

EFECTO DEL SEMBRADO CON α -ALÚMINA EN LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE AGLOMERADOS ESFÉRICOS DE ALÚMINA.

J. Zárate-Medina¹, D. L. Trejo-Arroyo¹, M.E. Contreras-García¹, J. Muñoz-Saldaña²

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

EFEECTO DEL SEMBRADO CON α -ALÚMINA EN LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE AGLOMERADOS ESFÉRICOS DE ALÚMINA.

J. Zárate-Medina¹, D. L. Trejo-Arroyo¹, M.E. Contreras-García¹, J. Muñoz-Saldaña²

¹ Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, U.M.S.N.H., Edif. "U", C.U, C.P. 58060, Morelia, Mich., México.

² Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro

E-mail:

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 20-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labbb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

La alúmina tiene aplicaciones tanto funcionales como estructurales. Las propiedades de la alúmina dependen en gran medida de la síntesis y procesamiento; sus propiedades mecánicas están en función de la microestructura, tipo y forma de refuerzo, entre otras. Como tipo de refuerzo, las semillas de α -alúmina inhiben el crecimiento de grano de alúmina, obteniendo una microestructura más fina y homogénea, además de que ayudan a reducir las temperaturas de transformación. En este trabajo se presenta la caracterización correspondiente a determinar el efecto del sembrado con α -alúmina en el comportamiento estructural y propiedades mecánicas de esferas sólidas de alúmina para su uso en medios de molienda en procesos de atrición. Las bolas de alúmina fueron obtenidas por medio de un proceso de aglomeración mediante el goteo de suspensiones de pseudoboehmita (PB) obtenidas por sol-gel. Polvos nanométricos de PB fueron obtenidos por el proceso U.G, y sembrados in-situ y ex-situ con 2.5% en peso de α -alúmina. De acuerdo al análisis de DRX, esos polvos se transformaron completamente a α -alúmina, en todos los casos, posterior a un proceso de calcinación a 1200°C. En caso de las muestras sinterizadas a 1500°C por 2 h, se analizaron utilizando técnicas como, microscopía electrónica de barrido, densidad aparente, microdureza Vicker's y nanoindentación.

Palabras claves: pseudoboehmita, α -alúmina, aglomerados esféricos.

Abstract

The alumina has applications so much functional as structurally. The properties of the alumina depend in great measure of the synthesis and processing; their mechanical properties are in function of the microstructure, type and it forms of reinforcement, among others. As reinforcement type, the α -alumina seeds delay the growth of alumina grain, obtaining a finer and more homogeneous microstructure, besides that this help to reduce the transformation temperatures. In this work the corresponding characterization is presented to determine the effect of seeded with α -alumina in the structural behavior and mechanical properties of solid spheres of alumina for its use in mill means in attrition processes. The alumina balls were obtained by means of a process of agglomeration by means of the leak of pseudoboehmite suspensions (PB) obtained by sol-gel. Nanometric powders of PB were obtained by the U.G process, and seeded in-situ and ex-situ with 2.5 wt% of α -alumina. According to the XRD analysis, the powders calcined at 1200 °C were transformed completely to α -alumina, in all the cases. In the case of the samples sintered at 1500°C for 2 h, they were analyzed using technical as, scanning electron microscopy, apparent density, Vickers microhardness and nanoindentation.

Key words: pseudoboehmite, α -alumina, spherical agglomerates.

1. INTRODUCCIÓN

La alúmina es un material cerámico con excelentes propiedades físico-químicas, las cuales dependen en gran medida de la síntesis y ruta de procesamiento⁽¹⁻³⁾. Las propiedades mecánicas de la alúmina están en función del buen control microestructural, tipo y forma de reforzamiento, entre otras. Se han reportado en la literatura diferentes procesos de obtención de alúmina a partir de sales de

aluminio^(4,5), entre ellos, el método sol-gel, que puede ser usado para producir una alúmina de alta pureza. La pseudoboehmita (PB), es un precursor común para las alúminas de transición y α -alúmina^(3,6-9). En el proceso de transformación de PB a α -alúmina, es observada la formación característica de una estructura de tipo vermicular⁽¹⁰⁾, la cual no desaparece aún a altas temperaturas (1600°C), produciendo un material

