

**OBTENCIÓN DE MATERIAL CERÁMICO A PARTIR DE ILMENTITA POR
MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA Y REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA**

**KATHERINE BECERRA SILVA
ELIETH ARISMENDY PEÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

**OBTENCIÓN DE MATERIAL CERÁMICO A PARTIR DE ILMENITA POR
MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA Y REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA**

**KATHERINE BECERRA SILVA
ELIETH ARISMENDY PEÑA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para
optar el título de Ingeniero Metalúrgico**

**Director
IVÁN URIBE PERÉZ
M. Sc. A. Ing. Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO - QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

Dios, quien me dio la fe, la fortaleza, la salud y la esperanza para culminar exitosamente esta maravillosa etapa de mi vida.

A mis Abuelos Eva del Carmen, Luis Antonio, Dorila y José, los ángeles que iluminan mi camino.

*A mis padres Luz Marina Peña Oviedo y Edgar Arismendy Rangel.
A ti Papi gracias por tu temple, esta gran persona que soy te lo debo a ti, cada una de tus
palabra me hacen mas fuerte.
A ti Mami por guiarme y quererme a tu manera.
A mi hermano "Edgardo" mi cómplice a lo largo de la vida, por esa forma tan particular de
ser. Gracias a ese apoyo cuando sentí caer y a la compañía incondicional a la hora de
levantarme es que lo hemos logrado.
Mi triunfo es el de ustedes... ¡los amo ;*

*Por último pero no menos importantes, a mis amigos: Yeinmy, Katherine, Natalia, Aleja,
Juancho, Cesar, Lucho y Andrés, gracias por aguantar mis locuras, gracias por mantenerse
allí, pacientes a lo largo de toda la carrera... nuestra carrera...*

*... A aquellas personas que han pasado por mi vida dejando su huella y que no menciono
acá; ustedes han sido también parte importante de mi vida, me han ayudado a crecer.*

ELIETH

A Dios Todopoderoso, por entrar en mi corazón y ayudarme a llenar la vida con amor y ejemplo.

A mi mami Cleofelina, por ser todo lo que tengo, por su esfuerzo, sacrificio y entrega, por creer en este sueño y por su incondicional apoyo en especial en los momentos más difíciles. Gracias por enseñarme a soñar y por hacerme el ser humano que hoy soy.

A mi hermano Dennys, por ser apoyo, guía, ejemplo y compañía en todos los momentos de mi vida.

A mi hermanito Dayan por ser luz de mis ojos y fuente de alegría desde su llegada a mi vida.

A mi tío y papá Roque, por brindarme su apoyo incondicional y desinteresado en todo momento.

A mi madrina María Eugenia por enseñarme que en la vida todo lo que se quiere con el corazón vale la pena lucharlo y por estar ahí a mi lado siempre.

A mi papá Julio, porque sé que se sentiría orgulloso si estuviera aquí.

A mis amigos de siempre: Johana, Ross y Félix, por ser el apoyo de mis días, el consuelo de mis penas y luz de mis alegrías. Por enseñarme que un mundo mejor es posible y que de tanto cariño compartido siempre queda una canción y un abrazo.

A Yeinmy por enseñarme que en la vida hay que soñar para poder seguir viviendo y por su compañía y apoyo a lo largo de este camino.

A Lele, Cesar, Juancho, Aleja, Natis, Dani y Lucho, porque a su lado construí este sueño y porque gracias a ellos hoy se hace realidad.

A todos esos amigos de la U, en especial a Juan Sanmiguel, por regalarme tantos buenos momentos.

A todos ustedes y quizá a quienes se escaparon en este momento solo resta decir de corazón

Gracias...Muchas Gracias.. Los quiero con el alma.

KATHERINE

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen y hacen público reconocimiento a todas las personas y organizaciones que han participado en este proceso y sin las cuales no habría sido posible desarrollar el presente trabajo de investigación.

Al Ingeniero Iván Uribe Pérez, por su confianza, orientación, colaboración y dirección bajo su invaluable conocimiento a lo largo de este trabajo. Además por su incondicional apoyo.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por compartir con nosotros todos sus conocimientos a lo largo de estos años.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) por su compañerismo, en especial, a Paola Juliana Reyes, Carlos Mauricio Ordoñez y Yezid García por su continua colaboración y apoyo en todos los momentos de la investigación, incluyendo los más difíciles.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X; en especial al Doctor José Antonio Henao Martínez, por su contribución para la realización de los análisis de rayos X.

A Darlis Adriana Varón, por su amabilidad al suministrar la materia prima y caracterización para la realización de este estudio.

A la Doctora Esperanza López, directora de postgrado del departamento de Ingenierías de la Universidad de Antioquía, por su valiosa colaboración para lograr la realización de los análisis termogravimétricos y por compartir sus conocimientos.

Al Ingeniero Fabio Vargas Galvis, docente del Departamento de Materiales de la Universidad de Antioquia, por su incondicional apoyo a lo largo de este trabajo de investigación aún desde la distancia.

Al Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME) de la Universidad de Antioquia, por su generosidad y enseñanzas acerca de la técnica de aplicación de recubrimientos duros por Rociado Térmico; en especial al Ingeniero Andrés Giovanni González por su apoyo, confianza y comprensión y a Sergio Echeverri por su compañía y colaboración.

Al Ingeniero Medardo Pérez, de la Universidad Nacional sede Medellín, por su aporte con el análisis e interpretación de las muestras por Microscopia Electrónica de Barrido.

Al Grupo de Biomateriales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por facilitar el uso del microscopio digital.

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por la colaboración para la realización de los análisis por Infrarrojo con transformada de Fourier.

A todas las personas que contribuyeron de una u otra forma a la realización de esta investigación y no son mencionadas aquí, mil y mil gracias.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 OBTENCIÓN DE CARBUROS DE TITANIO A PARTIR DE RUTILO PROVENIENTE DE ILMENITA POR MÉTODO CONVENCIONAL	3
1.2 OBTENCIÓN DE CARBUROS A PARTIR DE ÓXIDOS PROVENIENTES DE ILMENITA POR MÉTODO ALTERNATIVO	4
1.2.1 Reducción carbotérmica de óxidos presentes en la ilmenita	4
1.2.2 Características cinéticas de la reducción carbotérmica de ilmenita	6
1.3 MECANOQUÍMICA	8
1.3.1 Influencia de la activación mecánica sobre la reactividad química del mineral	9
1.3.2 Influencia de la activación mecánica sobre la reducción carbotérmica de la ilmenita	10

2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	12
2.1	MATERIA PRIMA	13
2.2	FIJACIÓN DE PARÁMETROS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA MOLIENDA MECÁNICA	15
2.3	REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA	19
2.4	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	22
2.4.1	Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	22
2.4.2	Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	24
2.5	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	26
2.5.1	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
2.6	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	28
2.6.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	28
2.7	APLICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS POR ROCIADO TÉRMICO	30
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1	TRANSFORMACIÓN QUÍMICA DURANTE LA MOLIENDA	34
3.1.1	Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.1.2	Análisis por Espectrometría de Plasma generado por Láser (LIBS)	42
3.2	MORFOLOGÍA DEL POLVO	43

3.3	REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA	48
3.4	APLICACIÓN DEL MATERIAL CERÁMICO FABRICADO	63
	CONCLUSIONES	70
	RECOMENDACIONES	71
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama del proceso convencional para obtención de carburos	4
Figura 2. Diagrama del proceso alternativo para la obtención de carburos	5
Figura 3. Diagrama del efecto barrera	7
Figura 4. Diagrama del desarrollo experimental	12
Figura 5. Patrón de Difracción de Rayos-X de la ilmenita original	15
Figura 6. Molino ATTRITOR.	16
Figura 7. Balanza electrónica METTLER TOLEDO PB30020	19
Figura 8. Horno horizontal con control de atmósfera utilizado para la reducción carbotérmica	21
Figura 9. Curva de calentamiento del horno utilizado para la reducción Carbotérmica	22
Figura 10. Difractómetro de Rayos-X	23
Figura 11. FTIR 8400S	25
Figura 12. SEM marca JEOL JSM 5910LV de alto vacío	26
Figura 13. Portamuestras y cámara de vacío	27

Figura 14.	Metalizador DENTON VACUM	27
Figura 15.	Equipo Termogravimétrico	28
Figura 16.	Antorcha para proyección y fisión a gas con sus partes	32
Figura 17.	Video microscopio digital HYROX	33
Figura 18.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 10 horas de molienda	35
Figura 19.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 20 horas de molienda	37
Figura 20.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda sin reducción carbotérmica	39
Figura 21.	Oxidación de ilmenita luego de molienda mecánica a diferentes tiempos sin reducción carbotérmica	40
Figura 22.	Disminución en la intensidad de los picos más representativos en las muestras molidas ilmenita: grafito a diferentes tiempos sin reducción carbotérmica	42
Figura 23.	Observaciones por microscopia electrónica de barrido de la muestra de ilmenita original y la mezcla ilmenita: grafito molida por 10 horas	44
Figura 24.	Observaciones por microscopia electrónica de barrido de la mezcla ilmenita: grafito molida por 20 y 100 horas a diferentes aumentos	45
Figura 25.	Fotografía con diferentes medidas de tamaño de partícula de una mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda por microscopía	47

electrónica de barrido

Figura 26.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C	49
Figura 27.	Observaciones por microscopía electrónica de barrido de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica por 1 hora a 1000° C	50
Figura 28.	Medición de tamaño de partícula en una fotografía por microscopía electrónica de barrido de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C	51
Figura 29.	Curvas termogravimétricas de ilmenita: grafito (1:1) con y sin molienda a temperatura ambiente	52
Figura 30.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito sin molienda analizada termogravimétricamente a 1297.7° C	54
Figura 31.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con molienda a 100 horas y analizada termogravimétricamente a 1297.7° C	55
Figura 32.	Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito: aluminio (1:1:2) con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente a 1297.7° C	58
Figura 33.	Curvas termogravimétricas de ilmenita: grafito: aluminio (1:1:2) con molienda por 100 horas a temperatura ambiente en presencia de hexano	59
Figura 34.	Espectro de FTIR obtenido para las muestras descritas	60
Figura 35.	Espectro ampliado de la zona de interés para las muestras	61

analizadas

Figura 36.	Comparación de los espectros de la muestra (B) y el TiC	62
Figura 37.	Superficie de las muestras recubiertas	63
Figura 38.	Fotografía de la forma de las partículas de níquel utilizadas como ligante obtenida por microscopía electrónica de barrido	64
Figura 39.	Imágenes obtenidas con el video microscopio digital 3D HYROX a diferentes aumentos	64
Figura 40.	Fotografía transversal del recubrimiento con medición de espesor de capa	66
Figura 41.	Reconstrucción 3D de la superficie recubierta. 280X	67

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de la ilmenita original obtenida por Difracción de Rayos-X	14
Tabla 2. Relación entre los experimentos de pre-molienda y sus variables	17
Tabla 3. Principales características del molino ATTRITOR	18
Tabla 4. Relación entre los experimentos de pre-molienda y los parámetros de reducción carbotérmica	20
Tabla 5. Parámetros para la medición por Difracción de Rayos-X	24
Tabla 6. Condiciones de operación del FTIR	25
Tabla 7. Características de obtención de las muestras analizadas por FTIR	26
Tabla 8. Parámetros de operación del analizador termogravimétrico	30
Tabla 9. Composición química del acero utilizado como sustrato para la aplicación de las partículas	31
Tabla 10. Composición de la mezcla ilmenita: grafito con 10 horas de molienda	35
Tabla 11. Composición de la mezcla ilmenita: grafito con 20 horas de	36

molienda sin reducción carbotérmica	
Tabla 12. Composición de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda sin reducción carbotérmica	38
Tabla 13. Medida del tamaño de partícula de una mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y sin reducción carbotérmica	48
Tabla 14. Medida del tamaño de partícula de una mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C	51
Tabla 15. Composición de la mezcla de ilmenita: grafito sin molienda analizada termogravimétricamente	53
Tabla 16. Composición de la mezcla de ilmenita: grafito con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente	54
Tabla 17. Composición de la mezcla de ilmenita: grafito: aluminio (1:1:2) con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente	57
Tabla 18. Espesores de las capas del recubrimiento	65
Tabla 19. Determinaciones de rugosidad para diferentes zonas	68

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Fabricar material cerámico compuesto de carburos a partir de óxidos presentes en la ilmenita concentrada, mediante molienda mecánica de alta energía y reducción carbotérmica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Reducir los óxidos presentes en un mineral concentrado de ILMENITA, por molienda mecánica de alta energía en presencia de carbón seguido de un proceso de calentamiento.
- Evaluar la composición química semicuantitativa y cualitativamente de las partículas obtenidas mediante DRX (Difracción de rayos X) LIBS, FTIR, SEM.
- Evaluar las propiedades térmicas de la mezcla mediante TGA.
- Evaluar el comportamiento de las partículas al ser utilizadas como revestimiento duro mediante la técnica de rociado térmico en muestras de acero de bajo carbono.

RESUMEN

TITULO: OBTENCIÓN DE MATERIAL CERÁMICO A PARTIR DE ILMENITA POR MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA Y REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA^{*1}

AUTORES: BECERRA SILVA, Katherine^{**2}, ARISMENDY PEÑA, Elieth^{**}.

PALABRAS CLAVES: Ilmenita, molienda mecánica de alta energía, caracterización química, reducción carbotérmica, material cerámico.

DESCRIPCIÓN: Muestras de arena negra (ilmenita) concentradas provenientes de los depósitos costeros de Puerto Colombia Atlántico fueron sometidas a molienda mecánica de alta energía con grafito en polvo y otros aditivos de ensayo como aluminio puro y carbón activado a temperatura ambiente por 100 horas luego de experimentos previos en un molino Attritor (perteneciente al Grupo de Investigación en Corrosión) a diferentes tiempos (10, 20 y 100 horas) con el objeto de fijar óptimamente las variables de operación. Las partículas obtenidas luego de la molienda mecánica fueron sometidas a un proceso de reducción carbotérmica en un horno de tipo horizontal por un intervalo de tiempo de 1 hora bajo flujo constante de argón con caudal de 150 Kg/ cm² para garantizar el control de la atmósfera y evitar posible oxidación por el ambiente y temperatura de 1000° C; obteniéndose finalmente un nuevo material con características cerámicas compuesto de una mezcla de carburos de Hierro y Titanio. La morfología de las partículas fue obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); la caracterización química por Análisis de Rayos X (DRX) y Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y el análisis térmico realizado por Análisis Termogravimétrico (TGA).

En este trabajo de investigación el material obtenido fue aplicado como recubrimiento duro por la técnica de rociado térmico (Flame Spray) sobre acero de bajo carbono y su comportamiento fue analizado mediante el Video Microscopio Digital HIROX.

^{*1}Trabajo de Investigación.

^{**2} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ms.C Iván Uribe Pérez.

SUMMARY

TITLE: OBTAINING OF CERAMIC MATERIAL FROM ILMENITE BY HIGH ENERGY MECHANICAL MILLING AND CARBOTHERMIC REDUCTION ^{*3}

AUTHORS: BECERRA SILVA, Katherine^{**4}, ARISMENDY PEÑA, Elieth^{**}.

KEY WORDS: Ilmenite, mechanical milling of high energy, chemical characterization, ceramic material, carbothermic reduction.

Description: Samples of black sand (ilmenite) concentrated deposits from coastal Puerto Colombia Atlanta were subjected to mechanical milling high-energy graphite powder and other additives as testing pure aluminum and activated charcoal a at room temperature for 100 hours after previous experiments in a mill Attritor (belonging to the Research Group on Corosion GIC) at different times (10, 20 and 100 hours) to set a optimally variables operation. The particles obtained after grinding mechanics were subjected to a process of carbothermic reduction in a horizontal furnace for a time interval of 1 hour under constant flow of argon flow with 150 Kgf / cm² to monitor the atmosphere and avoid possible oxidation of the atmosphere and the temperature of 1000 ° C, finally is obtaining a new ceramic composite material characteristics of a mixture of carbides Iron and Titanium. The morphology of particles was obtained by scanning electron microscopy (SEM); the characterization chemical analysis by X-ray (DRX) Analysis and the Fourier transform infrared (FTIR) and thermal analysis conducted by thermogravimetric analysis (TGA).

In this research material obtained was used as a hard coating technique thermal spraying (Flame Spray) on low-carbon steel and their behavior was analyzed by the Digital Video HIROX microscope.

^{*3}Thesis.

^{**4} Faculty of Engineering physicochemical. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Manager: Ms.C Iván Uribe Pérez.

INTRODUCCIÓN

El mineral de ilmenita (nominalmente FeTiO_3) es una gran fuente para la producción de rutilo (TiO_2) el cual es usado directamente como pigmento o para la manufactura de titanio; el elemento titanio y los materiales que lo contienen, óxidos, carburos, sales y aleaciones, entre otros, han demostrado superioridad y rentabilidad para una amplia variedad de usos aeroespaciales, industriales, marítimos, comerciales y médicos. En la mayoría de estas aplicaciones el titanio ha sustituido a metales menos útiles y rentables, por sus excelentes propiedades mecánicas, baja densidad, elevado punto de fusión, biocompatibilidad y elevada resistencia a la corrosión en ambientes químicos muy reactivos. Esto lo ha constituido en un metal no sólo estratégico, sino crítico para los países industrializados, por tal razón ha sido motivo de búsqueda a nivel mundial⁵. Sin embargo, por las dificultades que presenta su extracción y transformación posee un elevado valor agregado.

Recientemente, fue encontrado que las reacciones químicas que solamente toman lugar a altas temperaturas, pueden ser realizadas a temperatura ambiente⁶. Debido a esto, en este trabajo de investigación una serie de reacciones de reducción carbotérmica fueron estudiadas en una mezcla de ilmenita-grafito después de haber sido sometidas a un tratamiento de molienda mecánica (en molino de bolas ATTRITOR) con el objeto de producir un aumento de la velocidad de reducción y una disminución de la temperatura en el proceso de reducción carbotérmica.

⁵ MARSH, Elizabeth. A Technological and Market Study on the Future Prospects for Titanium to the Year 2000. España: Comisión Europea, 1996.

⁶ CHEN Y., HWANG T., MARSH M. Y WILLIAMS J. Low-Temperature Oxidation of Ilmenite (FeTiO_3) Induced by High Energy Ball Milling at Room Temperature. Journal Alloys and Compounds; 1997.

La morfología de las partículas fue analizada por SEM; la caracterización química por DRX y FTIR y la cinética de las reacciones de reducción carbotérmica ilustradas por curvas termogravimétricas obtenidas por calentamiento del material aleado en un analizador termogravimétrico a 1500° C.

De esta forma el presente estudio hace un aporte al desarrollo de nuevos materiales cerámicos a partir de ilmenita procedente de arenas negras; en busca de producir un aumento en el valor agregado del material al ser aplicado como recubrimiento duro mediante rociado térmico por la técnica de proyección térmica mediante combustión (Flame Spray) sobre acero de bajo carbono.

1. MARCO TEÓRICO

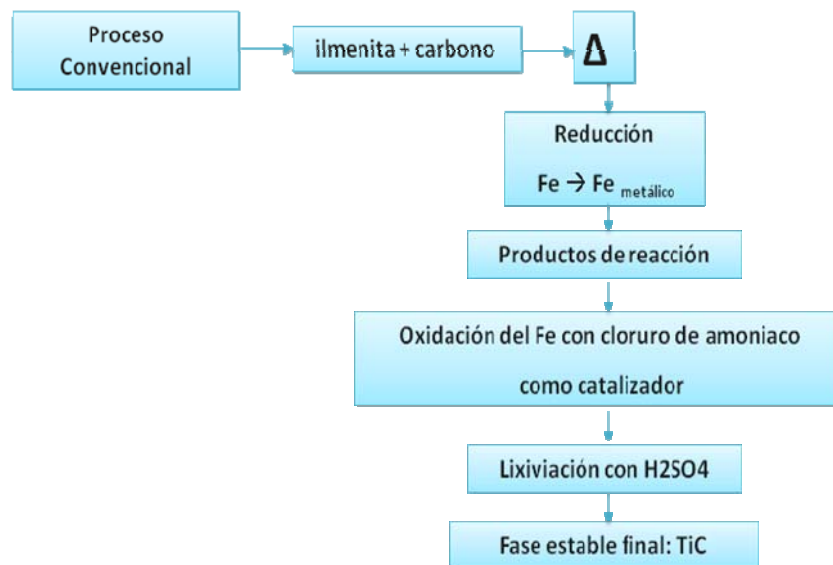
1.1 OBTENCIÓN DE CARBUROS DE TITANIO A PARTIR DE RUTILO PROVENIENTE DE ILMENITA POR MÉTODO CONVENCIONAL

El mineral de ilmenita es un titanato de hierro (nominalmente FeTiO_3) que se encuentra de forma natural y es abundante en la naturaleza. Los grados comerciales de ilmenita contienen de 45 a 658 pct de TiO_2 ⁷ y son considerados como una enorme fuente para la producción de rutilo (TiO_2), el cual puede ser usado directamente como pigmento o para la manufactura de titanio. Sin embargo la extracción de hierro de la ilmenita ha sido, y aún lo es, una costosa empresa. El procesamiento metalúrgico involucra procesos de alta temperatura y a menudo lixiviación en ácido caliente, con los respectivos problemas ambientales asociados.

