



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO POR SINTERIZADO DE UNA  
MEZCLA DE  $TiB_2/Al_2O_3-Ti$**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO**

**FERNANDO ANDRÉS CHONG IP**

PROFESOR GUÍA:  
MARCO ANTONIO BÉJAR VEGA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
AQUILES HORACIO SEPÚLVEDA OSSES  
EDUARDO ANTONIO DONOSO CATALÁN

SANTIAGO DE CHILE  
NOVIEMBRE 2010

# Agradecimientos

A mi familia, amigos y profesores:

A todos quienes colaboraron y me apoyaron para realizar este trabajo, por su dedicación y paciencia.

A mi padre y madre quienes me criaron y me dieron la educación. Mi educación siempre la tendré conmigo.

Para mis amigos, quienes siempre mantuvieron la fe en mí, y me apoyaron en todo momento.

Un reconocimiento a los profesores de la universidad y del taller mecánico de Molina y a las secretarias del 4to, que sin su ayuda no podría haber asistido a mi último paseo mecánico.

RESUMEN DE LA MEMORIA  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL MECÁNICO  
POR: FERNANDO CHONG IP  
FECHA: 08/11/2010  
PROF. GUÍA: Sr. MARCO  
ANTONIO BÉJAR

### “OBTENCIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO POR SINTERIZADO DE UNA MEZCLA DE $TiB_2/Al_2O_3-Ti$ ”

En este trabajo se estudió la factibilidad de obtener un material cerámico sinterizado a partir de una mezcla de polvos de diboruro de titanio con alúmina y polvos de titanio elemental ( $TiB_2/Al_2O_3-Ti$ ) y se caracterizó el material resultante.

Los polvos de  $TiB_2/Al_2O_3$  fueron obtenidos por síntesis por combustión (SC) a partir de dos mezclas de polvos reactivos. La primera con aluminio (Al), óxido de titanio ( $TiO_2$ ) y óxido de boro ( $B_2O_3$ ) y la segunda con Al,  $TiO_2$  y ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). Los polvos reactivos fueron mezclados durante 2 h, compactados en frío y posteriormente calentados en un horno con atmósfera de argón.

El compuesto obtenido de la SC pasó por una etapa de molienda y se mezcló con titanio elemental. La mezcla se compactó a 554[MPa] y se calentó a 1100[°C] en diferentes atmósferas: argón, nitrógeno o aire.

La caracterización de los materiales sinterizados comprendió: microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), ensayo de desgaste abrasivo y medición de microdureza.

El material sinterizado resultante presentó baja porosidad, buena resistencia al desgaste y una microdureza máxima de 680  $HV_{0,1}$ . El material presentó dos regiones, una externa de color ocre y otra interna color negro.

Se concluye que se logró obtener un material cerámico sinterizado a partir de una mezcla de polvos de  $TiB_2/Al_2O_3-Ti$ , de buena resistencia al desgaste, alta microdureza y baja porosidad.

## INDICE

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Antecedentes Generales	1
	Motivación	1
1.2	Objetivos	2
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1	Alúmina	3
2.2	Diboruro de titanio	3
2.3	Síntesis por combustión	3
2.3.1	Clasificación de síntesis por combustión	4
2.3.2	Parámetros de VCS	5
2.3.3	Porosidad resultante de la síntesis por combustión	5
2.3.4	Densificación resultante de la síntesis por combustión	5
2.3.5	Temperatura adiabática por síntesis por combustión	6
2.3.6	Reacciones químicas Involucradas en la SC	7
2.3.7	XRD de TiB <sub>2</sub> producto de SC	8
<b>3</b>	<b>Metodología Experimental</b>	<b>9</b>
3.1	Etapas	9
3.1.1	Obtención de polvos	10
3.1.2	Sinterización	11
3.1.3	Evaluación	12
3.2	Equipos	12
3.2.1	Deshidratación y Secado de polvos	12
3.2.2	Mezcla de polvos	12
3.2.3	Compactación en frío de la mezcla	13
3.2.4	Síntesis por combustión	13
3.2.5	Caracterización de materiales	15
3.3	Composición de la mezcla para VCS	17
3.4	Composición de la mezcla para sinterización	18
<b>4</b>	<b>Resultados experimentales</b>	<b>19</b>
4.1	Obtención de polvos de TiB <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
4.1.1	Factibilidad termodinámica de la combustión	19
4.1.2	Síntesis de TiB <sub>2</sub> a partir de Ti y B elementales	19
4.1.3	Mecanismo de la reacción de síntesis	19
4.1.4	Resultados de la combustión	21
4.1.5	Pérdidas de masa en la combustión volumétrica	25
4.1.6	Efectos de la presión de compactación	25
4.1.7	Molienda	25
4.2	Sinterización	26
4.3	Caracterización	27
4.3.1	Fases presentes	27
4.3.2	Microestructura	28
4.3.3	Porosidad	33
4.3.4	Medición de microdureza	33
4.3.5	Ensayo de desgaste abrasivo	35
<b>5</b>	<b>Discusión de resultados</b>	<b>39</b>
5.1	Obtención de polvos de TiB <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
5.1.1	Caracterización termodinámica de VCS	39
5.1.2	Reacción de síntesis por combustión	39
5.1.3	Boratos utilizados	40