prácticamente poroso, el cual es perjudicial para las propiedades mecánicas del material. Este problema se reduce con la adición de semillas isoestructurales en la matriz cerámica, en este caso con semillas de α -alúmina a la PB. Además de que las semillas también reducen la temperatura de transformación de $\theta \rightarrow \alpha$ -alúmina^(7,8,11,12). En el presente trabajo la PB fue obtenida por el proceso U.G.⁽¹³⁾ y sembrada in-situ (durante la síntesis de la PB) y ex-situ (después de la síntesis); se procedió con la formación de aglomerados esféricos mediante el goteo de las suspensiones de PB, obtenida por el sol-gel⁽¹⁴⁾. Los procesos de formación de gránulos esféricos son muy importantes ya que de ellos también depende la microestructura final, la formación de esfuerzos residuales, la conductividad térmica y la resistencia mecánica^(6,14). Posteriormente se llevó a cabo la caracterización correspondiente para determinar el efecto del sembrado, tanto en la microestructura como en las propiedades mecánicas de los aglomerados, con aplicaciones como medios de molienda en molinos de atrición. Los aglomerados esféricos deben ser capaces de conservar su resistencia para soportar grandes impactos, desgaste y choque térmico local, entre otros fenómenos como los que ocurren dentro de un molino de atrición.

2. FASE EXPERIMENTAL

2.1. Material y Equipo.

Sulfato de aluminio

Amoníaco, NH_4

α -alúmina (como siembra)

Ácido nítrico, HNO_3

Lauril sulfato de sodio

Glicerol.

Columna de aglomeración.

Difractómetro de rayos X (DRX).

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Horno de alta temperatura.

Microdurómetro (microdureza).

Nanointentador (nanodureza).

2.2. Desarrollo experimental

2.2.1. Síntesis de pseudoboehmita

Para la preparación de los polvos precursores de PB se partió de sales de aluminio de grado comercial, a

partir del proceso U.G., (en esta etapa del proceso se llevó a cabo el sembrado in-situ con las semillas de α -alúmina), como siembra se utilizó α -alúmina de alta pureza grado comercial que se adicionó al 2.5% en peso de semillas de α -alúmina. Con los polvos precursores, fue preparado un sol de PB (13% en peso de sólido), mediante un tratamiento mecanoquímico con HNO_3 , como agente peptizante, a una relación de $\text{HNO}_3/\text{AL}_2\text{O}_3 = 250$ meq (en esta etapa se llevó a cabo el sembrado ex-situ).

2.2.2. Obtención de aglomerados esféricos

Para la obtención de los aglomerados esféricos se acondicionó primeramente, una columna de aglomeración de 1 m de longitud, en la cual se hace gotear la suspensión por medio de una bomba peristáltica. Dicha columna contiene dos medios inmiscibles: uno, un medio orgánico (hexano) que permite la formación de las bolas y el otro, una solución amoniacal, la cual consiste de 30% en peso de NH_3 con 0.5 gr/lit de lauril sulfato de sodio como tensoactivo más 40 gr/lit de glicerol; esta solución amoniacal confiere cierta resistencia a las bolas en verde para que no se deformen al momento de caer unas sobre otras, así como también permite que las bolas se neutralicen después de un cierto tiempo en maduración (20 min); pasado el tiempo de maduración, las bolas son lavadas cuidadosamente con agua destilada, secadas a temperatura ambiente por 24 h, después en una estufa a 100°C por 24 h y calcinadas en una mufla Thermolyne (47900) a 1000° , 1100°C y 1200°C para su caracterización por rayos X y finalmente sinterizadas.

2.3. Técnicas experimentales

2.3.1. Difracción de Rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las bolas calcinadas, se obtuvieron de un difractómetro de rayos X, Siemens D-5000. La difracción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Las bolas calcinadas se trituraron en un mortero de ágata y se analizaron 1 gramo de cada una de las bolas.

