

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO
TiC-Al₂O₃-(FeNi) A PARTIR DEL MINERAL DE ILMENITA, CARBÓN, ÓXIDO
DE NÍQUEL Y ALUMINIO**

SILVIA JULIANA RINCÓN ACEROS

JOSÉ LUIS PITA MEDINA

JULIO ESTEBAN MÉNDEZ DURÁN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2017

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO
TiC-Al₂O₃-(FeNi) A PARTIR DEL MINERAL DE ILMENITA, CARBÓN, ÓXIDO
DE NÍQUEL Y ALUMINIO**

SILVIA JULIANA RINCÓN ACEROS

JOSÉ LUIS PITA MEDINA

JULIO ESTEBAN MÉNDEZ DURÁN

Trabajo de grado: proyecto de investigación, para obtener el título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

MILTÓN MANRIQUE GALLARDO

Profesor Asociado

Codirector

ANA EMILSE COY ECHEVERRIA

Ingeniera Metalúrgica

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

Julio:

A mi madre Nelcy Lucila Durán Rodríguez por su amor, apoyo en las diferentes etapas de mi vida; ya que eres tú la que me ha hecho ser quien soy y por enseñarme que “todo lo que se comienza se debe terminar”.

A mi padre Julio Méndez Camargo por su gran cariño y amistad puesto que más que un padre siempre ha sido un gran amigo.

A mi hermana Diana Marcela Méndez Durán por ser tan bonita persona conmigo, por ser mi amiga, confidente y por sus valiosos consejos en todos los momentos.

A mis hermanos Juan Sebastián Méndez y José David Vega por su especial afecto y amistad.

A mi mejor amigo camilo Rangel por ser ese hermano que me hacía reír en los momentos más complejos de la carrera.

Y un especial agradecimiento por cada una de las personas que estuvieron involucradas en mi vida a lo largo de esta meta, ya que cada una de ellas aportó un granito para la culminación de esta etapa de mi vida.

Silvia y José Luis:

Queremos dedicar este proyecto a nuestros padres, la señora Blanca Rosa Aceros Ortiz, el señor Pedro Elías Rincón Pico y la señora Evelia Pita Medina por su gran apoyo, paciencia, colaboración y acompañamiento durante nuestra carrera.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro profundo agradecimiento:

A nuestro director de proyecto, el Dr. Milton Manrique Gallardo por su colaboración, dirección y sus invaluable aportes a largo de este trabajo.

A nuestra codirectora, la Dra. Ana Emilse Coy Echeverría por su constante seguimiento, entrega, apoyo e interés hacia la culminación del mismo.

A todos los miembros del Grupo de Investigación en minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), al laboratorio de microscopía electrónica de barrido, al laboratorio de rayos X del parque tecnológico Guatiguará y a la escuela de Química por brindarnos las herramientas necesarias en el desarrollo de la investigación.

Al profesor Sergio y al grupo de investigación GIC, por su colaboración en la realización de los ensayos electroquímicos.

Al técnico Ambrosio carrillo “padresito” por su generosa ayuda en las diferentes etapas del proyecto.

A la universidad industrial de Santander por ser la institución que permitió nuestro desarrollo integro como profesionales.

A todos los docentes de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por sus múltiples enseñanzas y arduo compromiso con el aprendizaje.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1.ANTECEDENTES.....	15
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.1 PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES.....	20
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES	21
3.3 MOLIENDA Y MEZCLA DE LOS PRECURSORES.....	22
3.4 PROCESO DE COMPACTACIÓN Y SINTERIZACIÓN.....	22
3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL COMPUESTO OBTENIDO EN EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN.....	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES.....	24
4.2 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA.....	30
4.3 COMPACTACIÓN Y SINTERIZADO.....	31
4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL COMPUESTO OBTENIDO EN EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN.....	34
5. CONCLUSIONES.....	39

6. RECOMENDACIONES	41
REFERENCIAS.....	42
BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA.....	44

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Diagrama de desarrollo experimental del material compuesto de TiC-Al₂O₃-(FeNi) a partir del mineral de ilmenita, carbón, óxido de níquel y aluminio.
- Figura 2.** Micrografías electrónicas BSE de la muestra de carbón pulverizado tomadas a diferentes aumentos a) 300X, b) 2500X, Análisis EDX c) partícula oscura, d) partícula clara.
- Figura 3.** Difractograma obtenido mediante DRX de la muestra de carbón.
- Figura 4.** Morfología y Tamaño de partícula del óxido de níquel **a)** MEB-SE a 300 X **b)** MEB-BSE 20000 X y **c)** análisis EDX.
- Figura 5.** Difractograma obtenidos mediante DRX de la muestra de óxido de níquel.
- Figura 6.** a) Micrografía electrónica de barrido BSE a 300 X del aluminio, b) análisis EDX.
- Figura 7.** Difractograma obtenido mediante DRX de la muestra de aluminio.
- Figura 8.** Micrografías de la Ilmenita tomadas por MEB-BSE **a)** 300X **b)** 2500X y **c)** EDX
- Figura 9.** Difractograma obtenido mediante DRX de la muestra de Ilmenita.
- Figura 10.** Difractograma de la muestra pulverizada sin níquel
- Figura 11.** Micrografías tomadas por MEB-BSE a) y b) material con Ni y c) y d) sin Ni.
- Figura 12.** Aspecto de las probetas finalizado el proceso de sinterizado.
- Figura 13.** Micrografías MEB a 8000X de las probetas con dos horas de sinterización a 1100°C a) Sin níquel, b) Con níquel.
- Figura 14.** Micrografías MEB a 8000X de las probetas con tres horas de sinterización a 1100°C a) Sin níquel, b) con níquel.
- Figura 15.** Micrografía MEB del material sinterizado durante dos horas a 1200°C.
- Figura 16.** Análisis MEB-EDX para las partículas de refuerzo blancas de alúmina.
- Figura 17.** Resultados prueba MEB-EDX para las partículas oscuras de carburo de titanio
- Figura 18.** Análisis MEB-EDX de la matriz (fase color gris).
- Figura 19.** Micrografía del material por MEB-BSE a) 20000X y b) 40000X
- Figura 20.** Curva de polarización para ambos materiales.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Peso de los precursores mezclados

Tabla 2. Distribución número de probetas después del proceso de compactación

Tabla 3. Resultados cálculos prueba de polarización.

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO TiC-Al₂O₃-(FeNi) A PARTIR DEL MINERAL DE ILMENITA, CARBÓN, ÓXIDO DE NÍQUEL Y ALUMINIO

AUTORES: Méndez Julio, Rincón Silvia y Pita José.

PALABRAS CLAVES: Material compuesto, sintetizar, sinterizar, polarización anódica.

DESCRIPCIÓN: En este trabajo de investigación se fabricaron dos materiales compuestos, uno con matriz de hierro y otro con matriz hierro-Níquel con reforzantes de carburo de titanio y alúmina a partir de un mineral de ilmenita, con el fin de obtener un material no solo con buenas propiedades mecánicas, elevada rigidez, buen comportamiento a altas temperaturas, sino también con una mayor resistencia a la corrosión, a la tenacidad y con baja porosidad. Para ello se llevó a cabo la molienda individual de cada uno de los precursores, es decir, la ilmenita, la viruta de aluminio, el óxido de níquel y el carbón; por un tiempo de 3 horas en el molino de anillos, posteriormente a la caracterización de los precursores mediante DRX y MEB-EDS, BSED y SEM, estos fueron mezclados en un molino de alta energía para lograr un tamaño entre 100-300 nanómetros en el cual ocurriría la reacción puesto que se favorece la cinética del proceso. El procedimiento se llevó a cabo bajo atmosfera protectora de nitrógeno con un flujo de 1 L/min por cuatro horas logrando así la formación del compuesto, luego por medio de una máquina de compactación Carver, se obtuvieron probetas de ½ de pulgada de diámetro aplicando una carga de 3 toneladas para ser sinterizadas a 1100 °C y 1200°C durante 2 y 3 horas; controlando en esta etapa la disminución de la porosidad localizada mediante SEM. Una vez realizada la caracterización de las probetas se aplicó una prueba de polarización anódica con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión del material, la cual fue mayor en el material con níquel, además en el proceso de sinterización se observó una reducción en la porosidad del material.

*Proyecto de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Ph.D. Milton Manrique Gallardo. Codirector: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL TiC-Al₂O₃- (FeNi) FROM ILMENITA MINERAL, CARBON, NICKEL OXIDE AND ALUMINUM

AUTHORS: Méndez Julio, Rincón Silvia y Pita José.

KEYWORDS: Composite material, synthesise, Sintering, Anodic polarization

DESCRIPTION: In this research, two composite materials, one with iron matrix and other with iron-nickel matrix with titanium carbide and alumina reinforcers from an ilmenite ore were fabricated, in order to obtain a material not only with good mechanical properties, high stiffness, good performance at high temperatures, also with a higher resistance to corrosion, toughness and low porosity. For this purpose, the individual milling of each one of the precursors, ilmenite, aluminum chip, nickel oxide and carbon was carried out during 3 hours. Subsequent to the characterization of the precursors by DRX and MEB-EDS, BSED and SEM, these were mixed in a high energy mill to achieve a particle size between 100-300 nanometers in which would occur the reaction that would give rise to the composite material. The procedure was carried out under a nitrogen atmosphere at a flow rate of 1 L / min for four hours. Besides using a Carver compaction machine, ½ inch diameter specimens were obtained by applying a load of 3 tons to be sintered at 1100 ° C and 1200 ° C for 2 and 3 hours; Controlling at this stage the decrease of the porosity localized by SEM. Once the characterization of the test specimens was carried out, an anodic polarization test was applied where corrosion rate of the iron-nickel matrix sample was 2.75×10^{-12} cm/year while the iron matrix was 4.15×10^{-11} cm/year indicating an improvement in the corrosion resistance, In addition, in the sintering process, a decrease in the porosity of the material was observed, especially in the material with Nickel content.

*Research project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Advisor : Ph.D. Milton Manrique Gallardo. Coadvisor: Dr. Ana Emilse Coy Echeverría.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, se han desarrollado materiales compuestos como los ferrotic (Fe-TiC), TiC-Ni, TiC- Al_2O_3 , los cuales son utilizados para la fabricación de brocas de perforación y herramientas de corte, en los que se incluye el mecanizado a altas velocidades de aceros y fundiciones grises, ya que poseen alta dureza, resistencia al desgaste y estabilidad física. Las adiciones de reforzantes como el carburo de titanio (TiC) y alúmina (Al_2O_3), incrementan propiedades como la resistencia mecánica y rigidez, mejoran el comportamiento a altas temperaturas y aumentan la resistencia a la abrasión. Sin embargo, los principales inconvenientes que se han encontrado en estos materiales compuestos, además de sus altos costos de producción, son baja tenacidad y sus altos porcentajes de porosidad y corrosión.

