



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
Y METALURGIA

“ OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Mo A PARTIR
DE LA MOLIENDA Y REDUCCIÓN TÉRMICA DE MoO_3 . “

**TRABAJO DE
INVESTIGACIÓN**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

P.D.I.I. FREDY ELI TAPIA PINEDA

DIRECTOR: DR. JAIME GUERRERO PAZ



PACHUCA, HIDALGO. DICIEMBRE 2005



DEDICATORIAS

A mis padres Luciano Tapia Gómez y Maria Aurelia Pineda Campos gracias por su apoyo, consejo y cariño que desde mí niñez me han brindado y que hoy ven reflejado todo su esfuerzo que es para mí la mejor de las herencias y que me permitirá en lo futuro continuar con mi superación. LOS AMO.

A mi hermana Lisbeth Areli Tapia Pineda por su apoyo y comprensión a cada momento.

A mis abuelos Ezequiel Pineda Mendoza y Gonzala Campos Pérez gracias por sus consejos, alientos y sobre todo por motivarme a seguir adelante. GRACIAS.

A Yuri por todo lo que aprendí de ti, por tu cariño, comprensión y apoyo y sobre todo por ser tú. Gracias.

A mis amigos que a lo largo de mi vida he conocido y de los cuales he aprendido y crecido en muchos aspectos de mi vida.

A dios quien es mi fuerza y fe para seguir adelante en los momentos buenos y malos de mi vida.



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jaime Guerrero Paz por su amistad, apoyo, comprensión, por todos sus consejos y enseñanzas y sobre todo por motivarme a seguir adelante. Gracias.

A todos los catedráticos que a lo largo de mi carrera me transmitieron sus conocimientos y enseñanzas y sobre todo por su amistad.

A los catedráticos que evaluaron esta tesis gracias por sus conocimientos y aportaciones que enriquecieron este trabajo.

A la U.A.E.H. por su tarea de formar gente de provecho para nuestro país y de la cual me siento orgulloso de haber formado parte.

AL CONACYT por la beca recibido y el apoyo en la compra de materiales a través de los proyectos 41876 y 46224.



ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
RESUMEN.....	VI
INTRODUCCIÓN.....	VII
OBJETIVO, METAS Y JUSTIFICACIÓN.....	IX
CAPÍTULO I.....	1
ANTECEDENTES.....	1
1.1 Clasificación de los polvos de acuerdo a su tamaño.	3
1.1.1 Polvos finos.....	3
1.1.2 Polvos ultrafinos.....	4
1.1.3 Nanopartículas.....	4
1.1.3.1 Condensación en gas inerte	5
1.1.3.2 Molienda de polvos.....	6
1.2 Efecto del tamaño de partícula en la sinterización.....	9
1.3 Reducción térmica del MoO ₃ por H ₂	11
1.4 ¿Por qué obtener polvo de molibdeno?.....	13
CAPÍTULO II.....	14
EXPERIMENTACIÓN.....	14
2.1 Material.....	14
2.1.1 Materia prima.....	14
2.2 Equipo.....	15
2.3 Desarrollo experimental.....	20
2.3.1 Molienda.....	20
2.3.2 Reducción térmica de MoO ₃ con H ₂	22
2.4 Caracterización.....	22
2.4.1 Análisis de tamaño de partícula.....	22
2.4.2 Análisis de contenido de Fe.....	22
2.4.3 Observación por microscopía electrónica de barrido	23
2.4.4 Análisis termogravimétrico.....	23
2.4.5 Difracción de rayos x.....	23
CAPÍTULO III.....	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1 Cinética de la Molienda.....	24
3.2 Contaminación de Fe durante la molienda.....	29
3.3 Reducción térmica con H ₂	30
3.3.1 Polvo inicial y nanopartículas de MoO ₃	30
3.3.1.1 Reducción isotérmica a 500, 600 y 650 °C.....	35
3.3.1.2 Determinación de la composición no estequiométrica de MoO ₃ reducido térmicamente.....	39
3.4 Formación de MoO ₂ durante la molienda en húmedo de MoO ₃ y su posterior reducción térmica.....	40
CONCLUSIONES.....	46
TEMAS DE ESTUDIO SUGERIDOS	47
GLOSARIO.....	48
REFERENCIAS	50



LISTA DE TABLAS

<i>Tabla I. Evolución de la Metalurgia de polvos. [1].</i>	2
<i>Tabla II. Número de Compañías que producen polvos ultrafinos y nanopartículas mediante diferentes métodos existentes basados en diferentes principios [3].</i>	5
<i>Tabla III. Distribución de tamaño de balines empleada.</i>	15
<i>Tabla IV. Contenido de Fe de polvos molidos a diferentes tiempos con relación volumen sólido-líquido de 70-30 y 10-90.</i>	29
<i>Tabla V. Temperaturas, tiempos y % peso para cada etapa indicada en la figura 3.5, determinadas para el polvo inicial y de nanopartículas.</i>	31
<i>Tabla VI. Rangos de temperatura de inicio y fin de transformación de la reducción térmica del MoO_3 con H_2 reportadas por Kennedy y Bevan y comparadas con las encontradas en el presente estudio.</i>	33
<i>Tabla VII. Pérdida de oxígeno para el polvo inicial, nanopartículas, y polvos reducidos isotérmicamente a 600 °C y 650 °C.</i>	40



LISTA DE FIGURAS

Figura. 1.1 Vista de la acción de fuerzas de impacto en un molino de bolas.....	6
Figura. 1.2 Curvas de tipo I, II, III y IV [4].....	9
Figura 1.3 Sinterización del molibdeno y tungsteno a diferentes temperaturas en hidrógeno, empleando tamaños de partícula de 4 μ m [6].....	10
Figura 1.4 Reducción de MoO ₃ con hidrógeno por DTA [7].	11
Figura 1.5 Cinética de reducción de MoO ₃ a MoO ₂ [7].	12
Figura 1.6 Cinética de reducción de MoO ₃ a Mo puro [7].....	12
Figura 2.1 Sello de elastómero "o-ring" colocado en la boca del molino para asegurar un sellado hermético.....	15
Figura 2.2 Mesa de rodillos con los molinos en posición de giro.....	16
Figura 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido.	16
Figura 2.4 Difractómetro de Rayos X utilizado en el presente trabajo.....	17
Figura 2.5 Análizador termogravimétrico.	17
Figura 2.6 Espectrómetro de plasma acoplado inductivamente.	18
Figura 2.7 Analizador de tamaño de partícula.	18
Figura 2.8 Balanza analítica.....	19
Figura 2.9 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	20
Figura 2.10 Diagrama de flujo del proceso de molienda.	21
Figura 2.11 Portamuestras utilizado en DRX con soporte de vidrio amorfo y plastilina para el análisis de muestras en el orden de 6 mg.	23
Figura 3.1 Relación entre el diámetro medio y el tiempo de molienda para polvos de MoO ₃ , usando una relación volumen sólido-líquido de 70-30.....	24
Figura 3.2 Relación entre el diámetro medio y el tiempo de molienda en húmedo para polvos de MoO ₃ , usando una relación volumen sólido-líquido de 10-90.....	25
Figura 3.3 Fotomicrografías por MEB del polvo inicial y nanopartículas molidos a diferentes tiempos. a) y b) polvo inicial, c) y d) polvo molido a 0.5 horas, e) y f) polvo molido a 4 horas.	26
Figura 3.4 Fotomicrografías por MEB de nanopartículas molidos a diferentes tiempos. a) y b) polvo molido a 0.5 horas, c) y d) polvos molidos a 1.5 horas, e) y f) polvos molidos a 16 horas.	28
Figura 3.5 Pérdida de peso de polvo de MoO ₃ sin moler y nanopartículas durante la reducción con hidrógeno como función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.....	30
Figura 3.6 Fotomicrografías por MEB de polvos obtenidos por desoxidación del polvo de MoO ₃ molido por 2 horas y reducidos térmicamente en H ₂ hasta 1000 °C.	34
Figura 3.7 Pérdida de peso en función del tiempo durante la reducción isotérmica de nanopartículas de MoO ₃ en atmósfera de H ₂ para los tratamientos de 1a (500 °C, 1 hr), 1b (500 °C 6hrs), 1c (600 °C 1hr) y 1d (650 °C 1hr). La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.....	35
Figura 3.8 Difractogramas de nanopartículas de MoO ₃ reducidas con H ₂ a 500 °C (1 y 6 horas), 600 °C 1 hora y 650 °C 1 hora.	36
Figura 3.9 Fotomicrografías realizadas por el MEB de la reducción con TGA. a) y b) 600 °C, 1 hora c) y d) 500°C, 1 hora e) y f) 650 °C, 1 hora.....	38
Figura 3.10 Difractogramas de polvos de MoO ₃ molidos con alcohol industrial y en seco. Se muestra también el difractograma del polvo sin moler[11].....	41
Figura 3.11 Difractogramas de polvos de MoO ₃ sin moler y molidos en húmedo con metanol.....	42
Figura 3.12 Pérdida de peso de nanopartículas molidas en húmedo, a una velocidad de calentamiento de 10°/min.	43
Figura 3.13 Fotomicrografías obtenidas por MEB de nanopartículas molidas en húmedo y reducidas con hidrógeno.....	44
Figura 3.14 Diagrama de flujo de propuesta de obtención de nanopartículas de Mo.	45



RESUMEN.

Se realizaron moliendas de polvos de MoO_3 para refinar su tamaño de partícula con la intención de obtener nanopartículas de Mo, previa reducción térmica con hidrógeno.

Este trabajo de investigación se llevó a cabo a partir de la necesidad de conocer más sobre el molibdeno, ya que es un metal que no es producido en México a pesar de que nuestro país es el cuarto a nivel mundial con reservas naturales.

Los polvos de MoO_3 fueron molidos tanto en seco como en húmedo a diferentes tiempos, con una relación volumen bolas-polvo de 150. La contaminación de Fe en los polvos se determinó con un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente. Se empleó un analizador de tamaño de partícula basado en difracción láser para determinar los tamaños de los polvos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido para obtener imágenes tridimensionales de los polvos. Se usó un analizador termogravimétrico con atmósfera reductora de H_2 para observar las reacciones de reducción de las nanopartículas de MoO_3 . Se utilizó un difractor de rayos X para determinar la evolución de las fases presentes en los polvos tanto molidos como en reducidos térmicamente.

Se obtuvieron por molienda nanopartículas de MoO_3 con diámetros medios de 150 nm a 200 nm. El tiempo de molienda para alcanzar tales tamaños fue de 30 minutos. Se observó que la contaminación de Fe en los polvos molidos en seco y en húmedo fue de 0.13 % peso y de 1.21 % peso respectivamente. La obtención de nanopartículas de MoO_2 fue lograda a través de una reducción química del MoO_3 en la molienda.

Durante la reducción térmica con hidrógeno de nanopartículas de MoO_3 se pudo detectar que ocurrió la sublimación-cristalización de las mismas debido a que al final del tratamiento se observaron partículas con formas geométricas bidimensionales y tridimensionales de tamaños menores a 10 μm . Los tratamientos isotérmicos no pudieron evitar la sublimación-cristalización. La reducción térmica con hidrógeno de nanopartículas de MoO_2 , evitó la sublimación-cristalización debido a que al final del tratamiento se observaron partículas de Mo de forma irregular menores que 1 μm .



INTRODUCCIÓN.

El estudio de polvos, su obtención, procesamiento y propiedades, son estudiados por la metalurgia de polvos, considerada ésta un arte perdido debido a que el uso del polvo ha sido registrado en culturas antiguas [1].

Las nanopartículas son utilizadas en aplicaciones científicas e ingenieriles, tienen muchos usos entre los que se pueden mencionar pastas conductoras eléctricas, catalizadores, entre otros. La compañía Climax Molybdenum [2] considera a las nanopartículas menores a 500 nm, mientras que Ralph H. Hershberger clasificó a las nanopartículas como aquellos polvos menores que 100 nm [3].

Las nanopartículas pueden ser producidas por diferentes métodos, entre los más importantes está el de condensación en gas inerte, el cual es empleado para la producción de nanopartículas metálicas con muy bajo contenido de impurezas, sin embargo sólo se logra una baja producción [3].

La molienda es uno de los métodos más utilizados para la producción de nanopartículas, refina el tamaño de partículas grandes y de partículas aglomeradas, siendo una de sus ventajas la alta producción, sin embargo los polvos molidos presentan significativa contaminación de Fe [3].

Durante la molienda se presentan fuerzas de impacto y desgaste, esfuerzos de corte y de compresión que afectan al tamaño y forma de la partícula. Algunos de los parámetros de la molienda son la velocidad del molino, la superficie de las bolas, la cantidad de polvo a moler y el uso de aditivos como agentes de control, entre otros. La molienda puede llevarse a cabo en seco o en húmedo, la molienda en seco permite alejar mecánicamente y refinar el tamaño de la partícula, mientras que la molienda en húmedo sólo permite refinar el tamaño de la partícula. Un estudio de molienda en húmedo reportado en 1961 mostró la posibilidad de obtener nanopartículas metálicas por ese método [4]. En dicho estudio se utilizaron polvos metálicos de níquel, cromo, hierro, cobre y plata, así como diferentes fluidos, surfactantes y sales. Se utilizaron molinos de laboratorio de acero inoxidable con 3 barras fijas en la pared interior del molino.



Los resultados de ese estudio mostraron que, a partir de la combinación de los diferentes reactivos utilizados, era posible obtener nanopartículas de metales puros de tamaños de 0.1 micrómetros y con una contaminación de Fe tan baja como 0.05%.

El uso de partículas con una alta relación área superficial / volumen causa una sinterización más rápida [5]. Las nanopartículas de metales refractarios pueden ser sinterizados a más bajas temperaturas debido a que el tamaño tan pequeño aumenta la actividad de sinterizado.

El MoO_3 es un metal refractario que tiene muchas aplicaciones importantes como catalizador, lubricante y pigmento. El uso y consumo de Mo se ha incrementado en los últimos años. México es el cuarto productor a nivel mundial de mineral de Mo, desafortunadamente en nuestro país no se produce industrialmente Mo. Se pretende que el presente trabajo contribuya a la industrialización del mineral de Mo para obtener el metal.



OBJETIVO, METAS Y JUSTIFICACIÓN.

OBJETIVO:

Obtener nanopartículas de Mo a partir de la molienda y reducción térmica de MoO_3 .

METAS:

- Determinar la cinética de molienda de polvos de MoO_3 para obtener nanopartículas.
- Determinar las condiciones de reducción térmica de nanopartículas de MoO_3 utilizando hidrógeno.

JUSTIFICACIÓN:

El presente trabajo tiene la finalidad de obtener nanopartículas de Mo por la molienda de MoO_3 y su reducción térmica utilizando hidrógeno. Las nanopartículas son consideradas materiales avanzados con propiedades inusuales que podrían beneficiar tanto las propiedades como el costo de las piezas. Recientemente en E.U.A, la empresa "Clímax molybdenum" lanzó al mercado nanopartículas de Mo. El presente trabajo se cree que es el primero en México en su tipo, y que se espera, sea el inicio de un posible desarrollo a nivel industrial.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES.

La metalurgia de polvos se encarga del estudio de los polvos, incluyendo su obtención, procesamiento y propiedades. La metalurgia de polvos es considerada un arte perdido debido a que el uso del polvo ha sido registrado en culturas tan antiguas como los egipcios. Las diferentes arcillas y diferentes materiales cerámicos, sólo se aplicaron en el arte de moldeado o decorado de piezas grabadas durante las fases tempranas de la historia. En la época de los egipcios los polvos metálicos, tales como el oro, cobre, bronce, así como los óxidos, se usaron como bases de pintura y tintas para propósitos decorativos en objetos cerámicos y en la fabricación de cosméticos. No se tiene conocimiento de cómo los polvos metálicos fueron producidos, pero es posible que algunos de los polvos se obtuvieran por granulación, después de que el metal fuera fundido. El hombre poco a poco aprendió, por casualidad, que las partículas de metal pudieran ser unidas martillándolas, mientras se producía una estructura metálica sólida. Con el tiempo, el hombre aprendió cómo construir los hornos y controlar las temperaturas para fundir y formar aleaciones, tales como el bronce. [1]

La sinterización de metales estuvo completamente olvidada durante los siglos subsiguientes a la época de los egipcios. En Europa, al final del siglo XVIII, se desarrollaron varios métodos para la producción de polvo de platino.

