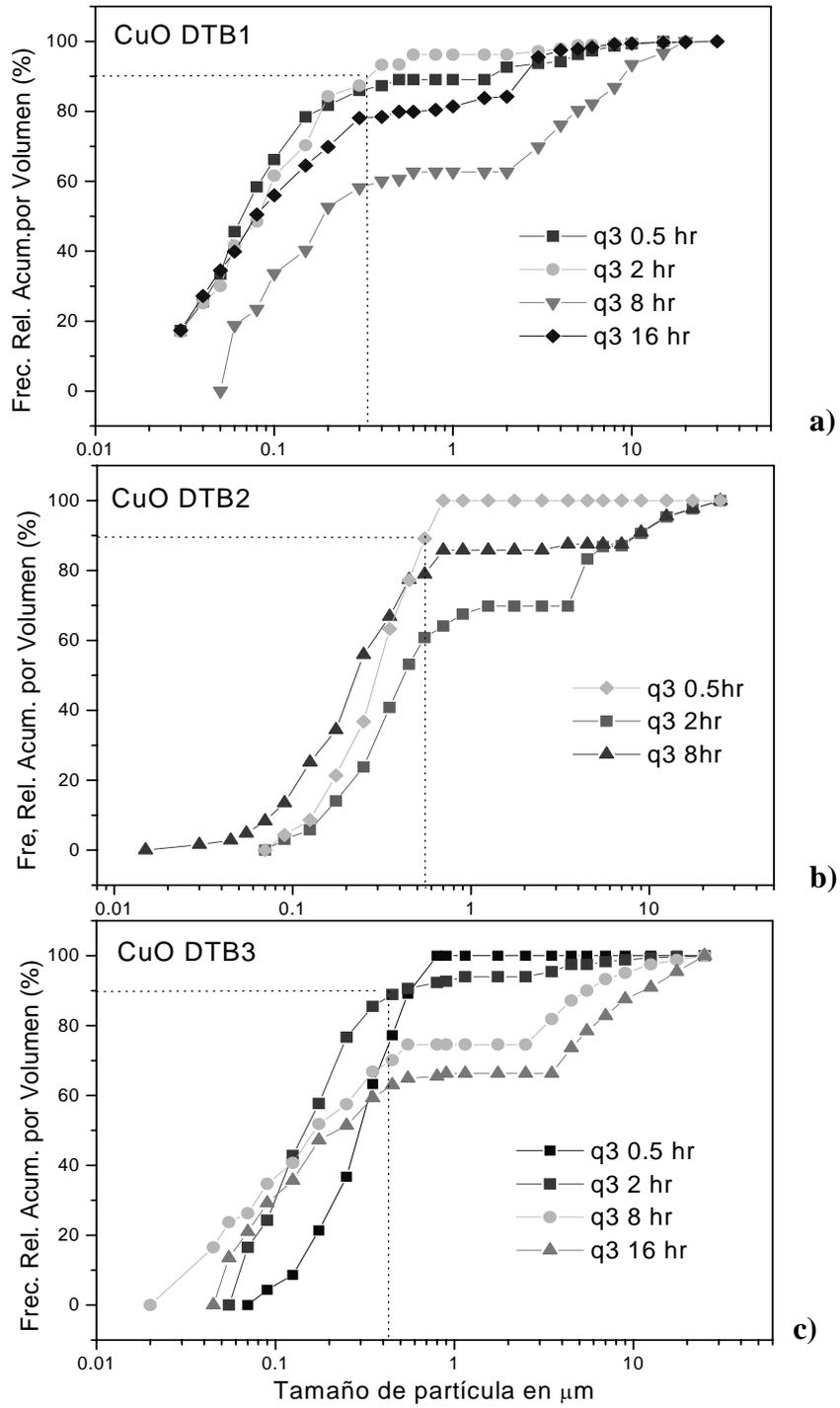


Figura. 4.3 Curvas de Frecuencia Relativa Acumulativa de % en volumen de los polvos molidos de CuO usando las diferentes DTB.