Para mejorar los aspectos mencionados se propone el uso de materias primas que por un lado permitan disminuir los costos de producción y, por otro lado, mejoren las propiedades del material; este último aspecto también está influenciado por algunas variables de proceso.

En este sentido, el presente proyecto plantea fabricar un material compuesto a partir de ilmenita (FeTiO_3), óxido de níquel, viruta de aluminio y carbón. La ilmenita permitirá obtener TiC con bajos costos de producción mediante reducción por carbotermia, mientras que la presencia de níquel será fundamental para incrementar la cohesión de las partículas, ya que este elemento permite formar solución sólida gamma y en consecuencia estabiliza la austenita, lo que permitiría obtener una matriz dúctil y tenaz. Además, el níquel podría aportar resistencia a la corrosión al material compuesto. Por otro lado, para reducir los altos porcentajes de porosidad se llevará a cabo un control adecuado de las variables de sinterizado como la temperatura, tiempo, tamaño de partícula, morfología de los granos y composición química.

1. ANTECEDENTES

Al final del siglo XX surgió un creciente interés en la fabricación de materiales compuestos a base de carburo de titanio debido a la necesidad de combinar las propiedades mecánicas para aplicaciones donde la rigidez, la dureza, resistencia a la corrosión, tolerancia a altas temperaturas y resistencia al desgaste son indispensables. Sin embargo, la elaboración de dichos materiales estaba limitada por la dificultad en su fabricación, la incompatibilidad con otros materiales y los altos costos de producción. Es por esto que para el año 1997, Welham N.J [1] realizó un trabajo investigativo donde llevó a cabo la molienda del mineral ilmenita y aluminio, por un tiempo aproximado de 100 horas y sinterizado a una temperatura de 1200°C. Posteriormente examinó las reacciones que se dieron dentro del molino en presencia de oxígeno mediante el análisis del material con difracción de rayos X (DRX) y análisis térmico diferencial (ATD), donde logró determinar no sólo que la temperatura a la cual ocurrían dichas reacciones era menor de 1200°C ($1067\pm 4^\circ\text{C}$), sino que el polvo molido no mostraba ninguna actividad térmica, pero sí una transición de fase reversible. De esta forma, la obtención de los productos formados (TiAl_3 , Al_2O_3 , Fe_2Al_3) a partir de ilmenita sería más económica.

Para inicios del siglo XXI, Xie J y colaboradores [2] llevaron a cabo un trabajo experimental donde los precursores derivados de los nanocompuestos de TiC-Ni, TiC- Cr_2 , Cr_3 -Ni, fueron sinterizados mediante reducción directa. Con la ayuda de DRX y microscopía electrónica de barrido (MEB), determinaron que la unión entre las interfases de TiC-Ni no sólo era posible, sino que se podían producir compuestos de buena calidad, contrario a la del compuesto TiC- Cr_2 Cr_3 -Ni donde los precursores se aglomeraban, lo cual se pudo corregir con la adición de níquel y no de cromo como reforzante. El proceso de sinterización para el TiC-Ni se llevó a cabo a 1550 ° C durante 2 horas con flujo de gas de nitrógeno y el proceso para el compuesto TiC- Cr_2 Cr_3 -Ni se realizó a 1580°C por 2 y 3 horas.

Para el año 2006, Kovayashi, K. y colaboradores [3] sintetizaron el cermet TiC- 20Ni, con partículas ultra finas de TiC dispersas mediante aleado mecánico con Ni y polvo de grafito

que actuaba como reductor, por medio de una reacción de combustión. El polvo resultante del compuesto Ti-C-Ni mecánicamente aleado, fue consolidado a 949,85°C con una presión inferior a 70 Mpa. Por otro lado, el tamaño de grano final del carburo de titanio en el cuerpo sinterizado fue de 0,8 μm , con densidad relativa del polvo compacto sinterizado a un 92 % de la densidad teórica, y la dureza en escala Vickers de 2260 Hv, la cual es relativamente alta para este tipo de material. La presencia de una fase de níquel permitió obtener un cermet TiC-Ni con microestructura heterogénea, que aunque implicaba una disminución en la resistencia, contribuía enormemente a mejorar las condiciones de sinterizado, debido a que las partículas al tener morfología heterogénea se cohesionaban más fácilmente entre sí.

Para ese mismo año, Nuilek K y colaboradores [4] analizaron el efecto del TiO_2 en la sinterización del compuesto de Fe-TiC sinterizando dichos compuestos por reducción carbotérmica con gas de protección (argón), a una temperatura de 1500 °C. Los investigadores concluyeron que a dicha temperatura es factible para la formación de una matriz de Fe con refuerzo de TiC, además que adicionar TiO_2 incrementa el radio de partícula del TiC y al tener carburos de mayor tamaño en la matriz, se dio un incremento en las propiedades mecánicas del material como dureza y resistencia al desgaste.

Por otro lado, en el 2008, Barrios I y colaboradores [5] realizaron una investigación donde su objetivo era analizar las transformaciones estructurales de la ilmenita al someterla a un proceso de molienda de alta energía en presencia de aire a temperatura ambiente durante un tiempo de 10, 20 y 40 horas. La ilmenita se obtuvo de las arenas negras de la playa de puerto Colombia (atlántico). Mediante DRX y espectroscopia Mössbauer, concluyeron que a partir de este proceso mecanoquímico se incrementaba la reactividad química generando un desarreglo en la estructura resultante, favoreciendo la formación de nuevas fases como la giekielite, suessite, hisingerite y Dolomita, lo cual es positivo porque demuestra que la ilmenita reacciona fácilmente al verse sometida a un proceso de molienda, esto a su vez facilita la fabricación de nuevos materiales a partir de este mineral con bajos costos de producción .

En el 2010 Khoshhal R y colaboradores [6] presentaron un trabajo investigativo y experimental que tenía como finalidad eliminar la inestabilidad térmica y aumentar la resistencia mecánica del titanato de aluminio (Al_2TiO_5). Determinaron que al adicionar ilmenita pura, era posible la estabilización de dicho titanato debido a la formación del Fe_2TiO_5 el cual actúa como solución sólida con refuerzos de Al_2O_3 y TiO_2 para producir una estructura más homogénea. Todo lo anterior se obtuvo mediante un proceso de sinterización reactiva donde el efecto estructural de la ilmenita y el material de refuerzo, fueron evidenciados mediante análisis por DRX, MEB y TEM.

Después de cuatro años, Niksirat S y colaboradores [7] presentaron un artículo donde pretendían explicar los mecanismos de reacción y de formación para producir Al_2O_3 / TiC-Fe, ya que en trabajos anteriores no se mostraba información clara de estos procedimientos. Para tal objetivo, se hizo un proceso de molienda de alta energía de la ilmenita pura, de polvo de aluminio y grafito que posteriormente fue sinterizado para que por medio de DRX y análisis térmico diferencial (ATD) se analizaran las diferentes transformaciones estructurales. Se concluyó que efectivamente se podía formar TiC a 1070°C como producto entre la reacción Ti_2O_3 , FeAl y C.

Para el año 2014, Kim JM y colaboradores [8] lograron fabricar compuestos de nanopartículas de carburos de titanio para reforzar una matriz de hierro en atmósfera de argón, a altas presiones y temperaturas, las cuales fueron 50 MPa y 1100°C respectivamente. Se observaron partículas esféricas obtenidas de carburo de titanio y fibras finas de Fe_3C , cuyo análisis microestructural mostró que, el tamaño de las partículas de carburo de titanio y la longitud de la fibra Fe_3C tienden a disminuir con el incremento del volumen de carburo de titanio mejorando las propiedades mecánicas. La resistencia a la compresión del material compuesto se incrementa en proporción al contenido de carburo de titanio, resultando en 1,36 Pa para 7,5 % de carburo de titanio, además se observó que a mayores contenidos de TiC menor es la distancia entre los reforzantes.

En el 2015, Niksirat S y colaboradores [9] realizaron una investigación a partir de dos materiales carboníferos, grafito coque de petróleo, donde la efectividad carbotérmica de la hematita fue comparada con el fin de sintetizar polvos de Fe-TiC nanocrystalino,

posteriormente sometidos a molienda de alta energía a bajas atmósferas de argón por 2, 5, 10 y 20 horas. Los resultados probaron que el Fe_2O_3 y el TiO_2 no pudieron ser reducidos por materiales carboníferos, incluso después de 20 horas de molienda. Las observaciones por MEB mostraron que la mezcla de grafito presenta mayor homogeneidad que la muestra de coque de petróleo. El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la activación mecánica se da a 800°C disminuyendo la temperatura de reducción de la hematita en las dos mezclas. Se concluye que al efectuar un tratamiento térmico a 1100°C se obtiene la reducción completa de la hematita por medio de hierro y carburo de titanio.

Sayagués M y colaboradores [10] sintetizaron seis nanocompuestos ($\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{B}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{B}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{B}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, partiendo de una mezcla Al, HfBO_2 y Ti, Zr y óxido de Hf previamente reducidos a un tamaño de partícula inferior a los 500 nanómetros, los cuales fueron sometidos a un proceso de molienda mecanoquímica en un intervalo de 15-30 minutos con el fin de reducir los problemas de contaminación de la mezcla; esto se llevó a cabo en un molino planetario de bolas bajo atmósfera protectora de argón. Mediante las técnicas DRX, MEB, MET y EDX se corroboró la formación de los productos. Finalmente se confirmó la formación de los nanocompuestos mencionados anteriormente, con un tamaño de partícula de 100 a 300 nanómetros en los reforzantes.