En el siglo pasado, la metalurgia de polvos tuvo un impulso muy fuerte. La tabla I muestra la evolución de la metalurgia de polvos.

Es posible observar que el estudio de las nanopartículas se inició en países como Estados Unidos e Inglaterra a partir de 1990.

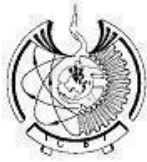


Tabla I. Evolución de la Metalurgia de polvos. [1]

Año	Desarrollo	Origen
3000 a. C.	"Hierro esponja" para hacer herramientas	Egipto, África, India
1200 d. C.	Granos de platino cementantes	Sudamérica (Incas)
1781	Aleación de arsénico-platino fundible	Francia, Alemania
1790	Producción de reactores químicos comerciales de platino-arsénico	Francia
1822	Polvos de platino formado en lingote sólido.	Francia
1826	Sinterización comercial de alta temperatura de polvos de platino compactados	Rusia
1829	Método WOLLASTON de producción de compactos de platino a partir de esponjas de platino (tecnología base de la metalurgia de polvos moderna).	Inglaterra
1830	Sinterización de compactos de varios metales.	Europa
1859	Procesos de fusión de platino	Europa
1870's	Patente de cojinetes hechos a partir de polvos metálicos. (Precursor de los cojinetes autolubricantes).	Estados Unidos
1878-1900	Filamentos de lámparas incandescentes.	Estados Unidos
1915-1930	Carburos cementados	Alemania
Antes de 1900's	Metales compósitos	Estados Unidos
	Metales porosos y filtros metálicos	Estados Unidos
1920's	Cojinetes autolubricantes (usados comercialmente).	Estados Unidos
1940's	Tecnología de polvos de hierro.	Europa Central
1950's y 1960's	Productos endurecidos por dispersión incluyendo productos forjados hechos por metalurgia de polvos	Estados Unidos
1970's	Prensado isostático en caliente, metalurgia de polvos de aceros herramienta y de aleaciones superplásticas.	Estados Unidos
1980's	Tecnología de Solidificación rápida y de moldeo por inyección de polvos	Estados Unidos
1990	Intermetálicos, compósitos matriz metálica, spray forming, nanopolvos y compactación a baja temperatura.	Estados Unidos, Inglaterra



1.1 Clasificación de los polvos de acuerdo a su tamaño.

Existen varias clasificaciones para determinar el rango de tamaño de las nanopartículas, por ejemplo la compañía Climax Molybdenum que considera un rango menor a los 500 nm [2].

Ralph H. Hershberger clasificó a los polvos de acuerdo a su tamaño en [3]:

- Polvos finos, los cuales presentan un tamaño menor a 10 μm pero mayor que 1 μm .
- Polvos ultrafinos, los cuales presentan tamaños menores a 1 μm pero mayores que 100 nm.
- Nanopartículas, las cuales presentan tamaños menores que 100 nm.

A continuación se presentan algunos de los métodos y usos de los polvos con diferentes tamaños.

1.1.1 Polvos finos.

Los polvos finos han estado comercialmente disponibles por muchos años y han sido fabricados por diferentes métodos. Uno de los métodos de fabricación más fáciles es el de precipitación de polvos de metales preciosos. Otros métodos comunes son la atomización (gas o agua) y la molienda. Los polvos finos tienen varias aplicaciones, como piezas obtenidas por el método de moldeo por inyección, pastas y tintas en la electrónica, conformado por atomización (spray forming), aditivos para compósitos poliméricos y filtración [3].



1.1.2 Polvos ultrafinos.

Los polvos ultrafinos son utilizados recientemente para aplicaciones científicas e ingenieriles. Estos polvos pueden ser producidos por métodos físicos o químicos debido a que, la atomización con gas o líquido no puede producir polvos del rango de tamaño submicrométrico. Una de sus características es que muestran aplicaciones similares a las de las nanopartículas [3].

1.1.3 Nanopartículas.

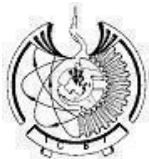
Las nanopartículas han tenido muchas aplicaciones tanto en ingeniería como en tecnología. Han sido usadas para el desarrollo de tintas y pastas conductoras eléctricas, catalizadores, aceleradores de sinterización, microfiltros, medios de grabación magnética, fluidos magnéticos, materiales estructurales (alta resistencia / alta temperatura), nanocompuestos, portadores de droga, y recubrimientos resistentes al desgaste (materiales para herramientas) [3].

Existen diferentes métodos para la producción de nanopartículas metálicas, tales como:

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

Algunas de las características deseadas de las nanopartículas, respecto a sus métodos de fabricación son

- Alta capacidad de producción
- Distribución estrecha de tamaño de partícula
- Mínimas impurezas



En la tabla II, se muestran diferentes procesos para la fabricación de nanopartículas y polvos ultrafinos, así como el número de compañías por tipo de proceso. También se indican los tipos de polvos fabricados.

Tabla II. Número de Compañías que producen polvos ultrafinos y nanopartículas mediante diferentes métodos existentes basados en diferentes principios [3].

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

El método más común para obtener nanopartículas es el denominado “Condensación en gas inerte”, el cual presenta ventajas, como una alta pureza del polvo; pero su gran desventaja es su baja producción. Por otro lado, la molienda de polvos permite obtener una alta producción; sin embargo, este método introduce cierto grado de contaminación en las nanopartículas producidas. En las siguientes dos secciones se describen ambos métodos [3].

1.1.3.1 Condensación en gas inerte

El método más empleado para la producción de nanopartículas metálicas en seco y con muy bajo contenido de impurezas, es el de condensación en gas inerte, el cual está basado en la condensación de un vapor sobresaturado de metal en presencia de un gas frío no reaccionante, como el Helio.



La evaporación y condensación del material respectivo se lleva a cabo en una cámara al vacío llenada con helio a baja presión. El vapor metálico nuclea homogéneamente, debido a las colisiones con los átomos de gas frío. La evaporación del material puede ser hecha por plasma, haz de electrones, láser, o calentamiento eléctrico de un crisol, dependiendo del tipo de material a evaporar [3].

1.1.3.2 Molienda de polvos.

La molienda es el método primario para reducir el tamaño de partículas grandes y de partículas aglomeradas. Es un método industrial para la obtención de nanopartículas y ultrafinos de cerámicos, tales como carburos, aunque una de sus desventajas es su alta contaminación de Fe. Sin embargo, presenta una gran ventaja como la alta producción [3].

Existen muchos equipos para llevar acabo moliendas, pero uno de los más utilizados e importantes es el molino de bolas, considerado como uno de los más efectivos en la reducción de tamaño de partícula en polvos.

El molino de bolas es un dispositivo de molienda comercialmente disponible. Durante la molienda, las fuerzas actúan en las partículas para modificar su forma y tamaño. (Ver figura 1.1). El impacto, el desgaste, el esfuerzo de corte, y la compresión afectan al tamaño y forma de la partícula.

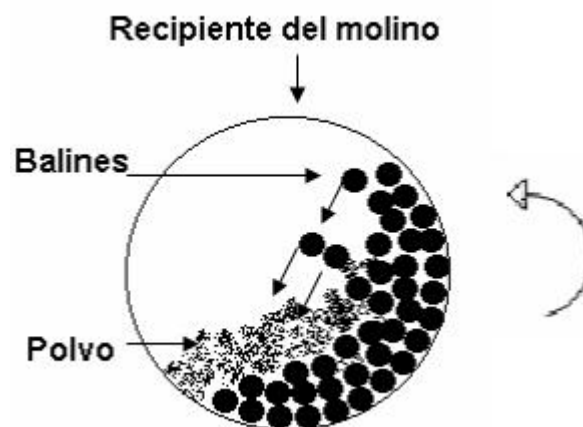


Figura.1.1 Vista de la acción de fuerzas de impacto en un molino de bolas.



En términos generales los objetivos de la molienda pueden ser:

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

Los parámetros de la molienda en un molino de bolas son:

- La velocidad del molino.
- La superficie de las bolas.
- La selección del material de las bolas.
- La distribución de tamaño de bolas.
- La cantidad de polvo a moler.
- El uso de aditivos como agentes de control.

El proceso de molienda puede llevarse en seco o en húmedo, dependiendo del fin a seguir. La molienda en seco permite alear mecánicamente, así como también, refinar el tamaño de partícula. La molienda en húmedo permite sólo refinar el tamaño de partícula



En la molienda en húmedo, el esfuerzo por impacto es menor, debido a que el fluido y otras sustancias químicas pueden ser absorbidas en fisuras y reducir la resistencia del material.

Para una mayor efectividad en la molienda y reducir la formación de agregados de los polvos, se utilizan surfactantes como los alcoholes. Los líquidos utilizados durante la molienda también ayudan a dispersar los aglomerados.

Un estudio de molienda en húmedo fue reportado en 1961 por Max Quatinetz y colaboradores quienes obtuvieron nanopartículas de metales puros [4]. Ellos emplearon polvos metálicos, tales como níquel, cromo, hierro, cobre y plata. Los fluidos que se emplearon fueron alcohol etílico, agua, ciclohexanol, n-heptano y cloruro de metilo, también utilizaron 11 surfactantes y 22 sales. Los molinos que emplearon fueron de acero inoxidable 410, de 12 cm de diámetro por 12.7 cm de largo, con 3 barras de sección cuadrada de 0.635 cm x 0.635 cm fijadas en la pared interior del molino. Se utilizaron bolas de 1.27 cm de diámetro. La velocidad del molino fue de 48 rpm. Los tiempos de molienda variaron de 2 a 15 días. En la molienda se utilizaron 3000 gr de balines. Se realizaron dos tipos de experimentos, en el primero utilizaron 300 ml del fluido, 70 gr de sales y 210 gr de polvos metálicos. En el segundo utilizaron 300 ml de fluido, 6 gr de surfactantes y 300 gr de polvos metálicos.

El objetivo principal que se siguió en esta investigación, fue producir polvos metálicos ultrafinos de un tamaño promedio de partícula menor a $1\mu\text{m}$ mediante molienda de polvos. Los resultados de análisis de tamaño de partícula fueron obtenidos empleando un Fisher sub-sieve-sizer. Se registraron variaciones en el comportamiento de molienda, postulando un número de 4 comportamientos, correlacionándolos con parámetros de la molienda. Estos comportamientos se muestran en la figura 1.2.

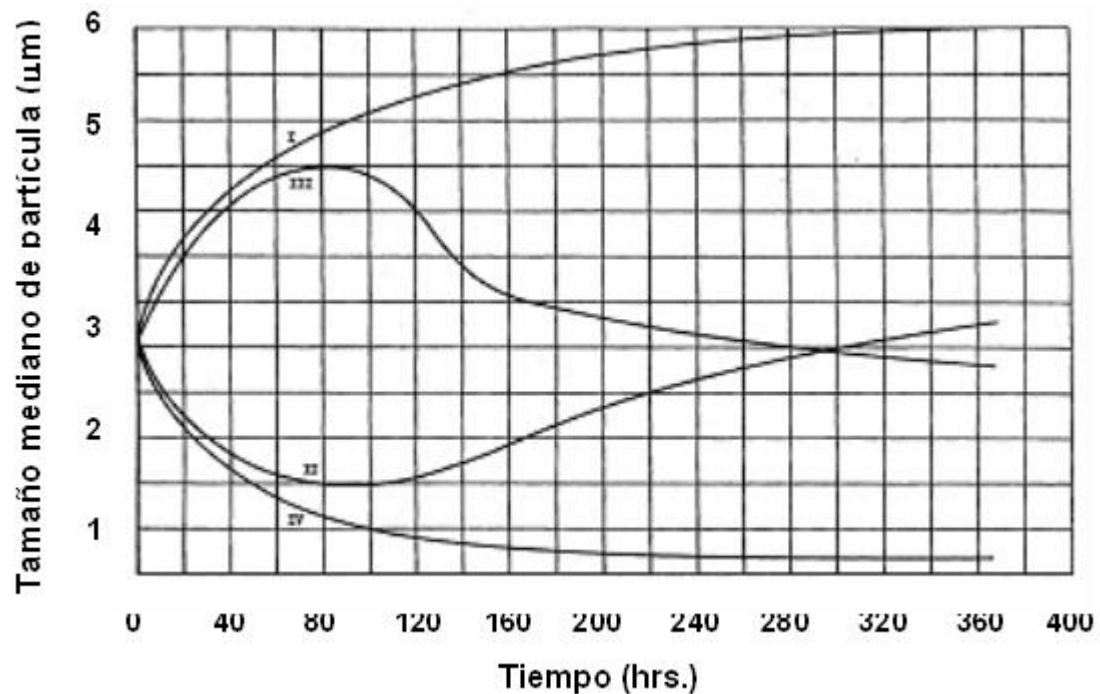


Figura.1.2 Curvas de tipo I, II, III y IV [4].

Cada una de las cuatro curvas se obtuvo por el uso de diferentes fluidos, surfactantes y sales. En esa investigación se reportan resultados de tamaños de partícula de $0.1 \mu\text{m}$. Los tiempos de molienda para tal fin, fueron menores a 4 días. La contaminación en las nanopartículas obtenidas fue de 0.11- 15.18 % de oxígeno, 0.09-3.14 % de carbono, 0.1- 2.6 % de nitrógeno y 0.05 % de hierro.

1.2 Efecto del tamaño de partícula en la sinterización.

Los factores que afectan a la sinterización de polvos conformados son el tiempo, temperatura, tamaño de partícula, atmósfera, la pureza de polvos, densidad del compactado, velocidad de calentamiento, tiempo de enfriamiento, distribución de tamaño de partícula, peso del compactado, aditivos y activadores de sinterización [5].

El uso de tamaños de partícula con una alta relación área superficial/volumen, causa una sinterización más rápida. También, a menor tamaño de partícula, la temperatura de sinterización será menor [5]. Richard Cheney ha reportado la cinética de sinterización del Mo y del W. [6]



En la figura 1.3 se muestran los tiempos de sinterización en función de la densidad relativa del Mo y W para temperaturas desde 1400 °C a 1800 °C, para tamaños de partícula de 4 μ m. A temperatura de 1750 °C y 5 horas, la densidad relativa que se alcanza para el Molibdeno es de 94 %, mientras que a 1400 °C y 10 horas, solo se alcanza una densidad relativa de 85 %.

Para el tungsteno, a una temperatura de 1800 °C y 50 horas, la densidad relativa que se alcanza es de 93 %, mientras que a 1750 °C y 20 horas, la densidad relativa es de 82 % y finalmente, a 1610 °C y 50 horas, la densidad relativa que se alcanza es de 82 %.

Se espera que, si se emplean polvos ultrafinos o nanopartículas de Mo, la temperatura de sinterización disminuya drásticamente de tal forma que, se empleen otro tipo de hornos más económicos y por lo tanto, haya, un menor consumo de energía.