Por esta razón se puede decir que con estas tres distribuciones se alcanzan tamaños menores a 1 μm en tan solo 0.5 horas de molienda.

Se ha encontrado en la literatura que los polvos se clasifican de acuerdo a su tamaño, y según Ralph H. Hershberger [34], los polvos se clasifican en:

- Polvos finos. < 10 μm pero >1 μm .
- Polvos ultrafinos. < 1 μm pero >100 nm.
- Nanopolvos. < 100 nm pero >10 nm.

Por lo tanto se puede observar (ver Fig. 4.3) que con las tres distribuciones de bolas (DTB1, DTB2 y DTB3) se obtuvieron polvos ultrafinos de CuO en tan solo 0.5 horas. Esto es importante ya que si quisiéramos producir polvos de CuO a nivel planta piloto o industrial obtendríamos una mayor producción en un corto tiempo y quizás con una mínima contaminación de hierro en los polvos, debido a que es un tiempo corto (0.5 horas) y no tendríamos desgaste de las bolas. Se ha observado en trabajos anteriores que la contaminación de Fe se incrementa con el tiempo de molienda de polvos frágiles [1]. Por ejemplo en la molienda intermetálica de MoSi_2 , el incremento de Fe se dio de 0 horas a 16 horas de 0.32% a 7.33% de Fe.

4.2 Determinación del grado de aleado mecánico alcanzado en Cu-15% atómico Al usando diferentes distribuciones de tamaño de bola.

Para conocer la distribución efectiva de tamaño de bola en el proceso de aleado mecánico de Cu-15% at. Al se emplearon las siguientes condiciones:

- Tiempo = 96 hrs.
- Rel. B/P Vol. = 67.
- Peso polvo: Al = 2.5157 grs; Cu = 33.5770 grs.

Tanto el tiempo de aleado mecánico como la relación volumen Bolas/polvo fueron optimizadas en estudios anteriores [35]. Para el estudio de aleado mecánico de la aleación Cu-15%at.Al, se experimentó con las tres diferentes distribuciones de bolas y se hizo un análisis por difracción de rayos x (DRX). Los resultados se observan en la figura 4.4.

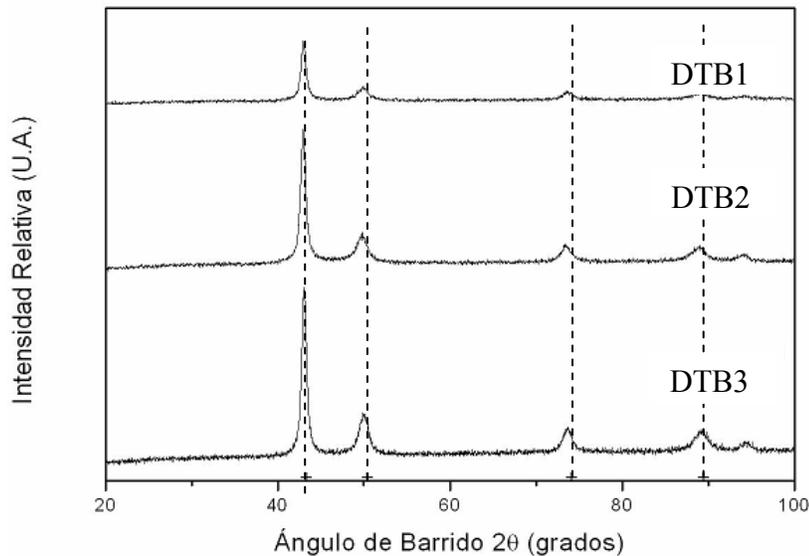


Figura. 4.4 Diffractogramas de la aleación Cu-15%at. Al obtenida por aleado mecánico durante 96 horas con las diferentes distribuciones de tamaño de bolas. Las líneas punteadas indican la posición de los picos de Cu.