De lo expuesto anteriormente se puede concluir que la temperatura de sinterizado de este tipo de materiales oscila entre 900°C y 1200°C , que la molienda de alta energía es un proceso eficiente para favorecer la cinética de reacción y producir nuevos compuestos como el caso de la ilmenita, siempre y cuando se garantice que la granulometría sea inferior a los 500 nanómetros. Además, la adición de níquel favorece la resistencia a la corrosión y disminuye la formación de aglomeraciones de carburos en la matriz del material, también que las adiciones de carburo de titanio disminuye la distancia entre los reforzantes, lo cual se traduce en una mejora en las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, queda por estudiar las implicaciones que tienen la combinación entre carburos y alúmina como reforzantes.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar un material compuesto TiC-Al₂O₃-FeNi a partir de ilmenita, óxido de níquel, viruta de aluminio y carbón, mediante procesos mecanoquímicos y de sinterización

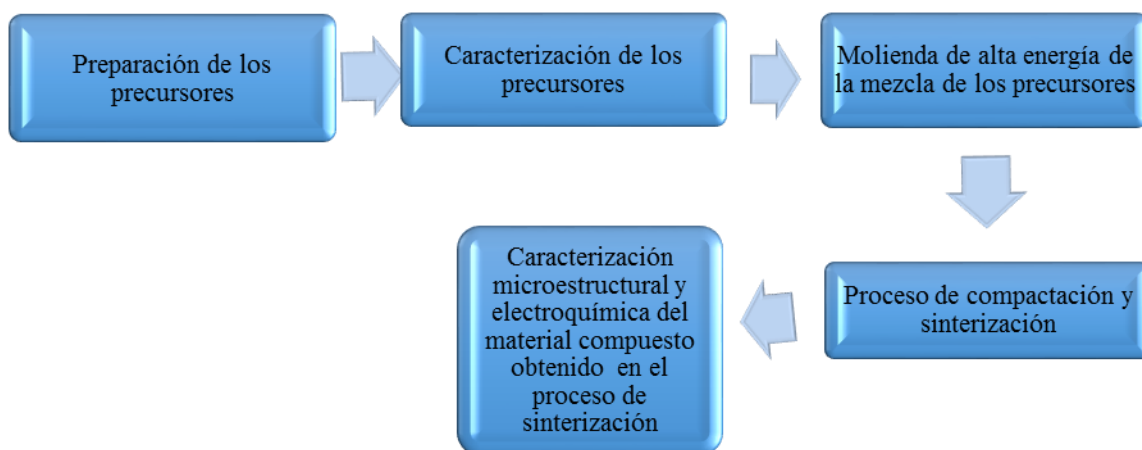
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar los precursores utilizados en los procesos de molienda por medio de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) determinando la morfología, el tamaño de partícula y la composición química.
- Sintetizar el material compuesto mediante un proceso mecanoquímico controlando las diferentes variables de síntesis.
- Sinterizar el material compuesto obtenido del proceso mecanoquímico variando la temperatura y el tiempo del proceso.
- Caracterizar microestructural y electroquímicamente el material compuesto sinterizado.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las etapas generales consideradas para el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación se muestran en la Figura 1.

Figura 1 Diagrama de desarrollo experimental del material compuesto de TiC-Al₂O₃-(FeNi) a partir del mineral de ilmenita, carbón, óxido de níquel y aluminio.



3.1 PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES

Los precursores empleados para la obtención del material compuesto fueron óxido de níquel, ilmenita, viruta de aluminio y carbón. El NiO se obtuvo a partir de níquel metálico; para ello se le adicionó una solución de ácido nítrico (HNO₃) al 65 % y agua, en una proporción de volumen 1:1. Posteriormente se llevó a una temperatura entre 60-80 °C con el fin de incrementar la solubilidad del níquel en el ácido para formar el nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂). Finalmente, el producto se llevó a una temperatura de 400 °C durante una hora para obtener así el óxido de níquel (NiO).

Una vez obtenido el óxido de níquel, todos los precursores fueron molidos individualmente mediante un molino de anillos por un tiempo de tres horas con el fin de reducir el tiempo de molienda posterior y asegurar que en esta etapa las reacciones del proceso se den más

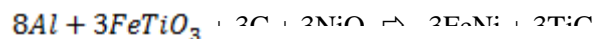
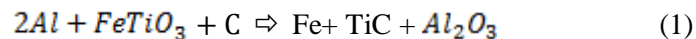
rápidamente. Cabe resaltar que el aluminio fue molido en presencia de ACPM debido a que dicho polvo es altamente inflamable.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES

Los polvos previamente molidos fueron caracterizados mediante técnicas de difracción de rayos x (DRX), utilizando un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance y microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando el microscopio Quanta FEG 650 equipado con detectores de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE) y detector para microanálisis mediante dispersión de energía de rayos X (EDX), con el fin de obtener la información cualitativa y semi-cuantitativa de los precursores de ilmenita, carbón, óxido de níquel y aluminio.

3.3 MOLIENDA Y MEZCLA DE LOS PRECURSORES

Para llevar a cabo la molienda de alta energía se calculó el porcentaje en peso de cada precursor con base en las ecuaciones (1) y (2) y de esta manera preparar una muestra sin óxido de níquel y otra con contenido de níquel para poder evaluar la influencia de este elemento en la cohesión y resistencia a la corrosión del material compuesto.



Posteriormente, la mezcla de los precursores previamente molidos, se agregaron al molino de alta energía marca siemens SL IP55 con una proporción de radio de bola/carga de 100:1. El volumen de llenado fue del 25 % y una velocidad de funcionamiento de 400 rpm, en la cual se tuvo en cuenta el tiempo de molienda necesario para lograr un tamaño de partícula de los precursores inferior a 500 nm, con el fin de garantizar que la cinética de la reacción se diera tras el incremento del área superficial, originando así los reforzantes de TiC, Al₂O₃ y la matriz de hierro-níquel. Esto se comprobó mediante DRX y MEB-BSE.

En la (Tabla 1). Se mostraran los precursores para cada una de las muestras.

Tabla 1. Peso de los precursores mezclados

Muestra en polvo	Peso de precursores (g)			
	NiO	C	FeTiO ₃	Al
Con Níquel	10	1.6065	20.298	7.22
Sin Níquel	X	1.77	22.491	8

El volumen del molino de alta energía fue calculado por la siguiente expresión:

$$V = \pi * R^2 * h \qquad V = 2352.43 \text{ Cm}^3 \qquad V(25\%) = 588 \text{ Cm}^3$$

Se aproximó el volumen de carga a 600 cm³ y el diámetro de las bolas fue de 0,68 cm.

El 25% del molino se llenó con bolas de diámetro de 12 mm con un peso total de 3200 g, como una relación de bolas-carga es de 1:100, la carga es de 32 g de muestra, el 75% restante se llenó con gas nitrógeno con un flujo de 1L/min para garantizar la protección del material debido a su tamaño nanométrico.

3.4 PROCESO DE COMPACTACIÓN Y SINTERIZACIÓN

Antes de llevar a cabo el proceso de sinterización, el polvo molido con alta energía fue sometido a un proceso de compactación en una máquina marca Carver aplicando una presión de tres toneladas a temperatura ambiente para obtener la forma y aumentar la cohesión y contacto entre partículas necesarios para que la mezcla tenga la resistencia suficiente y se pueda seguir procesando. Posteriormente se realizó el proceso de sinterización; para esto las muestras fueron llevadas a una mufla y sometidas a una temperatura de 1100 °C y 1200°C bajo una atmósfera protectora de nitrógeno, donde se varió el tiempo de sinterización entre 2 y 3 horas, lo cual podría influenciar en el grado de porosidad del material compuesto y su cohesión (Tabla 2).

En esta etapa se evaluó especialmente el grado de porosidad del material compuesto, ya que de esta variable dependen las características mecánicas del mismo. Para verificar lo anterior, el tamaño del poro y la morfología fueron evaluados mediante MEB

Tabla 2. Distribución y número de probetas después del proceso de compactación.

Muestra	Número de probetas por prueba			
	Sinterizado 1100°C y 1200°C		Electroquímica	Dureza
	2 h	3h		
Con níquel	1	1	1	1
Sin níquel	1	1	1	1

3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL COMPUESTO OBTENIDO EN EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN

Después del proceso de sinterización, el material compuesto con y sin Ni fue caracterizado microestructuralmente mediante MEB-EDX, con objeto de evaluar la influencia de la presencia de níquel en el grado de cohesión entre la matriz y el refuerzo, así como el grado de porosidad. Además, para evaluar la resistencia a la corrosión de estos materiales y ver la influencia del níquel se realizaron ensayos electroquímicos de polarización Tafel, usando un potenciostato marca Gamry serie G-750 y una celda de tres electrodos; como electrodo de referencia se empleó el electrodo plata/cloruro de plata, como contraelectrodo grafito y como electrodo de trabajo el material a evaluar. Los ensayos se realizaron en una solución de cloruro de sodio 3 M haciendo un barrido de potenciales de -250 a 250 mV con respecto al potencial de corrosión. Finalmente se realizó un ensayo mecánico de dureza en escala HRC usando un durómetro marca Bruker G21, con una carga de 150 kg e indentador de punta de diamante.