En un proceso común de extracción, la ilmenita reacciona con carbono en un horno de reducción de hierro a 1900°C . Esta reacción carbotérmica reduce el hierro de la ilmenita a forma metálica para facilitar su posterior extracción. Después de enfriamiento de los productos de reacción, el hierro puede ser oxidado (rusted out) en forma rápida (slurry) con cloruro de amoníaco actuando como un catalizador para la oxidación (rusting). Los compuestos de hierro que permanecen son removidos mediante lixiviación con ácido sulfúrico.

⁷CHEN, Y. Production of rutile from ilmenite by room temperature ball-milling-induced sulphurisation reaction. 1996.

Figura 1. Diagrama del proceso convencional para obtención de carburos.

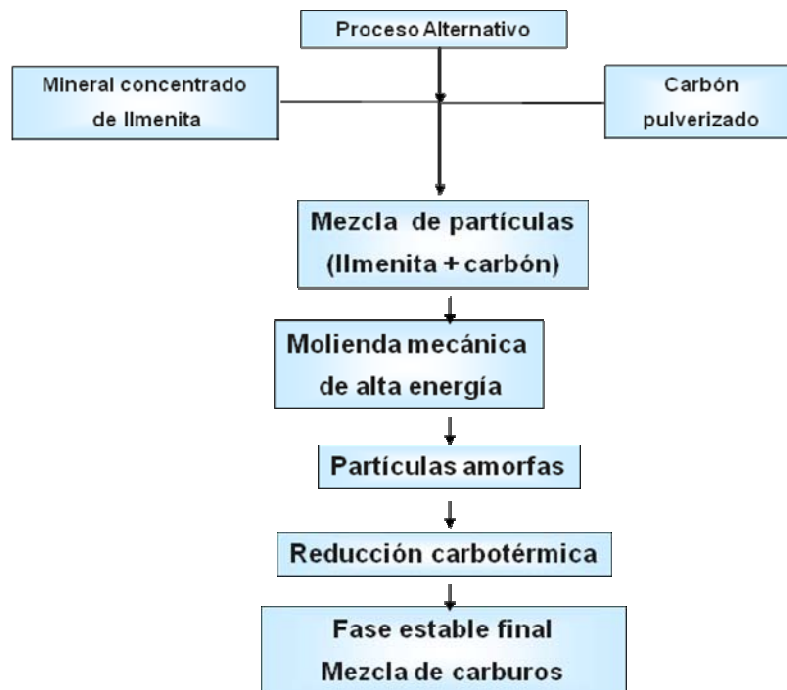


Fuente: Autores

1.2 OBTENCIÓN DE CARBUROS A PARTIR DE ÓXIDOS PROVENIENTES DE ILMENITA POR MÉTODO ALTERNATIVO.

1.2.1 Reducción carbotérmica de óxidos presentes en la ilmenita. La reducción carbotérmica de óxidos se basa en la eliminación del oxígeno de los óxidos metálicos mediante un agente reductor. Se usa a menudo carbón sólido (carbono activado o grafito) como agente reductor.

Figura 2. Diagrama del proceso alternativo para obtención de carburos.

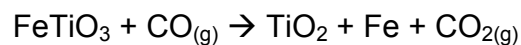


Fuente: Autores

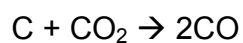
Las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de reducción de la ilmenita pueden ser convenientemente separadas en una lenta reducción en estado sólido (típicamente de 860 a 1000° C):



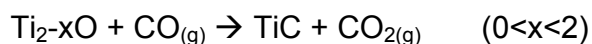
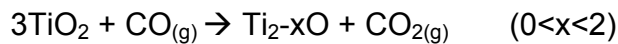
Y una rápida reducción gaseosa (típicamente por encima de 1000° C):



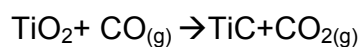
Con generación de CO:



Y una reducción del rutilo (típicamente por encima de 1200° C):



Y una reacción de carburización (típicamente por encima de 1500° C):



1.2.2 Características cinéticas de la reducción carbotérmica de la ilmenita.

Durante la reducción carbotérmica de la ilmenita, en la reacción de la superficie del mineral, el paso controlante es normalmente químico, a pesar de que esta etapa puede verse afectada por la naturaleza física del mineral.

La cinética de estas reacciones puede ser ilustrada por curvas obtenidas mediante análisis termogravimétrico. La disminución en peso de la muestra durante el intervalo de baja temperatura es relativamente lento y corresponde a la reducción en estado sólido en el cual la difusión de oxígeno a la superficie de las partículas de ilmenita es la etapa limitante de la velocidad. Por otra parte, la cinética de las reacciones puede ser también controlada por el área de contacto relativa.

Según estudios recientes⁸ se llegó a la conclusión que la tasa de control varía en los distintos rangos de temperatura; en dichos experimentos, a temperaturas entre 900 y 1200° C se encontraron diferentes reacciones: en una rápida primera etapa la reducción del hierro férrico a ferroso, y una segunda etapa más lenta en la que el hierro ferroso se redujo a hierro metálico, donde la difusión del gas fue la tasa

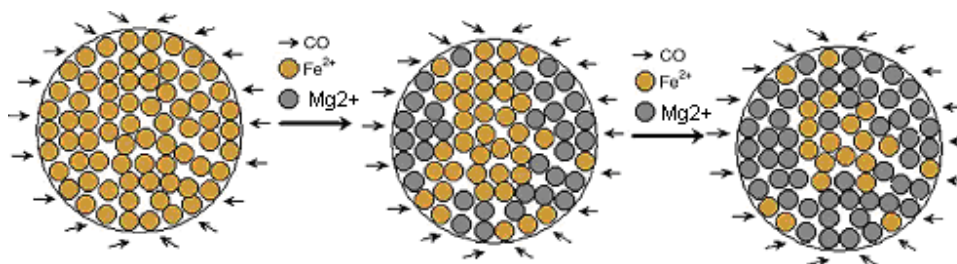
⁸ Yuming Wang, Zhangfu Yuan. Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon. 2006

de control a esta temperatura, con una energía de activación para la reducción de 268 kJ/mol. Sin embargo la velocidad y el grado de reducción dependen también de la formación de una concha metálica que inhibe la transferencia de CO a la zona de reacción.

En conclusión la difusión de las especies gaseosas a través de la capa de productos y la reacción química son los factores que controlan la velocidad durante la reducción.

El papel de las impurezas en la cinética de la reducción podría explicarse mediante el efecto barrera⁹ ilustrado en la figura 3.

Figura 3. Diagrama del efecto barrera.



Fuente: Yuming Wang, Zhangfu Yuan. 2006

Durante la reducción carbotérmica, el manganeso o el magnesio provenientes de las impurezas difunde frente a la interfase de reacción para formar una zona de enriquecimiento limitada en donde el Fe^{2+} en la ilmenita es reemplazado por Mn^{2+} o Mg^{2+} , lo cual inhibe la difusión del monóxido de carbono en la muestra y por lo tanto la actividad de Fe^{2+} es reducida. Cuando la concentración de dichos iones se

⁹ Jones, D.G. Optical microscopy and electron - probe microanalysis study of ilmenite reduction. 1974.

hace tan alta y la actividad de los iones de hierro tan baja, la reducción del Fe^{2+} a hierro metálico es casi imposible. Con base en los análisis termogravimétricos, se encontró que a temperaturas por debajo de 1100°C la reacción química es el paso controlante de la velocidad, a temperaturas entre 1100 a 1250°C el control es mixto y por encima de 1250°C la difusión a través de la capa de productos controla el proceso.

1.3 MECANOQUÍMICA.

Welham presenta la siguiente definición: “La mecanoquímica es una rama de la química que hace referencia a las transformaciones químicas y fisicoquímicas de las sustancias de todos los estados de agregación producida por el efecto de la energía mecánica”¹⁰. Debido a que permite reducir el tamaño de las partículas de toda clase de materiales y por ser un método para sintetizar avanzados materiales, en los últimos años ha recibido considerable atención ¹¹.

Esta técnica también es conocida con el neologismo francés **mécanosynthèse** ¹². La mecanosíntesis, se define como un proceso de síntesis de materiales por molienda, en general en seco, de mezcla de elementos puros o combinados en polvo en un molino de alta energía.

En el mecanismo de molienda se tensiona el máximo número de partículas individuales de una masa de polvo, las cuales experimentan una deformación

¹⁰ WELHAM, N.J. Mechanochemical Reduction of FeTiO_3 by Si. Journal of Alloys and Compounds; 1998.

¹¹ DE BARBADILLO, J.J. Key Engineering Materials. 1993. Citado por: MATTEAZZI, Paolo; LE CAËR, Gerard and MOCELLIN, Alain.

¹² LE CAËR, Gerard et al. Key Engineering Materials. 1995.

plástica o inician una fractura con una energía mínima. La interacción de los cuerpos molidores y la carga durante la molienda varía respecto al movimiento y trayectoria de las bolas individuales, en donde el grado de impacto, las fuerzas de compresión y de choque actúan en las partículas del polvo; dicho proceso abarca acontecimientos como fractura, molienda, soldadura en frío, choque térmico, mezcla íntima entre otros.

Durante los procesos mecanoquímicos ocurren cambios estructurales y reacciones químicas a temperatura ambiente por materiales inorgánicos, dando como resultado estructuras especiales que incluye amorfos, nanocristalinos o materiales compuestos¹³.

1.3.1 Influencia de la activación mecánica sobre la reactividad química del mineral. Los procesos de activación mecánica aumentan la reactividad química del sistema, sin alterar su composición. Este proceso involucra múltiples etapas como: desordenamiento de la celda cristalina; creación de nuevas superficies; acumulación de la energía en la capa superficial; formación de sustancias que muestran diferente estructura, propiedades, reactividad química e incluso a veces diferente composición¹⁴.

Desde el punto de vista termodinámico tradicional, en el estado sólido una reacción química es posible si se proporciona un cambio de energía libre negativo y una significativa velocidad de reacción. Lo último es satisfecho calentando los reactivos a ciertas temperaturas de manera que la energía libre del sistema sea más alta que la barrera de activación de dicha energía. En el caso de la molienda, la energía libre es suplida por la energía mecánica, la cual es introducida en los

¹³ Y. Chen, J.S. Williams, B. Ninham. Mechanochemical reactions of ilmenite with different additives. 1996.

¹⁴ BĀLAŽ, Peter. Mechanical Activation in Hydrometallurgy. En: International Journal of Mineral Processing 2003.

materiales por el impacto de las bolas y se acumula formando defectos estructurales y microtensiones. Cuando la energía libre del sistema acumulada después de un cierto tiempo de molienda sea más alta que la barrera energética, ocurre una reacción a temperatura ambiente.¹⁵

1.3.2 Influencia de la activación mecánica sobre la reducción carbotérmica de la ilmenita. La molienda mecánica genera procesos en los que dos o más tipos de polvos son continuamente mezclados, soldados, deformados en frío y fragmentados, resultando soluciones sólidas o mezclas de fases, de tamaños micro o nanométricos, y de estructura amorfa o cristalina.

Durante la molienda mecánica los polvos elementales o pre-mezclados son atricionados en un molino de alta energía en presencia de una atmósfera, medios de molienda o polvos, que aportan C, O, N para producir la precipitación in-situ en la matriz, de óxidos, carburos o nitruros respectivamente. Dicha molienda puede realizar a temperatura ambiente algunas reacciones químicas las cuales toman lugar sólo a altas temperaturas.

Algunas otras reacciones no ocurren directamente durante la molienda, pero ocurren con una alta velocidad de reacción durante el subsecuente proceso de calentamiento a una menor temperatura.

Mediante un estudio sistemático del efecto de las condiciones de molienda sobre la reducción carbotérmica del mineral de ilmenita¹⁶, se encontró que después de la molienda de una mezcla de carbono-ilmenita, se disminuye considerablemente las temperaturas de reducción de las especies presentes. Este aumento de la

¹⁵ CHEN Y., HWANG T., MARSH M. Y WILLIAMS J. Op. cit., p. 1 - 7.

¹⁶ Y. Chen, T. Hwang, M. Marsh, y J. S. Williams. Mechanically Activated Carbothermic Reduction of Ilmenite.

reacción de reducción resulta principalmente de la mezcla íntima y gran área de contacto entre la ilmenita molida y las partículas de carbono. Estos efectos resultan de una matriz compuesta que se produce cuando pequeñas partículas de ilmenita son dispersas en una matriz de carbono. Por consiguiente, la secuencia de reacciones puede ocurrir en una pequeña área alrededor de las partículas de ilmenita hasta la completa formación de las fases TiC y α -Fe(C) como productos finales. La serie de reacciones se completa durante el calentamiento hasta 1000 - 1200°C. Esta temperatura es mucho menor que la requerida para una muestra que no ha sido sometida a molienda.

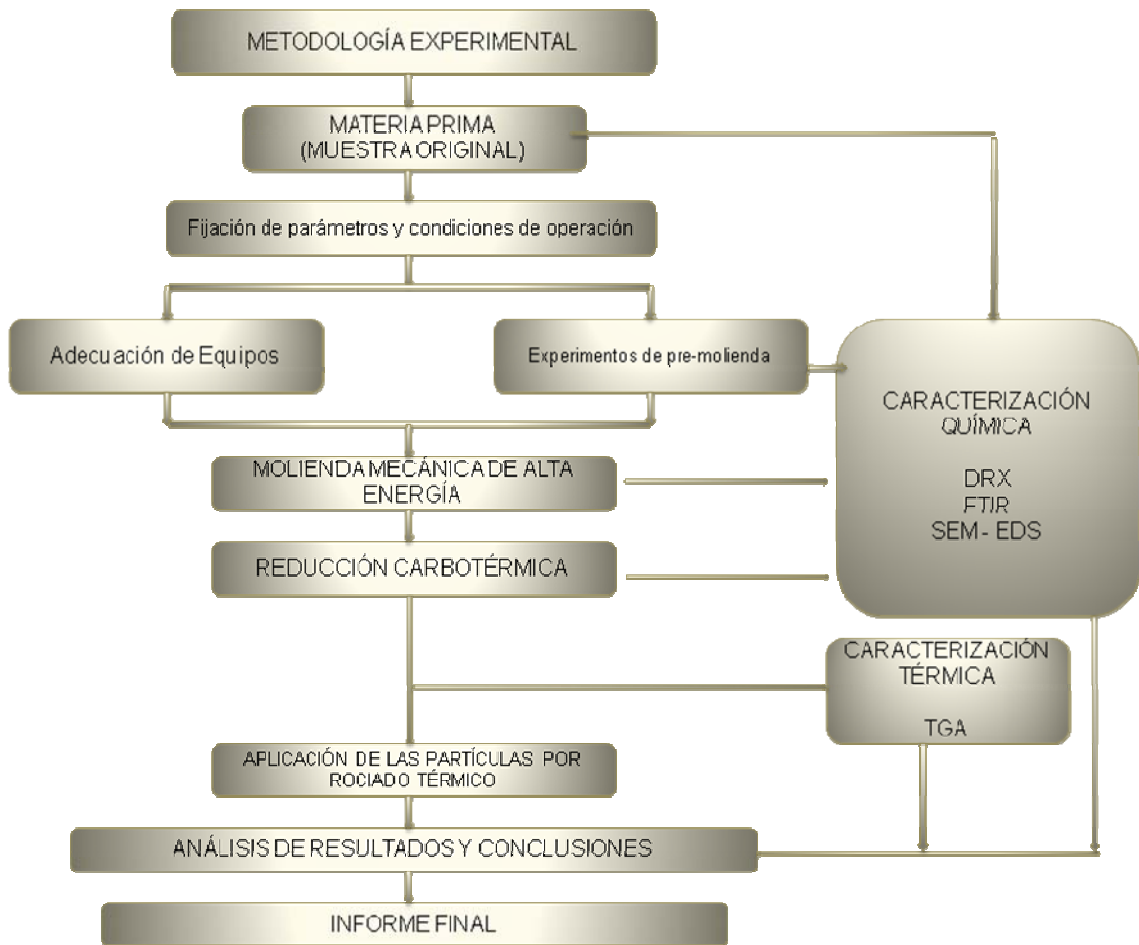
Por consiguiente la molienda permite una disminución significativa del rango de temperaturas que sin molienda es de 1900 - 2100° C a un intervalo comprendido entre 850 y 1200° C en la cual la reducción carbotérmica ocurre. Esta temperatura también disminuye en cuanto el tiempo de molienda es aumentado debido a que el tamaño de reducción de las partículas de ilmenita y su homogeneidad de dispersión dentro del carbono también se incrementa en dicho tiempo.

Las propiedades de los polvos finales tales como tamaño de partícula, porosidad, densidad aparente, flujo, etc. dependen principalmente del tamaño, pureza del material inicial y la cinética del proceso de reducción.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las etapas generales que se consideraron para el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación se muestran en la Figura 4.

Figura 4. Diagrama del desarrollo experimental.



Fuente: Autores

2.1 MATERIA PRIMA

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se partió de una muestra de mineral ilmenita concentrada suministrada por Ingeominas; además se utilizó grafito en polvo puro, polvo de aluminio del 90% de pureza y carbón activado.

La caracterización química de la muestra original fue tomada de la más reciente investigación hecha en la Universidad Industrial de Santander en la escuela de estudios Químicos por Darlis Adriana Varón Cárdenas.

En la Figura 5 se presentan los resultados del análisis por Difracción de Rayos-X de la muestra mineral ilmenita sin ningún tipo de molienda mecánica mediante una comparación con los patrones de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International centre for Diffraction Data (ICDD). El análisis del que se partió confirmó que los picos más intensos corresponden a tres tipos de ilmenita cristalográfica y químicamente distintas, además evidencio la presencia de rutilo, cuarzo y otros óxidos de hierro y titanio, al igual que material amorfo, indicando así que el componente mayoritario de la muestras es el mineral de interés "Ilmenita", en donde el tamaño del pico está reflejando la cantidad de especie cristalina presente.

En la Tabla 1 se reportan los datos de los picos correspondientes a los diferentes minerales presentes. Las fases de ilmenita están organizadas en orden descendente de reflexiones de manera que la ilmenita con tarjeta 89-2811 es la más importante que las ilmenitas con tarjeta 75-1212 y 70-8178 respectivamente. La ilmenita con tarjeta 70-8178 se trata de una solución sólida ilmenita-hematita. Se observa que la mayoría de las fases distintas a la ilmenita son óxidos de hierro,

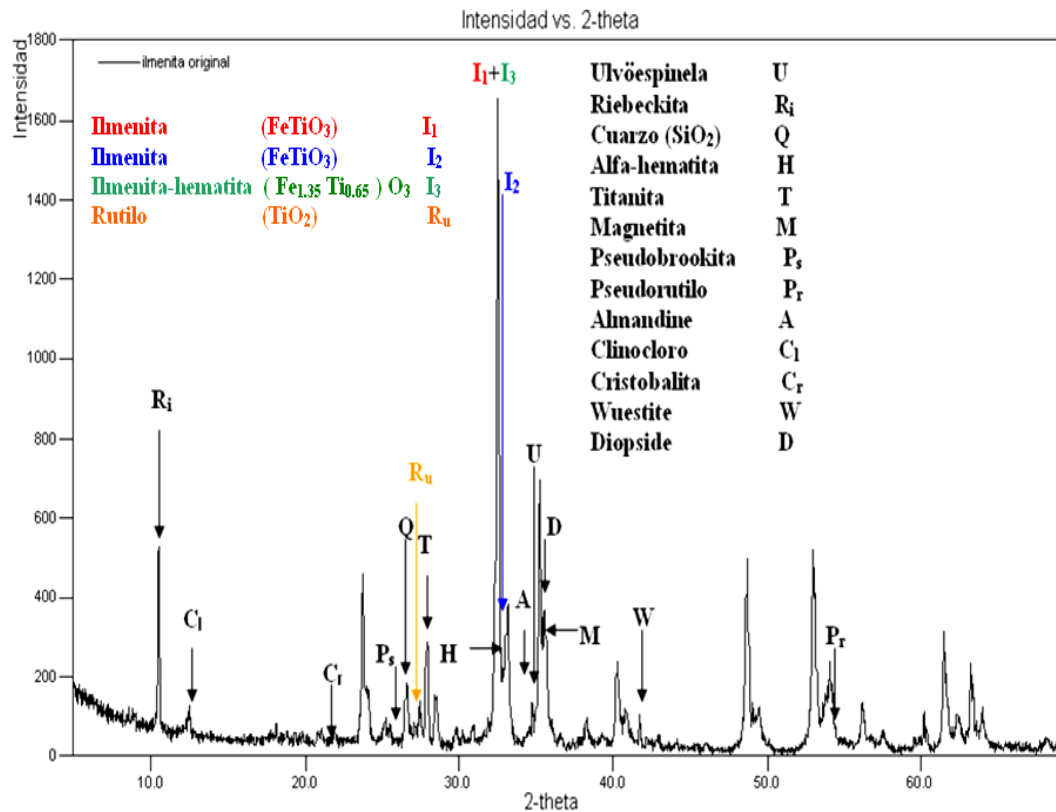
de titanio, o de ambos; también aparecen algunos silicatos como: almandine, clinocloro, riebeckita, y titanita. Además se observan dos tipos de óxidos de silicio: cuarzo y wuestite. El resto es material amorfo, no identificable.