2.3.2. Sinterización.

Para lograr la sinterización de las bolas, se utilizó un horno de alta temperatura Kandal Super Rapad High Temperature bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura de sinterización de 1500°C con 2 horas de permanencia.

2.3.3. Densidad aparente

Para esta técnica, primeramente se colocaron las bolas en una estufa a 100° C por 24 h, con la finalidad de eliminar la humedad ocasionada por el medio ambiente. Se tomó su peso en seco, se colocaron en agua destilada a baño maría a 80°C por 24 h, posteriormente, fueron pesadas sumergidas en agua y húmedas. La densidad aparente se determinó por medio de un método de prueba estándar de la ASTM (Designación C 20-00).

2.3.4. Microscopía electrónica de barrido.

El análisis de las bolas sinterizadas se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 6400. Con ésta técnica se analizó la morfología las bolas sinterizadas.

2.3.5. Microdureza Vicker's

El ensayo de microdureza se realizó en un microdurómetro Mitutoyo, MVK-HVL, para esto, las muestras primeramente fueron montadas en resina de poliéster y desbastadas con lijas de diferentes tamaños (100, 120, 180, 240, 280, 320 hasta la de 1500) y pulidas, hasta obtener una superficie totalmente plana. Posteriormente, se llevaron a cabo 3 indentaciones en cada muestra aplicando una carga de 500 g, la cual se mantuvo por un tiempo de 15 segundos. El valor de la microdureza Vicker's reportado, corresponde al promedio de las 3 mediciones realizadas. La carga de trabajo seleccionada para llevar a cabo las mediciones fue de 500 g debido a la dificultad de medir con precisión las diagonales de la indentación, ya que a cargas menores no se lograron obtener huellas debido al tipo de material.

2.3.6. Nanoindentación

Por la técnica de nanoindentación, se determinó la nanodureza (H) y modulo de Young (E*). Las indentaciones fueron llevadas a cabo en sistema de nanoindentación, Triboscope, Hysitron-Mineapolis, en modo carga constante a 1.5mN. Para cada muestra fueron realizadas una serie de 16 indentaciones y los resultados fueron analizados de acuerdo al método mencionado en la literatura⁽¹⁵⁾. Las imágenes de las huellas residuales generadas fueron obtenidas mediante un sistema Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Santa Barbara, CA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Difracción de rayos X

De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, mostrados en la Figura 1, las bolas sin siembra y sin calcinar, muestran los picos característicos de la PB (Fig. 1A-a), calcinadas a 1000°C muestran la presencia de la fase γ (fase que no aparece en las bolas sembradas) y la fase θ (Fig. 1A-b), a 1100°C ahora solo se observa la presencia de la fase θ y α (Fig. 1A-c), finalmente a 1200°C (Fig. 1A-d), se tiene la transformación completa a la fase α . Las bolas con siembra ex-situ y con siembra in-situ son mostradas en las Figuras 1B y 1C, respectivamente. Donde se observa que las bolas sembradas presentan el mismo comportamiento en sus patrones, y a sí mismo, a 1200°C, se observa la transformación completa a la fase α -alúmina. Con diferencia a la bola sin siembra, que estas no presentan la fase γ , además, en las bolas con siembra in-situ, se tienen picos mas angostos y de mayor intensidad, lo que significa una mayor cristalinidad para estas bolas a esa temperatura, que es debido al efecto de la siembra por esta ruta.

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 2, se muestran las micrografías obtenidas por MEB de cada una de las bolas sinterizadas a 1500°C por 2 h. Donde se observa que, los granos de las bolas sin siembra (Fig. 2a)), tienen un crecimiento excesivamente grande, $> 1 \mu\text{m}$ en forma de plaquetas (crecimiento típico de la alúmina), con gran porosidad. En la Fig. 2b), se muestra la bola con siembra ex-situ, donde se observa que el tamaño de grano y la porosidad disminuyó considerablemente, debido al efecto de la siembra, mostrando además, granos más esféricos y con mayor homogeneidad. La Fig. 2c), muestra la morfología de la bola con siembra in-situ, donde se observan granos esféricos, con un tamaño de grano $< 1 \mu\text{m}$, mayor homogeneidad y menor porosidad que en los otros tipos de bolas, atribuido también al efecto del sembrado pero por la vía in-situ.