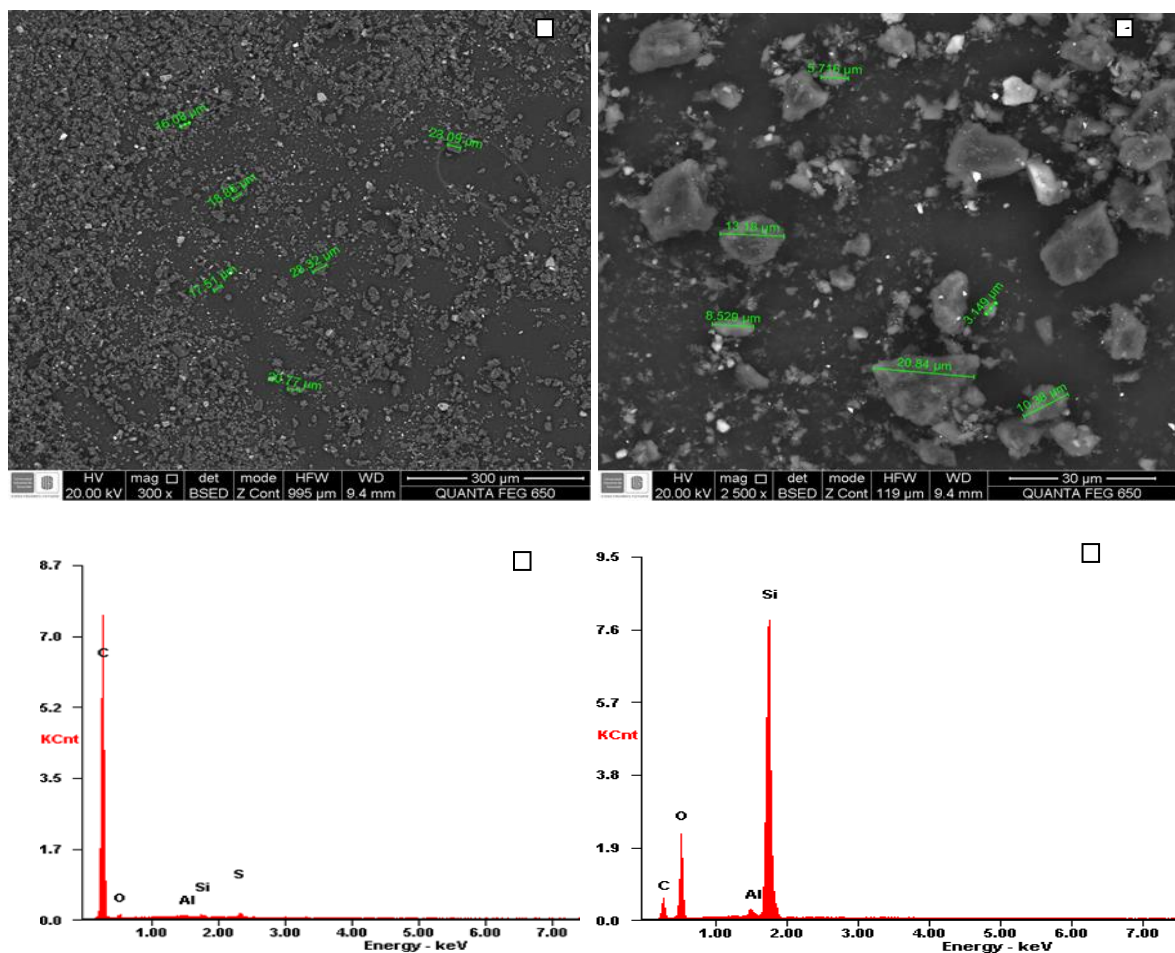
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES

Una vez obtenido el óxido de níquel y realizada la molienda de los precursores individualmente se llevó a cabo la caracterización de cada uno de ellos mediante MEB-EDX y DRX.

4.1.1 Carbón. En la Figura 2 se muestra las micrografías electrónicas tomadas mediante BSE y el análisis EDX del carbón pulverizado mediante la molienda de anillos.

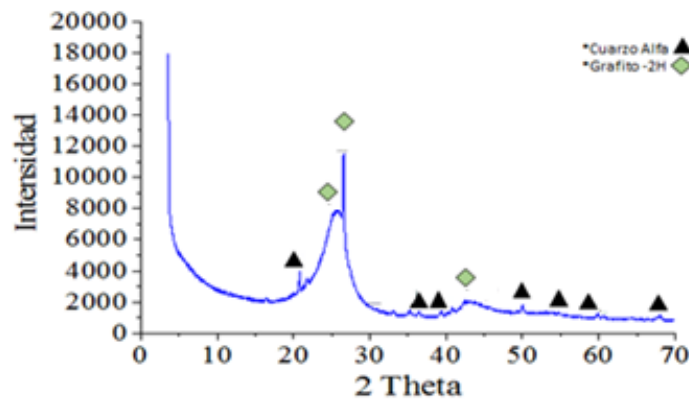
Figura 2. Micrografías electrónicas BSE de la muestra de carbón pulverizado tomadas a diferentes aumentos a) 300X, b) 2500X, Análisis EDX c) partícula oscura, d) partícula clara.



Se puede observar que la muestra tiene una distribución de tamaños relativamente homogénea inferior a los 30 μm (Figura 2a). Para determinar la morfología de las partículas se tomó una micrografía a 2500X (Figura 2b), en la cual se evidencia que éstas poseen una morfología poligonal heterogénea. Por otro lado, se observan algunas partículas más claras y brillantes, que indican la presencia de partículas con diferente composición en la muestra estudiada. El análisis composicional mediante EDX reveló que las partículas más oscuras están constituidas mayoritariamente por carbono con pequeñas cantidades de azufre (Figura 2c), mientras que las partículas más claras contienen gran cantidad de silicio, oxígeno y en una menor proporción aluminio (Figura 2d).

Con objeto de determinar que fases cristalinas estaban presentes en la muestra se efectuó un análisis de DRX donde se encontró que la muestra de carbón estaba constituida principalmente por grafito-2H que es un subgrupo del grafito con estructura cristalina hexagonal, cuya característica es brindar una mayor dureza y resistencia a la muestra, también se evidencian pequeñas cantidades de cuarzo alfa como impurezas.

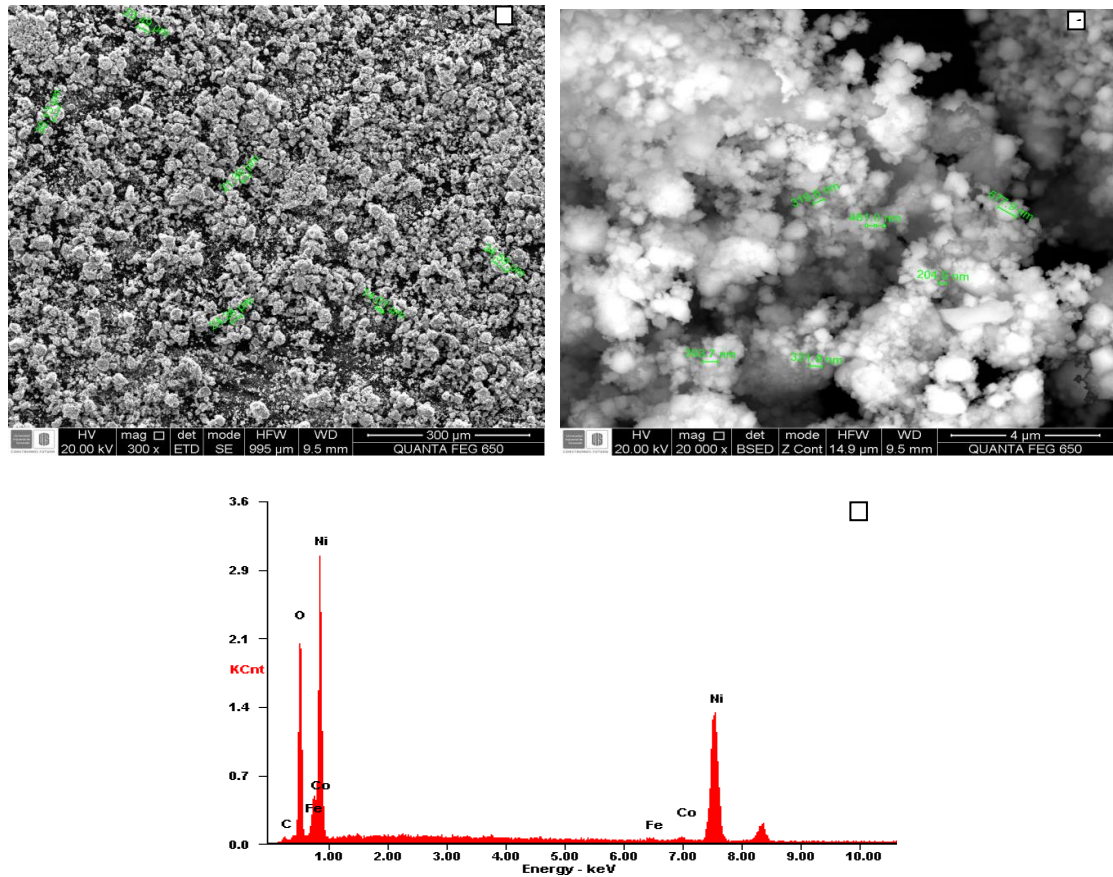
Figura 3. Difractograma obtenido mediante DRX de la muestra de carbón.



4.1.2 Óxido de níquel. En la Figura 4 se muestra el análisis mediante MEB-BSE y EDX del producto pulverizado de la oxidación del níquel. Se pueden observar conglomerados de partículas, con una distribución de tamaño heterogéneo, que oscila entre 10 y 40 μm (Figura 4a). Un análisis a mayores aumentos permite evidenciar que el tamaño de partícula

que forman los conglomerados se encuentra entre 200 y 600 nm, con una morfología de tendencia globular (Figura 4b). Además, se observan regiones con diferentes tonalidades, lo que se puede asociar a que hay una pequeña variación en composición química, probablemente relacionada con diferentes grados de oxidación de la muestra de níquel oxidada o que hay presencia de otros elementos diferentes en la muestra. El análisis EDX revela que la muestra está constituida mayoritariamente por níquel y oxígeno y en una muy pequeña cantidad por Co y Fe (Figura 4c).

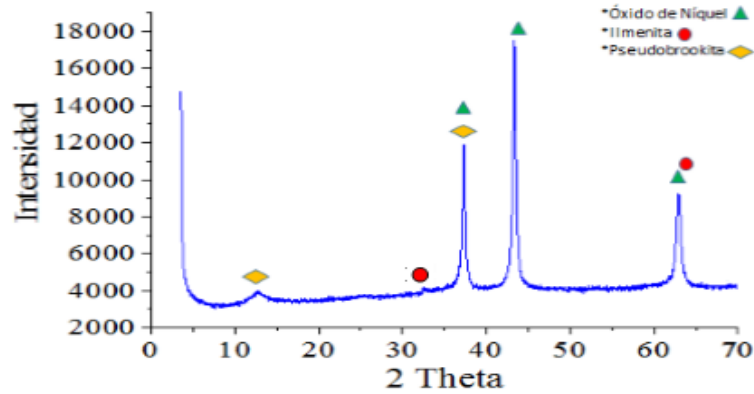
Figura 4. Morfología y Tamaño de partícula del óxido de níquel a) MEB-SE a 300 X b) MEB-BSE 20000 X y c) análisis EDX.