En el difractograma mostrado anteriormente (Fig. 4.4) se hace una comparación del PDF (Powder diffraction files) del Cu con la composición Cu-15%at.Al aleada mecánicamente con las diferentes distribuciones de bolas. Como se puede observar los picos de la aleación se muestran desplazados hacia la izquierda con respecto a las posiciones del PDF del cobre, esto se debe a que durante el aleado mecánico los átomos de aluminio se mezclan con los átomos de cobre provocando un aumento en el parámetro reticular del Cu, formando de esta manera la solución sólida. Por otro lado el grado de solución sólida alcanzado en una aleación es directamente proporcional al cambio en el parámetro reticular. Esto se le conoce como ley de Vegard [36]. El desplazamiento de los picos que se puede observar es mínimo pero perceptible ya que el porcentaje de aluminio es de 15% atómico del total de la aleación.

En la tabla 4.1 se muestran los valores de parámetros de red (a_0) de la aleación mecánica hecha con las diferentes distribuciones de bolas de la aleación de Cu – 15%at Al. Estos se obtuvieron por el método de Cohen. Se determinó la posición 2θ de los diferentes picos obtenidos por DRX de la solución sólida con el programa Winfit [30].

Tabla 4.1 Parámetros de red (a_0) de las soluciones sólidas formadas por aleado mecánico de la composición nominal Cu-15% at. Al, usando diferentes DTB's.

DISTRIBUCIÓN DE BOLAS	a_0 (Å°)
DTBI	3.6441
DTB2	3.6523
DTB3	3.6403

Los valores obtenidos de a_0 se compararon con valores experimentales reportados por otros investigadores (ver figura 4.5). Se realizó una regresión lineal con los resultados de Obinata y Wassermann [32]. La relación matemática resultante es:

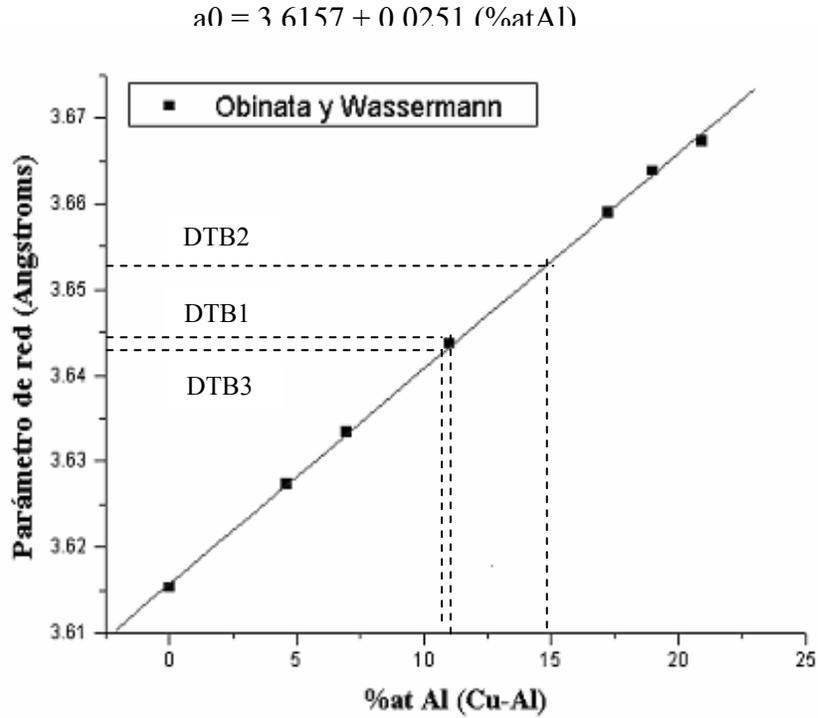


Figura. 4.5 Valores de parámetros de red de la solución sólida rica en Cu del sistema Cu-Al determinadas por Obinata y Wassermann [32]