3.3. Densidad aparente

Los resultados de densidades aparente se muestran en la Tabla 1., donde se observa que la mayor densidad aparente obtenida, se encuentra en las bolas con siembra in-situ, mientras que la menor densidad se observa en las bolas sin siembra. Esto se atribuye a que al disminuir el tamaño de grano por el efecto del sembrado su grado de compactación

aumenta obteniendo una densidad mayor, en las bolas sembradas, efecto más pronunciado en las bolas con siembra in-situ.

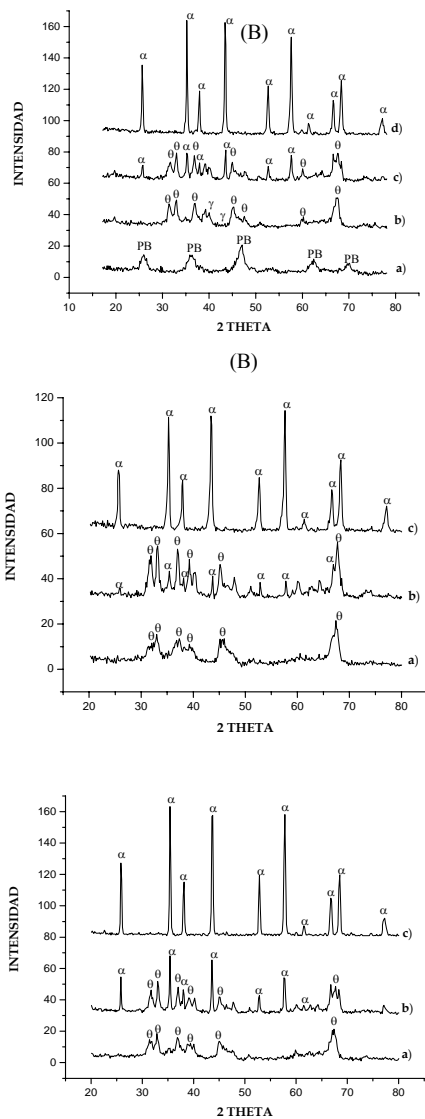


Figura 1. DRX: A) PB sin siembra, A-a) Sin calcar, A-b) Cal. 1000°C, A-c) Cal. 1100°C, A-d) Cal. 1200°C; B) Con siembra ex-situ, B-a) Cal. 1000°C, B-b) Cal. 1100°C, B-c) Cal. 1200°C; C) Con siembra in-situ, C-a) Cal. 1000°C, C-b) Cal. 1100°C, C-c) Cal.1200°C.

3.4. Microdureza Vicker’s

En la Tabla 1, también se muestran los resultados del ensayo de microdureza de las bolas sin siembra, con siembra ex-situ e in-situ, y se observa la tendencia que siguen los valores de dureza, mostrando que el valor mas alto de dureza se encuentra en las bolas sembradas in-situ, mientras que el valor menor de dureza se encuentra en las

bolas sin siembra. Estos resultados coinciden con la tendencia que siguen los valores de densidades y las micrografías obtenidas por MEB, por lo que, a menor tamaño de grano, mayor grado de compactación y por consiguiente, mayor valor de microdureza. (C)

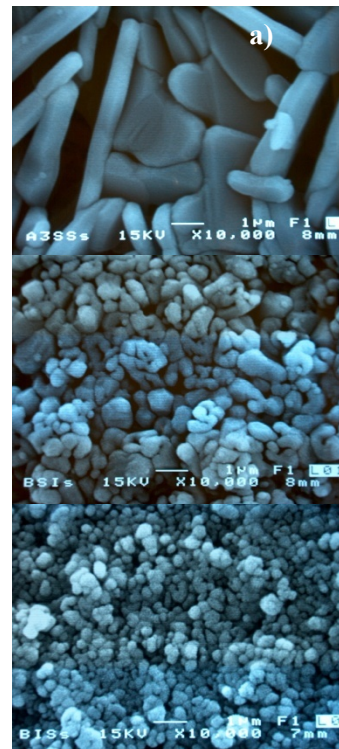


Figura 2. Micrografías de MEB de las superficies de las bolas sinterizadas a 1500° C por 2 h, a) Sin siembra, b) Con siembra ex-situ, c) Con siembra in-situ.