Finalmente, el análisis de DRX (Figura 5) pone de manifiesto que se trata de un óxido de níquel, como era de esperarse; sin embargo, también se presenta ilmenita (FeTiO_3) y pseudobrookita (Fe_2TiO_5); estos últimos se deben interpretar como impurezas provenientes de una limpieza inadecuada durante la molienda de anillos, pero cabe mencionar que su

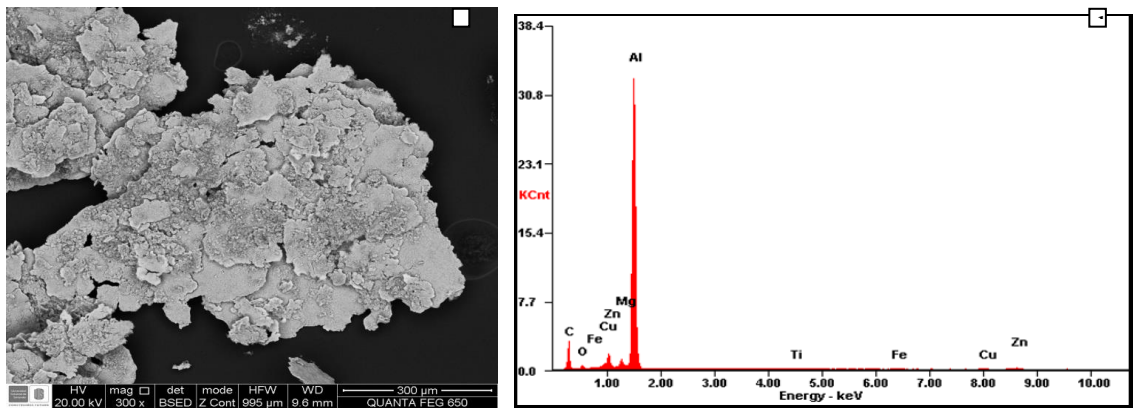
presencia no afecta los resultados posteriores debido a que todos los precursores debían ser mezclados en la molienda de alta energía.

Figura 5. Difractograma obtenidos mediante DRX de la muestra de óxido de níquel.



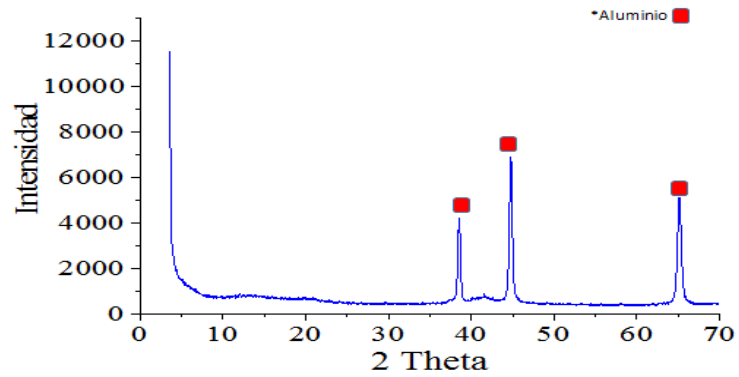
4.1.3. Aluminio. En la Figura 6 se presenta el análisis mediante MEB-BSE y EDX de la muestra de aluminio una vez molido. Se puede observar una morfología en hojuelas superpuestas con heterogeneidad en la distribución de tamaños que oscilan entre 10 y 30 μm (Figura 6a). El análisis EDX de las hojuelas (Figura 6b), evidencia al aluminio como elemento principal; no obstante, hay presencia de elementos en menores proporciones y que corresponden a los elementos de aleación del aluminio. Cabe mencionar que el carbono presente se debe a la adición de ACPM (C_2H_26), empleado para el proceso de molienda.

Figura 6. a) Micrografía electrónica de barrido BSE a 300 X del aluminio, b) análisis EDX.



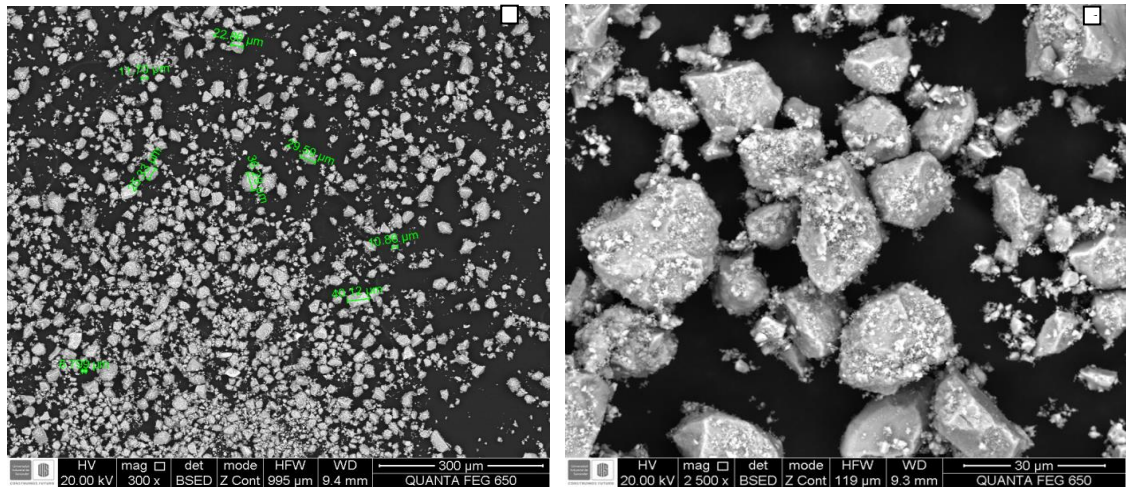
El análisis DRX de la muestra de aluminio se muestra en la Figura 7, donde se confirma la composición química de la muestra.

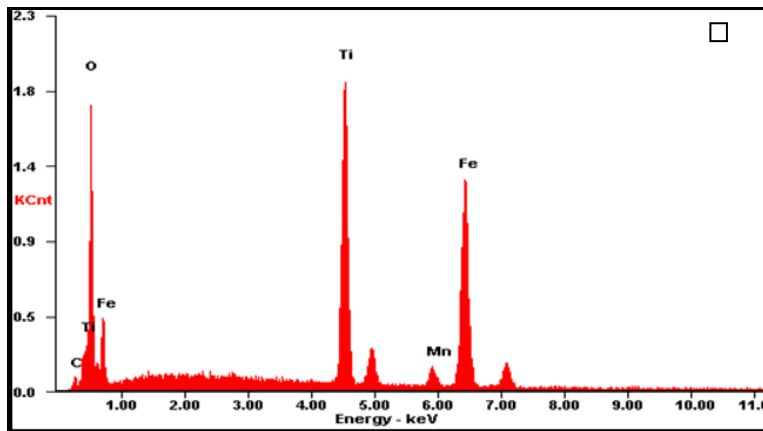
Figura 7. Difractograma obtenido mediante DRX de la muestra de aluminio.



4.1.4. Ilmenita. En la Figura 8a) se muestra la ilmenita molida donde se puede observar que presenta una distribución relativamente homogénea en el tamaño de partícula.

Figura 8. Micrográficas de la Ilmenita tomadas por MEB-BSE a) 300X b) 2500X y c) EDX.

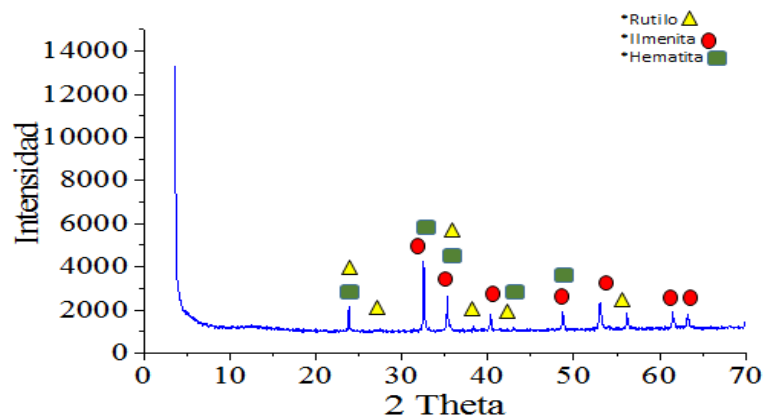




A mayores aumentos (Figura 8b), se puede evidenciar que estas partículas presentan un tamaño entre 6 y 40 μm y que tienen morfología poligonal. El análisis EDX revela que la presencia de hierro, oxígeno y titanio es predominante (Figura 8c); sin embargo, existen otros elementos como silicio, magnesio, carbono, aluminio, manganeso y potasio que están presentes como impurezas.

En el DRX realizado (Figura 9), además de ilmenita, se observa la presencia de rutilo y hematita, los cuales son producto de la descomposición de la ilmenita en atmósferas oxidantes cuando alcanza tamaños de partícula en el orden nanométrico [11].

Figura 9. Difractograma obtenido mediante DRX de la muestra de Ilmenita.

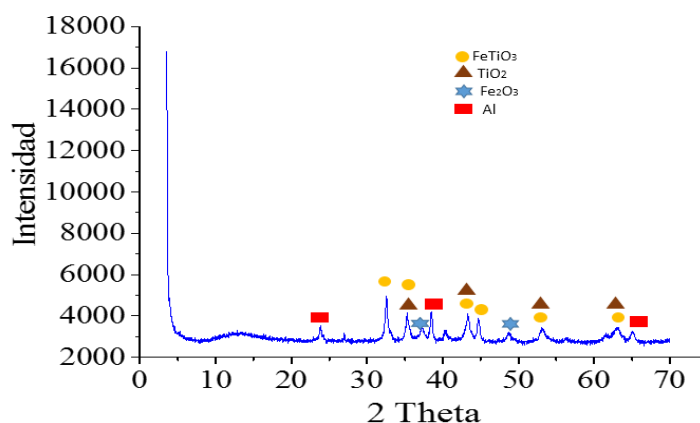


4.2 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

En la Tabla 1, se muestran los resultados de los cálculos referentes al peso de cada uno de los precursores que se mezclaron y molieron posteriormente en alta energía.