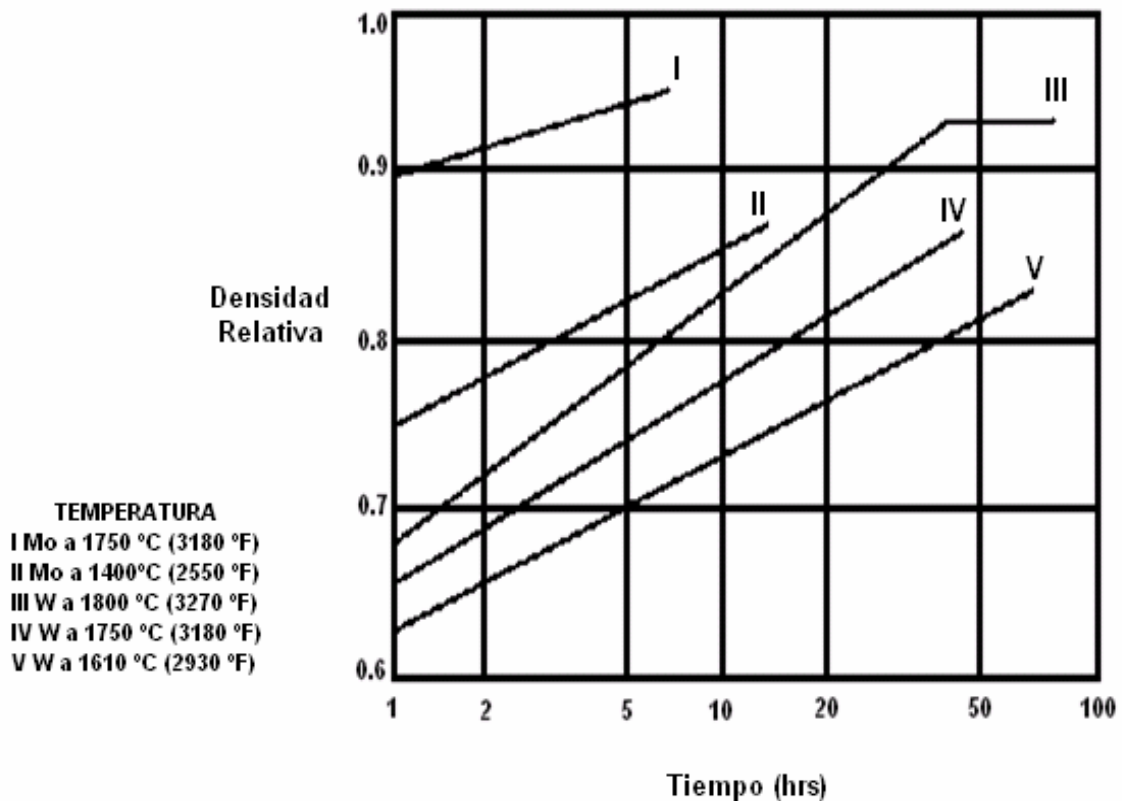
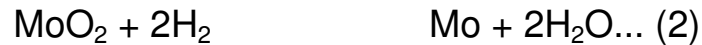


Figura 1.3 Sinterización del molibdeno y tungsteno a diferentes temperaturas en hidrógeno, empleando tamaños de partícula de 4 μ m [6].



1.3 Reducción térmica del MoO_3 por H_2 .

Se ha reportado que durante la reducción térmica del MoO_3 con H_2 , ocurren dos reacciones [7]:



Tales reacciones son de considerable importancia industrial, sin embargo su estudio ha tenido un limitado desarrollo de investigación.

Por abajo de $450\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción 1 procede a una muy baja producción de óxidos intermedios entre el MoO_3 y el MoO_2 . Arriba de $600\text{ }^\circ\text{C}$, la sublimación del MoO_3 llega a ser apreciable.

Un estudio por análisis térmico diferencial (DTA) sobre la reducción del MoO_3 con H_2 dio el resultado mostrado en la figura 1.4 [7]. Se observa un gran pico exotérmico que ocurre entre 500 y $675\text{ }^\circ\text{C}$ y una región amplia endotérmica, que se extiende a partir de 680 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

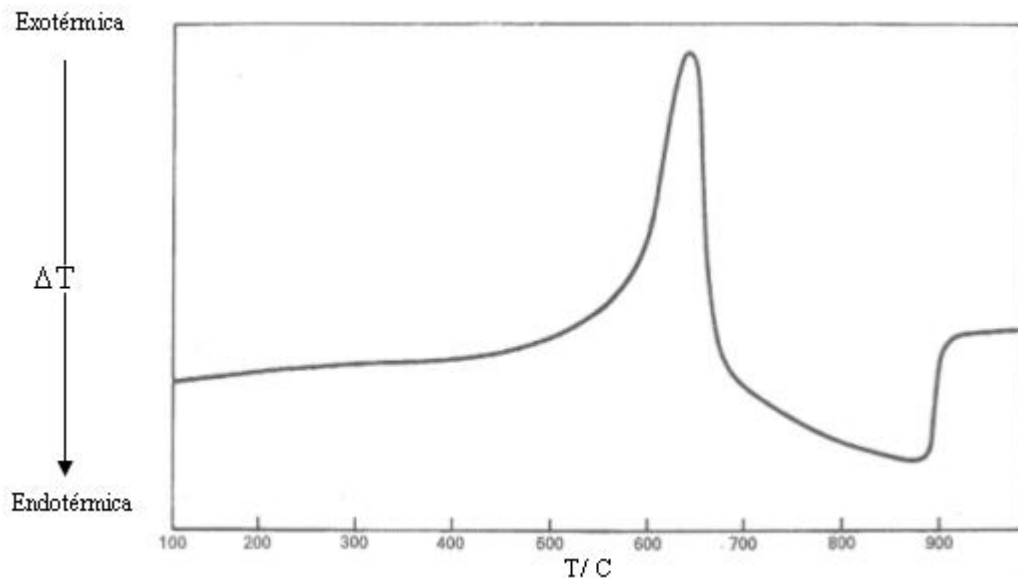


Figura 1.4 Reducción de MoO_3 con hidrógeno por DTA [7].

También se reportaron las fracciones transformadas en función del tiempo para la reacción 1, las cuales son mostradas en la figura 1.5, donde α representa la fracción transformada y es mostrada para diferentes temperaturas.

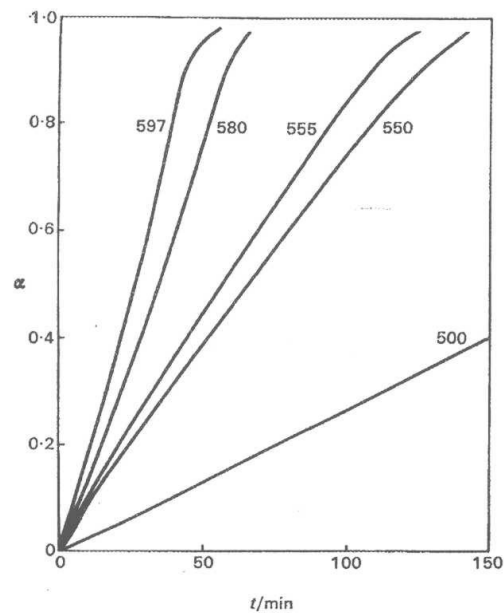


Figura 1.5 Cinética de reducción de MoO_3 a MoO_2 [7].

Se observa que, únicamente la curva de 500°C presenta una α baja, lo que significa que a esa temperatura no se completa la reacción.

La grafica de la figura 1.6 muestra las curvas de fracción transformada (α) de la reacción 2 contra el tiempo (t), para diferentes temperaturas.

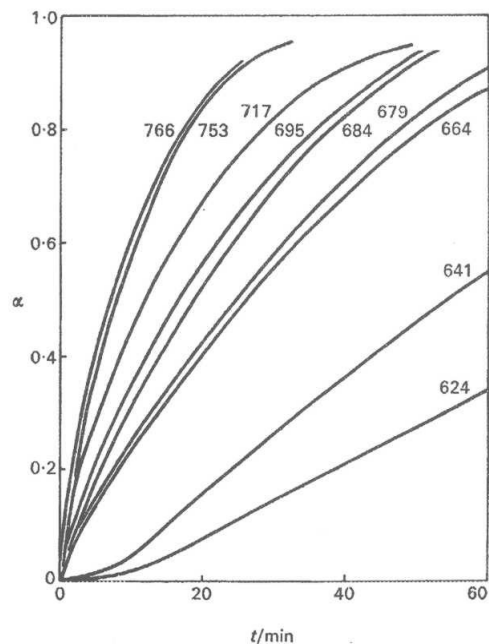


Figura 1.6 Cinética de reducción de MoO_3 a Mo puro [7].

Se observa que las curvas de 624°C y 641°C , no completaron su reacción.



1.4 ¿Por qué obtener polvo de molibdeno?

El Mo ha tenido un papel significativo en la tecnología e industria, donde se encuentran usos importantes, tales como metal refractario y en numerosas aplicaciones químicas, incluyendo catalizadores, lubricantes y pigmentos. Su producción y consumo ha crecido en forma notoria, sin olvidar que es escaso en la naturaleza.

La distribución de sus reservas y su capacidad productiva se concentra en unos cuantos países del mundo. Se estima que Estados Unidos, China, Chile, México y Canadá poseen alrededor del 90 % de las reservas mundiales. Asimismo, existen también en Canadá, Estados Unidos y México grandes depósitos donde el molibdeno es producido como subproducto, principalmente por la minería del cobre.

Aunque parezca increíble, el Mo, como polvo o como parte estructural, no es producido en nuestro país, mucho menos es producido Mo como nanopartícula. Por tal razón, el presente trabajo pretende contribuir al desarrollo de la tecnología y ciencia del Mo, en particular, con visión hacia su desarrollo industrial en nuestro país para eliminar la dependencia con el exterior.



CAPÍTULO II

EXPERIMENTACIÓN.

2.1 Material

2.1.1 Materia prima.

Para el desarrollo de las pruebas realizadas en esta investigación, se usó el siguiente material:

- Trióxido de Molibdeno (MoO_3).

Se utilizó polvo grado comercial, proveniente de la compañía Molymex, ubicada en el estado de Sonora, México. El polvo fue comprado en latas de 12.5 kg. La pureza reportada por el proveedor fue de 99.44 %.

- Hidrógeno (H_2).

Se utilizó una atmósfera de H_2 para la reducción térmica del MoO_3 . El hidrógeno es un gas incoloro, y altamente explosivo, por lo que su manejo requiere de mucho cuidado. La concentración de hidrógeno empleada, fue de 5 %. Este gas se diluyó en argón.

- Se utilizó alcohol metílico grado reactivo para la molienda en húmedo, con una pureza de 99.5 %.
- Se utilizó alcohol etílico comercial marca 96° GL para el lavado del molino.



2.2 Equipo

- *Molino de bolas*: Este cilindro fue hecho de acero inoxidable 304 con un diámetro de 12.5 cm y una longitud de 12.5 cm.

Se utilizó una carga de balines (de acero al carbono endurecido superficialmente) de 2.461 kg. La distribución de tamaño de los balines es mostrada en la tabla III.

Tabla III. Distribución de tamaño de balines empleada.

Diámetro (pulgadas)	Diámetro (mm)	% Peso
1/2	12.7	59.67
3/8	9.52	33.58
1/4	6.35	6.75

El molino presentó un sistema hermético, consistente en un sello “o-ring” de elastómero, que permite cerrar la tapa por medio de tornillos sin presentar fuga. El o-ring es mostrado en la figura 2.1.



Figura 2.1 Sello de elastómero “o-ring” colocado en la boca del molino para asegurar un sellado hermético.



- *Mesa de rodillos.*

Se utilizó una mesa de rodillos para hacer girar los molinos de bolas (ver figura 2.2). El modelo de la mesa es DCX PLUS de la marca Boston Gear. La mesa empleó un motor con potencia de 0.5 Hp y un controlador de velocidad.

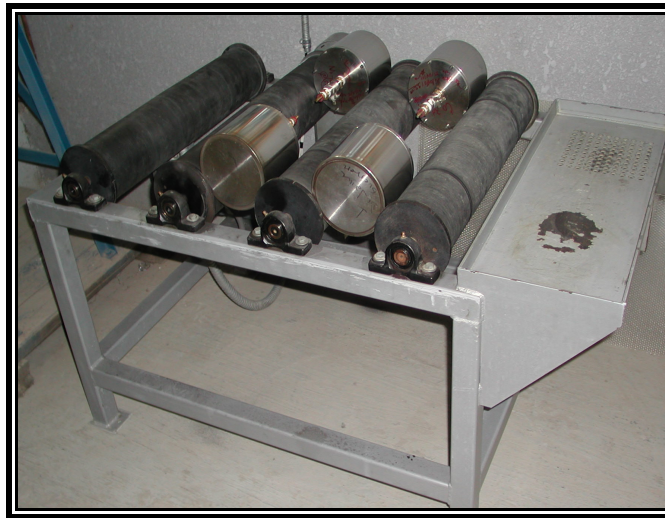


Figura 2.2 Mesa de rodillos con los molinos en posición de giro.

- *Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)*

Se utilizó un MEB, marca Jeol, modelo JSM6300 para obtener imágenes tridimensionales de los polvos. El MEB utilizado se muestra en la figura 2.3

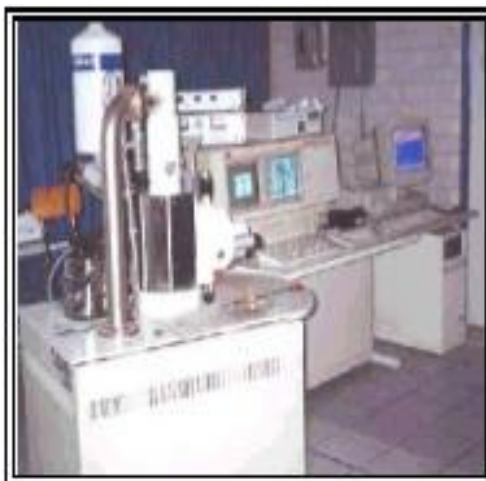


Figura 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido.



- *Difractómetro de Rayos X (DRX)*

Se utilizó un DRX, marca Phillips, modelo X Pert, el cual cuenta con radiación $\text{Cu K}\alpha$ y tiene un monocromador secundario de grafito. Este equipo se empleó para determinar la evolución de fases posibles durante la molienda y la reducción térmica. El DRX utilizado es mostrado en la figura 2.4



Figura 2.4 Difractómetro de Rayos X utilizado en el presente trabajo.

- *Analizador termogravimétrico (TGA)*

Se utilizó un TGA marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851, con velocidad de calentamiento de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, con una temperatura máxima de $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura mínima de hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este equipo se empleó para reducir nanopulvos de MoO_3 , mediante una atmósfera de H_2 . El equipo TGA empleado es mostrado en la figura 2.5.



Figura 2.5 Analizador termogravimétrico.



- *Espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP)*

Se utilizó un espectrómetro de plasma marca PERKIN ELMER, 3000XL, el cual puede determinar hasta 70 elementos de la tabla periódica y con una velocidad de 20 elementos por minuto, pudiendo analizar elementos en solución en concentración de mg/lit y $\mu\text{g/lit}$. Este equipo trabaja con argón o nitrógeno para poder formar el plasma. El ICP utilizado se observa en la figura 2.6.



Figura 2.6 Espectrómetro de plasma acoplado inductivamente.

- *Analizador de tamaño de partícula (ATP)*

Se utilizó un ATP marca Malvern zetasizer, modelo 3000 HSA, basado en difracción láser. Este equipo tiene un rango de medición de 5 nm a 2 μm . El ATP utilizado se muestra en la figura 2.7.



Figura 2.7 Analizador de tamaño de partícula.



- *Balanza analítica*

Se utilizó una balanza analítica marca OHAUS, modelo AS60, para la medición de la cantidad de polvo a moler, con una precisión de 0.0001g. Este equipo se muestra en la figura 2.8



Figura 2.8 Balanza analítica.