Tabla 1. Composición de la ilmenita original obtenida por Difracción de Rayos-X.

Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
Fe Ti O_3	89-2811	Ilmenita
Fe Ti O_3	75-1212	Ilmenita
$(\text{Fe}_{1.35} \text{Ti}_{0.65}) \text{O}_3$	70-8178	Ilmenita-hematita
Ti O_2	70-7347	Rutilo
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	71-5088	α -Hematita
$\text{Na}_2 \text{Fe}_3 \text{Fe}_2 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{O H})_2$	09-0436	Riebeckita
$(\text{Fe}_{1.09} \text{Ti}_{0.91}) (\text{Ti}_{0.09} \text{Fe}_{0.91}) \text{O}_4$	82-1292	Ulvöespinela
$\text{Fe}_2 \text{Ti O}_5$	89-8066	Pseudobrookita
$\text{Fe}_3 \text{O}_4$	87-2334	Magnetita
$(\text{Fe}_{2.59} \text{Mg}_{.27} \text{Ca}_{.13} \text{Mn}_{.01}) \text{Al}_{1.98} (\text{Si O}_4)_3$	74-1553	Almandine
$\text{Fe}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_9$	47-1777	Pseudorutilo
$\text{Ca} (\text{Ti O}) (\text{Si O}_4)$	70-3413	Titanita
Si O_2	89-1961	Cuarzo
$(\text{Mg}, \text{Fe})_6 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{O H})_8$	29-0701	Clinocloro
Si O_2	71-3839	Cristobalita
Fe O	89-0687	Wuestite
$\text{Ca}_{1.022} (\text{Mg}_{0.906} \text{Fe}_{0.095}) ((\text{Si}_{1.9} \text{Fe}_{0.099}) \text{O}_6$	89-0833	Diopside

Fuente: Varón 2007.

Figura 5. Patrón de Difracción de Rayos-X de la ilmenita original.



Fuente: Varón 2007.

2.2 FIJACIÓN DE PARÁMETROS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA MOLIENDA MECÁNICA

Los experimentos de pre – molienda fueron realizados en un molino Attritor del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, el cual tiene un controlador de velocidad electrónico micromaster 420 marca Siemens (Figura 6).

Figura 6. Molino Attritor



Fuente: Varón 2007.

Con el objeto de establecer los parámetros y condiciones de operación que a continuación se mencionan fue necesario realizar doce moliendas variando las diferentes condiciones de operación como se ilustra en la tabla 2.

- Tiempo de molienda
- Velocidad
- Medio de molienda (seco o húmedo)
- Aditivo
- Tamaño de los cuerpos moledores
- Razón arena – aditivo

- Razón carga – cuerpos moledores

Tabla 2. Relación entre los experimentos de pre-molienda y sus variables.

Molienda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Variables												
Tiempo de molienda [H]	10	10	10	20	20	20	10	10	20	100	100	100
Velocidad [Hz]	10	15	15	18	18	18	15	15	15	15	15	15
Medio de molienda	Húmedo	Seco	Seco	Seco	Seco	Seco	Seco	Seco	Seco	Seco	Húmedo	Seco
Materia prima	Ilmenita + carbón activado	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo	Ilmenita + grafito polvo + aluminio puro	Ilmenita + grafito polvo
Tamaño cuerpos moledores	¾"	1/16"	1/16"	1/16" y ¾"	1/16" y ¾"	1/16" y ¾"	1/16"	1/16" y ¾"	1/16"	1/16" y ¾"	1/16" y ¾"	1/16" y ¾"
Razón arena – aditivo [g]	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 1
Razón carga – cuerpos moledores [g]	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 7

Fuente: Autores

En la molienda 1 realizada en húmedo se tuvo demasiados problemas para la extracción de los polvos del contenedor, además la oxidación de la muestra fue elevada y el porcentaje de reducción no fue el esperado razón por la cuál se decidió variar el medio, la velocidad de molienda y el tamaño de los cuerpos moledores en los siguientes 11 ensayos.

Una vez se varió el medio de molienda y la velocidad, se obtuvo polvos menos oxidados aunque el tamaño de las partículas no sufrió cambio considerable, razón por la cuál se procedió a variar el tiempo y la velocidad de molienda hasta obtener las mejores condiciones de operación.

La selección de los aditivos a utilizar para el aleado mecánico tuvo como base la disminución del contenido de óxidos presentes en la mezcla partiendo de un

ensayo con carbón activado y realizando también pruebas con grafito y aluminio puro en polvo.

De los 12 ensayos de pre-molienda realizados con variación en los tiempos de molienda así: 10, 20 y 100 horas, bajo una atmósfera de aire con el objeto de definir las mejores condiciones de operación cercanas a las buscadas para la reducción y considerando la estequiometría de las reacciones reportadas en la literatura y empleadas como guía para el desarrollo experimental, se obtuvo que el mejor ensayo fue la molienda 12.

Las principales características del molino Attritor utilizado para los experimentos de pre-molienda se presentan a continuación en la tabla 3.

Tabla 3. Principales características del molino Attritor

Parámetro	Datos
Diámetro	10 cm.
Capacidad del contenedor	1500 cm ³
Motor	1 HP; 60 Hz; 3.6-1.75 A
Cuerpos moledores	bolas de acero al carbono

Fuente: Autores

Para la molienda mecánica de alta energía la velocidad de molienda fue de 15 Hz, el medio de molienda por vía seca, presión atmosférica, temperatura ambiente y se mantuvo una relación constante de masa de polvo a masa de bolas 1:7; utilizando como materia prima una mezcla de 200 gramos de ilmenita y 200 gramos de grafito; junto con 2800 gramos de cuerpos moledores de diámetros $\frac{3}{4}$ " y $\frac{1}{16}$ " en igual proporción.

Todas las determinaciones de masa fueron realizadas en una balanza electrónica METTLER TOLEDO PB30020 del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), la cual posee una precisión de medición de 0.01 gramos y se muestra en la figura 7.

Figura 7. Balanza electrónica METTLER TOLEDO PB30020.



Fuente: Autores

2.3 REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA

Para la etapa de reducción carbotérmica se realizaron pruebas preliminares a algunas de las muestras obtenidas en los experimentos de pre – molienda con el objeto de fijar dos parámetros de notable influencia en este proceso y que se presentan a continuación:

- Control de atmósfera
- Tiempo de calentamiento

En la siguiente tabla se muestra las variaciones de estos parámetros para cada una de las pre – moliendas realizadas.

Tabla 4. Relación entre los experimentos de pre-molienda y los parámetros de reducción carbotérmica.

Molienda Variables	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura [° C]	0	0	1000	0	700	1000	0	1000	1000	0	1200	1000
Tiempo de calentamiento [H]	0	0	1	0	½	1	0	1	½	0	1/4	1
Control de atmósfera (argón)	No	No	No	No	No	No	No	Si	Si	No	No	Si

Fuente: Autores

La reducción carbotérmica se llevo a cabo en un horno horizontal mostrado en el a figura 8 el cual posee un reactor interno (Mullita), dispositivos de entrada y salida de gases, manómetro (0 a 30 psig), termocupla tipo K, controlador de temperatura y controlador de presión del sistema que pertenece al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales; utilizando como materia prima una mezcla de polvos obtenida bajo condiciones idénticas a las de la molienda 12 ilustradas en la tabla 4 a una temperatura de 1000° C por un intervalo de tiempo de 1 hora , con control de atmósfera a flujo constante de argón con un caudal de 150 Kg/ cm² y rampa de calentamiento de 10° c / min. El control de atmósfera se mantuvo hasta que la temperatura del horno descendió a 350° C.

Las muestras dentro del horno se introdujeron dentro de pequeños recipientes refractarios con forma de canoas. El montaje utilizado para el control de la atmósfera durante la reducción carbotérmica en el horno se muestra en la figura 8.

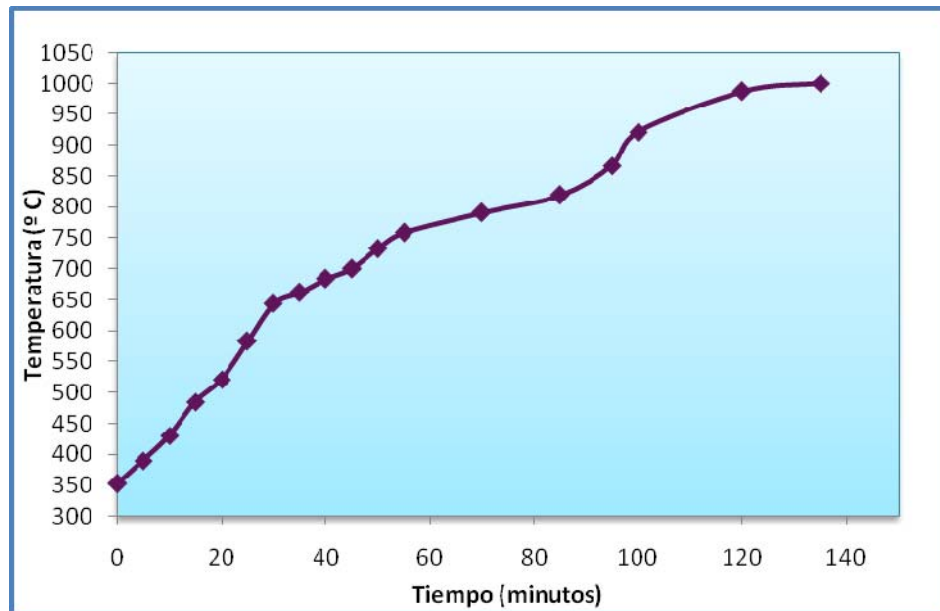
Figura 8. Horno horizontal con control de atmósfera utilizado durante la reducción carbotérmica.



Fuente: Autores.

La curva de calentamiento del horno obtenida antes del proceso de reducción carbotérmica se ilustra en la figura 9.

Figura 9. Curva de calentamiento del horno utilizado para la reducción carbotérmica



Fuente: Autores.

2.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La muestra original y las sometidas a molienda mecánica del mineral ilmenita, fueron caracterizadas químicamente mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX) e Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

2.4.1 Análisis por Difracción de Rayos-X (DRX). La difracción de rayos tiene lugar cuando las ondas se dispersan desde un objeto e interfieren destructivamente con otros.

Existen dos aspectos geométricos a tener en cuenta, el primero es que el haz incidente, la normal al plano de reflexión y el haz difractado son siempre coplanares. El segundo es que el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ . Este ángulo se denomina ángulo de difracción y es el que se mide experimentalmente¹⁷.

En lo referente al tratamiento de datos; la técnica de difracción de rayos-X, exige que la muestra esté constituida por un número muy elevado de pequeños fragmentos o partículas cristalinas individuales, idealmente desorientadas al azar unas respecto de otras. Cuando la muestra se mide ya sea en modo continuo o a pasos, se empiezan a recolectar una serie de datos que se plasman en una gráfica de intensidad versus 2θ , llamada patrón de difracción, donde permite visualizar el perfil de difracción de la muestra en estudio.

Para la realización de estos análisis se utilizó un Difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander; bajo las condiciones mostradas en la tabla 5.

Figura 10. Difractómetro de Rayos-X.



Fuente: Autores

¹⁷ CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: Addison Wesley, 1967.

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de 38 μm (400 mesh); para posteriormente ser montadas en un porta muestras de aluminio mediante la técnica de llenado lateral.

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestras se realizó mediante comparación con el perfil observado y con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD), incorporado en el programa SEARCH/MATCH.

Tabla 5. Parámetros para la medición por Difracción de Rayos-X

PARÁMETRO	DATOS
Voltaje	40 (kV)
Corriente	20 (mA)
Rendijas (slits) DS	1.0°
Muestreo	0.02° 2theta
Rango de medición	10 – 80 ° 2theta
Radiación	CuK α 1
Monocromador	Grafito
Tipo de barrido	A pasos
Velocidad de barrido	0.5 segundos

Fuente: Autores

2.4.2 Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Este análisis fue llevado a cabo en el equipo FTIR 8400S marca Shimadzu perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. La aplicación de esta técnica implica la generación de un rayo de luz en un rango de longitudes de onda en el infrarrojo cercano a la porción del espectro. El haz pasa a través de una parcela de atmósfera en la que las especies químicas absorben la radiación IR en longitudes de onda característica y el haz se refleja directamente en la espalda a sí mismo en el receptor / transmisor; el espectro es recibido en comparación con el espectro de una biblioteca para cada compuesto químico de

interés a fin de que los compuestos de la presente pueden ser identificados y calificados mediante un análisis de los datos en un ordenador y un paquete de software.

Las condiciones bajo las cuales trabajo el equipo durante los ensayos se presentan a continuación:

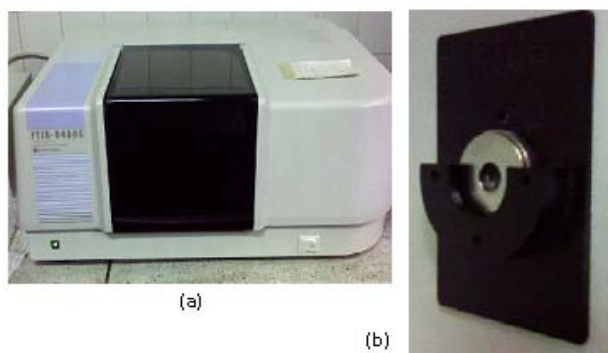
Tabla 6. Condiciones de operación del FTIR.

PARÁMETRO	DATOS
Calentamiento (min)	45
Barrido (escanes)	10
Longitud de onda	400 – 4000
Resolución	4

Fuente: Autores

La pastilla elaborada para el análisis se obtuvo macerando una mezcla de KBr con la muestra en proporción 1:100 respectivamente. En la figura 11 se muestra el equipo utilizado.

Figura 11. FTIR 8400S



(a) FTIR Shimadzu 8400S; (b) Reglilla metálica para montaje de pastillas

Fuente: Autores

Las características de las muestras sometidas a análisis se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Características de obtención de las muestras analizadas por FTIR.

PARÁMETRO	DATOS
Muestra A	Molienda a 100 horas de una mezcla de Ilmenita y grafito en seco sin calentamiento subsecuente
Muestra B	Molienda en seco a 100 horas de una mezcla de Ilmenita + grafito con calentamiento subsecuente a 1000° C por un tiempo de 1 hora con atmósfera controlada con flujo de argón gaseoso constante.
Muestra C	Molienda en húmedo (con Hexano como agente controlante de atmósfera) a 100 horas de una mezcla de Ilmenita + grafito + aluminio puro en polvo con calentamiento subsecuente.

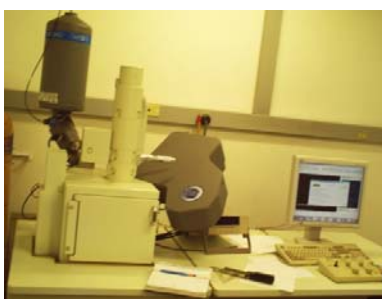
Fuente: Autores

2.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

2.5.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En el microscopio electrónico de barrido, un campo magnético permite enfocar los rayos catódicos (electrones) y obtener una imagen tridimensional, por el examen de la superficie de las estructuras, permitiendo la observación y la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos con aumentos de hasta 200.000 diámetros.

Para la realización de este ensayo el equipo utilizado es un JEOL JSM 5910 LV, de alto vacío que se encuentra en la Universidad Nacional sede Medellín

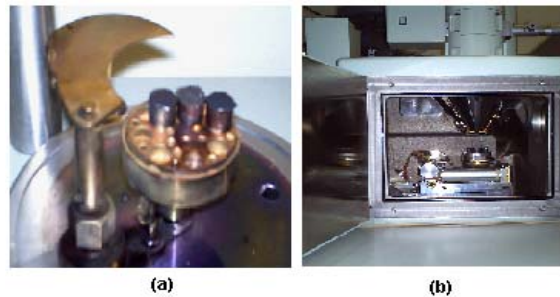
Figura 12. SEM marca JEOL JSM 5910 LV de alto vacío.



Fuente: Autores

Para poder ubicar las muestras en el rociador de oro, estas fueron colocadas en un porta muestra o stub asegurándolas con una cinta carbono-cemento-conductivo CCC y por último en la cámara para realizar el vacío como muestra la figura 13

Figura 13. Portamuestras y cámara de vacío respectivamente.



Fuente: Autores

El recubrimiento con oro se realizó con el objeto de permitir que en el momento en que el haz de electrones primarios choque con la muestra, el recubrimiento garantice la conducción eléctrica suficiente; este procedimiento se realizó en un metalizador Denton Vacuum que luego se selló y programó con el tiempo de recubrimiento (aproximadamente 2 minutos).

Figura 14. Metalizador Denton Vacuum.

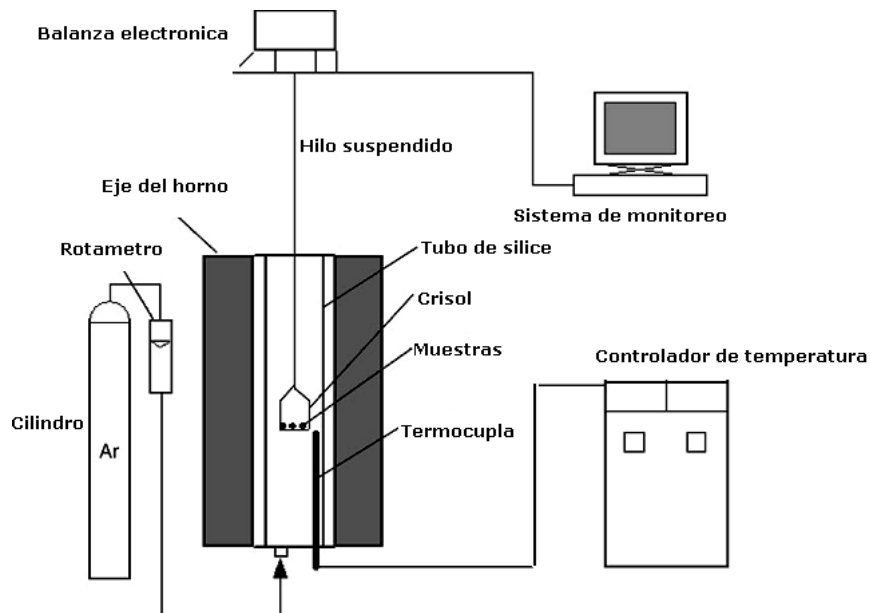


Fuente: Autores

2.6 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

2.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA). El esquema del aparato termogravimétrico para el experimento de reducción es mostrado en la figura 15. Este esta constituido por un horno carburador vertical y un sistema de cómputo que monitorea el cambio de peso de la muestra durante la reacción, con un control de temperatura.

Figura 15. Equipo termogravimétrico.