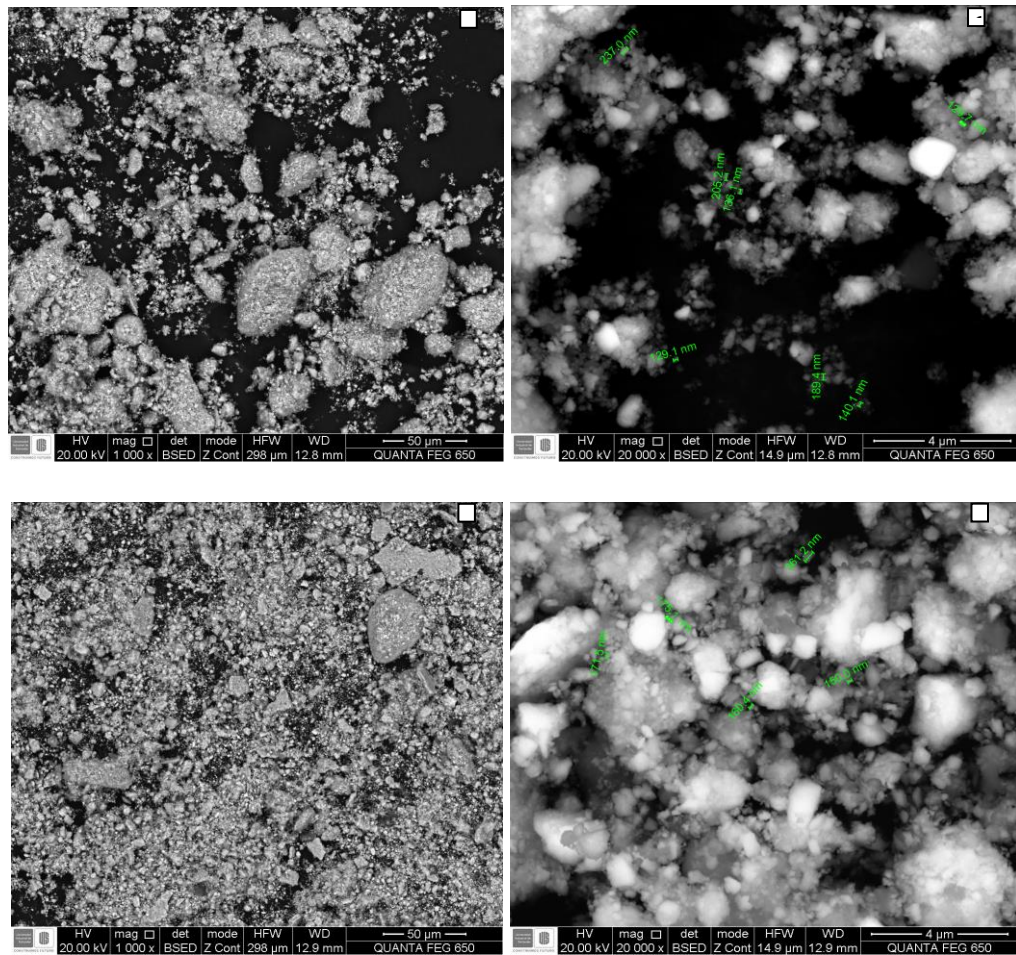
Posterior a la molienda de alta energía de 1 hora, se procedió a hacer un análisis por DRX el cual se muestra en la Figura 10, para determinar si ya se había dado la formación de los compuestos que darían lugar al material compuesto; sin embargo, no se dieron los productos esperados, en lugar de eso se observa la presencia de óxidos intermedios.

Figura 10. Difractograma de la muestra pulverizada sin níquel



Debido al resultado anterior, se decidió aumentar el tiempo de molienda a cuatro horas, para ambas muestras con contenido de níquel y desprovisto de éste, midiendo tamaño de partícula por medio de MEB-BSE con el fin de confirmar si el tamaño de partícula se encontraba en el intervalo de 100-300 nm donde se daría la formación de los compuestos propios del material esperado según las ecuaciones (1) y (2). En la Figura 11 a) y c) se puede observar que hay heterogeneidad de tamaños y también varias aglomeraciones de partículas para ambos materiales, por esta razón se tomaron micrografías a mayores aumentos (Figura 11 b y d) para medir el tamaño real el cual oscila entre 120 y 230 nm para el material con contenido de níquel y entre 150 a 360 nm para el material sin este elemento.

Figura 11. Micrografías tomadas por MEB-BSE a) y b) material con Ni y c) y d) sin Ni.



4.3 COMPACTACIÓN Y SINTERIZADO

Luego de asegurar que el tamaño de partícula oscilaba en el intervalo esperado, se procedió a realizar el proceso de compactación consolidando así ocho probetas para los diferentes análisis (Tabla 2).

El proceso de sinterizado se realizó a temperaturas de 1100°C y 1200°C con duración de 2 horas y 3 horas para las dos muestras con el fin de evaluar el grado de porosidad. Al finalizar el proceso, se obtuvieron probetas con un acabado superficial óptimo a simple vista y con una consistencia adecuada (Figura 12).

Figura 12. Aspecto de las probetas finalizado el proceso de sinterizado.

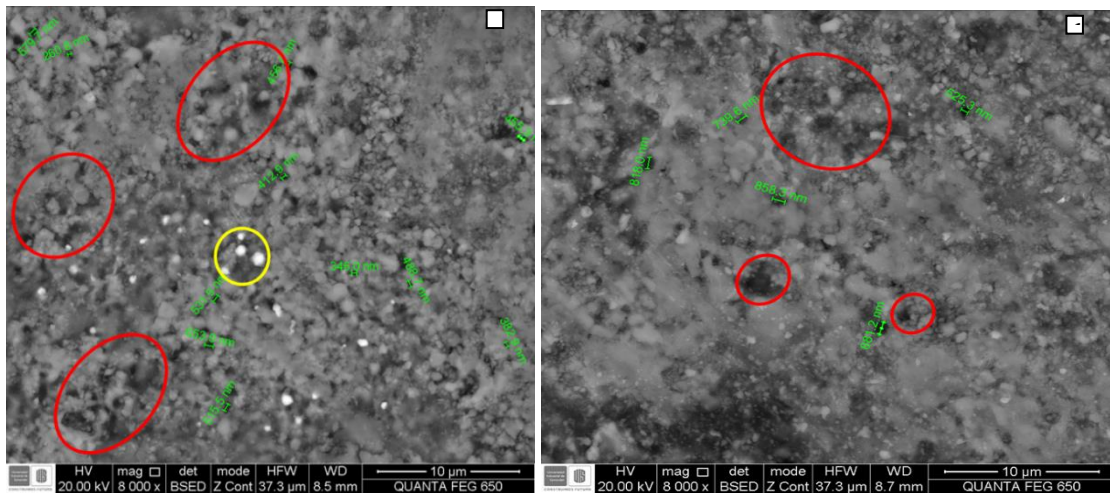


Posteriormente las probetas sometidas a 1100°C fueron observadas mediante MEB con el objetivo de evaluar el grado de porosidad. Para realizar un análisis completo de porosidad varios investigadores han hecho estimaciones visuales del número de poros en cierta área de los materiales a comparar, de tal forma de que se pueda determinar más fácilmente cuál es más poroso [11].

Tomando lo anterior como base, se puede observar en la Figura 13 que a dos horas del sinterizado las probetas presentan poca porosidad (círculo rojo), con un intervalo de tamaño de poro oscila entre los 350 y 650 nm para el material sin contenido de níquel (Figura 13 a) y entre 520 y 880 nm para el material con presencia de níquel que además presenta una mayor cohesión y densidad en su estructura (Figura 13 b), comparada con la probeta desprovista de níquel.

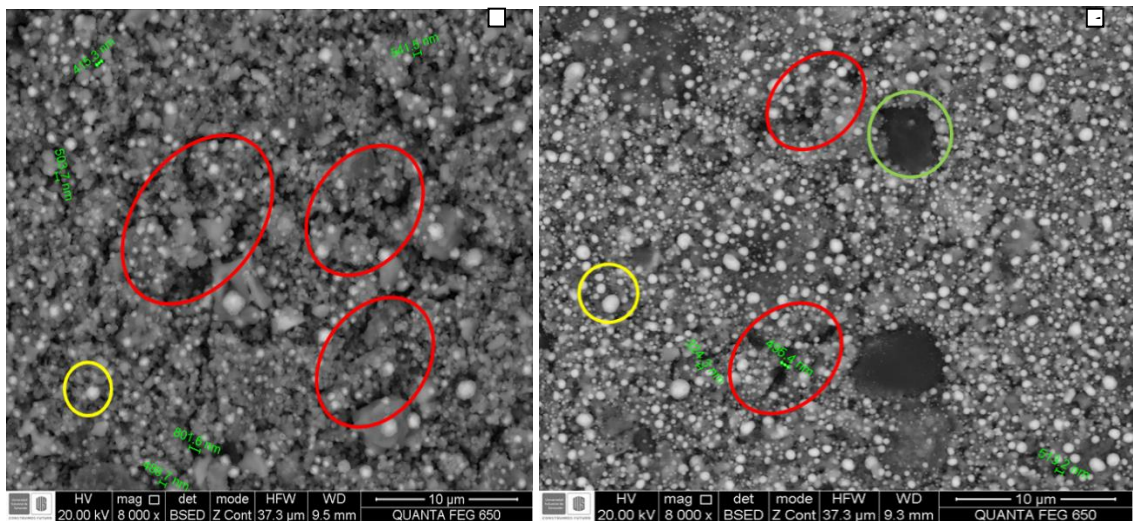
Por otra parte, en la Figura 13 a), se evidencian algunas partículas esféricas color blanco las cuales han sido encerradas por un círculo amarillo y pueden ser indicios que para esta temperatura y a 2h de sinterizado empieza la formación de reforzantes en el material.

Figura 13. Micrografías MEB a 8000X de las probetas con dos horas de sinterización a 1100°C a) Sin níquel, b) Con níquel.



Después de tres horas de sinterizado, se observa en la probeta sin níquel, además de la presencia de poros, la aparición de grietas (Figura 14 a). Con respecto a la probeta con adición de níquel, se observa que al igual que en el sinterizado de dos horas presenta menos porosidad y, por lo tanto, una mayor cohesión y densidad (Figura 14 b).

Figura 14. Micrografías MEB a 8000X de las probetas con tres horas de sinterización a 1100°C a) Sin níquel, b) con níquel.

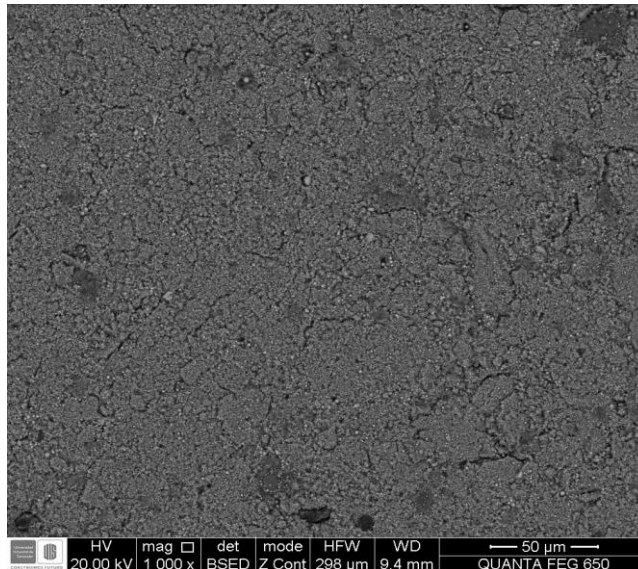


Cabe resaltar que se evidencia un cambio microestructural entre las probetas de dos horas y las de tres horas de sinterizado, dado que a tres horas se observa una gran cantidad de partículas precipitadas de color blanco y en menor cantidad partículas de color oscuro que actuarán como reforzantes del material compuesto.