2.3 Desarrollo experimental.

Para la elaboración de las pruebas se estableció una metodología para llevar a cabo el desarrollo del proceso experimental, dicho proceso se muestra en el diagrama de flujo de la figura 2.9

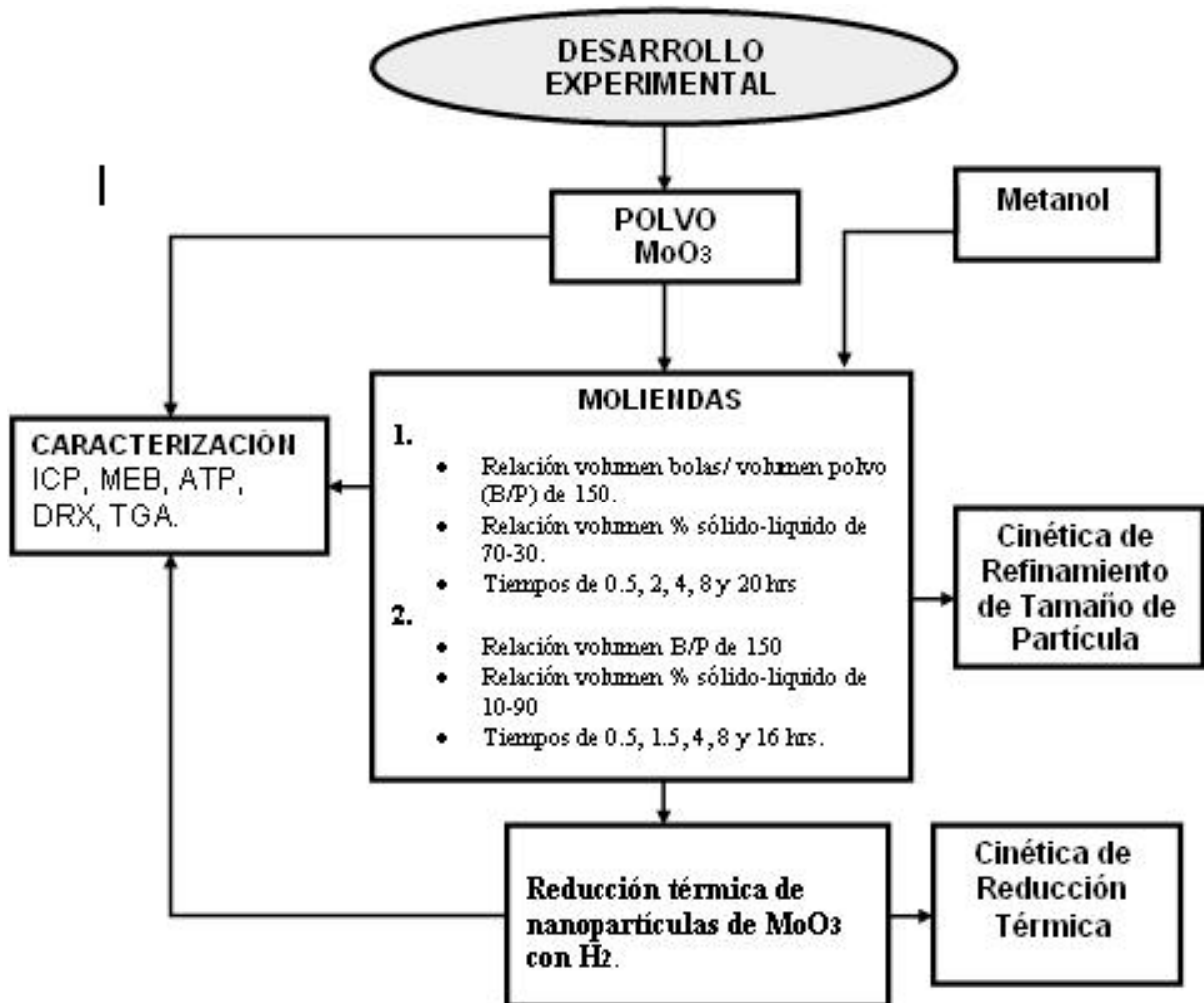


Figura 2.9 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

2.3.1 Molienda.

En la figura 2.10 se muestra el diagrama de flujo del proceso de molienda. Las condiciones del proceso de molienda fueron escogidas de experiencias de trabajos previos [8].

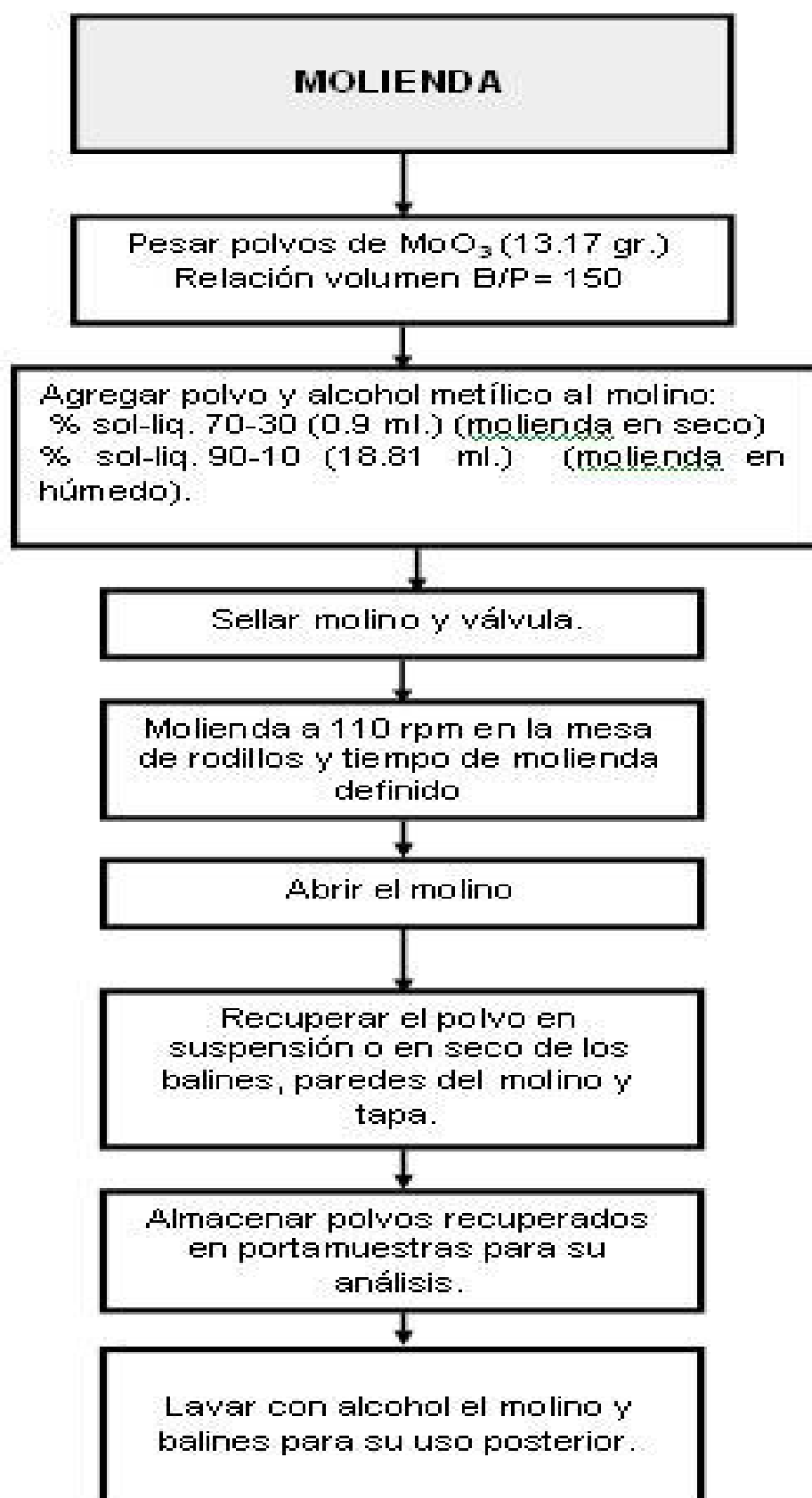
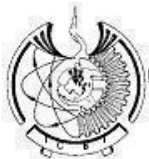


Figura 2.10 Diagrama de flujo del proceso de molienda.



2.3.2 Reducción térmica de MoO_3 con H_2 .

Para la reducción térmica, se pesaron las nanopartículas de MoO_3 , posteriormente se llevaron al TGA para su análisis en una atmósfera de H_2 al 5 % y 95 % de argón, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Se hicieron tratamientos hasta una temperatura máxima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados mostraron una pérdida de peso con relación a la temperatura y el tiempo.

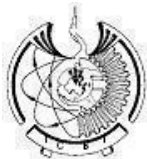
2.4 Caracterización.

2.4.1 Análisis de tamaño de partícula

Las pruebas de tamaño de partícula se realizaron con el equipo ATP-ZETAMETRO, Las muestras de polvos se dispersaron con metanol y se agitaron por un tiempo aproximado de 10 minutos, finalmente se llevaron al equipo para su análisis. Con los resultados obtenidos se construyeron curvas de diámetro medio contra tiempo de molienda.

2.4.2 Análisis de contenido de Fe.

Las pruebas de contenido de Fe se realizaron en el espectrómetro de plasma marca PERKIN ELMER, 3000XL. Este equipo trabaja con argón o nitrógeno para poder formar el plasma. El procedimiento consiste en pesar aproximadamente 0.2 g de muestra del polvo; después se digesta en agua regia (ácido clorhídrico con ácido nítrico); posteriormente el matraz, conteniendo la solución ácida, se pasa a una plancha de calentamiento a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 horas; inmediatamente la solución se vierte a matraces de 10 ml; finalmente, la solución es analizada en el equipo ICP.



2.4.3 Observación por microscopía electrónica de barrido

Los diferentes polvos de MoO_3 fueron observados en el MEB a 15 kv para identificar su forma y tamaño. El proceso para observar las muestras consistió en tomar un portamuestras de bronce con una cinta de grafito adherida donde se colocó el polvo lo más disperso posible.

2.4.4 Análisis termogravimétrico.

Se pesaron muestras del polvo de MoO_3 de aproximadamente 6 mg. Se empleó una atmósfera de H_2 de 5% en volumen y 95 % en argón. Se hicieron tratamientos hasta una temperatura máxima de 1100 °C, donde se observó una pérdida de peso.

2.4.5 Difracción de rayos x.

Se analizaron polvos de la molienda en húmedo y los tratados térmicamente en el TGA para observar la evolución de fases de éstos. El análisis se realizó con un ángulo de barrido desde 20° hasta 100°. El barrido se realizó a una velocidad de 0.03° por seg. Se utilizó vidrio amorfo para contener pequeñas cantidades de polvo, al cual se le talló su superficie para lograr que el polvo se mantuviera sobre el vidrio. Se colocó plastilina para detener el vidrio en el portamuestras. Este arreglo se muestra en la figura 2.11



Figura 2.11 Portamuestras utilizado en DRX con soporte de vidrio amorfo y plastilina para el análisis de muestras en el orden de 6 mg.



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Cinética de la Molienda.

En la figura 3.1 se observa la curva cinética del refinamiento del tamaño de partícula para el polvo molido con una relación sólido líquido de 70-30. La curva representa el diámetro medio de las partículas de MoO_3 en función del tiempo de molienda.

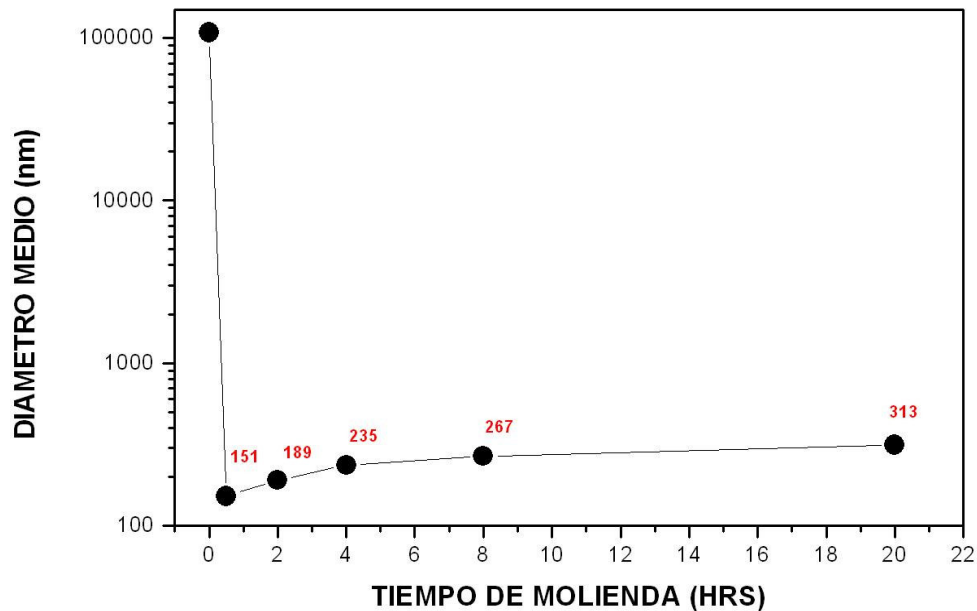


Figura 3.1 Relación entre el diámetro medio y el tiempo de molienda para polvos de MoO_3 , usando una relación volumen sólido-líquido de 70-30.

Se puede observar que se alcanza un tamaño de partícula de 151 nm en tiempos muy cortos de molienda, tanto como 0.5 horas. El tamaño de partícula posterior a ese tiempo se incrementa hasta alcanzar tamaños de alrededor de 300 nm para los tiempos de 8 y 16 horas.

Durante el tiempo inicial de molienda el polvo alcanza su máximo refinamiento, y a medida que pasa el tiempo, las partículas se van soldando formando agregados, debido a que el MoO_3 es considerado un óxido suave.



En la figura 3.2 se observa la curva cinética del refinamiento del tamaño de partícula para el polvo molido con una relación volumen sólido líquido de 10-90. Este valor de relación volumen sólido-líquido significa que la molienda fue realizada en húmedo.

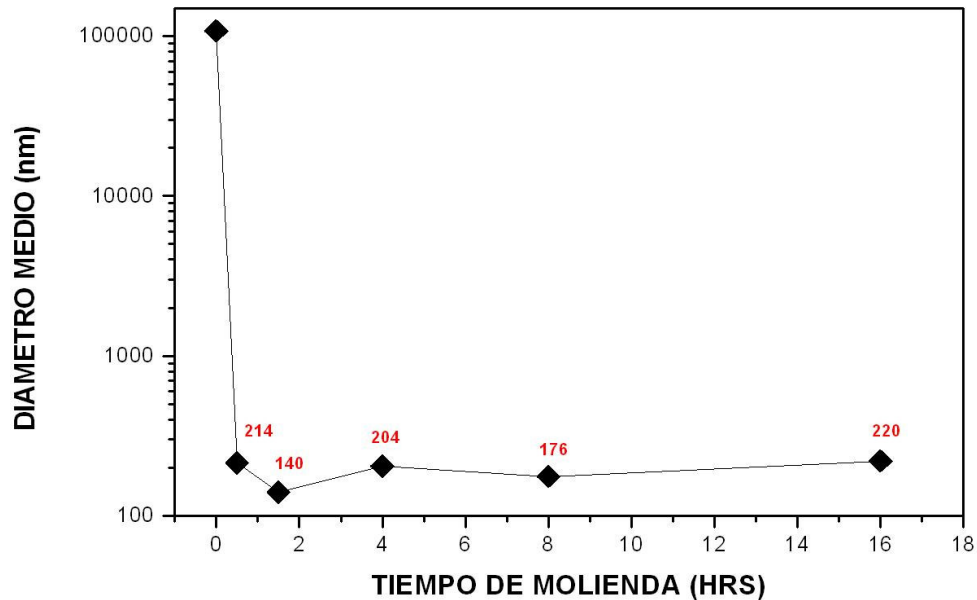


Figura 3.2 Relación entre el diámetro medio y el tiempo de molienda en húmedo para polvos de MoO_3 , usando una relación volumen sólido-líquido de 10-90.

Se observa el mismo efecto de la molienda que se describió para los polvos molidos en seco con una relación volumen sólido-líquido de 70-30, es decir, se observó un refinamiento en el tamaño de partícula a tiempos cortos tanto como 0.5 horas, alcanzando tamaños cercanos a 200 nm, manteniéndose en esos tamaños a tiempos más largos. Sin embargo, posterior a ese tiempo, su comportamiento es diferente al presentado por los polvos molidos en seco debido a que el fluido en exceso evitó que se formaran agregados a tiempos largos.

Los resultados de refinamiento de tamaño de partícula usando las diferentes relaciones volumen sólido-líquido fueron similares, ya que, en ambos casos, se obtuvieron tamaños de partícula menores a 200 nm. Se puede destacar el cambio drástico de tamaño de partícula en tiempos muy cortos para ambas moliendas.

En la figura 3.3 se muestran fotomicrografías tanto del polvo inicial como de los polvos molidos a diferentes tiempos, con una relación sólido-líquido de 70-30.