Tabla 1. Densidad aparente y microdureza de los diferentes tipos de bolas.

BOLAS	DENSIDAD APARENTE (g/cm ³)	MICRODUREZA VICKER’S (GPa)
SIN	3.19	10.61
SIEMBRA		
SIEMBRA EX-SITU	3.42	11.12
SIEMBRA IN-SITU	3.74	14.14

3.5. Nanoindentación

En la Figura 3, se presentan las gráficas obtenidas de los ensayos de nanoindentación. Dureza (H) y módulos de Young (E^*), respectivamente, de las bolas sinterizadas. Sin siembra Fig. 3(A-a) y (B-a), con siembra ex-situ, Fig. 3(A-b) y (B-b) y con siembra in-situ Fig. 3(A-c) y (B-c), mostrando la tendencia que siguen sus valores. En la Tabla 2, se muestra un resumen de los valores de H y E^* de los tres tipos de bolas, así como sus valores más estables. La variación en los valores puede ser debido en gran medida a que a bajas profundidades de penetración la influencia de la porosidad y microagrietamiento es menor, y a medida que la carga va siendo mayor (mayor profundidad de penetración) la influencia de los factores va siendo mayor, hasta un rango donde tienden a ser más estable las mediciones, y por lo tanto, se puede decir que son más representativos del volumen. De acuerdo a estos resultados, se puede decir que las muestras con siembra in-situ presentaron mejores resultados de H y E^* , donde se aprecia una dureza de ~ 26 Gpa a bajas profundidades de penetración del indentador, y un módulo de Young de ~ 370 Gpa, así como valores más estables de ~ 9 Gpa y ~ 225 Gpa, respectivamente.

En la Figura 4, se muestra una imagen de MFA (Microscopia de Fuerza Atómica), donde se pueden observar las nanoindentaciones en la superficie pulida de las muestras. También en esta última figura se puede apreciar el mayor grado de compactación en la muestra con siembra in-situ.