De esto se puede afirmar que la adición de níquel resultó beneficiosa para disminuir el grado de porosidad del material en los dos tiempos de sinterizado, y que el tiempo adecuado de sinterizado tanto para reducir la porosidad como para propiciar la formación partículas reforzantes del material es de tres horas.

En cuanto a las probetas sometidas por dos horas a 1200°C presentaron gran cantidad de grietas (Figura 15); esto pudo deberse a las mayores dilataciones térmicas y contracciones de los componentes del material a esta temperatura ocasionando falta de uniformidad en la distribución de esfuerzos ya que, en materiales con altos contenido de alúmina, se favorece una contracción del 15% de volumen cuando se alcanza estas temperaturas [12].

Figura 15. Micrografía MEB del material sinterizado durante dos horas a 1200°C.

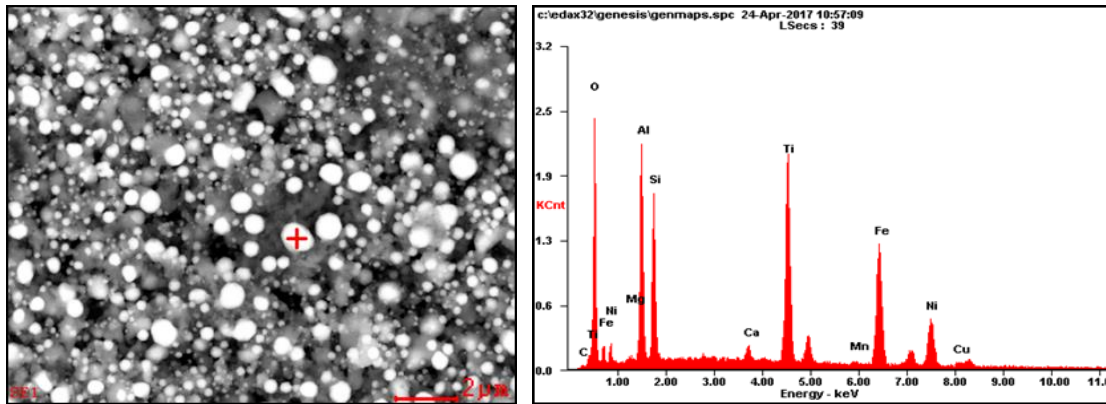


4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL COMPUESTO OBTENIDO EN EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN

Posterior al análisis del grado de porosidad, se procedió a caracterizar el material compuesto con adición de níquel para estimar la composición de las fases reforzantes y la matriz. El análisis EDX de las partículas esféricas de color blanco (Figura 16) tienen altos contenidos de oxígeno y aluminio, aunque también muestra cantidades importantes de

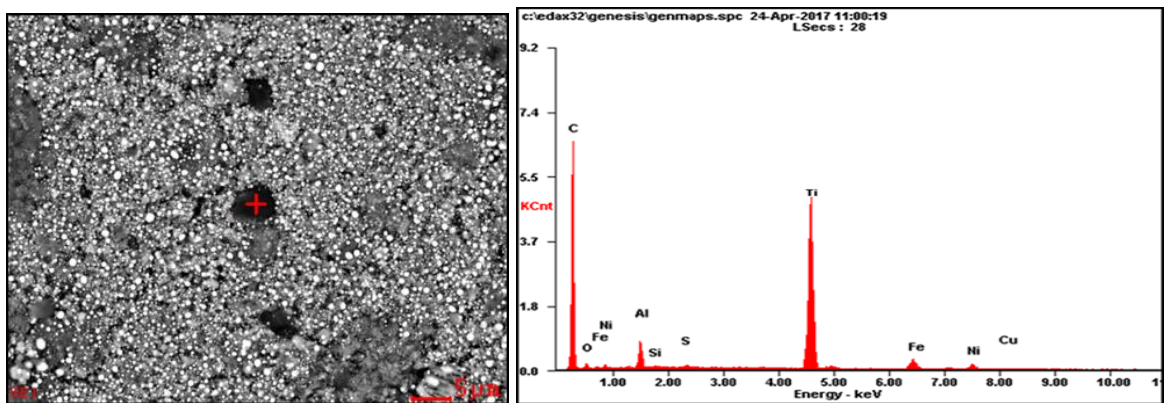
titanio, hierro, silicio y níquel. Esto puede deberse a que el tamaño de la partícula es tan pequeño que al hacer el análisis se toma parte de lo que está alrededor; sin embargo tomando como referencia la morfología de la partícula, su coloración y la composición predominante de oxígeno y aluminio se puede inferir que se trata del refuerzo de alúmina, cuyo tamaño es de orden nanométrico.

Figura 16. Análisis MEB-EDX para las partículas de refuerzo blancas de alúmina.



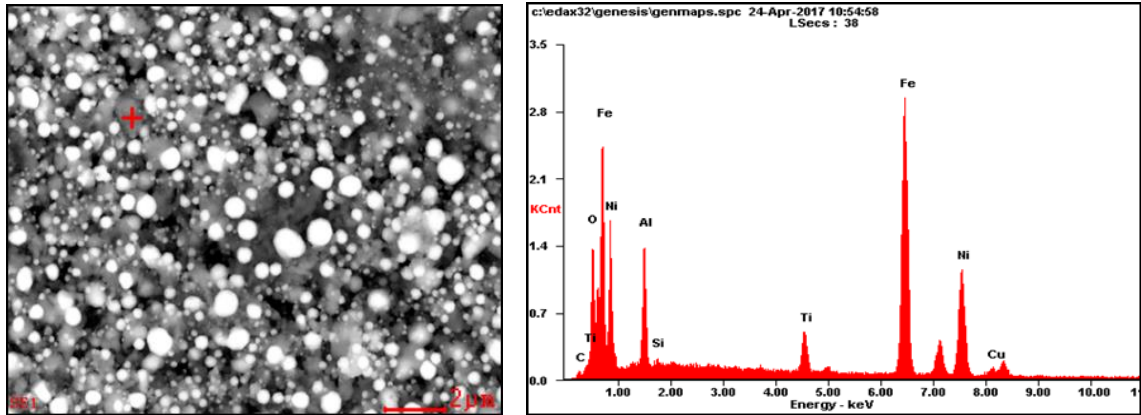
En cuanto las partículas de mayor tamaño y de color oscuro, el análisis EDX mostrado en la Figura 17 señala que se trata de los reforzantes de carburo de titanio.

Figura 17. Resultados prueba MEB-EDX para las partículas oscuras de carburo de titanio.



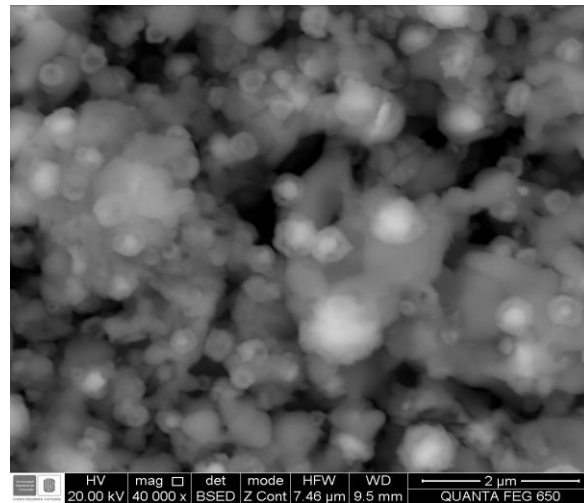
Finalmente, se analizó la composición de la matriz que aparece como una fase color gris claro (Figura 18), donde se destacan los altos contenidos de hierro, níquel, aluminio y oxígeno, además de pequeñas cantidades de titanio y silicio.

Figura 18. Análisis MEB-EDX de la matriz (fase color gris).



Un análisis a mayores aumentos de la microestructura evidencia la presencia de núcleos del refuerzo que se ha formado durante el proceso y cuya interfase con la matriz muestra una especie de anillo. Este tipo de microestructura es llamada core/ring y es propia de los cermets.

Figura 19. Micrografía del material por MEB-BSE a 40000X.



Cuando existe mojabilidad entre la matriz metálica y los refuerzos se forma una solución sólida en la interfase. Esta microestructura se forma mediante un proceso de disolución-precipitación, donde las partículas de refuerzo se disuelven en la matriz metálica durante la sinterización en fase líquida y posteriormente vuelven a precipitar en este anillo junto con los productos intermedios que no alcanzaron a reaccionar [13].

Esta microestructura es conocida además por brindar propiedades al material como dureza la cual fue de 48,3 HRC y tenacidad cuando el tamaño de partícula no supera los 5 μm .

En lo relacionado con los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos, en la gráfica de la figura 20, se observan las curvas de polarización Tafel de los dos materiales con y sin Ni. En la zona superior de la gráfica se encuentra la curva de oxidación del material y hace referencia al ánodo de la celda, por otro lado, en la zona inferior de la gráfica se observa la curva para la reacción de reducción que se da en el cátodo. Los parámetros electroquímicos determinados a partir de la curva se resumen en la Tabla 3.

Figura 20. Curva de polarización para la matriz de Fe y la matriz FeNi materiales.