Fuente: Yuming Wang, Zhangfu Yuan. 2006

La muestra es colocada en un crisol de alúmina que es suspendido dentro de la balanza electrónica por un cable de platino. Las muestras en la parte superior del tubo de sílice son precalentadas por 20 min para asegurar la volatilización total de la humedad. Dicho tubo es purgado con flujo de argón a una velocidad de 1 L/min para producir una atmosfera inerte, las muestras son llevadas a la zona caliente del horno en donde se produce una reducción temporal de temperatura; una vez

que la temperatura se estabiliza el proceso comienza. Las muestras son retiradas del horno y enfriadas en agua para determinar la pérdida de masa.

Los resultados experimentales se presentan en términos de la proporción de pérdida de masa en un determinado tiempo durante un calentamiento con lo que se puede establecer los posibles cambios asociados con la cinética de reducción con ayuda de análisis por DRX. El porcentaje de pérdida de masa es definido por:

$$\% \text{ pérdida de masa } W = \frac{w_0 - w_t}{w} * 100$$

Donde w_t es la masa de la muestra después de un tiempo t ; w_0 es la masa de la muestra después de eliminada la humedad y materiales volátiles, w es la posible pérdida de masa total de reducción que se puede asociar con la variación de las velocidades de reducción.

Para la realización de este ensayo, se utilizó el equipo Relative Mass Change (Whole Trace) M14.G01 perteneciente al departamento de Ingeniería de la Universidad de Antioquia. En la tabla 8 se muestran las condiciones de operación del equipo. Los resultados experimentales se presentan gráficamente mediante curvas de temperatura vs. Porcentaje de pérdida de masa.

Tabla 8. Parámetros de operación del analizador termogravimétrico utilizado.

TEMPERATURA	
PARÁMETROS	DATOS
Tipo sensor	S
Rango sensor	-2000.000 2000.000° C
Rango usado	-2000.000 2000.000° C
Mínimo	19.782° C
Máximo	1298.744° C
PERDIDA DE MASA	
PARÁMETROS	DATOS
Tipo sensor	Desconocido
Rango sensor	-50.000 50.000 %
Rango usado	-50.000 50.000 %
Mínimo	-45.558 %
Máximo	-0.014%
CONTROL AMBIENTE	
PARÁMETROS	DATOS
Atmósfera	Estáticas o dinámicas incluyendo Nitrógeno, Argón, Helio, Dióxido de Carbono, Aire, Oxígeno u otros gases activos o inertes.
Presión	Residual o normal

2.7 APLICACIÓN DE LAS PARTÍCULAS POR ROCIADO TÉRMICO

Las partículas obtenidas luego de aleado mecánico y reducción carbotérmica fueron aplicadas como recubrimiento duro por la técnica de rociado térmico sobre muestras de acero de bajo carbono con la siguiente composición química suministrada por el grupo GIPIMME (Tabla 9); y obtenida por espectroscopia electrónica de barrido en un equipo llamado Espectrómetro de emisión óptica

modelo OES5500 marca SHIDMATZU perteneciente al departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquía.

Tabla 9. Composición química del acero utilizado como sustrato para la aplicación de las partículas.

Elemento	Fe	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cu	Sn	Ti	V	Sb	Mo
%	98.945	0.263	0.059	0.535	0.036	0.023	0.064	0.054	0.002	0.001	0.006	0.007	0.004

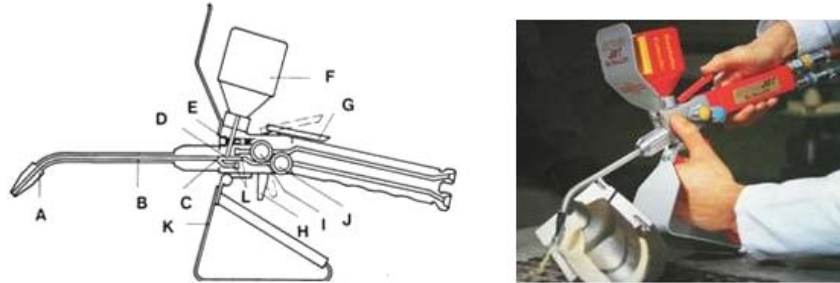
Fuente: Autores

Para la aplicación de las partículas como material de aporte por rociado térmico se utilizó la técnica de proyección térmica mediante combustión (Flame Spray); la llama utilizada como fuente de energía para el calentamiento de las partículas a depositar fue producida por una mezcla de oxígeno y gas combustible (acetileno) en proporción 22:15, con una velocidad de proyección de 80 m/s y distancia de la antorcha al sustrato de 4 centímetros, con un ángulo de 90° y atmósfera de aire de 30 psi.

El ligante utilizado fue níquel con partículas en forma esférica y distribución de tamaño entre 5 y 45 μm ; añadido con el objeto que al ser fundido cumpla su función como aglutinante del cerámico.

El equipo utilizado para la aplicación de la técnica fue empleado con dos antorchas: Terodyn y Eutalloy con boquilla RL210 perteneciente al Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquía; este equipo está dotado de un venturi que produce la succión necesaria para introducir el polvo desde un depósito colocado en la misma antorcha; la cantidad de material alimentado fue controlado con una válvula manual y posteriormente arrastrado por los gases hasta la boquilla, donde alcanzó el cono de la llama y fundió gracias a su pequeño tamaño. La figura 16 muestra la antorcha Eutalloy con sus respectivas partes.

Figura 16. Antorcha para proyección y fusión a gas con sus partes



(A) Boquilla, (B y C) Extensión de boquilla. (D) Venturi, (E y G) Válvula control de material, (F) Depósito de material, (H, I, J) Válvula para el control de gases, (K) Soporte de la antorcha, (L) Ductos de alimentación de gases.

Fuente: Vargas 2001.

Antes que las partículas fueran proyectadas la pieza fue precalentada por la misma llama hasta una temperatura aproximada de 150°C medidos con un marcador con temperatura de evaporación fija.

La superficie sobre la que fue depositado el recubrimiento se preparó de manera previa con el objeto de eliminar contaminantes (grasa, óxidos y partículas o capas del sustrato que puedan presentar fatiga u otro deterioro mecánico o químico) mediante el granallado con chorros de arena (Sand Blasting) utilizando como abrasivo sílice y alúmina; este equipo perteneciente al Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquía. El sand blasting también fue utilizado para conferir a la superficie la rugosidad necesaria para producir el anclaje.

Los recubrimientos obtenidos fueron estudiados por micrografías obtenidas en un video-microscopio digital marca HYROX referencia KH7700 (ver figura 17) perteneciente al Grupo de Investigación en Biomateriales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales; el cuál alcanza 7000 aumentos en

forma óptica y 1'000.000 en digital. Los espesores de las capas depositadas como recubrimiento duro fueron medidos; así como los valores de rugosidad. Para la toma de las imágenes las probetas se montaron en una prensa utilizada como portamuestras y fueron preparadas metalográficamente por desbaste con lijas 320, 400 y 600 respectivamente en una sola dirección (sin rotación cada 90°) y pulidas en paño de 3 μm con abrasivo de alúmina.

Figura 17. Video-microscopio digital Hyrox



Fuente: Autores

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 TRANSFORMACIÓN QUÍMICA DURANTE LA MOLIENDA

Las mezclas molidas a diferentes tiempos (ilmenita + agente reductor) fueron caracterizadas mediante técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX).

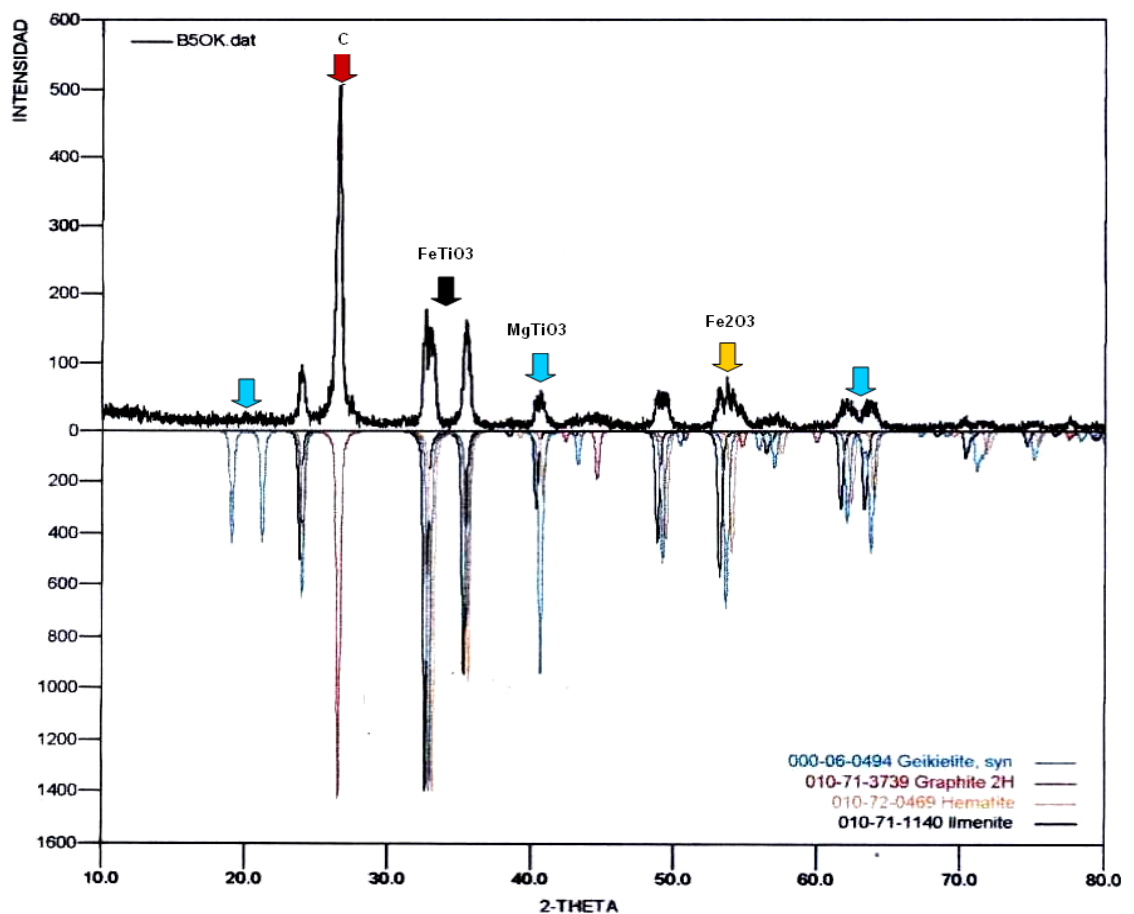
3.1.1 Análisis por Difracción de Rayos-X. Las muestras molidas a temperatura ambiente por diferentes periodos: 10, 20 y 100 horas fueron analizadas mediante DRX, estos patrones de Difracción se observan a continuación.

Molienda a 10 horas. En la Figura 18, se muestra el difractograma de la mezcla de ilmenita y grafito en una relación de masa 1:1 que fue molida durante 10 horas. Algunas fases presentes en la ilmenita original desaparecieron como clinocloro, diopside, cristobalita y wuestite. No obstante, aparece una nueva fase llamada geikielita (MgTiO_3). Esto está indicando la formación de una nueva fase a partir de la ilmenita, en donde el hierro (Fe^{2+}) ha sido reemplazado, esta nueva fase actúa como barrera en el proceso de reducción pues inhibe la difusión del monóxido de carbono en la muestra reduciendo la actividad del ión Fe^{2+} . El grafito no sufrió ninguna modificación apreciable al igual que el mineral de interés (ilmenita), la presencia del rutilo es tan escasa que no se alcanza a apreciar en los difractogramas. En la tabla 10 se reportan los datos correspondientes a los minerales presentes en esta muestra.

Tabla 10. Composición de la mezcla ilmenita: grafito con 10 horas de molienda.

Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
Fe_2O_3	010-89-0599	Hematina
Mg Ti O_3	000-06-0494	Geikielita
c	010-71-3739	Grafito
Fe Ti O_3	010-71-1140	Ilmenita

Figura 18. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 10 horas de molienda.



Molienda a 20 horas. En la Figura 19, se presenta el difractograma de la muestra de ilmenita y grafito molida por 20, mostrando nuevas fases como: Pseudobroquita (Fe_2TiO_5), con una reflexión intensa entre 20° y 30° (2 theta) y dolomita ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$), con una reflexión en 32° (2 theta). La dolomita que es un carbonato de

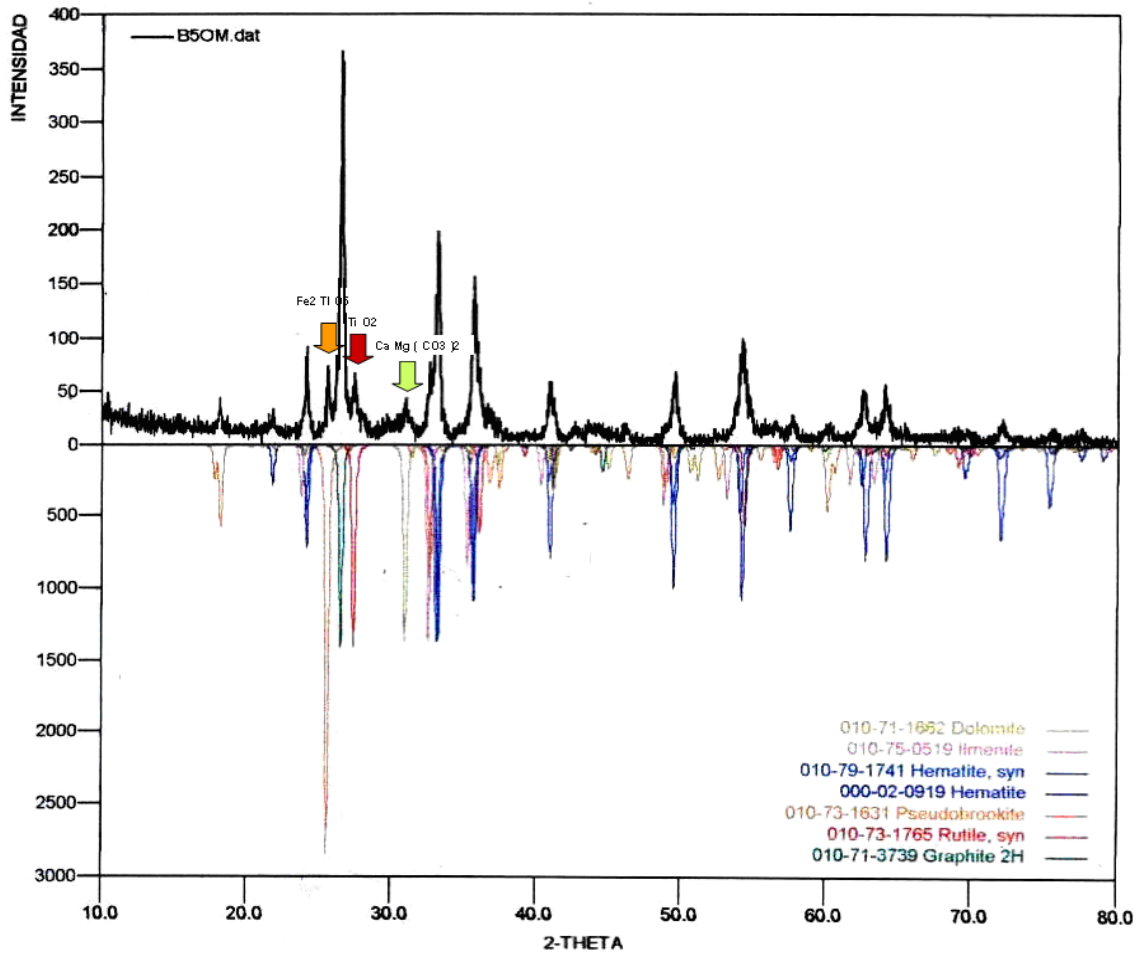
calcio y magnesio, pudo haberse formado durante el proceso de molienda en aire debido a las impurezas de que esta compuesta, en esta muestra se realizó la prueba con ácido clorhídrico obteniendo como resultado efervescencia razón por la cual se pudo reafirmar la presencia de carbonatos. La pseudobrookita es un óxido mixto de Hierro y de Titanio presente comúnmente en solución sólida, esta fase fue producida por la íntima mezcla entre la hematina y el rutilo durante la molienda mecánica. La cantidad de rutilo dentro de la muestra aumento, esto es posible deducirlo mediante el análisis e interpretación de los difractogramas ya que se observan picos pequeños y dispersos en el espectro con reflexión entre 25° y 30° (2θ), que en las muestras analizadas anteriormente no eran fácil de observar. Estos resultados demuestran la formación de nuevas fases debido a la activación de los diferentes componentes del mineral después del proceso de molienda mecánica.

En la Tabla 11 se presentan los datos de la cualificación de las fases cristalinas de la muestra de ilmenita molida por 20 horas.

Tabla 11. Composición de la mezcla ilmenita: grafito con 20 horas de molienda sin reducción carbotérmica.

Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	010-79-1741	Hematita
Fe Ti O_3	010-75-0519	Ilmenita
$\text{Fe}_2 \text{Ti O}_5$	010-73-1631	Pseudobrookita
$\text{Ca Mg (CO}_3)_2$	010-71-1662	Dolomita
C	010-71-3739	Grafito
Ti O_2	010-73-1765	Rutilo

Figura 19. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 20 horas de molienda.



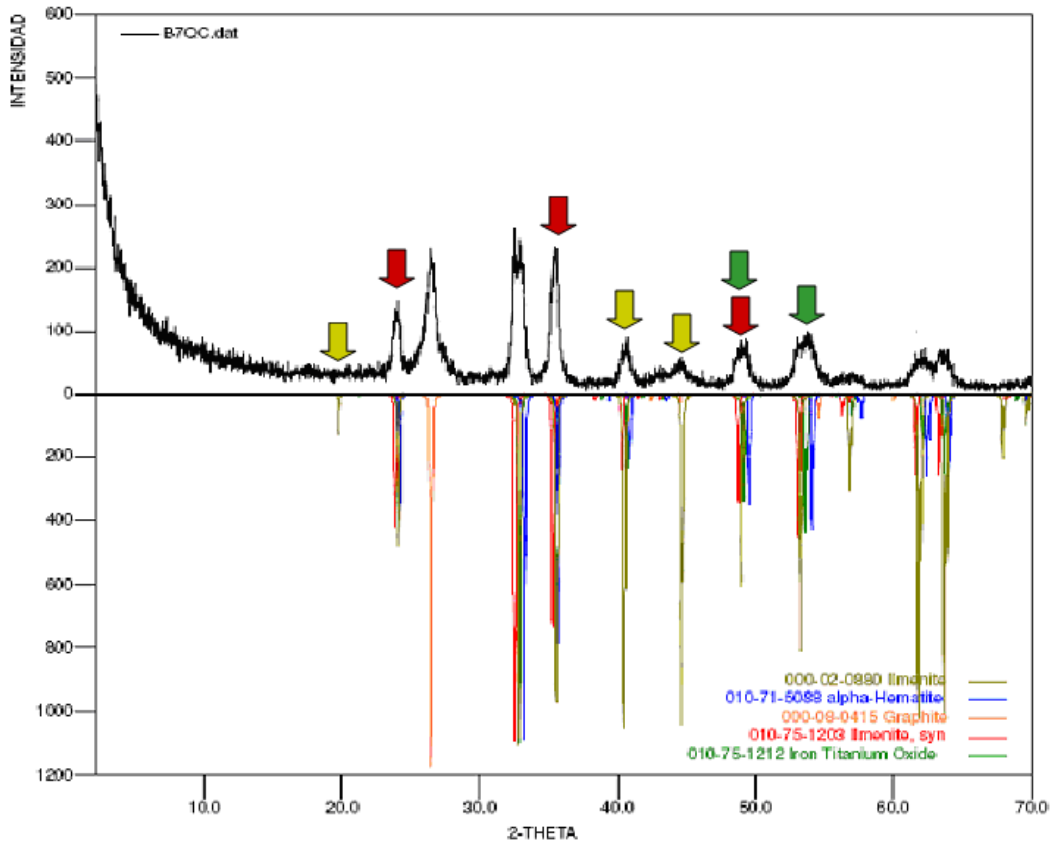
Molienda a 100 horas. En la molienda realizada a 100 horas se siguen observando cambios de fase; así la desaparición de la solución sólida (Pseudobrookita), se puede atribuir a la conversión de la solución a la fase de ilmenita completamente, reflejando la aparición de tres clases diferentes de ilmenita. En esta muestra desaparece también la dolomita, y no se observa la formación de otras fases distintas a las consideradas para los demás tiempos de molienda.

Los difractogramas del análisis cualitativo obtenido de las muestras originales y las molidas indican que la fase predominante es la ilmenita, aunque en cada análisis hay una formación de ilmenita de composición diferente.