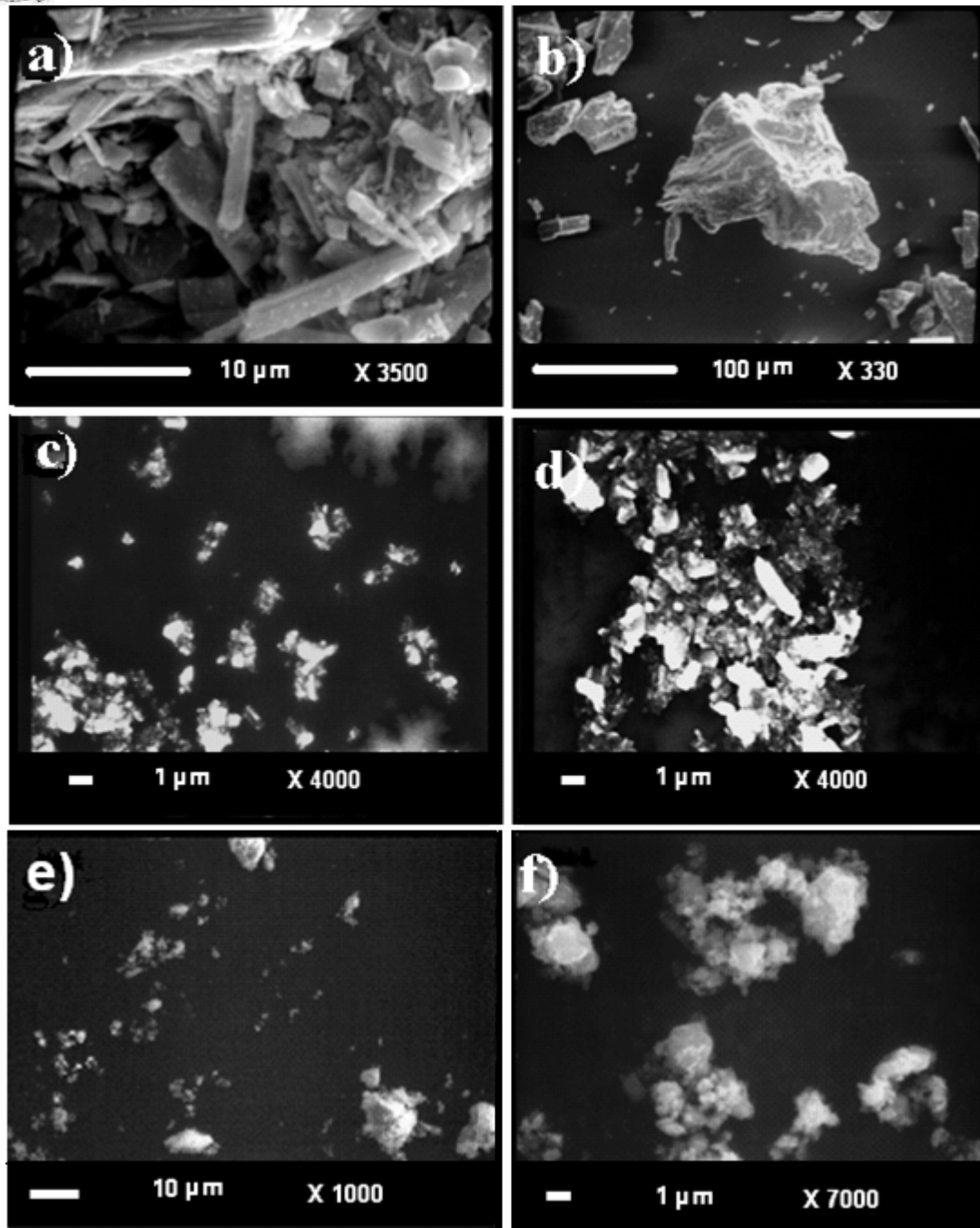


Figura 3.3 Fotomicrografías por MEB del polvo inicial y nanopartículas molidos a diferentes tiempos. a) y b) polvo inicial, c) y d) polvo molido a 0.5 horas, e) y f) polvo molido a 4 horas.



En las figuras 3.3 a y b, se observa que la forma del polvo inicial es acicular [9] y de formas irregulares con tamaños máximos a $100 \mu\text{m}$. Esta observación concuerda con lo mostrado en la figura 3.1, donde se muestra un tamaño de $160 \mu\text{m}$ el cual es reportado por el ATP.

Para los polvos molidos a 0.5 horas se observan de manera predominante formas irregulares, así como también se observan algunas partículas aciculares con tamaños cercanos a $1 \mu\text{m}$. Se puede observar que las partículas irregulares realmente son agregados. El polvo molido por 4 horas presenta formas irregulares de tamaños menores a $10 \mu\text{m}$, siendo éstos, agregados (ver figura 3.3 f). Dichos agregados están compuestos de nanopartículas donde predominan las de tamaños cercanos a 200nm . Estos resultados obtenidos por MEB le dan certidumbre a los obtenidos por ATP.



En la figura 3.4 se muestran las fotomicrográficas obtenidas por MEB de los polvos de MoO_3 molidos por diferentes tiempos con una relación volumen sólido-líquido de 10-90.

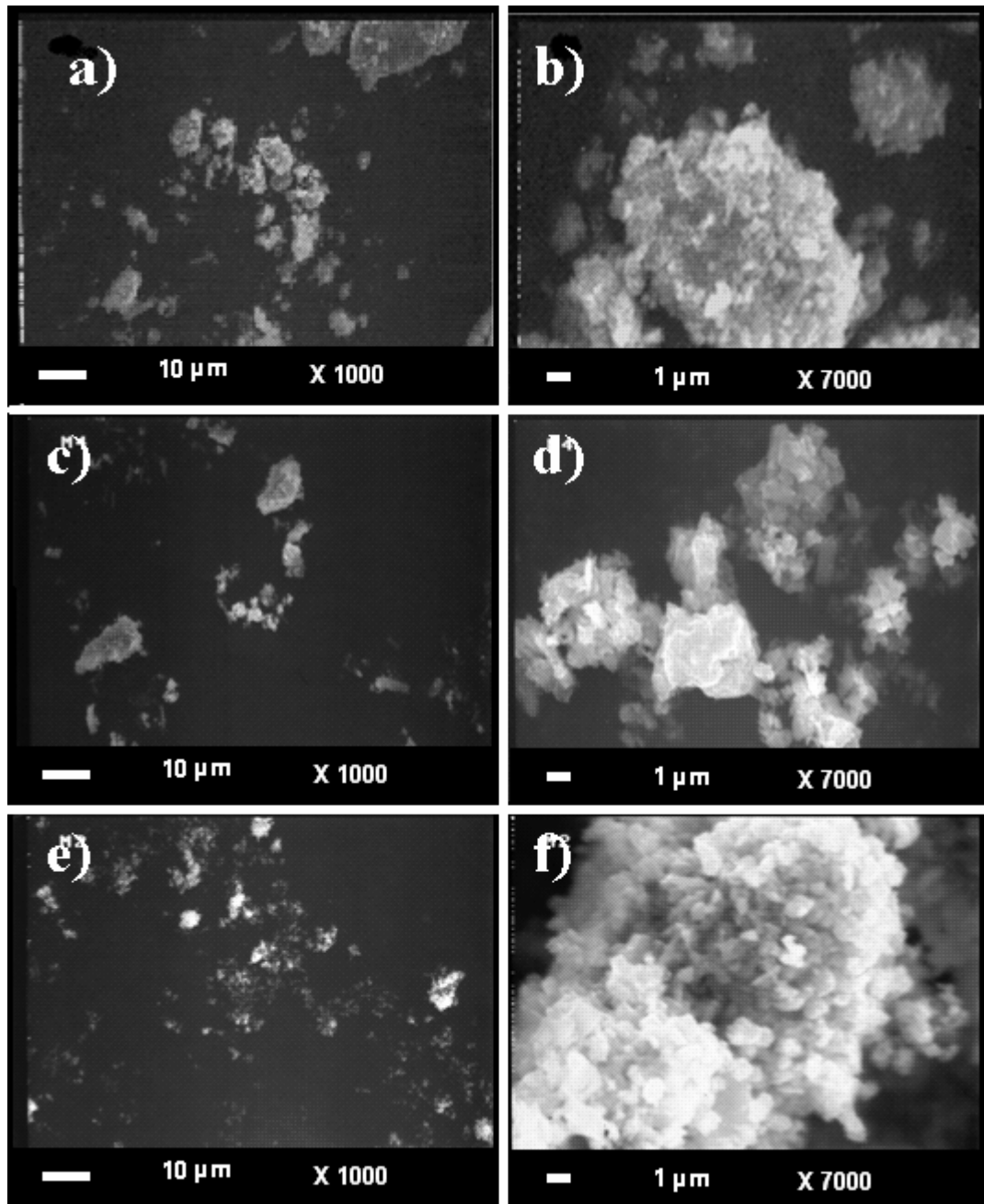


Figura 3.4 Fotomicrográficas por MEB de nanopartículas molidos a diferentes tiempos. a) y b) polvo molido a 0.5 horas, c) y d) polvos molidos a 1.5 horas, e) y f) polvos molidos a 16 horas.



Los polvos de MoO_3 molidos por 0.5, 1.5 y 16 horas presentan formas irregulares los cuales son agregados de tamaños menores a $10 \mu\text{m}$. Dichos agregados están compuestos de nanopartículas de aproximadamente 200 nm (Ver figuras b, d y f). Estos resultados, al compararlos con los reportados por el ATP, indican que verdaderamente se están obteniendo nanopartículas de MoO_3 .

3.2 Contaminación de Fe durante la molienda.

En la tabla IV se observa el grado de contaminación de Fe presente en los polvos de MoO_3 , en condiciones sin moler y molidos por diferentes tiempos. Dichos resultados fueron obtenidos mediante ICP.

Tabla IV. Contenido de Fe de polvos molidos a diferentes tiempos con relación volumen sólido-líquido de 70-30 y 10-90.

Tiempo de molienda (hrs.)	Fe (% peso)	
	Rel. Vol. sólido-líquido.	
	70-30	10-90.
0	0	0
0.5	0.134	1.215
1.5	*	2.915
2	0.431	*
4	0.788	4.93
8	0.819	6.635
16	*	8.855
20	0.827	*

En la tabla IV se puede observar que la contaminación de Fe en los polvos de MoO_3 molidos por diferentes tiempos con relación volumen sólido-líquido 70-30 se encuentran en niveles menores a 0.8 % peso. Por el contrario, los polvos de MoO_3 molidos, usando una relación volumen sólido-líquido 10-90, presentaron una alta contaminación de Fe, tan alta como 8 % para los tiempos largos de molienda. Se puede observar que a mayor tiempo de molienda el contenido de Fe es mayor.



Lo anterior se explica debido a que hay una mayor fricción entre superficies bola-bola cuando se usa una gran cantidad de fluido, lo que provoca que los balines a mayor tiempo de molienda se desgasten y contaminen más los polvos.

3.3 Reducción térmica con H_2 .

3.3.1 Polvo inicial y nanopartículas de MoO_3 .

En la figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos por TGA de pérdida de masa durante la reducción térmica con H_2 del polvo inicial así como el de nanopartículas de MoO_3 obtenido por molienda durante 0.5 horas, usando una relación sólido-líquido 70-30.

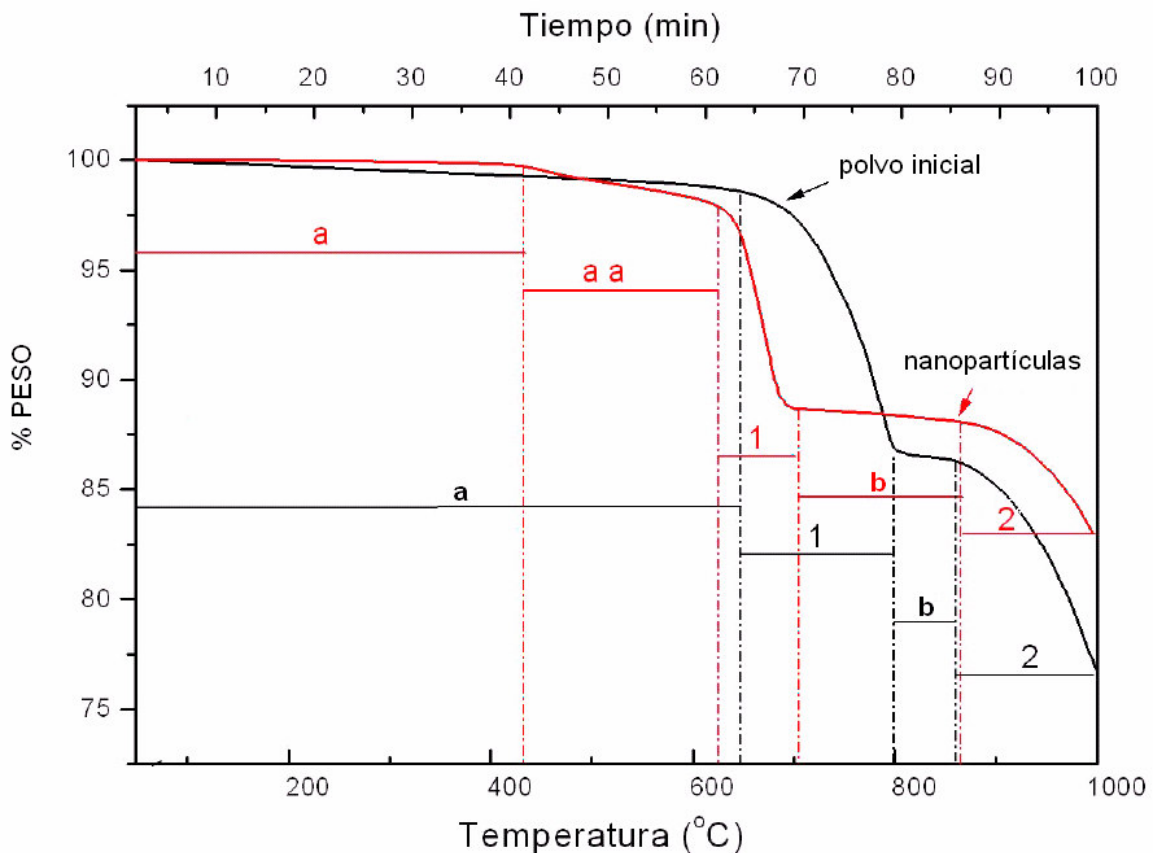


Figura 3.5 Pérdida de peso de polvo de MoO_3 sin moler y nanopartículas durante la reducción con hidrógeno como función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$.



Para determinar las temperaturas de inicio (Ti) y fin (Tf) de las etapas presentadas durante la reducción térmica de los polvos, se empleó la curva de la derivada de pérdida de peso como función de la temperatura, la cual la proporciona el equipo (no mostrada en la figura 3.5).

En la figura 3.5 se pueden identificar las etapas de reducción térmica para el polvo inicial y el de nanopartículas, las cuales son mostradas a continuación en la tabla V

Tabla V. Temperaturas, tiempos y % peso para cada etapa indicada en la figura 3.5, determinadas para el polvo inicial y de nanopartículas.

ETAPA	Polvo inicial				Nanopartículas			
	Ti (°C)	Tf (°C)	Δt (min.)	$\Delta\%$ peso	Ti (°C)	Tf (°C)	Δt (min.)	$\Delta\%$ peso
a	-	650	63	1.46	-	433	42	0.29
aa	-	-	-	-	433	625	19	1.81
1	650	798	15	11.55	625	704	8	9.24
b	798	860	7	0.7	704	863	17	0.61
2	860	1000	15	9.47	863	1000	14	5.02

En la tabla se puede observar la etapa de calentamiento de los polvos que corresponde a la etapa (a). Las nanopartículas presentan la etapa (aa) que inicia en 433 °C y que marca claramente el inicio de la pérdida de oxígeno de una manera gradual, dando origen a la presencia de MoO_3 no estequiométrico (MoO_{3-x}), mostrando una pérdida de peso de 1.81 %. Para el caso del polvo inicial, la etapa (aa) no es detectable por TGA, aunque también ocurre.

Más adelante, se realizará un cálculo para determinar la fórmula aproximada del compuesto no estequiométrico.