A partir de la regresión lineal se determinaron los valores de %at.Al disuelto en Cu. El aleado mecánico permitió disolver 11 %at. en DTB1 Al, 15% at. en la DTB2 Al y 10.5%at. en la DTB3. Para las distribuciones de bolas de DTB1 y DTB3 el Al que no se disolvió en el Cu, posiblemente estuvo en forma de fase no disuelta, presentando una estructura nanométrica debido a que no fue detectada por DRX. Por lo que se concluye que la DTB2 fue la distribución adecuada para efectuar de manera efectiva el aleado mecánico de Cu-15% atómico.

4.3 Efecto de la distribución de tamaño de bola en la molienda y aleado mecánico.

En la efectividad de la molienda y aleado mecánico pueden influir varios factores inherentes al tamaño de bola tales como: área superficial, energía cinética, volumen de huecos y velocidad de impacto. En la tabla 4.2 se muestran los valores de cada uno de estos factores para cada DTB usada.

Tabla 4.2 Factores inherentes a las distintas distribuciones de tamaño de bola usadas en el presente estudio que variaron en los diferentes tipos de distribución de tamaño de bolas.

Distribución de tamaño de bola	diámetro (in.)	Masa (kg).	Masa (%)	Numero de bolas	Área superficial (m ²)	Energía cinética. (joules)	Volumen de huecos (cm ³)	Numero total de impactos por seg.
DTB1	1	2.213	89.90	29.77	0.0603	2.711	284.47	92.88
	1/2	0.177	7.18	21.20	0.0107	0.217		66.14
	3/8	0.059	2.41	16.65	0.0047	0.072		51.85
	1/4	0.013	0.52	12.50	0.0016	0.016		39.00
	TOTAL	2.461	100	80.12	0.0774	3.016		249.88
DTB2	1/2	1.48	59.31	177.26	0.090	1.8130	151.94	553.05
	3/8	0.825	33.51	232.81	0.066	1.0106		726.36
	1/4	0.177	7.18	170.14	0.022	0.2168		530.83
	TOTAL	2.461	100	580.22	0.178	3.040		1810.25
DTB3	1/4	2.461	100	2365.66	0.2997	3.014	254.71	7380.85
	TOTAL	2.461	100	2365.66	0.2997	3.014		7380.85

Tal como se muestra en la tabla anterior, se utilizó una misma masa de bolas para las tres DTB usadas en el presente estudio. Se puede observar en la tabla 4.2 que el número de bolas fue diferente para cada DTB. Lo mismo sucedió con el área superficial de las bolas. La DTB3 presentó mayor número de bolas y área superficial que las otras DTB. Los valores de la energía cinética para las tres DTB fueron similares debido a que se tuvo una misma masa o volumen en las tres distribuciones. En cuanto al volumen de huecos, éste

varió debido a que los balines de las diferentes DTB ocuparon diferentes alturas en el interior del molino debido a que tuvieron diferentes porcentajes de los tamaños de bolas. La DTB1 presenta el mayor volumen de huecos entre las bolas para las tres DTB's usadas, siendo éste de 284.47 cm³. Lo anterior se debe a que la DTB1 tiene el 89.90 % del total de masa de bolas de 1", por lo tanto, esto genera mayor volumen de huecos en el molino porque el resto de tamaños de bola no alcanza a cubrir todos los huecos. La DTB2 presentó el menor volumen de huecos entre las bolas, lo cual sugiere una mejor distribución de tamaño, presentando el 59.31% de masa de bolas de 1/2", 33.51% de 3/8" y 7.18% de 1/4". Con la DTB3 sólo se empleó un solo tamaño de bola de 1/4", lo que permitió tener la mayor área superficial de bola, tal como se muestra en la tabla 4.2, pero como las bolas son de un sólo tamaño, su porcentaje de huecos fue también alto

Otro factor que influye en la molienda y el aleado mecánico es el número total de impactos de todas las bolas en un determinado tiempo (1 seg) Según D. R Maurice and T.H Courney [37] (ver tabla 4.2), dicho valor es calculado de la siguiente manera:

$$\#I = \frac{1}{\#B * FI}$$

Donde:

#I = Número total de impactos de todas las bolas en un segundo.