Tabla 12. Composición de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda sin reducción carbotérmica.

Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
$\text{Fe}_2 \text{TiO}_2$	000-02-0880	Ilmenita
FeTiO_2	010-75-1203	Ilmenita
C	000-08-0415	Grafito
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	010-75-1212	α -Hematita
FeTiO_2	010-71-3739	Ilmenita

Figura 20. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda sin reducción carbotérmica.



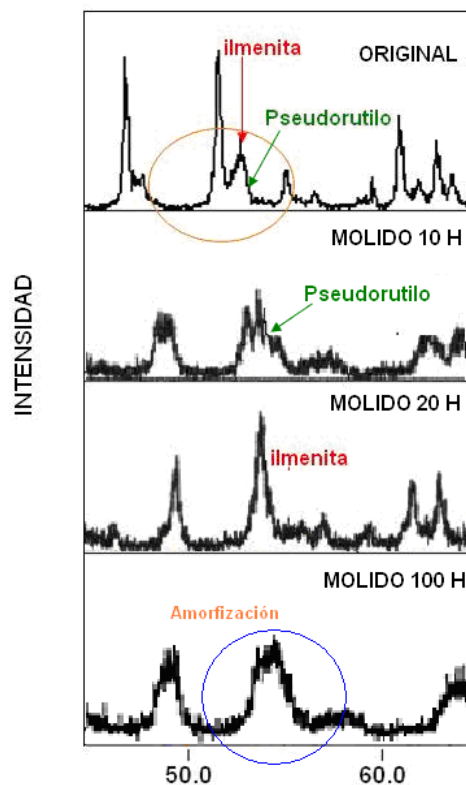
Después de un análisis de los difractogramas a diferentes tiempos de molienda y sin proceso de reducción carbotérmica, se sugiere que no hay una significativa reacción química de reducción que tome lugar durante el proceso completo de molienda, sin embargo ocurren diversos sucesos que indican la activación química de algunos componentes de la muestra de los cuales se habla a continuación.

- Los pequeños picos del pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) que fueron observados en el análisis de la muestra original desaparecieron con la molienda a 10 horas, comportamiento que también ha sido observado en otros estudios (Chen, 1999; Sasikumar, 2004; Chun, 2006). El pseudorutilo tiene una reflexión apreciable

en 55° (2-theta). Después de la activación mecánica ocurre una unión entre los picos de la ilmenita y el pseudorutilo hasta que se observa solo mineral de ilmenita, indicando la amorfización de esta fase (ver comparación figura 21).

De manera convencional; el proceso de oxidación parcial de ilmenita a pseudorutilo solamente es posible por medio de una reacción de oxidación del mineral activado térmicamente a temperatura de 800°C ; por lo expuesto anteriormente la aparición de este proceso de oxidación durante la molienda mecánica de alta energía indica que la activación mecánica de la mezcla ilmenita – grafito permite obtener una reacción de oxidación a temperatura ambiente.

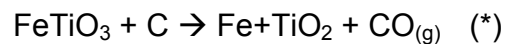
Figura 21. Oxidación de ilmenita luego de molienda mecánica a diferentes tiempos sin reducción carbotérmica.



Fuente: Autores

- Otro efecto significativo apreciable, consiste en la disminución de intensidad en los picos más representativos del grafito (carbono) a medida que aumenta el tiempo de molienda (como se muestra en la figura 22), indicando posiblemente que el carbono fue mezclado o incorporado dentro de la superficie de las partículas de ilmenita. También los picos de difracción de las fases de ilmenita se hicieron un poco más extensos durante la molienda, interpretándose esto como una reducción en tamaño de los cristales de este mineral.

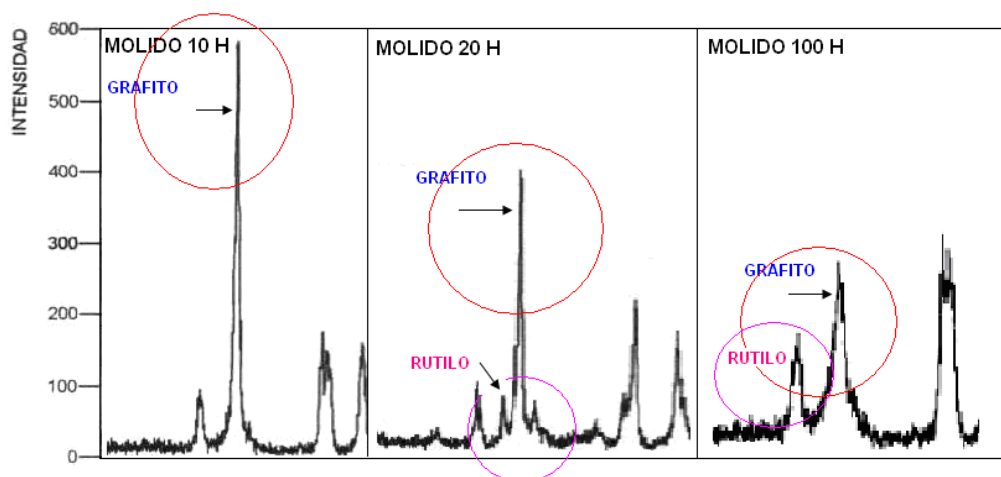
Con base en la literatura expuesta anteriormente¹⁸, se tiene que la primera reacción química que ocurre durante la reducción carbotérmica de la ilmenita, es una reacción en estado sólido típicamente entre los 860 y 1000 ° C, en donde los productos de reacción son: hierro (Fe), rutilo (TiO₂) y monóxido de carbono (CO), como se muestra a continuación:



Al realizar análisis del difractograma presentado en figura 22 se aprecia que el rutilo aumenta sus picos de difracción en una pequeña proporción a medida que aumenta el tiempo de molienda; indicando así el posible inicio de la reacción (*) mencionada anteriormente pero a temperatura ambiente, esto puede ser corroborado por la similitud en las temperatura de inicio del proceso de oxidación ya mencionado el cual ocurre a temperaturas cercanas a los 800 ° C en muestras sin activación mecánica y que en las muestras molidas ocurrió a temperatura ambiente.

¹⁸ Y. Chen. et al. 1996.

Figura 22. Disminución en la intensidad de los picos más representativos en las muestras molidas ilmenita: grafito a diferentes tiempos sin reducción carbotérmica.



Fuente: Autores

3.1.2 Análisis por espectroscopia de plasma generado por láser (LIBS). La metodología LIBS ha sido reconocida como una de las técnicas analíticas más convenientes y eficientes para el análisis de elementos a nivel de trazas en muestras sólidas, líquidas y gaseosas. En LIBS un láser de potencia moderada es usado para generar un plasma sobre la superficie de un sólido en contacto con un gas amortiguador o con el ambiente (aire). En los últimos años se ha demostrado la potencialidad de LIBS para el análisis elemental de diversos materiales sólidos conductores, no conductores, líquidos y gases. Debido a la observación directa de la emisión del plasma generado por el láser sobre la muestra, la técnica LIBS no requiere procesos de pre-tratamiento como la digestión y dilución, que pueden introducir contaminantes y desmejorar la calidad del análisis. La no necesidad de dilución en LIBS, hace posible el análisis de materiales cerámicos, superconductores y recubrimientos.

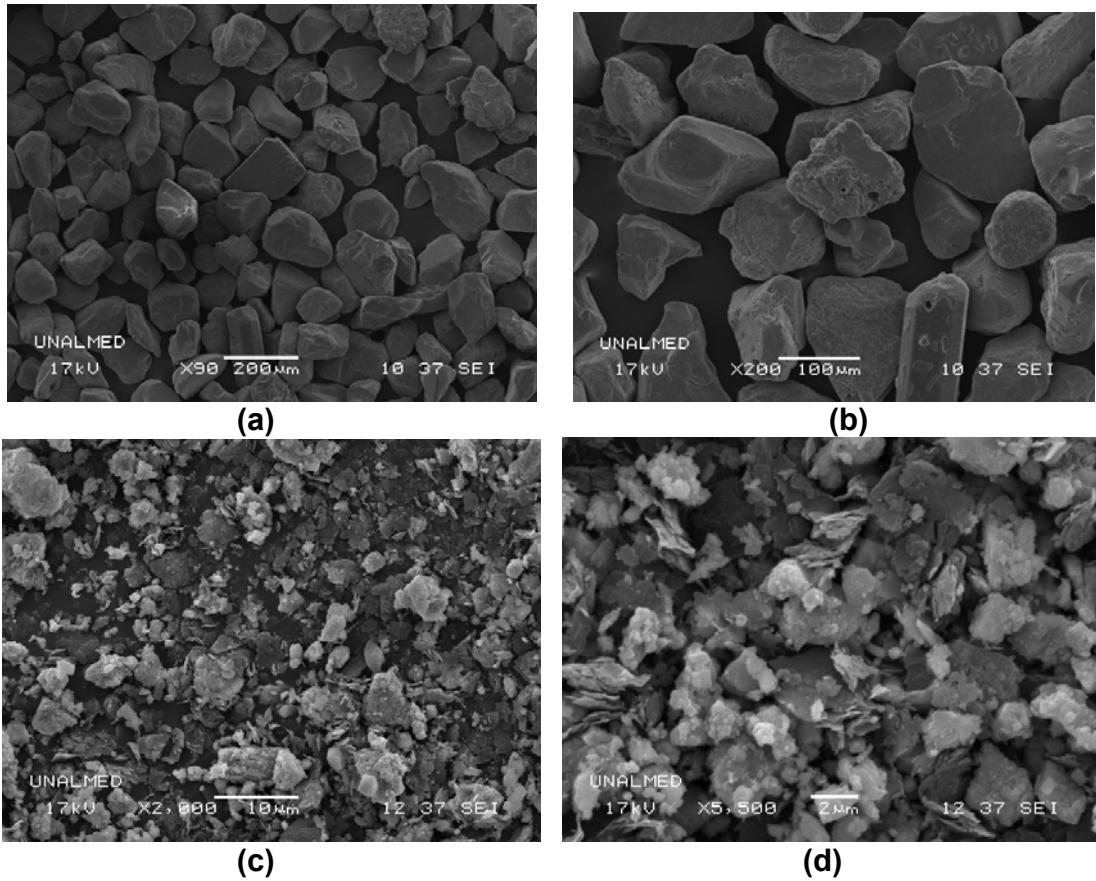
La radiación emitida por el plasma inducido por el láser sobre superficie de un sólido puede ser analizada espacial y temporalmente para determinar las especies químicas y sus concentraciones.

Debido a que las partículas obtenidas a lo largo del trabajo de investigación están constituidas por una mezcla de carburos y óxidos, como se constató mediante el análisis por DRX mostrado en las secciones llamadas: transformación química durante la molienda y análisis térmico , se concluye con base en lo expuesto anteriormente y en la literatura consultada que esta técnica no se puede aplicar a las partículas objeto de estudio debido a que poseen demasiadas líneas espectrales y es poco probable que existan elementos en trazas que puedan ser identificados mediante esta técnica luego del proceso de activación por molienda mecánica y la posterior reducción carbotérmica.

3.2 MORFOLOGÍA DEL POLVO

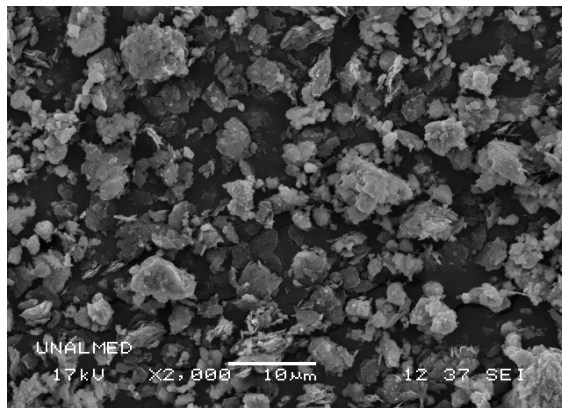
Después del proceso de molienda mecánica, las diferentes muestras fueron analizadas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), las imágenes se presentan a continuación.

Figura 23. Observaciones por Microscopia Electrónica de Barrido de la muestra de ilmenita original y la mezcla ilmenita: grafito molida por 10 horas.

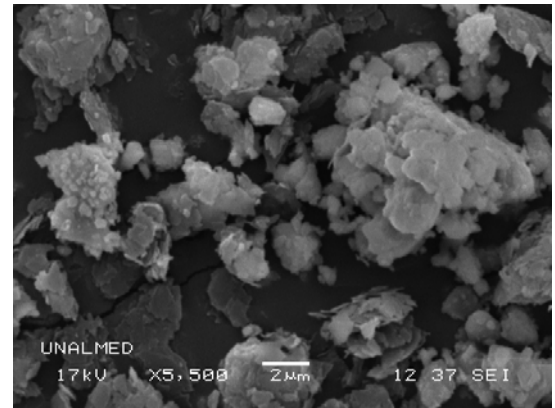


(a y b) Ilmenita X90 y X200 aumentos, (c y d) Mezcla ilmenita y grafito con 10 horas de molienda X2.000 y X5.500 aumentos.

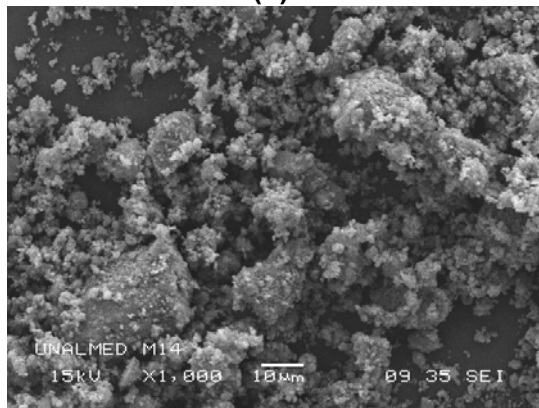
Figura 24. Observaciones por Microscopia Electrónica de Barrido de la mezcla ilmenita: grafito molida por 20 y 100 horas a diferentes aumentos.



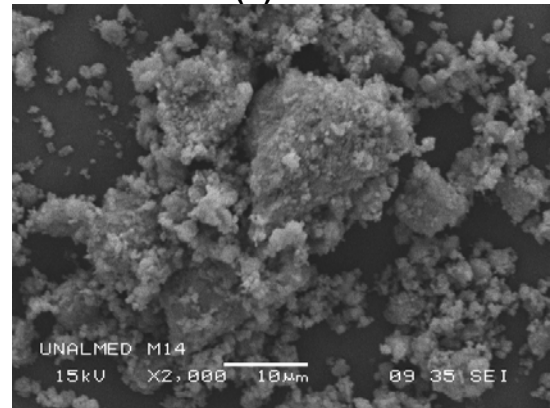
(a)



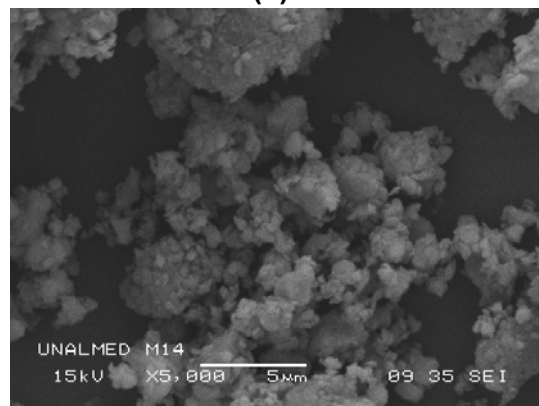
(b)



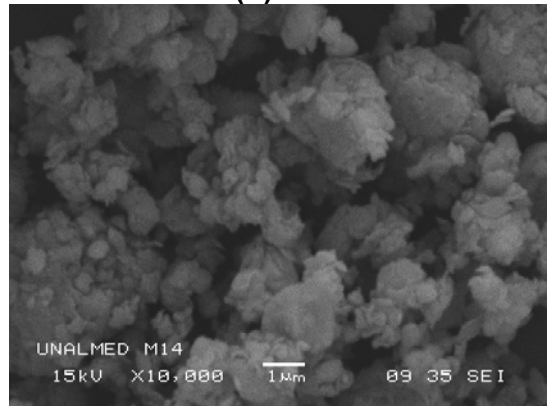
(c)



(d)



(e)



(f)

(a y b) Mezcla ilmenita: grafito con 20 horas de molienda X5.000 y X10.000 aumentos. (c, d, e y f) Mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda X1.000, X2.000, X5.000 y X10.000 aumentos.

Durante la primera etapa de molienda (< 10 horas), la reducción en el tamaño de la partícula es el proceso dominante, incrementando rápidamente el área superficial. Durante las siguientes horas de molienda la íntima mezcla entre la ilmenita y el grafito forman aglomerados aumentando el tamaño progresivamente como se ve en la figura 23 arriba expuesta.

Las muestras molidas a 100 horas, figura 24 permiten identificar dos tipos de partícula; unas pequeñas de ilmenita y grandes aglomerados de finos.

El aumento en la reactividad química del material es atribuido a la disminución en el tamaño de las partículas o a la gran área superficial. Sin embargo en el caso de la mezcla de ilmenita: grafito, el área superficial de las partículas de las muestras molidas a diferentes tiempos se incrementa rápidamente solo en la primera etapa de la molienda; presumiblemente, el incremento en esta primera etapa se debe a la fractura de las partículas por efecto de la molienda.

Luego de la primera etapa de molienda, el área superficial disminuye por efecto de la formación de aglomerados (ver figura 24 e y f) de las partículas fracturadas. Cada aglomerado consiste de una gran cantidad de partículas individuales de tamaño submicrómico. El número de aglomerados se incrementa con el aumento en el tiempo de molienda, lo cual es consistente con la disminución en el área superficial a tiempos mayores de molienda.

A partir de estos resultados se sugiere que la significativa mejora en la reactividad química del mineral causada por la molienda; en este caso no se debe al gran área superficial, sino a la formación de aglomerados durante una molienda prolongada que dan origen a una íntima mezcla entre las finas partículas de ilmenita y grafito

Con base en el análisis de los difractogramas obtenidos por DRX, se puede corroborar lo expuesto en el párrafo anterior ya que se aprecia disminución en la intensidad de los picos del grafito (carbono).

La gran variación en el tamaño de los aglomerados medidos puede ser observada en la figura 25, en la cual se intentó medir el tamaño aproximado de partícula tomando los granos más representativos en cada sección; en la tabla 13 se reportan dichas medidas con un valor promedio de partícula.

Figura 25. Fotografía con diferentes medidas de tamaño de una mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda por Microscopía Electrónica de Barrido.

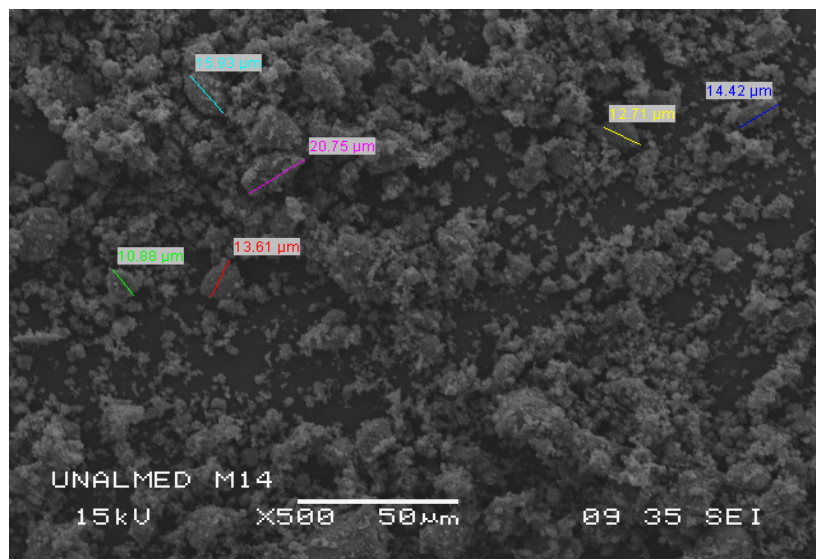


Tabla 13. Medida del tamaño de una mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y sin reducción carbotérmica.