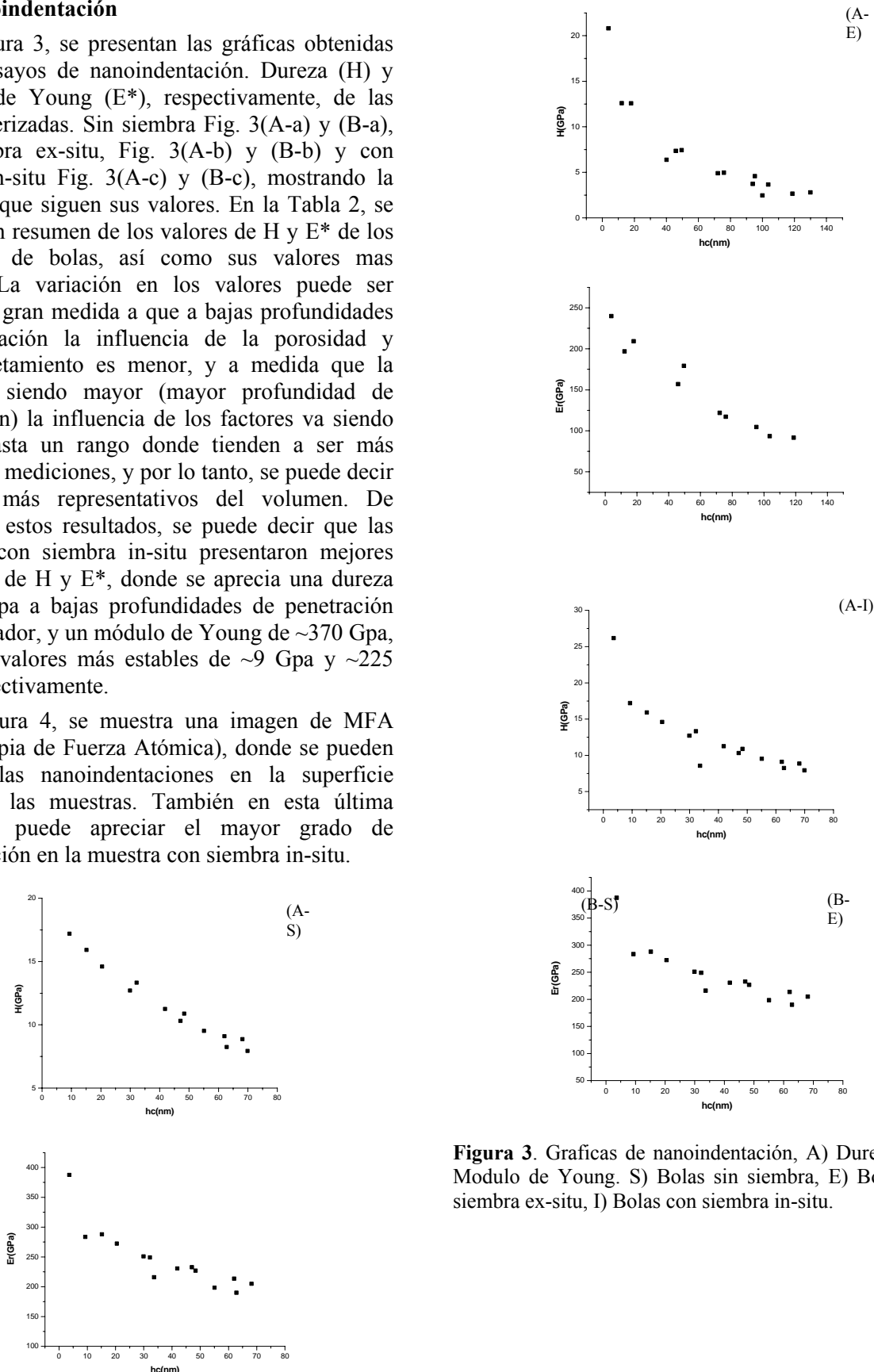
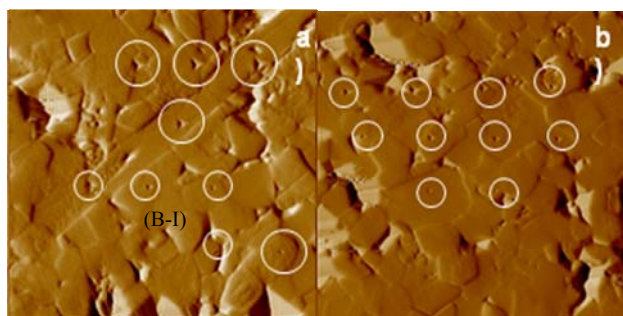


Figura 3. Graficas de nanoindentación, A) Dureza y B) Modulo de Young. S) Bolas sin siembra, E) Bolas con siembra ex-situ, I) Bolas con siembra in-situ.

Tabla 2. Nanodureza y Modulo de Young de los diferentes tipos de bolas.

BOLAS	H (alto) GPa	E* (alto) GPa	H (estable) GPa	E*(estable) GPa
SIN SIEMBR A	18	390	7.5	200
SIEMBR A EX-SITU	21	240	5	100
SIEMBR A IN-SITU	26	370	9	225

**Figura 4.** Imágenes de MFA de las huellas residuales generadas por nanoindentación, a) Sin siembra y b) con siembra.

4. CONCLUSIONES

- De acuerdo al método de procesamiento, se obtuvieron aglomerados esféricos de alúmina con un tamaño promedio de ~ 2 μm de diámetro.
- El efecto de la siembra con semillas de α -Alúmina no fue muy notorio en la reducción de temperatura de transformación de $\theta \rightarrow \alpha$ -Alúmina, sin embargo, mostró mayor efecto en los valores de densidad, microdureza y nanodureza.
- Las bolas sembradas ex-situ e in-situ presentan una morfología con una microestructura de grano más fina y homogénea con tamaños menores de $1 \mu\text{m}$ comparada con las bolas sin siembra donde se obtuvo una morfología de granos con un crecimiento anormal en forma de plaquetas del orden de varias micras.
- De acuerdo a los resultados de MEB, el sembrado con semillas de α -Alúmina tuvo su

mayor efecto en el sembrado in-situ, ya que presenta una estructura más fina y más homogénea.