#B = Número total de bolas.

FI = Frecuencia de impacto de cada bola. = 1/ S

S = Tiempo de preimpacto.

El tiempo de preimpacto se calcula de la siguiente manera:

$$S = (1/rpm)/2 + Tc.$$

Donde:

rps = revoluciones por segundo del molino.

Tc = tiempo de caída de la bola.

El tiempo de caída se calculó con la siguiente formula:

$$Tc = 1.5 * (D_M/2) / \sqrt{2 * G * (D_M/2)}$$

Donde:

G = gravedad

D_M = diámetro del molino.

Para la DTB1 el número de impactos totales es menor que para la DTB2 y DTB3, obviamente el que tiene mayor número de impactos totales por segundo es la DTB3 pero como se mencionó anteriormente, ésta tiene mayor volumen de huecos. La DTB1 tiene diferentes tamaños de balines pero no los suficientes para cubrir los huecos generados por los balines del tamaño mayor, ya que su volumen de huecos es similar al de la DTB3. La DTB2 tiene el menor volumen de huecos y un número total de impactos por segundo intermedio entre la DTB1 y DTB3, por esta razón se puede decir que la distribución de tamaño de bolas mas efectiva fue la DTB2 con la cual fue mas efectivo el refinamiento de partículas dúctiles y aleado mecánico, tal como se pudo observar en las figuras 4.1 (a y b).

El tener un menor volumen de huecos entre las bolas, significa que mayor volumen de polvo será molido por unidad de tiempo. Esta condición al parecer es la que suministra mayor cantidad de energía mecánica a los polvos. La DTB que tuvo menor volumen de huecos entre las bolas fue la DTB2, siendo esta DTB la que permitió alcanzar la mayor efectividad en la molienda y aleado mecánico de polvos dúctiles. Tal como se ha discutido anteriormente, este tipo de polvos requieren de energía para ser deformados y fracturados.

Los polvos frágiles sólo requieren de energía para fracturarse. La energía requerida para la molienda de polvos frágiles es suministrada con cualquiera de las DTB.

CONCLUSIONES.

- Se determinaron las distribuciones de tamaño de bolas adecuadas para la molienda en húmedo de Cu, CuO y para el aleado mecánico Cu – 15% at Al:
 - La distribución de tamaño de bola más efectiva para la molienda de Cu fue la DTB2 ya que se presentó una disminución de tamaño de partícula de D_{50} de 18 μm en un tiempo de 8 horas.
 - Las tres DTB empleadas en este trabajo fueron igualmente efectivas para la molienda del material frágil (CuO), refinándose el tamaño de partícula hasta 0.2 μm en tiempos muy cortos como 0.5 horas.
 - La DTB más efectiva para el aleado mecánico de Cu-15%at. Al fue la DTB2, con la cual se alcanzó una completa solución sólida de Al en Cu en 96 horas.
- La energía suministrada por la DTB2, la cual presentó el menor volumen de huecos y un valor intermedio de número total de impactos por segundo, fue suficiente para que los polvos dúctiles se deformaran y fracturaran durante la molienda y el aleado mecánico ocurriera de una manera efectiva.
- La energía suministrada por las tres DTB fue suficiente para que los polvos frágiles se fracturaran de una manera efectiva.

REFERENCIAS.