Tamaño (μm)
15.93
20.75
10.88
13.61
12.71
14.42
Promedio: 14.72

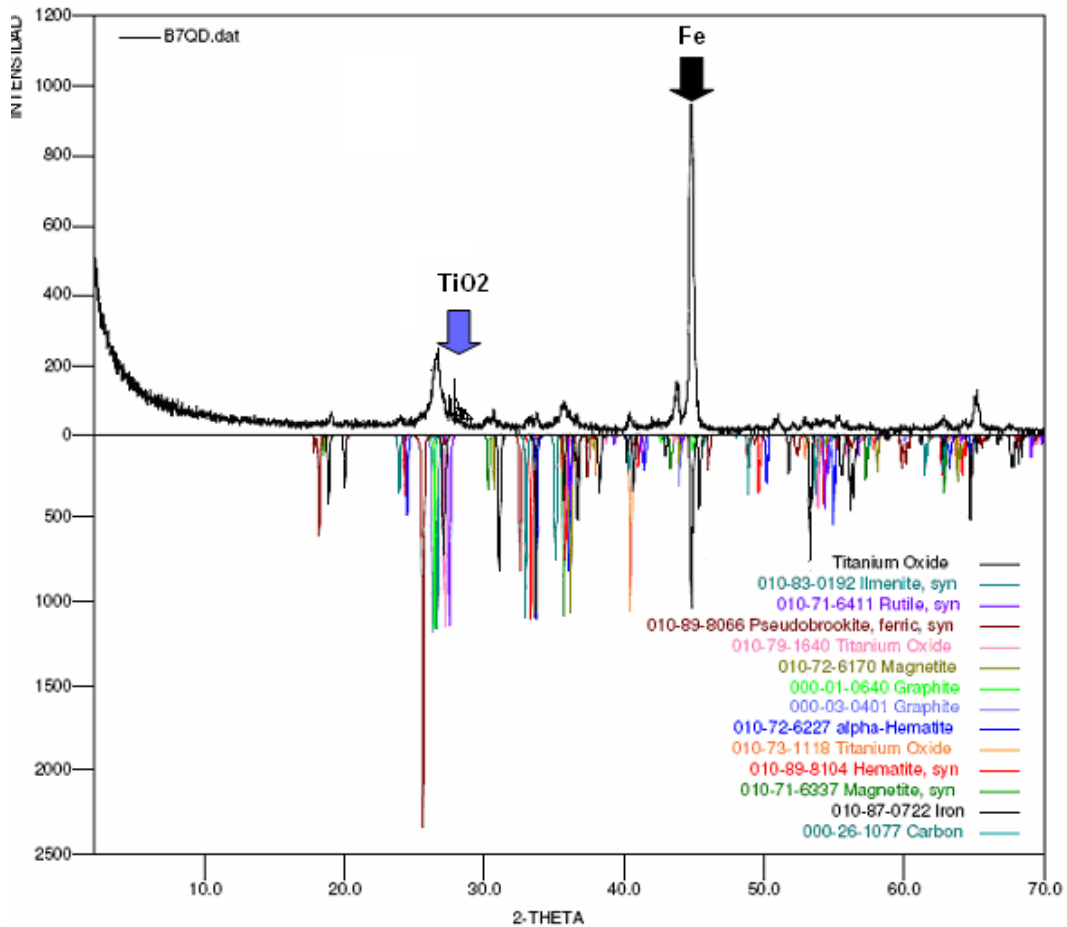
3.3 REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA

Para evaluar la influencia de la molienda mecánica sobre el proceso de reducción carbotérmica, se estudio la mezcla de ilmenita – grafito (1:1) molida durante 100 horas; partiendo de los resultados anteriores del DRX de la muestra tal y como se molió, en los que se aprecia que no todas las reacciones de reducción esperadas sucedieron a temperatura ambiente.

Por otro lado, parte de las reacciones químicas ocurrieron durante el proceso de reducción carbotérmica a 1000°C por un intervalo de tiempo de 1 hora bajo flujo constante de argón con caudal de $150\text{ Kg}/\text{cm}^2$; en la figura 26 se muestra el difractograma obtenido después de este proceso. Allí pueden observarse fases como hierro puro y rutilo, las cuales hacen parte de los productos intermedios del proceso de reducción. Esto sugiere que el tiempo y la temperatura de reducción no fueron suficientes para lograr la reducción total de los óxidos. La presencia de diferentes óxidos de hierro después del calentamiento pudo ser generada por el

desprendimiento del hierro de los cuerpos molidores por desgaste o abrasión y su posterior oxidación con el aumento de la temperatura.

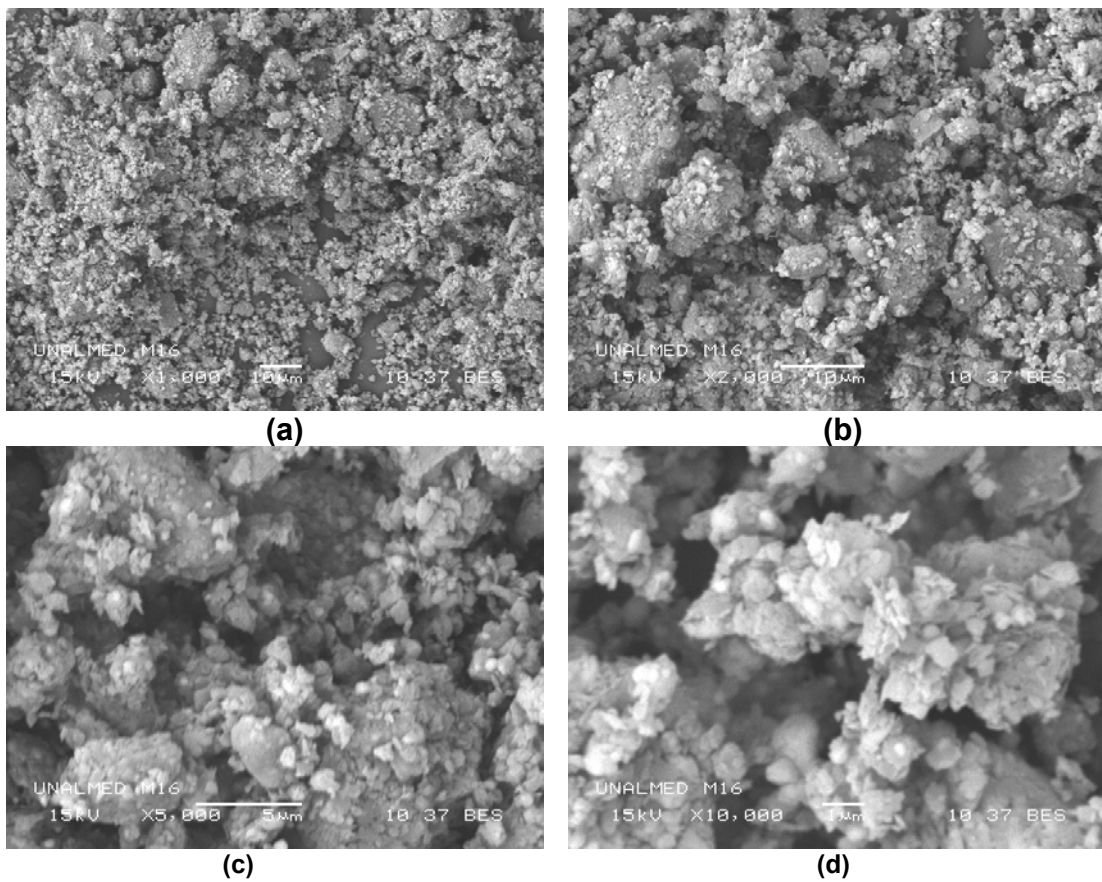
Figura 26. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C.



El análisis por Microscopia Electrónica de Barrido de la muestra reducida carbotérmicamente y su comparación con la muestra tal y como se molió (analizada anteriormente en el ítem transformación química durante la molienda), permite ver mayor dispersión de las partículas del mineral dentro de la matriz de grafito, esto se puede evidenciar fácilmente por la disminución de las zonas

oscuras (grafito) y la aparición de un mayor número de aglomerados con menor tamaño.

Figura 27. Observaciones por Microscopia Electrónica de Barrido de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica por 1 hora a 1000° C.



(a, b, c y d) Mezcla ilmenita y grafito con 100 horas de molienda, calentadas a 1000° C X1.000, X2.000, X5.000 y X10.000 aumentos.

Después de la reducción carbotérmica la fácil difusión de ilmenita en la matriz de grafito es debida al estado de no equilibrio de las partículas y a la energía absorbida durante el proceso de molienda mecánica de estas; este efecto causa también un aumento significativo en el número de estructuras compuestas de ilmenita-grafito dejando así una mayor área de contacto entre la ilmenita y el

grafito que no a reaccionado, evidenciando que el proceso de reducción carbotérmica no he llegado a su etapa final.

Figura 28. Medición de tamaño de aglomerados en una fotografía por Microscopia Electrónica de Barrido de la mezcla ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C.

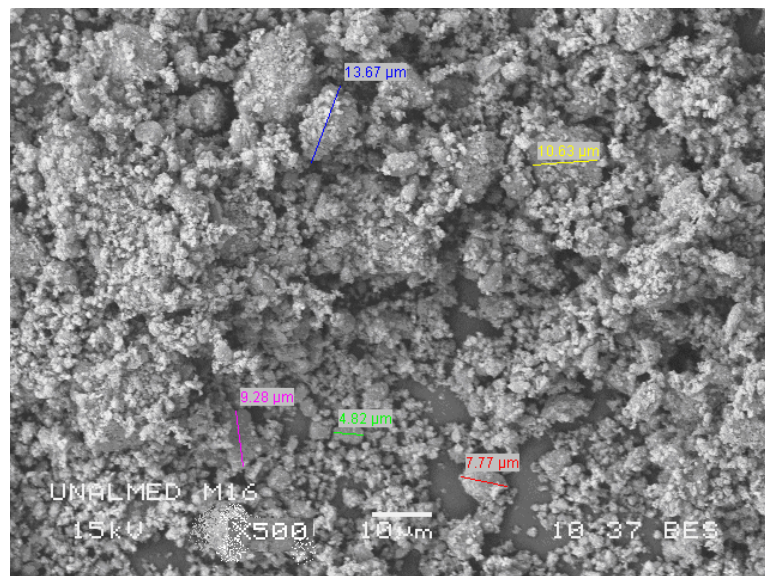


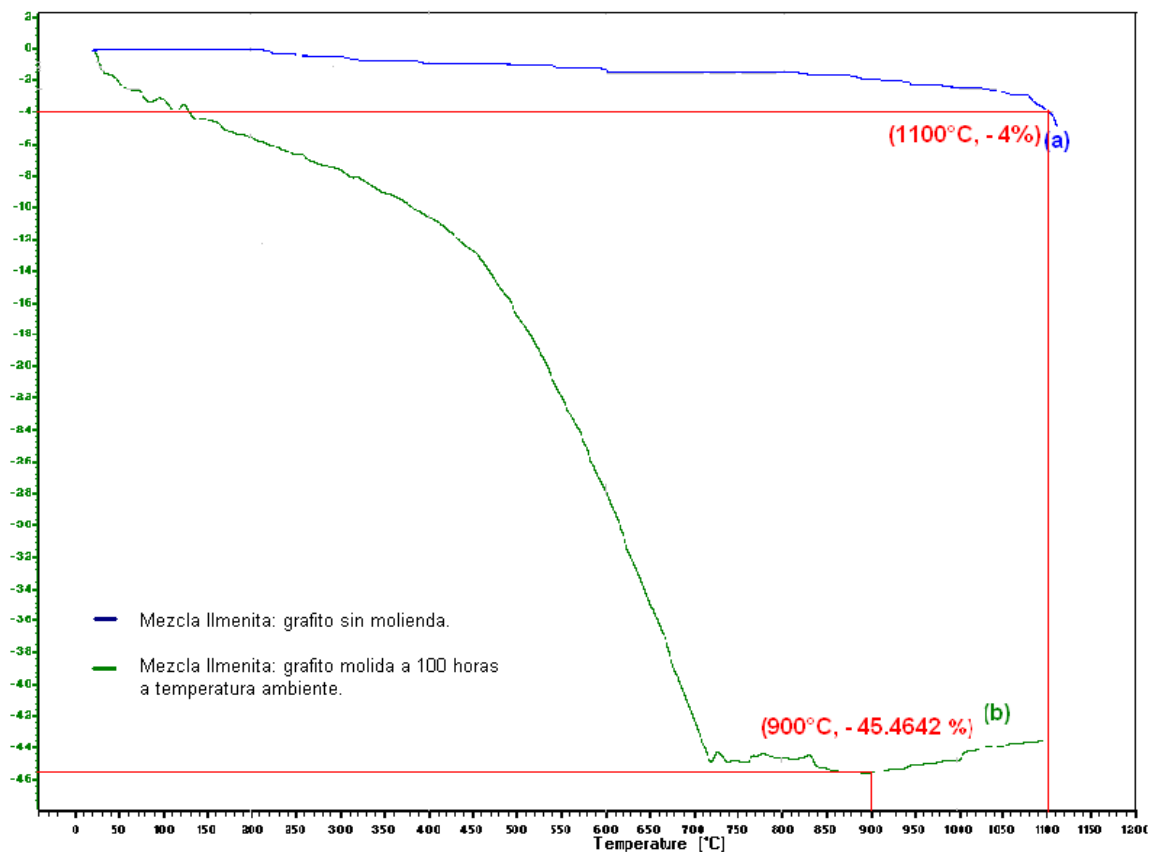
Tabla 14. Medida del tamaño de aglomerados de una mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C.

Tamaño (µm)
9.28
13.67
4.82
10.63
7.77
Promedio: 9.23

El proceso de reducción carbotérmica fue monitoreado por análisis termogravimétrico. La variación en la pérdida de peso durante el calentamiento de

una muestra es indicativo de las etapas de la reacción química y de la cinética de reducción. La figura 29 muestra curvas termogravimétricas obtenidas a partir de una mezcla de ilmenita-grafito (1:1) no molida (curva a) y molida a temperatura ambiente durante 100 horas (curva b). Para la mezcla sin molienda, una significativa pérdida de peso se observó a temperaturas superiores a 800° C, mostrando 4% en pérdida a 1100° C. En contraste para la mezcla molida, la rápida pérdida de peso ocurrió entre los 50 y 700° C, y un segundo comportamiento menos intenso en la disminución en el peso de la muestra por encima de los 800° C, la pérdida total fue de 45.4642% a 900°C. La alta pérdida de peso en la muestra molida sugiere reacciones de reducción más rápidas.

Figura 29. Curvas termogravimétricas de ilmenita: grafito 1:1 con y sin molienda a temperatura ambiente.



El correspondiente patrón de DRX (figura 30) de la mezcla sin molienda muestra que una pequeña fracción de ilmenita fue reducida a hierro metálico y rutilo. Para la mezcla de ilmenita-grafito con molienda el correspondiente patrón de DRX (figura 31) indica que la totalidad de la ilmenita fue reducida; formando fases como: carburos de titanio, carburos de hierro, hierro gamma, hierro metálico y grafito que no reacciono.

Tabla 15. Composición de la mezcla de ilmenita: grafito sin molienda analizada termogravimétricamente.

Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
Ti₆O	010-73-1118	Oxido de Titanio
Fe	010-87-0722	Hierro
C	000-03-0401	Grafito
Ti O₂	010-71-6411	Rutilo
Fe₂Ti O₅	010-73-1898	Pseudobrookita
Fe₃O₄	010-72-6170	Magnetita
Fe₂O₃	010-89-8104	Hematita
Fe Ti O₂	010-83-0192	Ilmenita

Figura 30. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito sin molienda analizada termogravimétricamente a 1300° C

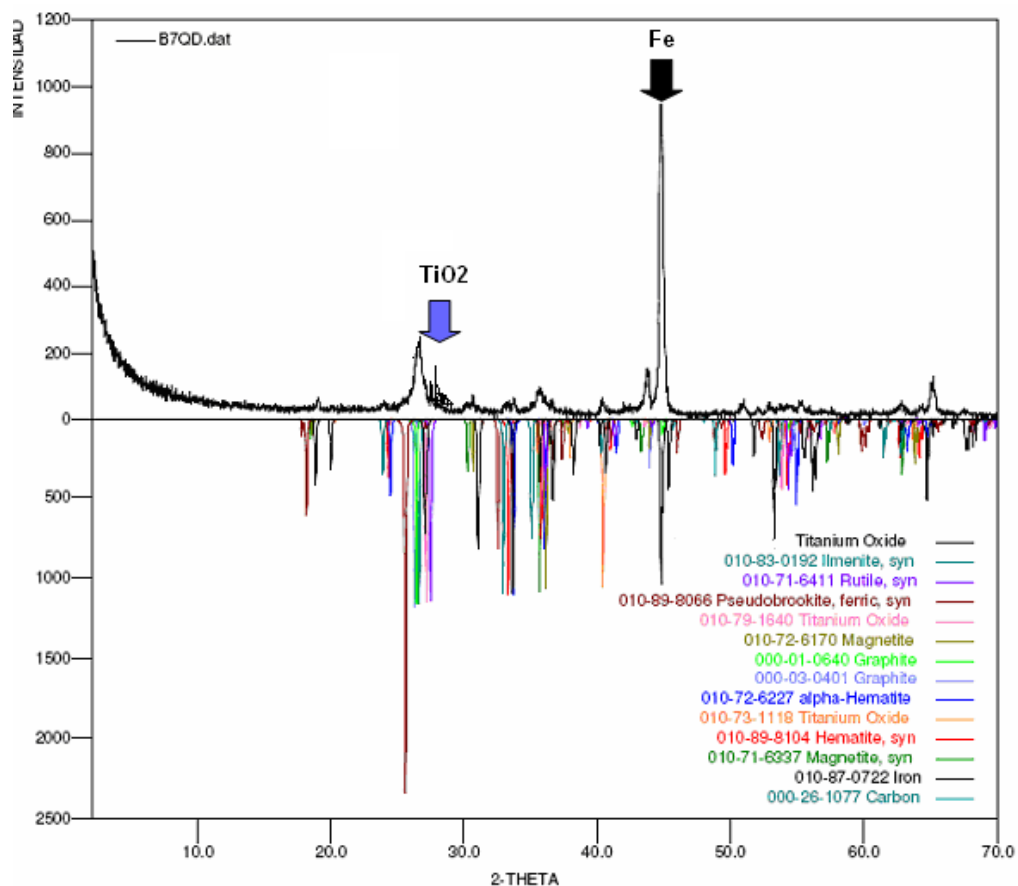
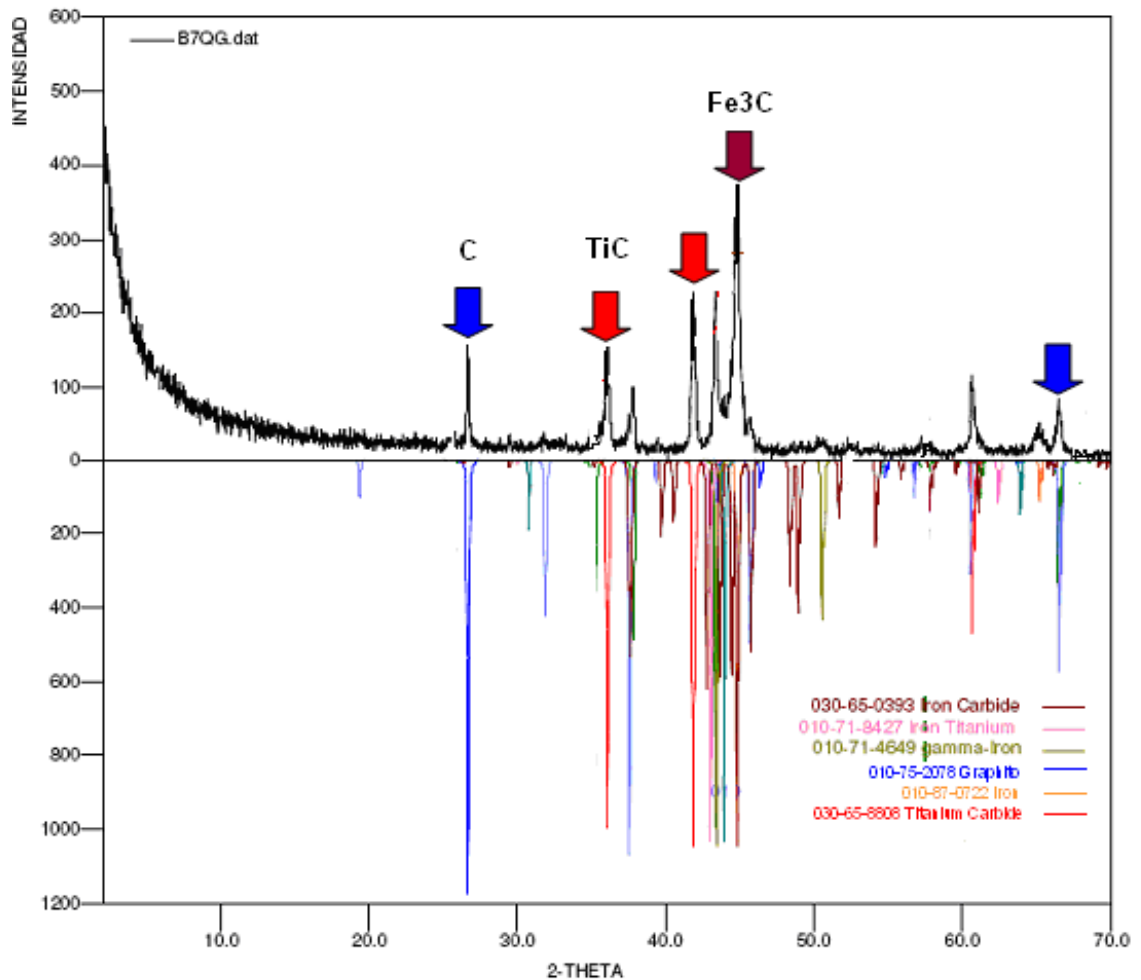


Tabla 16. Composición de la mezcla de ilmenita: grafito con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente.