- Se logró incrementar la dureza en las bolas sembradas con semillas de α -alúmina, mostrando el valor mayor en las bolas con siembra in-situ.
- A través del estudio mediante nanoindentación fue posible determinar las propiedades mecánicas de módulo elástico y dureza de los materiales sinterizados, los cuales mostraron que el valor de estas propiedades mejoró considerablemente en las bolas sembradas, esto es comparando con las bolas no sembradas, lo que corrobora el buen efecto del sembrado de semillas de α -alúmina.
- Las muestras sembradas presentaron mejores características estructurales que las no sembradas, teniendo los mejores resultados en las muestras sembradas in-situ.

5. REFERENCIAS

- [1]. Xudong Sun, Jiguang Li, Fang Zhang, Xiaomei Qin, Zhimeng Xiu, and Hongqiang Ru, "Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide", *J.A. m. Ceram. Soc.* 86 [8] 1321-25 (2003).
- [2]. J. Zarate, J. Tartaj, J.F. Fernández, M.E. Contreras, H. Juárez y R. Pérez " α - Al_2O_3 Seeds and Monoliths Formation from Inorganic Precursor-Derived Pseudoboehmite by Self-Producing Method", *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM*, Vol. 3 No.1/2, 13-18 (2001).
- [3]. J. Zarate, G. Rosas, y R. Perez, "Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -alúmina", *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal. ATM*, Vol. 7 No. 2, 13-18 (2005).
- [4]. Zhongjun Li, Xun Feng, Hongchang Yao "Ultrafine alumina powders derived from ammonium aluminum carbonate hydroxide", *Journal of materials science* 39 2267 – 2269 (2004).
- [5]. Trejo Vázquez R., "Diseño de un proceso para la aplicación de alúmina activada en la defluoruración de agua de bebida por adsorción selectiva en proceso continuo", presentado al Sistema de Investigación Miguel Hidalgo. (SIHGO), México. (1997).

- [6]. Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina y N.A. Koryabkina, "New Technology for Production of Spherical Alumina Supports for Fluidized Bed Combustion", *Catalysis Today* 47 (1999) 51-71.
- [7]. Roger B. y Gary L. Messing, "Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4] 825-32 (1999).
- [8]. Seongtae Kwon y Gary L. Messing, "Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine α -Alúmina", *J. Am Ceram Soc.*, 83 [1] 82-88 (2000).
- [9]. R. Tertian y D. Papee, "Thermal & Hydrothermal Transformations of Alúmina", *J. Phys. Chem.*, 55, 341-353 (1958).
- [10]. Hung Chan Kao and Wen Chen Wei, "Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of θ -alúmina to α -alúmina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [2] 362-68 (2000).
- [11]. Messing G. L., Kumagai M. Shelleman R. A. and McArdle J. L., "Seeded transformations for microstructural control in ceramics". *Science of Ceramic Chemical Processing*. L. Lench / D R. Ulrich. John Wiley and Sons. p. 259, (1986).
- [12]. Tae-Wook Sone and Joo-Hwan Han, "Effect of Surface Impurities on the Microstructure Development during Sintering of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [6] 1386-88 (2001).
- [13]. Martínez Rosales José Merced, "Caracterización de oxihidróxidos de aluminio obtenidos a partir de "PREC" y "PROD" del proceso U.G.", Universidad de Guanajuato, Tesis de químico, Facultad de ciencias químicas, Guanajuato, Gto. 1986.
- [14]. Ruvalcaba Luna, J.M. y Juárez Medina, H., 1993, Obtención de hidrogeles esféricos de alúmina, aglomerados por goteo, *Acta Universitaria*. Guanajuato, Vol. 3, No. 2, p., 28-31.
- [15]. W.C. Oliver y G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mat. Res.*, 7 (6), 1992, 1564-1583.