- [1] Virginia Flores Marías, “Refinamiento de Tamaño de Partículas Metálicas por Molienda En Húmedo”, Tesis de Ingeniería Industrial, CIMyM-UAEH, 2003.
- [2] Eleuterio Díaz Reyes, “Obtención de AlB_2 Mediante Aleado Mecánico”, Tesis de Ingeniería Industrial, CIMyM-UAEH, 2002.
- [3] “Powder Metal Technologies and Applications”, ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998, p 53.
- [4] “Powder Metal Technologies and Applications”, ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998, p 54.
- [5] “Powder Metal Technologies and Applications”, ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998, p 55.
- [6] “Powder Metal Technologies and Applications”, ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998, p 56.
- [7] M. Senna and H. Kuno, “Polymorphic Transformation of PbO by Isothermal Wet Ball-Milling”, *J Am. Ceram. Soc.*, Vol 54 (No. 5), May 1971.
- [8] C.C. Harris, “On the Limit of Communion”, *Trans. Soc. Mining. Eng.*, March 1967, p 17-30.
- [9] “Powder Metal Technologies and Applications”, ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial ASM Advisory Board, 1998, (1998), p 57.
- [10] E. Rose and R.M.E. Sullivan, “*A Treatise on the Internal Mechanics of Ball, Tube, and Rod Mills*”, Chemical Publishing Co., New York 1958.
- [11] www.zoz.de.
- [12] U.S. Patent 4,172,720, Oct. 1979.

- [13] British Patent 1,224,736, Jan. 1969.
- [14] "Powder Metal Technologies and Applications", ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial Advisory Board, 1998, p 65.
- [15] J.S. Benjamin, Sci. Amer., Vol 234 (No. 5) 1976, p 40-48.
- [16] J.S. Benjamin, Met. Powder Rep., Vol. 45, 1990, p 122-127.
- [17] A.E. Yennakov, Y.Y. Yurchikov, and V.A. Barinov, Phys. Met. Metallogr., Vol. 52 (No. 6), 1981, p 50-58.
- [18] G. Heinicke, Tribochemistry, Akademie Verlag, Berlin, Germany, 1984.
- [19] P.S Gilman and J.S. Benjamin, Ann. Rev. Mater. Sci., Vol 13, 1983, p 279-300.
- [20] C. Suryanarayana, Metals and Mater., Vol 2, 1996, p 195-209.
- [21] H. Bakker, G.F. Zhou, and H. Yang, Prog. Mater. Sci., Vol. 39, 1995, p 159-241.
- [22] C.C. Koch, Mechanical Milling and Alloying, Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment, Vol 15, R.W. Cahn, Ed., VCH, 1991, p 193-245.
- [23] E. Ivanov, Mater. Sci. Forum, Vol. 88-90, 1992, p 475-480.
- [24] C. Suryanarayan. Intermetallics, Vol. 3, 1995, p 153-160.
- [25] A. Arias, "Oxide Dispersion Strengthened Nickel Produced by Nonreactive Milling", NASA TMX-3331, Jan 1976.
- [26] J. S. Benjamin and T. E. Volin, "The Mechanism of Mechanical Alloying". Met. Trans., Vol 5, Aug 1974 p 1929.
- [27] M. Sherif El-Eskandarany, K. Aoki, H. Itoh, K. Suzuki, J. Less-Common Metals, 169 (1991), p. 235.