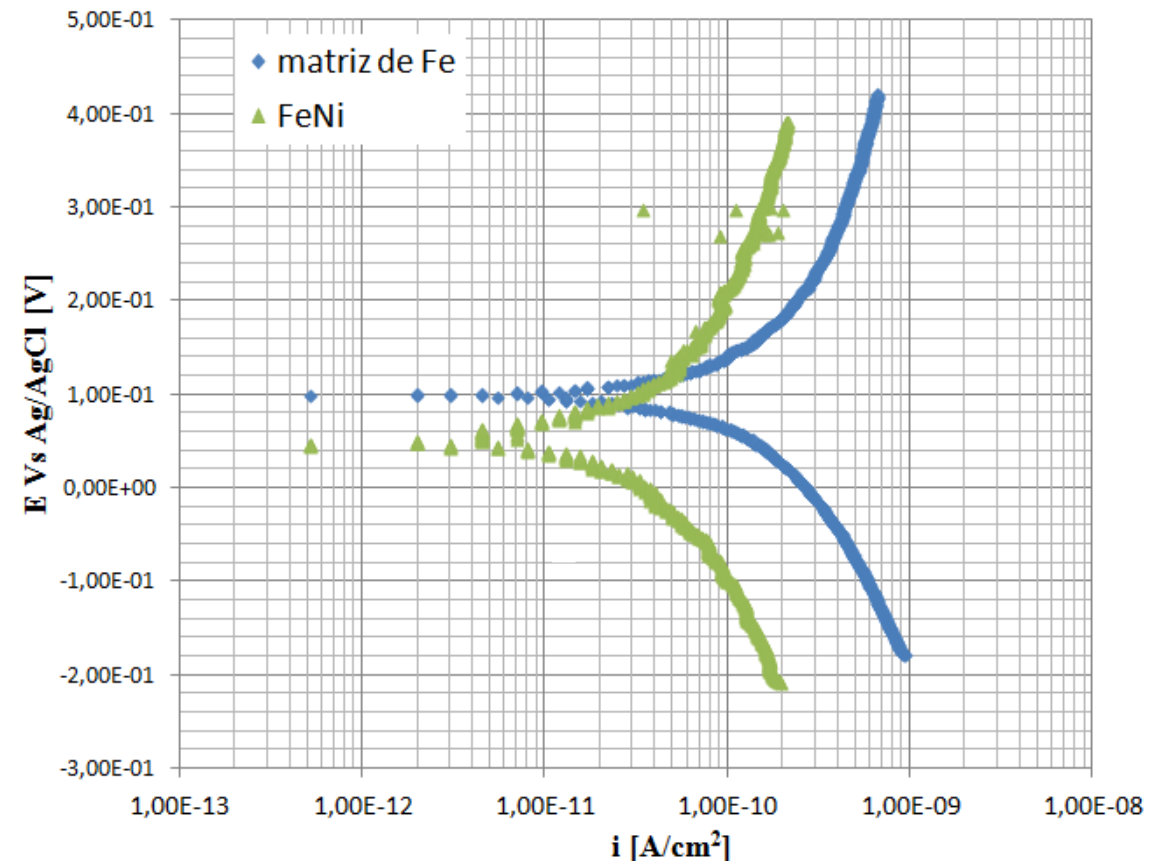


Tabla 3. Resultados cálculos prueba de polarización.

Tipo de material	Ba Pendiente anódica	Bc Pendiente catódica	E corr [V]	I corr [A/cm ²]	Velocidad de corrosión [cm/ año]	Peso equivalente [g]
Con níquel	$5,69 \times 10^{-10}$	$-7,32 \times 10^{-10}$	0,033	$5,408 \times 10^{-12}$	$2,75 \times 10^{-12}$	11,11
Sin níquel	$1,74 \times 10^{-9}$	$-3,39 \times 10^{-9}$	0,055	$5,36 \times 10^{-11}$	$4,15 \times 10^{-11}$	10,98

Con base en los resultados se puede afirmar que la presencia de Ni en el material compuesto genera un desplazamiento de la curva hacia la izquierda, lo que indica una reducción en la densidad de la corriente de corrosión, en valores cercanos a un orden de magnitud, lo que está directamente relacionado con el aumento de la resistencia a la corrosión debida a la presencia de níquel en la matriz del material.

Por otro lado, se observa que los potenciales de ambos materiales son positivos, sin embargo los potenciales de oxidación del hierro y de las aleaciones hierro-níquel tiene valores negativos, esto se puede justificar con la formación de óxido de hierro en la matriz, lo cual se puede respaldar con base a los análisis EDX de la matriz del material (Figura 18). Además se observan que las pendientes de las curvas son bastante pronunciadas ya que el proceso de corrosión se da por un control de transporte y no por control cinético.

5. CONCLUSIONES

- Con base a la caracterización del material obtenido, se puede concluir que el proceso de reducción del óxido de níquel para la consolidación de la matriz junto con el hierro fue exitoso, logrando así buenos resultados en los diferentes análisis efectuados.
- En cuanto a la caracterización de los precursores se pudo evidenciar que estos tenían un alto grado de pureza, sin embargo, se encontraron pequeños vestigios de impurezas provenientes de la aleación de aluminio y del proceso de molienda previo, aunque esto no influyó en los resultados de las pruebas posteriores.
- De acuerdo a lo previsto en el estudio, durante el proceso de molienda a nivel nanométrico se formaron las fases reforzantes (Al_2O_3 y TiC) que contribuyeron a la mejora de las propiedades finales del material como la dureza, cuyo valor fue de 48,3 HRC.
- Se determinó que la temperatura de sinterización a 1100°C y tiempo de tres horas fue la más adecuada, ya que no era evidente la formación de grietas. Por otro lado, se observó que la presencia de porosidad es mínima para ambos materiales debido a que la matriz se consolidó exitosamente, sin embargo, se puede afirmar que la adición de níquel contribuyó a que el material presentara una mayor cohesión y por lo tanto una menor porosidad.
- Mediante la prueba electroquímica se comprobó que la presencia de níquel en la matriz del material compuesto permitió mejorar su resistencia a la corrosión, esto se ve evidenciado en la disminución de la corriente de corrosión que este material presenta con respecto al desprovisto de níquel.

- Se puede afirmar que el proceso de molienda previa en anillos es eficiente, puesto que logró reducir los tiempos de molienda de alta energía de 100 a 7.5 horas minimizando costos de producción. Además, se pudo comprobar que la fabricación de un material mediante metalurgia de polvos garantiza una distribución uniforme y una morfología adecuada de los reforzantes que finalmente proporciona una buena combinación de propiedades mecánicas en el material.

6. RECOMENDACIONES

- Se debe llevar un control exhaustivo del tamaño de partícula de los precursores, el cual se debe encontrar entre 100-300 nanómetros, para garantizar la cinética de reacción del material.
- En el momento de molienda de alta energía, se recomienda mantener un flujo constante de nitrógeno puesto que, sin este gas, el material se oxidaría fácilmente debido al tamaño en escala nanométrica.
- Durante el proceso de sinterizado es importante realizar un calentamiento y enfriamiento lento en el horno para evitar contracciones volumétricas que puedan generar grietas en el material y que en consecuencia afecten sus propiedades mecánicas.

REFERENCIAS

- [1] N.J Welham, Mechanochemical reaction between ilmenite FeTiO_3 and aluminium, Departamento de materiales ,Universidad Nacional de Australia, 2 de Diciembre 1997.
- [2] Xie. J , Duan X, Shao G, Yi Z, Li J, Yuan R y Guo J . Synthesis of precursor- Derived TiC-Ni based nanocomposites by direct reduction and carburization processing. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5.287-291. 2003
- [3] Kovayashi K & Kim'Hero O. Fabrication of TiC-20 mass% Ni Cermet Using MA-PCS process. *Materials transactions.* 47(10) 2561-2565. 2006
- [4] Nuilek, K., Memongkol, N., & Niyomwas, S. The effect of TiO_2 on synthesizing Fe-TiC composites. In *Proceeding of 4th Thailand Material Science and Technology Conference, Bangkok* (pp. 320-322). 2006
- [5]. Barrios I, Gasga J. Estudio de materiales compuestos de titanato de aluminio Al_2TiO_5 estabilizado con ilmenita FeTiO_3 y reforzado con Al_2O_3 y TiO_2 . *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 30(2),210-221. 2010.
- [6] Khoshhal, R., Soltanieh, M., & Boutorabi, M. A. Formation mechanism and synthesis of Fe-TiC/ Al_2O_3 composite by ilmenite, aluminum and graphite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 45, 53-57. 2014
- [7] Khoshhal, R., Soltanieh, M., & Boutorabi, M. A. Formation mechanism and synthesis of Fe-TiC/ Al_2O_3 composite by ilmenite, aluminum and graphite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 45, 53-57. 2014.
- [8] Kim J.M, Park J.S & Yun H.S. Microstructure and mechanical properties of TiC nanoparticle- Reinforced Iron-Matrix composites. *Strength of Material.* 46 (2), 177-183. 2014

- [9] Niksirat, Sh, Raygan and S.Moradi Ghiassabadi. Mechanothermal reduction of hematite and anatase mixture by two different forms of carbon as reductant for in- situ production of Fe-TiC Nanocrystalline composite. Iranian Journal of materials science and engineering. Volumen 12 N 2. Junio 2015.
- [10] Franco Stupenengo, Materiales compuestos capítulo 10, Instituto industrial de tecnología república de Argentina, página 6, 7,8, diciembre de 2011.
- [11] Euskal Herriko Unibertsitatea. Materiales compuestos, Tecnologías de fabricación, departamento de ingeniería mecánica y materiales, escuela superior de ingeniería Bilbao 2008.
- [12] Becerra, K, & Arismendy E. Obtención de material cerámico a partir de ilmenita por molienda mecánica de alta energía y reducción carbotérmica (tesis de pregrado). Universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 2008
- [13] Zhang, S., Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties. Materials Science and Engineering: A . 163(1): p. 141-148. 1993.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA.

Alvaredo Olmos, Paula. Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. Noviembre 2012.

Chen, S.J. Williams, S.J. Campbell, and G.M Wang. Materials Science and Engineering A271, 485- 490. 1999

Kalpakjian Serope. Schmid Steven R. Manufactura, ingeniería y tecnología. Cuarta edición. capitulo 9 pág 232. 2002.

Kang, S. Recent Advances in Cermet Materials and Industrial Applications. in World congress PM2010. Special Interest Seminar: Hard materials beyond traditional tungsten carbide hardmetals. Florencia.2010.

Merino del Amo, Nuria. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono. Tesis doctoral. 978-84-693-7725-3. Madrid. 2010.

Varón D. A. Henao J. A. Pinilla J A, Gonzales C, Tabares JA y Betancour JD . Estudio de las Transformaciones del Mineral Ilmenita (FeTiO_3) de Puerto Colombia (Atlántico) Producidas Durante la Molienda de Alta Energía. Revista colombiana de física, 40(1), 68-70. 2008

Zhang, S., Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties. Materials Science and Engineering: A. 163(1): p. 141-148. 1993.