Para la etapa 1, la temperatura de inicio y fin de reacción para el polvo inicial, fue de 650 °C y 798 °C, y para las nanopartículas fue de 625 °C y 704 °C respectivamente, desarrollándose dicha etapa en un tiempo de 15 minutos para el polvo inicial y de 8 minutos para las nanopartículas, con una pérdida de peso de 11.55 % para el polvo inicial y de 9.24 % para las nanopartículas. Se puede observar que los polvos sufren una pérdida de peso importante debido a que en esta etapa ocurre la reacción 1 descrita en la sección de antecedentes, es decir, se obtiene MoO_2 a partir del MoO_3 . Al comparar el % de pérdida de peso teórico para la reacción 1, que es de 11.12 %, con el observado para el polvo inicial y las nanopartículas, se puede establecer que tal reacción se ha completado para ambos polvos, considerando para las nanopartículas que ellas comenzaron su desoxidación durante la formación del MoO_3 no estequiométrico.

La etapa b termina a 860 °C, tanto para el polvo inicial como para el de nanopartícula. Esta etapa presenta una pérdida de peso muy pequeña.

La etapa 2 comienza a 860 °C para ambos tipos de polvos y la pérdida de peso para el polvo inicial y las nanopartículas fue de 9.47 % y 5.02 % respectivamente. Al comparar estos resultados de % peso con el de la pérdida de peso teórica que ocurre para la reacción 2, que es de 25 %, se puede observar que existe una diferencia muy grande, lo que indica que tanto el polvo inicial como las nanopartículas no terminaron su reacción, es decir, que los tratamientos debieron llevarse más allá de 1000 °C.

Un estudio de DTA realizado por M. J. Kennedy y S. C. Bevan [7] de la reducción del MoO_3 con H_2 a MoO_2 (reacción 1) y de MoO_2 a Mo (reacción 2), muestra que las temperaturas de inicio y fin de reacción difieren en aproximadamente 100 °C a 180 °C respecto a la observadas en el presente trabajo (ver tabla VI).

Esta diferencia puede presentarse debido a las posibles diferentes velocidades de calentamiento utilizadas y/o a las diferentes técnicas de análisis térmico empleadas.



Tabla VI. Rangos de temperatura de inicio y fin de transformación de la reducción térmica del MoO_3 con H_2 reportadas por Kennedy y Bevan y comparadas con las encontradas en el presente estudio.

Reacción	Kennedy y Bevan[7]	presente estudio	
		polvo inicial	Nanopartículas
1	500 °C – 675 °C	660 °C – 800 °C	620 °C – 710 °C
2	680 °C – 900 °C	860 °C - >1000 °C	860 °C - >1000 °C

La figura 3.6 muestra imágenes de MEB de polvos molidos por 2 horas y reducidos térmicamente con H_2 hasta 1000 °C. en donde se pueden observar partículas de tamaños menores a 10 μm y con formas geométricas bidimensionales y tridimensionales. Tales morfologías hacen suponer que ocurrió sublimación y cristalización de MoO_3 [10]. Por lo tanto, el tamaño de nanopartícula del MoO_3 alcanzado por molienda, no fue mantenido después de la reducción térmica para obtener nanopartículas de Mo.

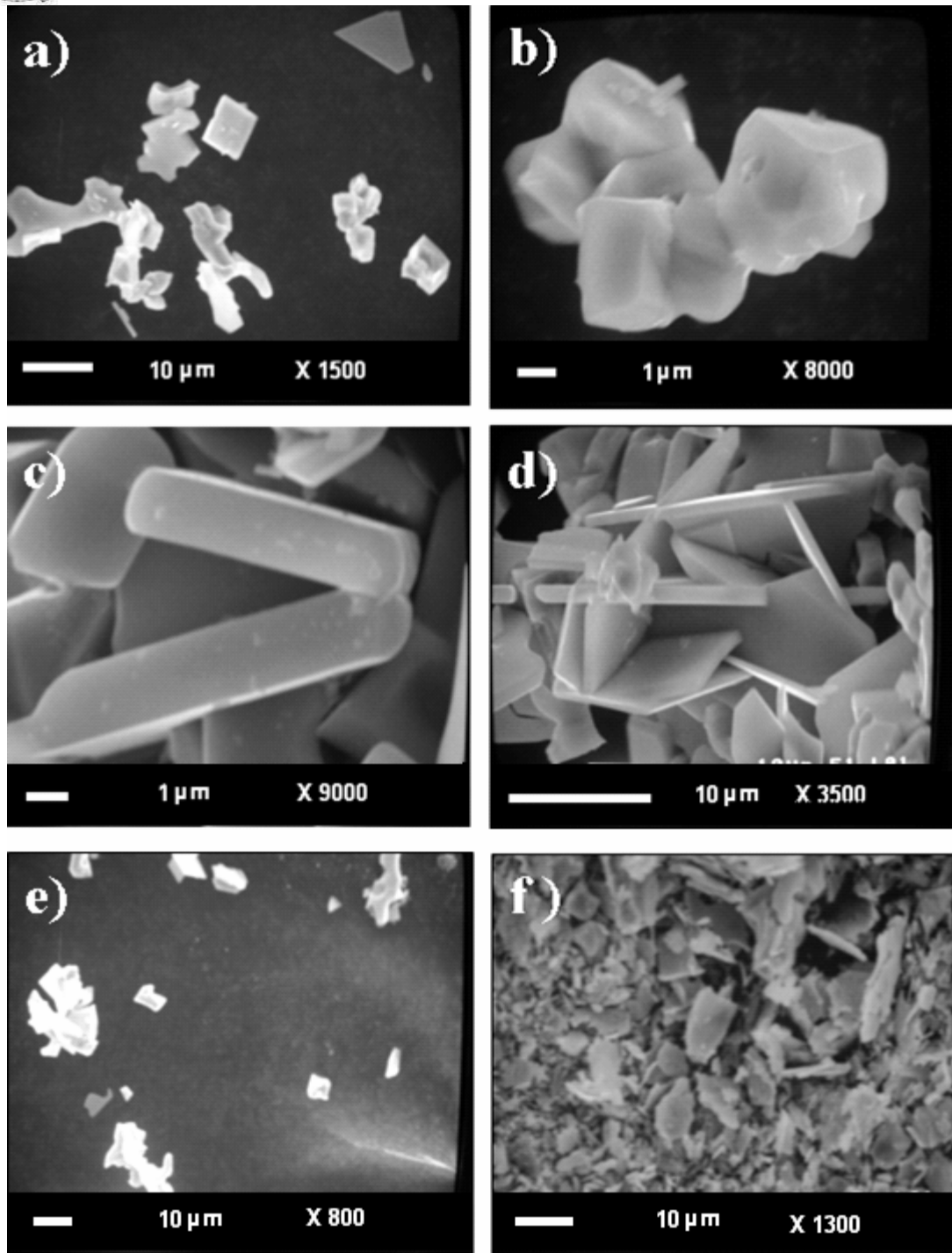


Figura 3.6 Fotomicrografías por MEB de polvos obtenidos por desoxidación del polvo de MoO_3 molido por 2 horas y reducidos térmicamente en H_2 hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Con el fin de evitar la sublimación del MoO_3 , para mantener el tamaño nanométrico del polvo, se realizaron tratamientos isotérmicos para la reacción 1. Los resultados son mostrados en la siguiente sección.



3.3.1.1 Reducción isotérmica a 500, 600 y 650 °C.

Se realizaron reducciones isotérmicas a las nanopartículas de MoO_3 obtenidas por molienda en seco de 2 horas, sometidas a temperaturas de 500 °C, 600 °C y 650 °C, con el fin de evitar la sublimación de MoO_3 detectada en la sección anterior. Se usó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 450 °C, a esa temperatura se mantuvieron las muestras por 30 minutos. Posteriormente, se continuó el calentamiento a 10 °C/min hasta la temperatura elegida. Se realizaron cuatro reducciones isotérmicas: 1a (500 °C, 1 hr), 1b (500 °C 6hrs), 1c (600 °C 1hr) y 1d (650 °C 1hr). Sólo la muestra 1b no recibió el calentamiento isotérmico a 450 °C.

En la figura 3.7 se muestra la pérdida de peso en función del tiempo en atmósfera de H_2 durante la reacción isotérmica de polvos molidos de MoO_3 para los cuatro tratamientos descritos en el párrafo anterior.

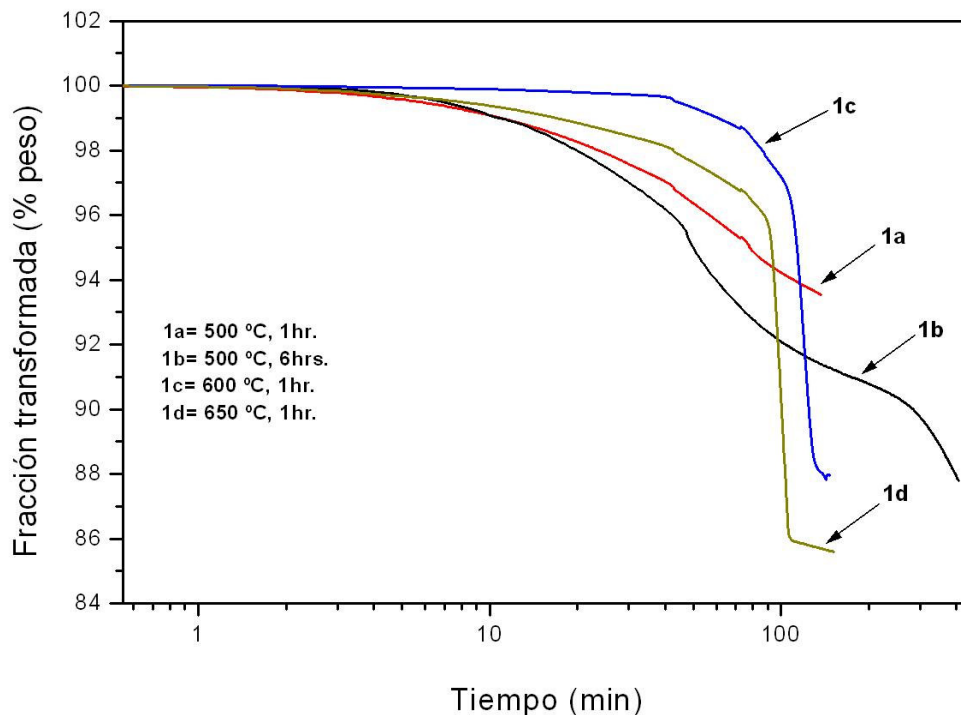


Figura 3.7 Pérdida de peso en función del tiempo durante la reducción isotérmica de nanopartículas de MoO_3 en atmósfera de H_2 para los tratamientos de 1a (500 °C, 1 hr), 1b (500 °C 6hrs), 1c (600 °C 1hr) y 1d (650 °C 1hr). La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min.



En la figura 3.7 se puede observar que, en el tratamiento de 600 °C y 650 °C a una hora, se completa la reacción 1. Se tiene una pérdida de peso de 10.18 % para el polvo de 600 °C y 9.9 % para el polvo de 650 °C, estos valores son aproximados al valor de pérdida de peso teórico, lo que se puede interpretar como la terminación de la reacción 1 para 1c y 1d. Se puede observar que para los polvos de 500 °C a 1 y 6 horas la reacción 1 no se completó.

Para determinar las fases resultantes durante la reducción isotérmica se realizaron DRX a los polvos de 500 °C, 600 °C y 650 °C

En la figura 3.8 se muestran los difractogramas de nanopartículas de MoO_3 reducidos con H_2 a 500 °C 1 hora, 500 °C 6 horas, 600 °C 1 hora y 650 °C 1 hora.

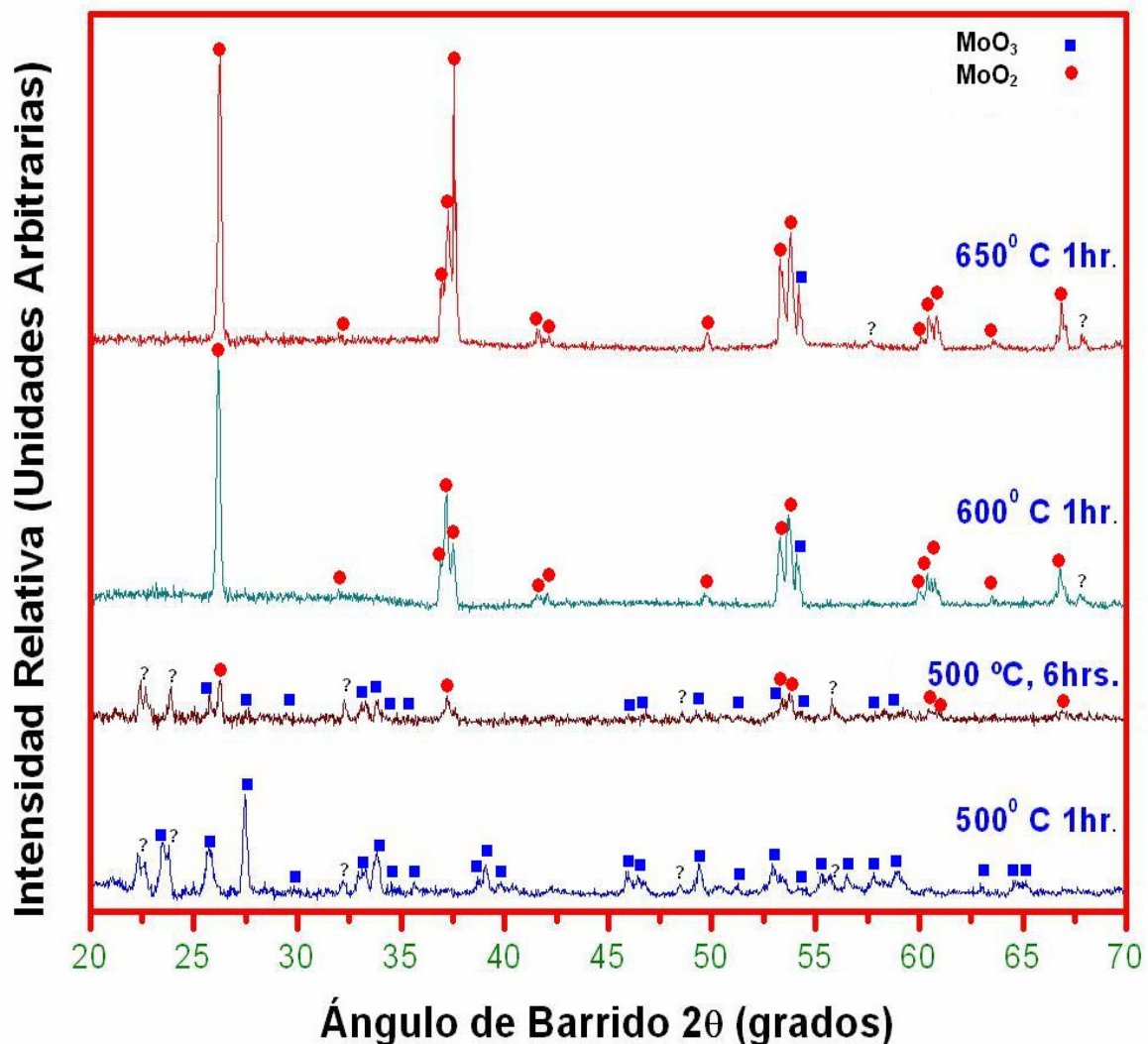


Figura 3.8 Difractogramas de nanopartículas de MoO_3 reducidas con H_2 a 500 °C (1 y 6 horas), 600 °C 1 hora y 650 °C 1 hora.



El difractograma de polvo de MoO_3 tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora muestra solo picos de MoO_3 lo que indica que no sufrió reacción alguna con el hidrógeno para obtener MoO_2 . El polvo de MoO_3 tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, 6 horas muestra picos tanto de MoO_3 como de MoO_2 . El polvo de MoO_3 tratado a $600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora, y el tratado a $650\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora, ambos muestran picos correspondientes sólo a la fase MoO_2 .

Estos resultados de DRX corroboran los obtenidos por TGA, mostrados en la figura 3.7 donde se observa que las nanopartículas tratadas $500\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 hora y $500\text{ }^\circ\text{C}$ y 6 horas, no sufren una pérdida de peso muy notoria y no muestran un cambio pronunciado en la pendiente de su curva; a comparación de los polvos tratados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$ donde ambos muestran una pérdida de peso muy notoria y se puede observar un cambio de pendiente drástico en sus correspondientes curvas.