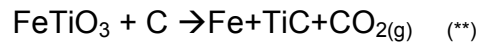
Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
Fe	010-87-0722	Hierro
C	010-75-2078	Grafito
Ti C	010-65-8808	Carburo de Titanio
Fe ₃ C	030-65-0393	Carburo de hierro
Fe Ti	010-71-8427	Hierro Titanio
Fe	010-71-4669	Gamma-Hierro

Figura 31. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente a 1300° C



Los productos obtenidos luego de reducción carbotérmica de la muestra molida indican la completa reducción de los óxidos existentes en la ilmenita en presencia de grafito, llegando hasta la etapa final del proceso de reacciones químicas reportadas en la literatura anteriormente para mezclas sin moler, mostrando que la temperatura de reducción a la que concluye el proceso fue más baja que la necesaria en una muestra sin activación mecánica previa.

Reducción total de la ilmenita en presencia de grafito:



La temperatura a la cual ocurre la reacción (**) para muestras sin molienda es típicamente por encima de 1500° C. La reducción en estado sólido ocurre principalmente en los puntos de contacto entre la ilmenita y las partículas de grafito provocando que la cinética de reacción sea controlada por el área de contacto relativa; en las muestras molidas el grafito íntimamente mezclado en los límites de ilmenita permite la reducción en estado sólido a temperaturas mas bajas y mayor velocidad.

Experimentalmente se encontró que la reducción (**) puede ser posible a 900° C en mezclas con activaciones mecánicas previas por tiempo prolongado de 100 horas. Como la última pérdida en peso perceptible se presenta a esta temperatura, se presume la finalización del proceso de reducción, sin embargo después hay un pequeño aumento de peso de 3.22% hasta finalizar el calentamiento a 1298.743° C, el cual puede explicarse desde la formación de fases nuevas como los carburos de hierro y titanio, hierro gamma, entre otros. La formación de los carburos de hierro indica que la velocidad de enfriamiento fue lo suficientemente lenta para evitar la formación de la fase austenítica la cual suprimiría dichos carburos.

En conclusión, el principal efecto del tratamiento de molienda antes de la reducción carbotérmica se evidencia en la disminución de la temperatura de calentamiento necesaria para dicha reducción.

La mezcla de ilmenita: grafito: aluminio puro en polvo (1:1:2) molida por 100 horas en presencia de hexano a temperatura ambiente, incinerada presumiblemente a temperaturas superiores a los 1200°C luego del proceso de activación mecánica y

causada probablemente por residuos de aluminio sin reaccionar, ya que este metal en polvo es altamente explosivo con muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, especialmente en contacto con atmósferas oxidantes.

Según lo reportado en la literatura¹⁹ el aluminio en polvo como aditivo en una mezcla de ilmenita-grafito durante la molienda, reduce significativamente las temperaturas durante el proceso de reducción carbotérmica en comparación con la mezcla molida sin ningún aditivo.



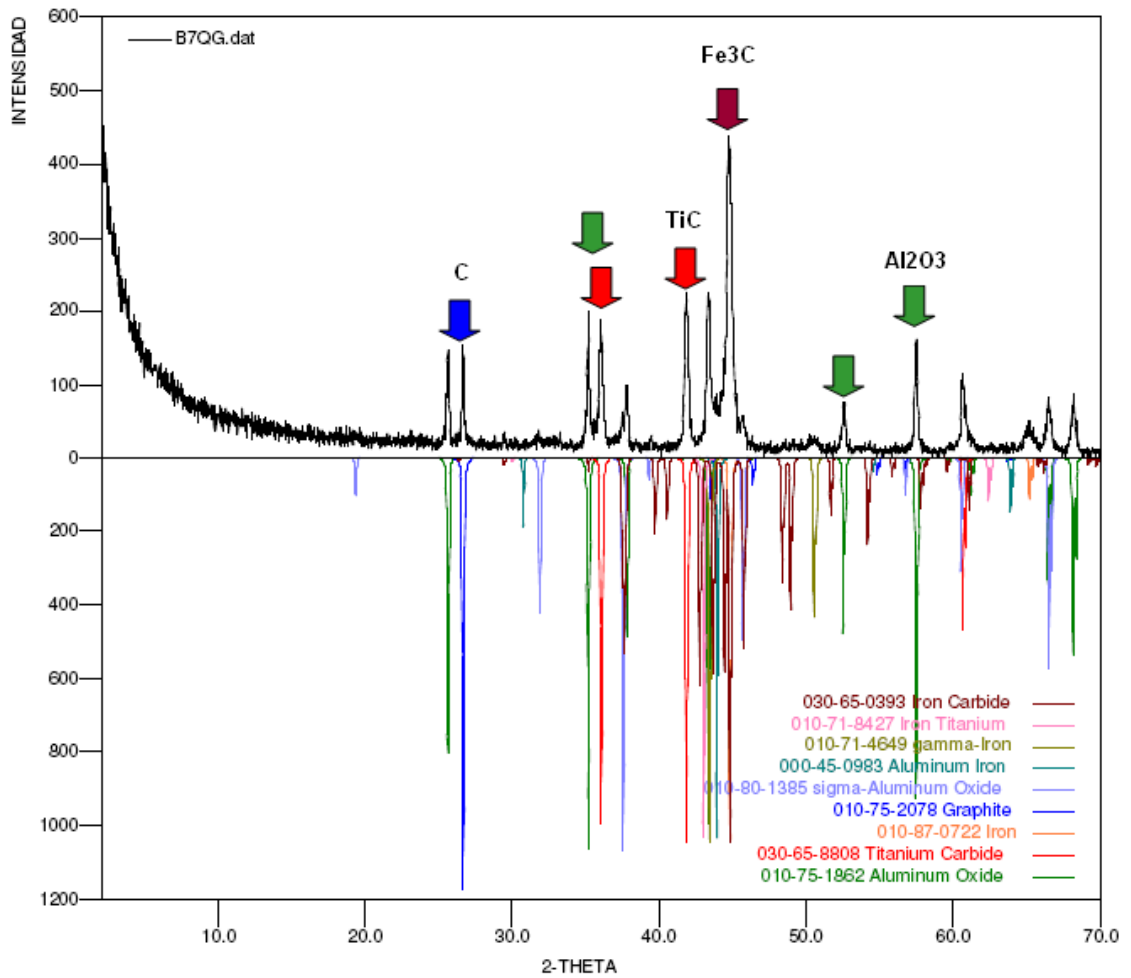
El análisis del difractograma obtenido (figura 32) después de la incineración de la muestra evidencia los productos de reacción (***) : carburos de hierro y titanio, óxido de aluminio y grafito sin reaccionar, mostrando así la completa reducción química de los óxidos luego de reducción carbotérmica.

Tabla 17. Composición de la mezcla de ilmenita: grafito: aluminio (1:1:2) con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente.

Fase	No de tarjeta PDF-2	Nombre
Al_2O_3	010-75-1862	Oxido de Aluminio
Ti C	010-65-8808	Carburo de Titanio
Fe	010-87-0722	Hierro
C	010-75-2078	Grafito
Al_2O_3	010-80-1385	Sigma-Oxido de Aluminio
Fe_3C	030-65-0393	Carburo de hierro
Fe Ti	010-71-8427	Hierro Titanio
Fe	010-71-4669	Gamma-Hierro

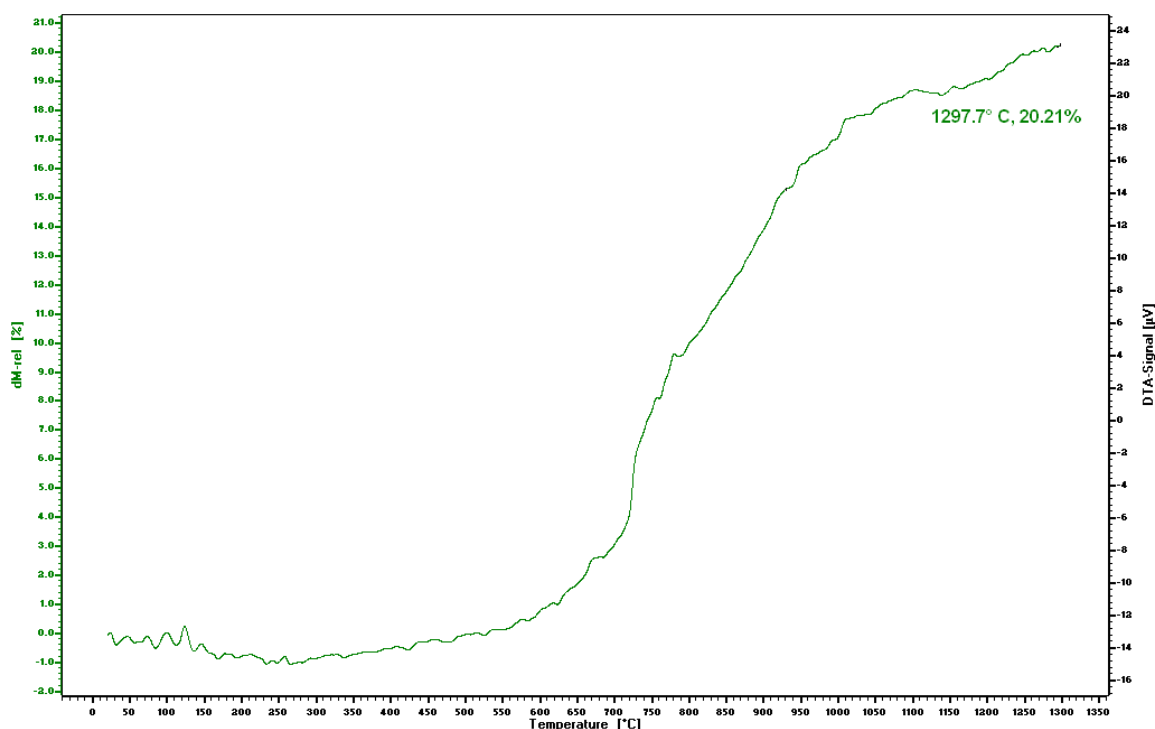
¹⁹ P. E. Willis, N. J. Welham and A. Kerrb. Ambient Temperature Formation of an Alumina-Titanium Carbide-Metal Ceramic. 1997

Figura 32. Patrón de Difracción de Rayos-X de la mezcla ilmenita: grafito: aluminio (1:1:2) con molienda por 100 horas y analizada termogravimétricamente a 1297.7° C.



El comportamiento de la muestra molida con aluminio durante el análisis termogravimétrico es mostrado en la figura 33.

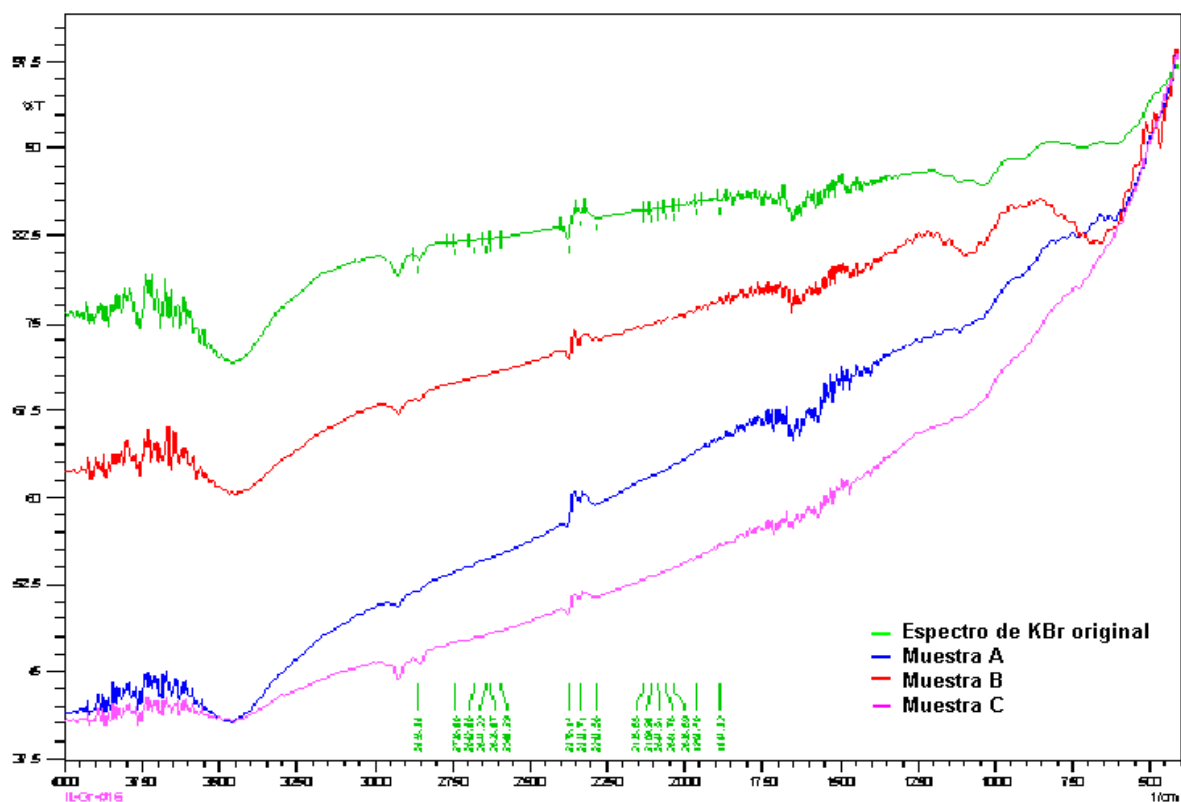
Figura 33. Curvas termogravimétricas de ilmenita: grafito: aluminio (1:1:2) con molienda por 100 horas a temperatura ambiente en presencia de hexano.



La muestra es estable durante las primeras etapas del calentamiento hasta los 400° C, se observó un aumento substancial en peso desde los 450° C hasta la etapa final del ensayo a 1297.7° C con una ganancia en peso total de 20.21%; esta ganancia se puede atribuir a la oxidación a alta temperatura del aluminio residual presente en la muestra, que forma una capa aumentando su peso, ya que las demás fases presentes fueron totalmente formadas y estabilizadas durante la incineración.

Como resultado del análisis por FTIR se obtuvo los espectros correspondientes a la composición de las muestras y estos fueron analizados mediante el software IRsolution; en la figura 34 se muestra la región del espectro obtenido para las muestras analizadas comparado con el espectro original obtenido del KBr.

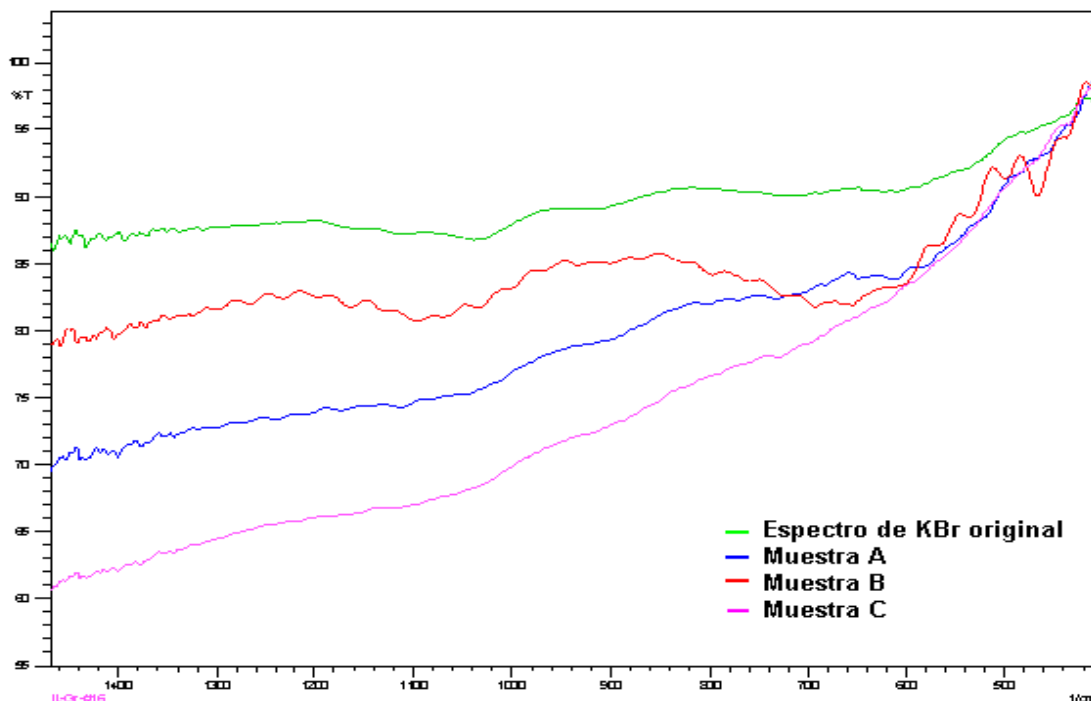
Figura 34. Espectro de FTIR obtenido para las muestras arriba descritas.



Al comparar el espectro obtenido por FTIR para el KBr original (de color verde en la figura 35) con el de las muestras analizadas se puede concluir que el espectro obtenido para la muestra A y C no permite realizar ningún tipo de análisis de identificación y calificación de los compuestos químicos de interés presentes en la muestra pues el espectro obtenido es muy similar al del KBr original y las variaciones registradas son producto del elevado ruido de los ensayos.

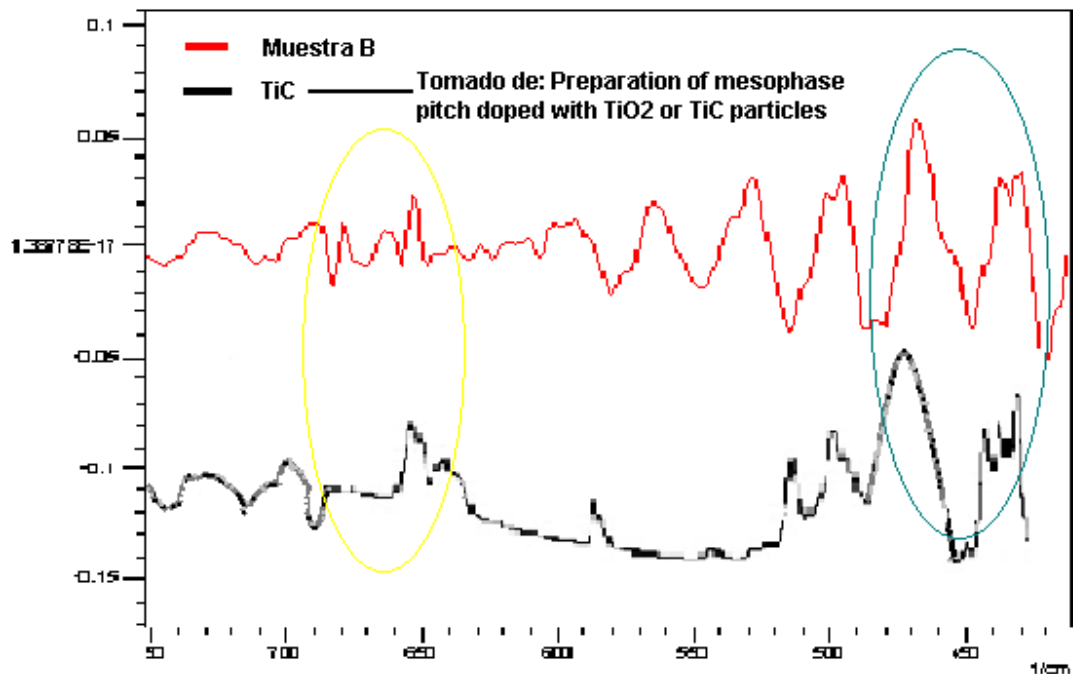
Para facilitar la interpretación de los espectros de las muestras analizadas mediante FTIR se hizo ampliación de la zona de interés donde se puede realizar análisis.