-
- [28] J. Guerrero-Paz, J.J. Cruz-Rivera, D. Hernández Silva and R. Martínez-Sánchez, “On the effectiveness of the mechanical alloying in horizontal ball mill”, Artículo enviado a la revista *Materials Letters-Elsevier*.
- [29] Tarjeta PDF 040836, JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1995.
- [30] Software Winfit, version 1.2 (1996). Stefan Kromm, Institut für Geologie, Schlossgarten S, 91054 Erlangen.
- [31] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Edition, 1977, p. 363
- [32] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, 4 (1958), p. 331..
- [33] Instruction Manual Centrifugal, Particle Size Analyser SA-CP4 (V10), Shimadzu Corporation p 41-43
- [34] R.H. Hershberger, “Powder Metal Technologies and Applications”, ASM HANDBOOK. Vol. 7 Editorial Advisory Board, (1998), p 72.
- [35] Jaime Guerrero Paz. Tesis doctoral, “Formación del Grano manométrico en los Productos de Aleado mecánico”, ESQIE – IPN, 1999.
- [36] L. Vegard, *Z. für Physik* vol. 5 (1921) p 17
- [37] D. R Maurice and T.H Courtney. *The Physics of Mechanical Alloying: A First Report*. Metallurgical Transactions A. Volume 21A, February (1990) pp 289 – 303

GLOSARIO

Aglomerado: Partículas unidas superficialmente por adhesión o por la interacción molecular de partículas entre mismas caracterizadas por fuerzas de van der Waals.

Aleado mecánico: es un proceso que involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, además de que por esta técnica se obtienen aleaciones en el estado sólido.

Energía cinética, energía que un objeto posee debido a su movimiento. La energía cinética depende de la masa y la velocidad del objeto según la ecuación

$$E = (1/2)mv^2$$

Donde m es la masa del objeto y v^2 la velocidad del mismo elevada al cuadrado.

Deformación elástica: Es cuando un metal es sometida a una fuerza de tracción uniaxial, se produce una deformación y vuelve a sus dimensiones originales cuando se retira dicha fuerza.

Deformación plástica: Es el desplazamiento permanente de los átomos desde una posición dada, como en el caso de deslizamiento o maclaje.

Densidad: Cantidad de masa de un cuerpo por unidad de volumen.

Densidad relativa: Es la relación de la masa de una sustancia por la masa de un volumen igual de agua en las mismas condiciones.

DTB: Distribución de tamaño bola.

Dúctil: propiedad de un metal, una aleación o cualquier otro material que permite su deformación, en hilos, sin que se rompa o astille.

Enlace de van der Waals: Es cuando se tiene cierto enlazamiento, con energías bastantes menores, sin transferencia o distribución compartidas de electrones.

Fractura dúctil: Modo de fractura caracterizado por una lenta propagación a la ruptura. En la fractura dúctil las superficies de los metales son normalmente mates con apariencia de fibra.

Fractura frágil: Modo de fractura caracterizado por una rápida propagación de ruptura. En la fractura frágil las superficies de los metales son normalmente brillantes y tienen apariencia granular.

Intermetalico: En algunos diagramas de fases los compuestos intermedios se forman entre dos metales o entre un metal y un no metal.

Metalurgia de polvos: es el estudio del procesamiento de polvos metálicos, incluyendo la fabricación, caracterización y conversión de polvos metálicos en componentes ingenieriles útiles.

Molienda: Es la última etapa en el proceso de conminución de las partículas metálicas; en esta etapa se reduce el tamaño de las partículas por una combinación de mecanismos de quebrado de impacto y abrasión, ya sea en seco o en húmedo.

Molino de bolas: Es un recipiente cilíndrico rotatorio de acero que se conoce como molinos de rodamiento de carga, los que contiene una carga suelta de cuerpos de trituración, el medio de molienda, libre para moverse dentro del molino y pulverizar así las partículas metálicas, en este caso el medio de molienda son bolas de acero.

Molienda mecánica: Es una técnica de procesamiento de materiales en el estado sólido por medio de la cual una mezcla de polvos es mecánicamente molida y diferentes aleaciones, cerámicos, materiales amorfos, etc., pueden ser sintetizados a temperatura ambiente.

Partícula: En material sólida, una unidad conveniente o identificable de una subdivisión presente, ordinariamente aplicada para materiales no consolidados o para suspensiones, pueden ser un cristal, un fragmento molido u otro aglomerado pequeño.

Polvo: está definido como un sólido finamente dividido, más pequeño que 1mm.