Con el fin de conocer el efecto del tratamiento isotérmico en el tamaño y forma de las nanopartículas, los polvos al final de cada tratamiento fueron observados por MEB. En la figura 3.9 se muestran imágenes de polvos tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora, $600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora y $650\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora en atmósfera de H_2 . Se pueden observar partículas con tamaños menores a $10\text{ }\mu\text{m}$, con morfología irregular (figura c y d), geometría bidimensional (placas) (figuras a y b) y geometría tridimensional (figuras e y f). Tales formas y tamaños indican que no se pudo evitar la sublimación-cristalización de las nanopartículas iniciales con tratamientos isotérmicos.

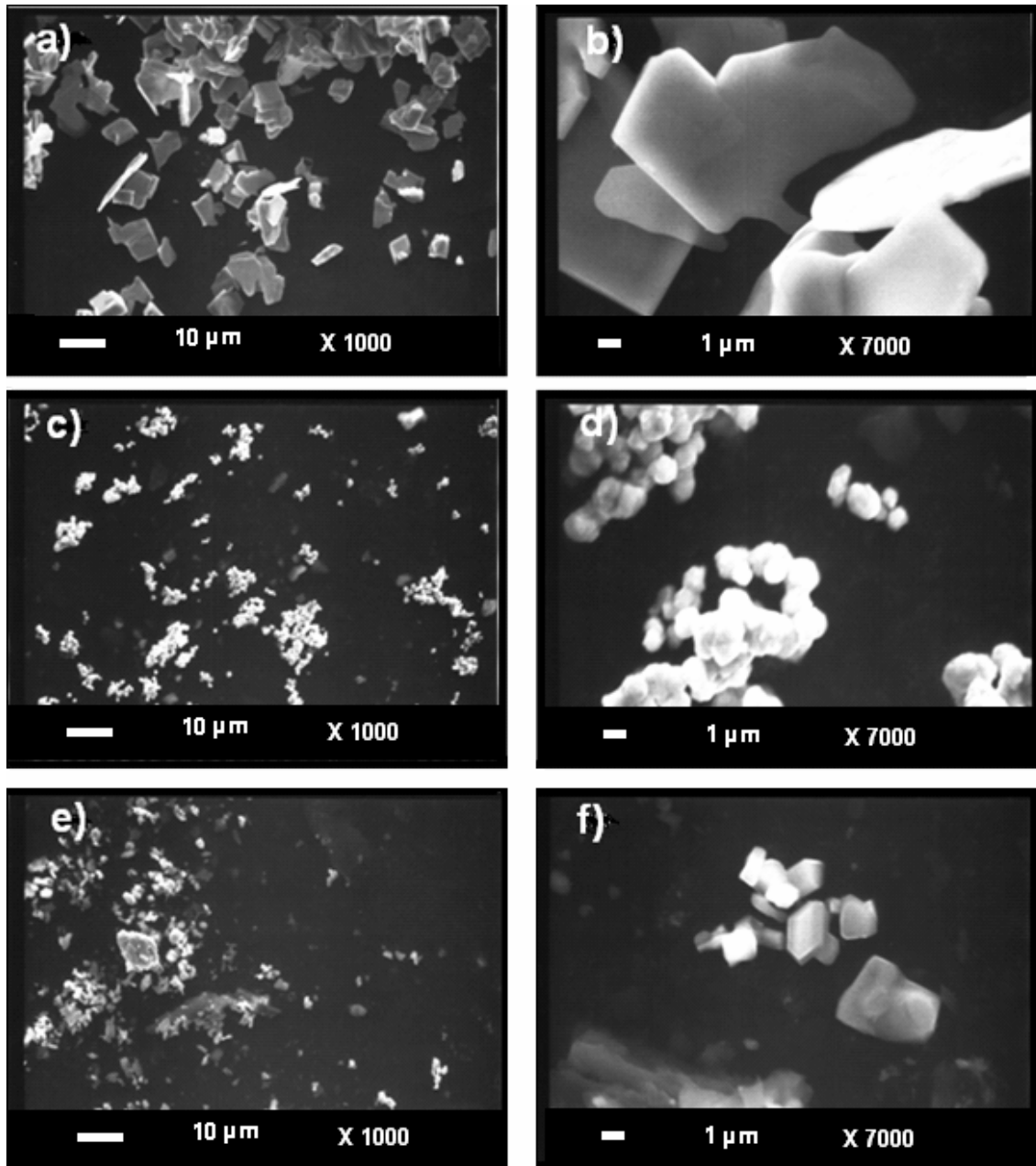


Figura 3.9 Fotomicrografías realizadas por el MEB de la reducción con TGA. a) y b) 600 °C, 1 hora c) y d) 500 °C, 1 hora e) y f) 650 °C, 1 hora.



3.3.1.2 Determinación de la composición no estequiométrica de MoO_3 reducido térmicamente.

Se determinaron las composiciones no estequiométricas del compuesto resultante a partir de los resultados de pérdida de peso para el polvo inicial y nanopartículas (figura 3.5), así como para las nanopartículas tratadas isotérmicamente a 600 °C y 650 °C (figura 3.7).

- Se establece que la reacción de desoxidación no estequiométrica es de la siguiente forma:



- Base de cálculo 100% de $\text{MoO}_{100}\text{O}_{300}$.
- Se determinan los pesos moleculares para cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción de desoxidación.
- Se obtiene el % en peso de pérdida de oxígeno observado en el diagrama de TGA para cada tipo de polvo.
- Se dan valores a **X** hasta encontrar la diferencia de pérdida de oxígeno entre el $\text{Mo}_{100}\text{O}_{300}$ y el $\text{Mo}_{100}\text{O}_{300-x}$ que concuerde con el % en peso de pérdida de oxígeno obtenido por TGA.

$$\% \text{ Peso Mo}_{100}\text{O}_{300-x} = (\text{PM Mo}_{100}\text{O}_{300-x}) (100 / \text{PM Mo}_{100}\text{O}_{300})$$



La tabla VII, muestra el % en Peso de pérdida de oxígeno durante la reducción térmica con hidrógeno para el polvo inicial y las nanopartículas mostradas en la figura 3.5, así como para las nanopartículas tratadas isotérmicamente a 600 y 650 °C mostradas en la figura 3.7. También se pueden observar sus respectivas formulas no estequiométricas.

Tabla VII. Pérdida de oxígeno para el polvo inicial, nanopartículas, y polvos reducidos isotérmicamente a 600 °C y 650 °C.

Muestra	% peso perdido	Átomos de oxígeno, X	Formula no estequiométrica
Polvo inicial	1.4	13	Mo₁₀₀O₂₈₇
nanopartículas	1.8	17	Mo₁₀₀O₂₈₃
600 °C	2	18	Mo₁₀₀O₂₈₂
650 °C	3	27	Mo₁₀₀O₂₇₃

3.4 Formación de MoO₂ durante la molienda en húmedo de MoO₃ y su posterior reducción térmica.

Con el fin de lograr obtener nanopartículas de Mo, y entendiendo que el fenómeno de sublimación-cristalización sucede sólo a los polvos de MoO₃, se pretendió partir de nanopartículas de MoO₂ como materia prima para obtener nanopartículas de Mo por reducción térmica.

Se tiene antecedente en nuestros laboratorios de una reducción química de MoO₃ por molienda con alcohol industrial [11]. Los polvos molidos tanto en seco como en húmedo fueron molidos 1.5 hrs. Un análisis por DRX de tales polvos molidos mostró la presencia de MoO₂. Es decir, el alcohol redujo químicamente al MoO₃ durante la molienda (ver figura 3.10). La DRX en el polvo inicial empleado en esa molienda no presentó picos de MoO₂.

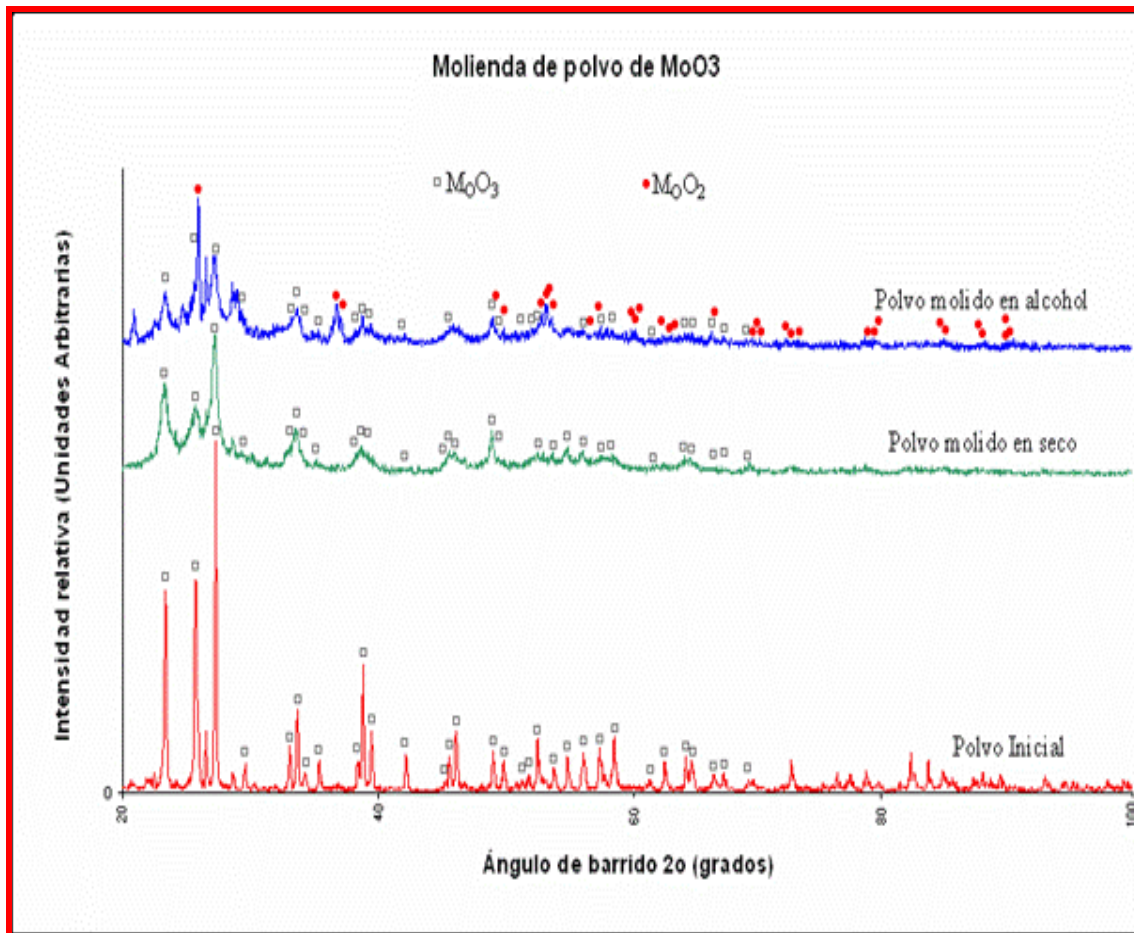


Figura 3.10 Difractogramas de polvos de MoO_3 , molidos con alcohol industrial y en seco. Se muestra también el difractograma del polvo sin moler [11].

A partir de ese resultado, se decide realizar moliendas a diferentes tiempos empleando metanol. Se utilizó una relación sólido-líquido de 10-90. Los resultados de DRX se presentan en la figura 3.11. Se emplea otro tipo de polvo inicial de MoO_3 diferente al mostrado en la figura 3.10. Se observa que el polvo inicial de la figura 3.11 muestra picos de MoO_2 , y que su proporción de intensidad relativa a los picos de MoO_3 no cambia con el tiempo de molienda, interpretándose tal observación como la no reacción del metanol con el MoO_3 . Es posible que las condiciones de molienda no hayan sido favorables para que ocurriera la desoxidación del MoO_3 con metanol, por ejemplo la atmósfera de aire dentro del molino. Se decide emplear polvo de la molienda con alcohol industrial, el cual contiene una alta proporción de MoO_2 , para los experimentos siguientes de desoxidación en el TGA.

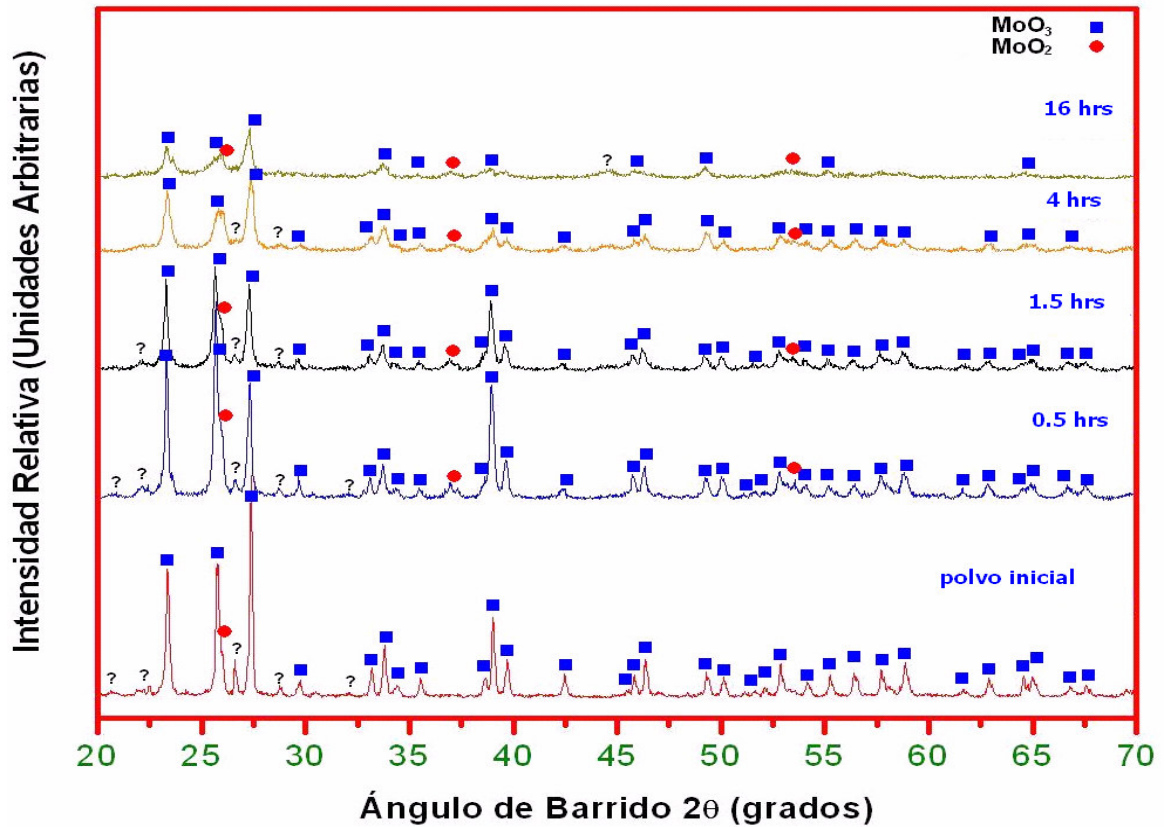


Figura 3.11 Difractogramas de polvos de MoO_3 , sin moler y molidos en húmedo con metanol

Se analizó por TGA una muestra de polvo molido en húmedo con alcohol industrial por 1.5 horas, calentándola hasta 1100 °C en atmósfera de H_2 a una velocidad de 10 °C/min. Lo anterior se realizó para observar el efecto de la presencia del MoO_2 en las nanopartículas iniciales, así como el tamaño y forma de la partícula resultante de Mo.

En la figura 3.12 se muestra la pérdida de peso durante la reducción térmica con H_2 de las nanopartículas molidas en húmedo de MoO_3 . Se presentan nuevamente los resultados de TGA del polvo inicial y de las nanopartículas de la figura 3.5, para efectos de comparación.