Figura 35. Espectro ampliado de la zona de interés para las muestras analizadas.



En la muestra B (mezcla de ilmenita: grafito con 100 horas de molienda y reducción carbotérmica a 1000° C bajo flujo constante de argón para control de atmósfera) por el contrario esta técnica arroja resultados que permiten realizar análisis de los compuestos químicos presentes, razón por la cual en la figura 36 se presenta una ampliación de los picos obtenidos en el espectro con aplicación de segunda derivada mediante la ayuda del software y el espectro del TiC con el objeto de realizar el proceso de comparación con los patrones existentes en la literatura para la identificación de los compuestos.

Figura 36. Comparación de los espectros de la muestra (B) y el TiC²⁰.



Fuente: Autores

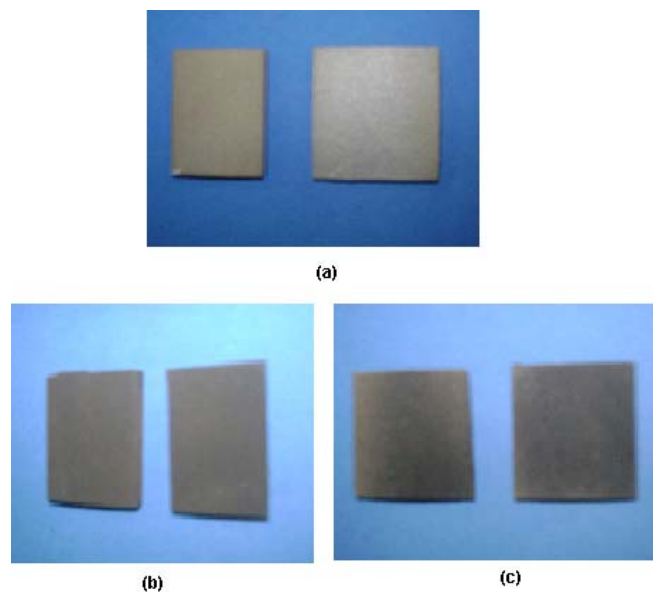
En la figura anterior se muestran encerradas en elipses las similitudes en los picos de los espectros infrarrojos obtenidos mediante el análisis de FTIR; por lo que se concluye que la muestra (B) tiene en su composición mezcla de carburos en especial de titanio, que se pueden asociar a las características cerámicas del material obtenido.

²⁰ Ramos. J. M.; Fernández M. Preparation of mesophase pitch doped with TiO₂ or TiC particles. 2007

3.4 APLICACIÓN DEL MATERIAL CERÁMICO FABRICADO

Las partículas obtenidas fueron depositadas sobre un acero de bajo carbono por la técnica de rociado térmico con el objeto de obtener un recubrimiento duro cuya apariencia superficial se muestra en la figura 37.

Figura 37. Superficie de las muestras recubiertas.

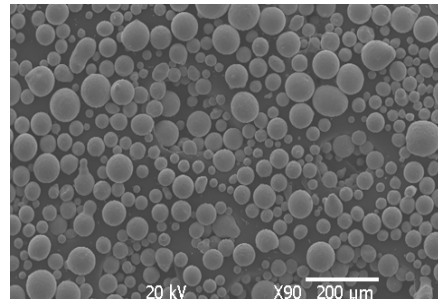


(a) Superficie recubierta con Níquel, (b) Superficie del recubrimiento aplicado con antorcha Eutalloy, (c) Superficie del recubrimiento aplicado con antorcha Terodyn.

Fuente: Autores

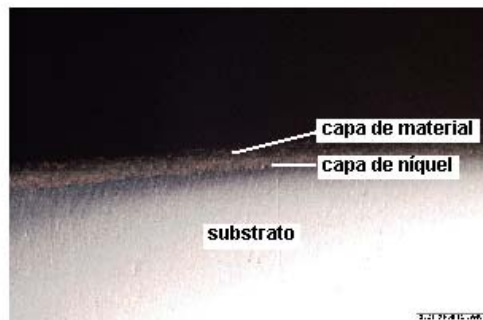
En la siguiente figura se muestra la forma y distribución de tamaño de las partículas de níquel utilizadas como ligante.

Figura 38. Fotografía de la forma de las partículas de níquel utilizadas como ligante obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido.



Los recubrimientos obtenidos fueron estudiados por micrografías como muestra la figura 39; en donde se diferencian las 2 capas que componen el recubrimiento.

Figura 39. Imágenes obtenidas con el video-microscopio digital 3D HYROX a diferentes aumentos.



(a)



(b)



(c)

(a) Superficie recubierta a 50 aumentos, (b) Superficie recubierta obtenida con antorcha Terodyn 100x, (c) Superficie recubierta obtenida con antorcha Eutalloy 100x.

De la figura 39 se aprecia que no existe uniformidad en el recubrimiento y que hay zonas de la superficie del sustrato que no tienen ninguna de las capas depositadas; al realizar un análisis comparativo y detallado de la homogeneidad del recubrimiento obtenido utilizando diferentes antorchas (Terodyn y Eutalloy), de la figura 39 (b y c) se aprecia que se obtuvo mayor homogeneidad en la superficie del recubrimiento obtenido utilizando la antorcha Eutalloy.

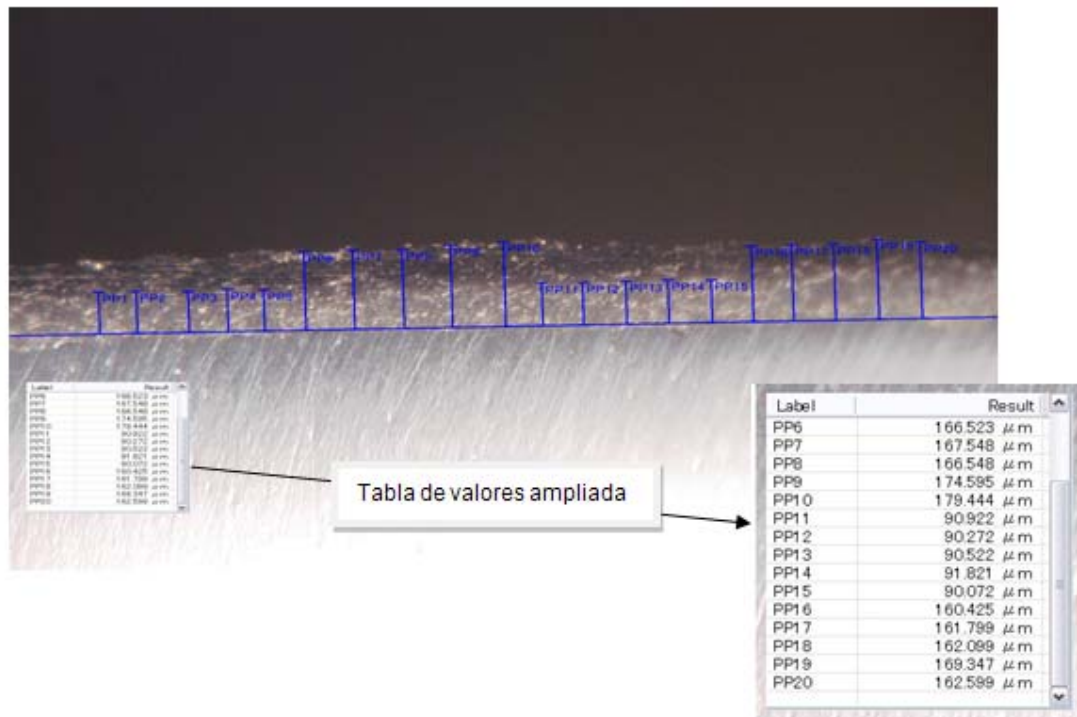
Los espesores de las capas depositadas como parte del recubrimiento fueron medidos y los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla; así como la fotografía donde se muestran las determinaciones tomadas.

Tabla 18. Espesores de las capas del recubrimiento.

Espesor capa Ni (μm)	Espesor capa material (μm)
88.847	77.676
89.322	78.226
87.223	79.325
89.647	84.948
87.173	92.271
90.922	69.503
90.272	71.527
90.522	71.577
91.821	77.526
90.072	72.527
Promedio: 89.582	Promedio: 77.511

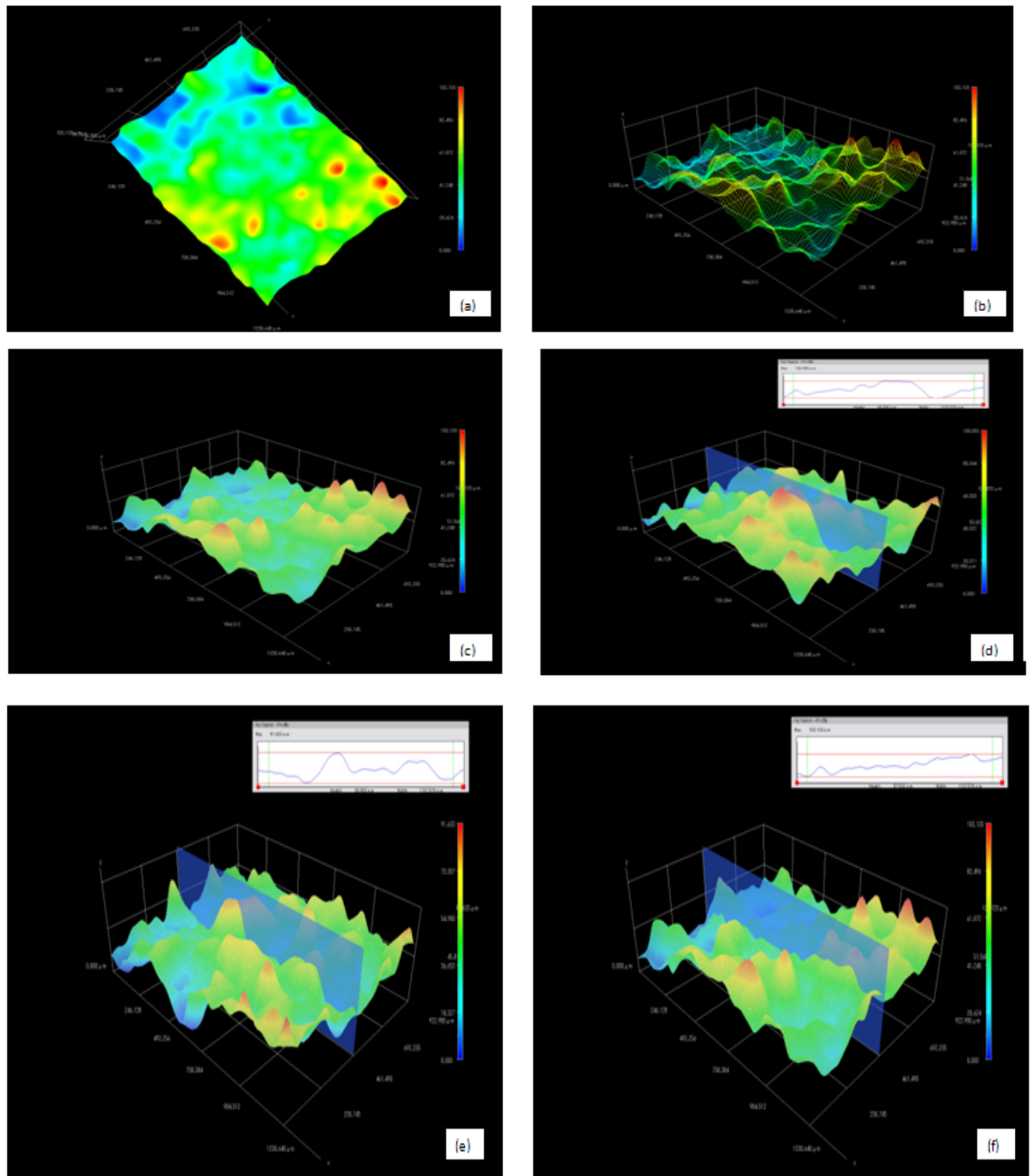
De acuerdo a los resultados de la tabla 18, el espesor promedio de la capa de níquel depositada como ligante es mayor que el del material depositado como recubrimiento duro, obtenidas bajo las mismas condiciones de operación.

Figura 40. Fotografía transversal del recubrimiento con medición de espesor de capa.



Con base en una reconstrucción en 3 dimensiones realizada con el video-microscopio HYROX a 280 aumentos se realizó un análisis de uniformidad y rugosidad del recubrimiento (obtenido con antorcha Eutalloy) como se observa en la figura 41 y la tabla 19 respectivamente.

Figura 41. Reconstrucción 3D de la superficie recubierta. 280x.



(a) Vista Superficial, (b y c) Vista lateral, (d, e y f) Primero, segundo y tercer plano de muestreo.

La clave de colores para la interpretación de la figura XXX, se relaciona a continuación:

- Azul oscuro zona donde no existe recubrimiento
- Azul claro Mínima altura del recubrimiento
- Rojo Máxima altura del recubrimiento
- Naranja Zona de altura intermedia del recubrimiento

Con base en lo expuesto anteriormente se obtiene como resultado que existen zonas en las que no existe superficie recubierta y otras en que el espesor del recubrimiento es mínimo, razón por la que se concluye que la uniformidad del recubrimiento es deficiente; esto debido probablemente a la inadecuada fijación de las variables de operación para la aplicación de la técnica como: Velocidad de deposición, distancia antorcha-substrato, tipo de antorcha utilizada, entre otras.

Tabla 19. Determinaciones de rugosidad para diferentes zonas.

Plano (d) μm	Plano (e) μm	Plano (f) μm
57.906	82.642	66.102
71.789	78.373	66.102
60.508	68.966	57.532
44.532	63.010	57.979
71.042	43.902	70.303

De la tabla 19 se tiene que en el plano (e) se registra el valor más elevado de rugosidad $82.642 \mu\text{m}$ y el menor en el plano (d) con un valor de $44.532 \mu\text{m}$. Las variaciones en la rugosidad dentro de un mismo plano son muy marcadas y evidentes.

Por inspección, se estudio el comportamiento de las partículas aplicadas; así se puede afirmar que la adherencia de estas al substrato es deficiente porque se encontró que las partículas depositadas se desprenden con facilidad durante el

proceso de preparación metalográfica disminuyendo considerablemente el espesor de capa recubierto; esto puede ser ocasionado por el fino tamaño de partícula que dificulta en forma considerable el proceso de aplicación por constante aglomeración en el interior de la antorcha lo que obliga a utilizar golpes externos y ajenos a la técnica para facilitar el proceso de rociado generando también variación en la distancia y el ángulo de rociado .

CONCLUSIONES

Después de un proceso de activación mecánica por molienda de alta energía de una mezcla de ilmenita :grafito a temperatura ambiente, los óxidos presentes en la ilmenita fueron reducidos totalmente, mediante un proceso de reducción carbotérmica; la molienda permitió una disminución significativa del rango de temperaturas de 1900 – 2100° C a un intervalo entre 850 y 1200° C. Las fases finales estables fueron: hierro metálico y carburos de Fe y Ti. El mejoramiento del proceso de reducción en las muestras pre-molidas es atribuido a la mezcla de grafito con nanocristales de ilmenita con alto grado de amorfización.

Aditivos como el aluminio durante la pre-molienda producen mayor disminución en las temperaturas de reducción.

La buena uniformidad del espesor de capa del recubrimiento está influenciada por la adecuada fijación de las variables de operación para la aplicación de la técnica Flame Spray como: velocidad de deposición, distancia antorcha-substrato, tipo de antorcha, entre otras.

Comparado con el proceso industrial convencional, la técnica de pre-molienda puede tener un elevado potencial comercial en el aprovechamiento de recursos minerales como la ilmenita presente en las arenas negras de puerto Colombia; si a escalas mayores el proceso de molienda resulta ser un método simple y de costo efectivo para la obtención de carburos a partir de ilmenita, el proceso tendrá una gran importancia a nivel industrial.

RECOMENDACIONES

Ajustar la relación masa ilmenita: grafito en diferentes experimentos en busca de eliminar el grafito residual encontrado en los distintos análisis de composición de las muestras activadas y reducidas carbotérmicamente.

Realizar análisis termogravimétrico detallado del material a diferentes temperaturas que permita monitorear las reacciones de transformación de las diferentes fases del material que existen luego del proceso de activación mecánica y durante la reducción carbotérmica con base en el porcentaje de pérdida en peso.

Controlar las variables del proceso de activación mecánica como: tiempo y velocidad de molienda, relación masa cuerpos molidores: mezcla ilmenita-grafito con el objeto de evitar disminución excesiva en el tamaño de partícula que dificulte la aplicación del material por rociado térmico al presentar aglomeración.

Realizar pruebas mecánicas de caracterización como: micro-dureza, adherencia entre otros, del recubrimiento duro obtenido para poder evaluar la efectividad del mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, Ernesto. Estandarización de Metodologías Analíticas para la Determinación de Elementos de Tierras Raras Provenientes de Minerales Pesados. Santa Fé de Bogotá: Universidad Nacional, 2000.

CASTRILLO, P. and OLMOS, D. *colloid Inter. Sci*, 2007, 308,p. 318 – 324.

CHEN Ying. et al. Low-Temperature Oxidation of Ilmenite (FeTiO₃) Induced by High Energy Ball Milling at Room Temperature. *Journal Alloys and Compounds*; 1997; p.156-160.

----- Different Oxidation Reactions of Ilmenite Induced by High Energy Ball Milling. *Journal Alloys and Compounds*. Vol. 266; 1998; p.150-154.

----- Mechanically Activated Carbothermic Reduction of Ilmenite.

----- Mechanochemical reactions of ilmenite with different additives. 1996.

----- Study on Mechanical Activation *Materials Science and Engineering*. 1997.

CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: Addison Wesley, 1967.

DE BARBADILLO, J. Key Engineering Materials. 1993. Citado por: MATTEAZZI, Paolo; LE CAËR, Gerard and MOCELLIN, Alain.

DYKSTRA, M. Biological electron microscopy: theory, techniques and troubleshooting. Plenum Press. 1992.

FLECHER, J. and PÉREZ, M. Revista Metal, 1967. p. 235 – 240.

JENKINS, R., SNYDER, R., Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. New York: John Willey, 1996.

----- Introduction to X-Ray Spectrometry. London: Heyden, 1974.

JONES, I.O. Mining of Mineral Sands Deposits, in Explotation of Mineral Sands. 1984.

----- Optical microscopy and electron - probe microanalysis study of ilmenite reduction. 1974.

KOTHARI, N. C. International Journal of Mineral Processing. Recent developments in processing ilmenite for titanium. Amsterdam. 1974.

LE CAËR, Gerard et al. Key Engineering Materials. 1995.

Lü L., Lai M. O. "Mechanical Alloying" Kluwer Academia Publishers. Boston 1998.

MARSH, Elizabeth. A Technological and Market Study on the Future Prospects for Titanium to the Year 2000. España: Comisión Europea, 1996. p. 11-19.

Metals Handbook, Ed. ASM. 1984.

POLONIO, J.; Métodos de Difracción de Rayos-X: Principios y aplicaciones. Madrid: Pirámide, 1981. p. 461.

RAMOS, J. M. and FERNÁNDEZ, M. Preparation of mesophase pitch doped with TiO₂ particles. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante 2007

RUIZ, A. D., Obtención de aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación mediante polvos aleados mecánicamente: Optimización, Estudio y comparación con la vía convencional. Tesis Doctoral, Madrid, 2003.

RUSSELL, S. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy – An emerging chemical sensor technology for real-time. eld-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications. 2006.

SURYNARAYNA, C. Mechanical Alloying and Milling. Progress in Materials Science. ; 2001. p. 15.

-----,2001. p. 21 – 29.

VARGAS Fabio., et al. Memorias del Curso de Termorociado, Congreso Internacional de Materiales – II Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales, 2001.

VARÓN D., Estudio de la molienda de alta energía del mineral ilmenita (FeTiO_3) presente en las arenas negras de Puerto Colombia (Atlántico). Tesis para optar al título de Químico. 2007.

WELHAM, N.J. Mechanochemical Reduction of FeTiO_3 by Si. Journal of Alloys and Compounds; 1998.

YUMING Wang, and ZHANGFU Yuan. Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon. 2006.