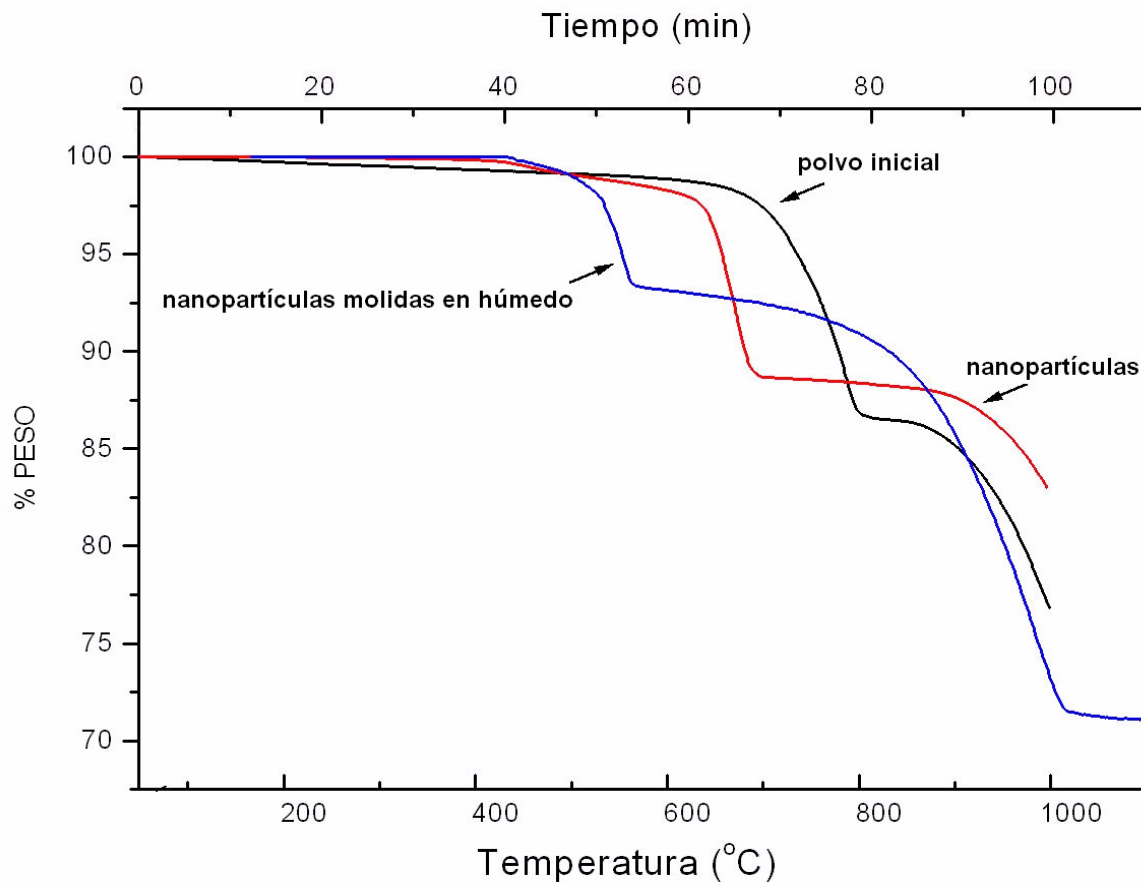


Figura 3.12 Pérdida de peso de nanopartículas molidas en húmedo, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}/\text{min}$.

Para las nanopartículas molidas en húmedo la temperatura de inicio y fin de transformación para la reacción 1 fue de 530°C y 570°C aproximadamente y para la reacción 2 de 810°C a 1100°C . Al comparar estos resultados con el polvo inicial y de las nanopartículas de la figura 3.5 se muestra que las temperaturas de inicio de las reacciones 1 y 2 para el polvo molido en húmedo son menores que para los otros polvos. La reacción 1 para el polvo molido en húmedo presenta una cantidad de % de pérdida de peso de solo 4.62, claramente inferior al valor teórico, siendo debido a que una gran proporción de nanopartículas antes del tratamiento térmico eran de MoO_2 .



En la figura 3.13 se muestran fotomicrográficas obtenidas por MEB de nanopartículas molidas en húmedo y reducidas térmicamente a 1100 °C en atmósfera de H₂.

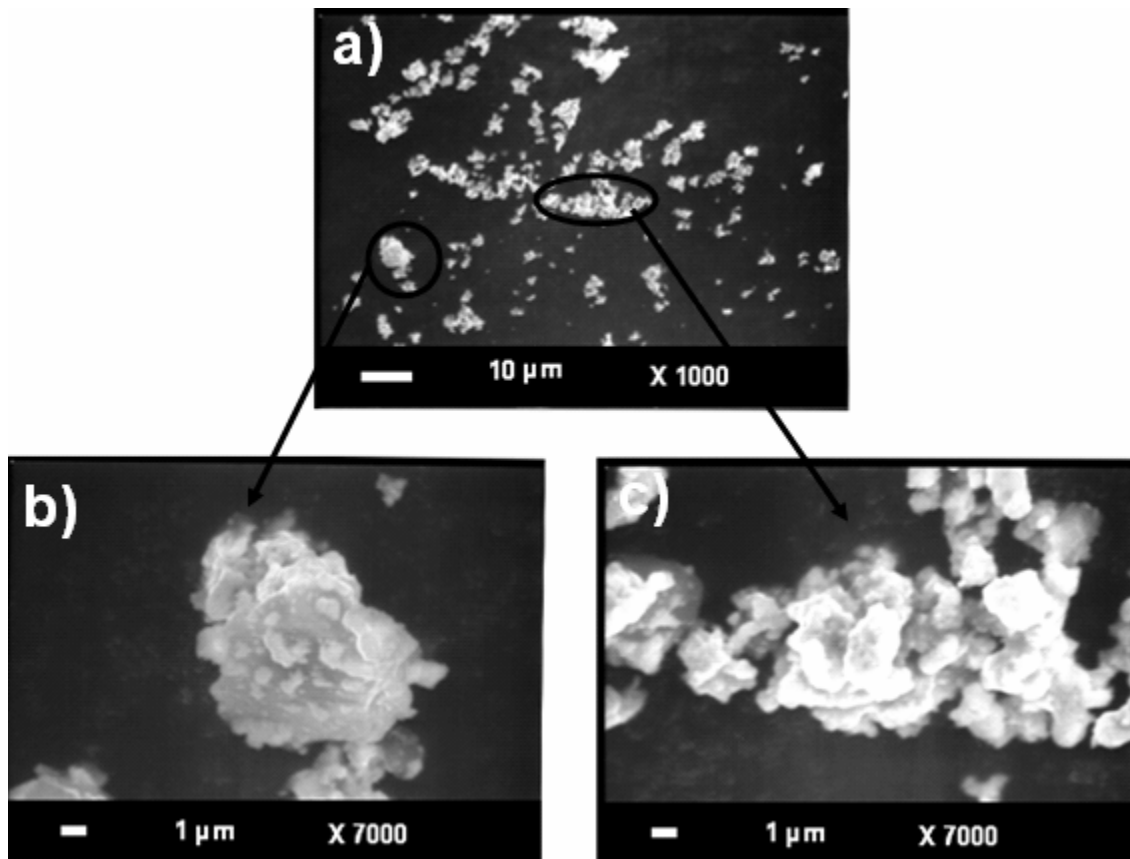


Figura 3.13 Fotomicrográficas obtenidas por MEB de nanopartículas molidas en húmedo y reducidas con hidrógeno.

Se pueden observar partículas de tamaños menores a 10 μm (figura 3.13 a), las cuales al ser observadas a mayores aumentos, muchas de ellas son en realidad aglomerados donde se presentan partículas de tamaños menores a 1 μm (ver figuras b y c). Aunque también es posible que muchas partículas estén compuestas de nanopartículas sinterizadas (agregados). Resulta evidente que la forma de las partículas es irregular y no geométrica, lo cual indica que fue posible evitar la sublimación del MoO₃.



En la reducción de nanopartículas de MoO_3 y MoO_2 con H_2 se pueden esperar dos posibles situaciones: la primera, que el MoO_2 nanométrico se sinterizó y posteriormente se redujo a Mo ; y la segunda, que el MoO_2 nanométrico se redujo a Mo con H_2 y posteriormente se sinterizó, formando agregados.

En la reducción térmica de nanopartículas de MoO_3 puede establecerse que ocurre la sublimación-cristalización y por lo tanto el tamaño de nanopartícula no se logra mantener al final del tratamiento alcanzando tamaños de partícula del orden de $10 \mu\text{m}$. Por otro lado, el MoO_2 no se sublima, y al parecer el tamaño de partícula podría mantenerse menor a $1 \mu\text{m}$. Es posible que, si se emplearan únicamente nanopartículas de MoO_2 en la reducción térmica, se obtendrían nanopartículas de Mo .

Lo anterior sugiere una propuesta, realizar una molienda de MoO_3 en alcohol en atmósfera inerte o vacío con el fin de reducir todo el MoO_3 dentro del molino. El alcohol se oxidaría solo con el oxígeno del MoO_3 y no con el de la atmósfera del molino, y por lo tanto, solo se obtendrían nanopartículas de MoO_2 , las cuales, posteriormente se reducirían térmicamente en atmósfera de H_2 para obtener nanopartículas de Mo . Lo anterior se puede ver más claramente en el esquema de la figura 3.14.

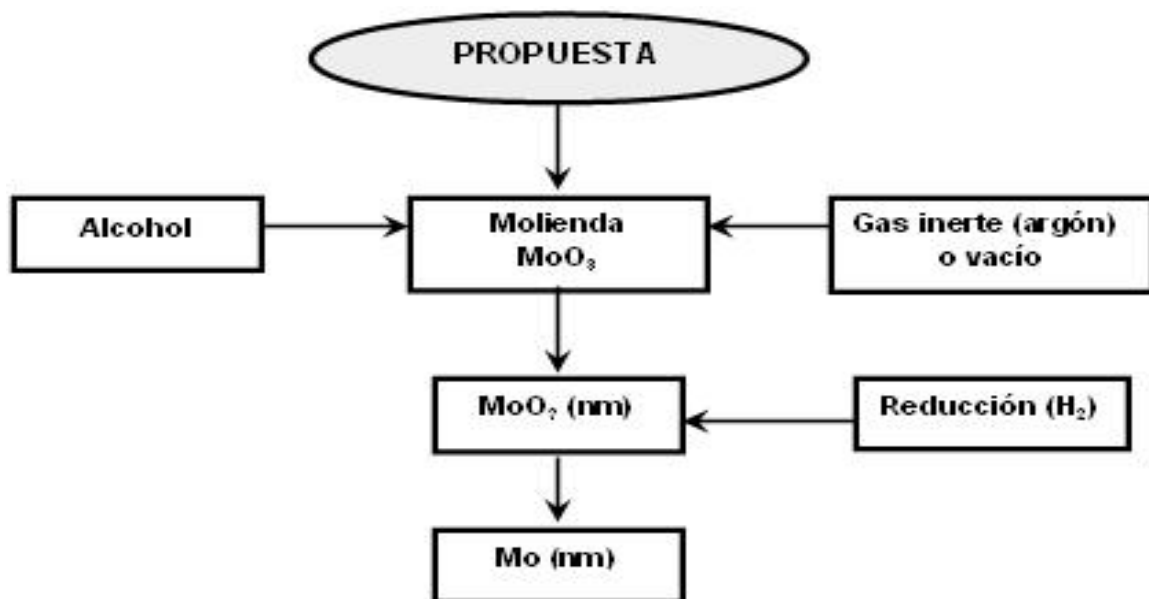


Figura 3.14 Diagrama de flujo de propuesta de obtención de nanopartículas de Mo .



CONCLUSIONES

Es posible obtener nanopartículas de Mo a partir de la reducción térmica de MoO_2 y previa molienda de MoO_3 en alcohol.

Se obtuvieron nanopartículas de MoO_3 a partir de la molienda en seco, usando una relación sólido-líquido de 70-30, donde se observó que a tiempos de 0.5 horas el polvo alcanza un tamaño de partícula de 150 nm. A tiempos más largos el tamaño de partícula se incrementa hasta 300 nm manteniéndose constante desde 8 horas.

Se obtuvieron nanopartículas de MoO_3 a partir de la molienda en húmedo, usando una relación sólido-líquido de 10-90, es decir se observó un tamaño de partícula a tiempos cortos como 0.5 horas de 200 nm y manteniéndose en esos tamaños a tiempos más largos.

La contaminación de Fe en los polvos de MoO_3 molidos por 0.5 horas fue de 0.1% peso cuando se usó la relación volumen sólido-líquido 70-30. Tal grado de contaminación se considera bajo para un proceso de molienda. Por el contrario, se alcanzó una alta contaminación de Fe de 1.2 % peso en polvos molidos 0.5 horas usando una relación volumen sólido-líquido 10-90.

Las nanopartículas de MoO_3 presentaron temperaturas de inicio y fin de reacción menores durante su desoxidación a MoO_2 , a las correspondientes al polvo micrométrico.



TEMAS DE ESTUDIO SUGERIDOS

- Estudio de la reducción del trióxido de molibdeno a través de la molienda con alcohol y gas inerte o en vacío.
- Estudio de la evaporación y cristalización de las nanopartículas de MoO_3 por reducción térmica con H_2 .
- Estudio de la fase no estequiométrica para las nanopartículas de MoO_3 reducidos térmicamente.
- Estudio de la cinética de molienda efectiva para polvos de MoO_3 variando la relación sólido-líquido y relación volumen bolas/polvo.
- Estudio del refinamiento de tamaño de partícula para otros óxidos suaves y duros tales como W_2O_7 , CuO y Al_2O_3 .



GLOSARIO

Aglomerado: Partículas unidas débilmente por adhesión mecánica o por la interacción molecular (fuerzas de Van Der Waals).

Agregado: Partículas unidas en su superficie por enlaces atómicos (soldadura).

Caracterización: determinación de las propiedades peculiares del producto final, de modo que se distinga claramente, mediante pruebas realizadas a la muestra de estudio para comprobar si cuenta con las propiedades requeridas.

Difracción de Rayos-x: Técnica que permite la identificación de fases para los materiales cristalinos.

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

Micrómetro: Medida de longitud equivalente a la milésima parte del milímetro, usada en las observaciones microscópicas.

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

Nanómetro: Unidad de longitud equivalente a una mil millonésima parte de un metro o 10^{-9} metro.

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



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

Sinterizar: Consiste en someter la pieza obtenida por conformado de polvo a un tratamiento térmico a altas temperaturas (por calentamiento cercano pero debajo del punto de fusión), durante el cual se produce la unión de partículas, disminuyendo la porosidad del material y obteniéndose una pieza con una alta densificación. Puede involucrar fusión de componentes y constituyentes menores y/o acción química.



REFERENCIAS

- [1] Charles White, "History of Powder Metallurgy", Volumen 7, ASM Handbook, 9ª edición, USA, pp 3-15, (1998).
- [2] www.climaxmolybdenum.com
- [3] Ralph H. Hershberger, "Ultrafine and Nanophase Powders", Volumen 7, ASM Handbook, 9ª edición, USA, pp 72-79, (1998).
- [4] Max Quatnetz, Robert J. Schafer y Charles R. Smeal, "The production of submicron metal powders by ball milling with grinding aids", pp. 1-51, Art. Publicado (1960).
- [5] A. Eifert y B. Günther, "New Products made from Ultrafine Metal Powders", Int. Conf. PM'94, Paris, 1994.
- [6] Richard Cheney, "Sintering of Tungsten and Molybdenum", Volumen 7, ASM Handbook, 9ª edición, USA, pp 468-503, (1998).
- [7] M.J. Kennedy and S.C. Bevan school of Chemistry, Brunel University, Uxbridge., "A Kinetic Study of the Reduction of Molibdenum Trioxide by Hydrogen." pp. 11-13, (1973).
- [8] Virginia Flores Marías, "Refinamiento De Tamaño De Partículas Metálicas Por Molienda En Húmedo" tesis de ingeniería CIMyM, UAEH, (2004).
- [9] Randall M. German, "Powder Metallurgy Science", Capítulo II, 2nd edición, Editorial MPIF, pp. 29, (1994).
- [10] H.S. Huang y K.S. Hwang, "Deoxidation of Molybdenum during Vacuum Sintering", Volumen 33A, pp. 657-664, (2001).
- [11] Antonio Trejo Osorio, "Obtención de nanopartículas de MoO₃ en un molino de baja producción." Tesis de ingeniería CIMYM, UAEH, (2006).