5.2	Proceso de sinterización.....	41
5.3	Caracterización de los materiales .....	41
5.3.1	Fases presentes .....	41
5.3.2	Ensayo de microdureza .....	42
5.3.3	Ensayo de desgaste .....	43
5.3.4	Discusión de microestructuras.....	44
<b>6</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>46</b>
6.1	Conclusiones.....	46
6.2	Recomendaciones .....	47
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>48</b>
	<b>ANEXO A. FICHA TÉCNICA DE COMPUESTOS .....</b>	<b>50</b>
	<b>ANEXO B. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....</b>	<b>51</b>
B1.	EXP 7 .....	51
B2.	EXP 8 .....	52
B3.	EXP 49 clara.....	53
B4.	EXP 49 negro .....	54
B5.	EXP 52 clara.....	55
B6.	EXP 52 negro .....	56
B7.	Muestra de óxido de boro .....	57
	<b>ANEXO C. MEMORIAS DE CÁLCULO .....</b>	<b>58</b>
C1.	Cálculo y puesta a punto de la prensa hidráulica.....	58
C2.	Cálculo de la carga para el ensayo de desgaste por abrasión .....	59
	<b>ANEXO D. FOTOS DE PROBETAS .....</b>	<b>61</b>
D1.	EXP 3 .....	61
D2.	EXP 11 .....	62
D3.	EXP 23 .....	62
D4.	EXP 35 .....	63
D5.	EXP 49 .....	63
D6.	EXP 50 .....	63
D7.	EXP 51 .....	64
D8.	EXP 52 .....	64
	<b>ANEXO E. DIAGRAMAS DE FASE.....</b>	<b>65</b>
	<b>ANEXO F. MICROGRAFÍAS ÓPTICAS .....</b>	<b>68</b>
F1.	EXP 3.....	68
F2.	EXP 49 .....	69
F3.	EXP 51 .....	71
	<b>ANEXO G. MICROSCOPIA ELÉCTRICA.....</b>	<b>74</b>
G1.	EXP 41 .....	74
G2.	Polvo $TiB_2/Al_2O_3$ .....	77
G3.	EXP 51 .....	79
G4.	EXP 49 negra .....	80
G5.	EXP 49 blanca.....	83
	<b>ANEXO H. DIAGRAMAS DE ELLINGHAM .....</b>	<b>86</b>

# 1 Introducción

## 1.1 Antecedentes Generales

Los materiales cerámicos presentan propiedades interesantes como alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, pero su fragilidad limita su uso para aplicaciones de grandes esfuerzos. El avance en incrementar su resistencia posibilita usar cerámicos en aplicaciones severas como, por ejemplo en herramientas de corte.

Uno de los materiales cerámicos tradicionalmente utilizados ingenierilmente es la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pero limitada por su baja resistencia a la fractura y poca resistencia al choque térmico. Otro material cerámico que recientemente ha adquirido gran importancia es el diboruro de Titanio ( $\text{TiB}_2$ ) que exhibe interesantes propiedades: baja densidad, alta dureza, alto punto de fusión, alto módulo elástico [1], alta conductividad eléctrica y resistencia a ácidos y metales fundidos [2], resistencia a la oxidación [3] y resistencia al impacto.

El proceso tradicional para crear el material compuesto de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  implica alto uso de energía y tiempo. Los cerámicos se sintetizan de manera independiente previo a la preparación del compuesto. Un nuevo proceso denominado síntesis por combustión (SC) se ha usado para sintetizar el material en una sola etapa y con ahorro considerable de tiempo y energía.

La síntesis por combustión (SC) es un método relativamente nuevo, simple y que requiere poca energía [16]. Debido a lo anterior ha atraído la atención como alternativa a los procesos que requieren largos calentamientos. La SC se basa en reacciones exotérmicas cuando sus componentes son encendidos y puede llegar a temperaturas muy altas (hasta  $5000^\circ\text{K}$ ) [5]. Este proceso posibilita la producción de varios tipos de materiales y compuestos de fases metaestable de alta pureza.

Debido a las altas temperaturas alcanzadas durante la SC, la porosidad de las especies es alta. El proceso de sinterización posibilita la densificación de la estructura del material y la reducción de la porosidad.

En la presente memoria se usó el método de SC por aluminotermia para sintetizar  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), boratos ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  o  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y aluminio (Al). El material obtenido de la SC (que es muy poroso) fue molido y sinterizado con Ti en una segunda etapa. Se analizaron las fases presentes, la microestructura, la resistencia al desgaste y la microdureza del material sinterizado con Ti y del  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además los resultados de los análisis de resistencia al desgaste y la microdureza fueron comparados con dos calidades de aceros.

## Motivación

La presente memoria fue motivada en el afán de obtener materiales cerámicos de utilidad industrial por medio de procesos relativamente simples y de menor costo energético a los convencionales. Se desea producir un material cerámico compuesto con alta resistencia al desgaste abrasivo y dureza.

## 1.2 **Objetivos**

Estudiar la factibilidad de obtener un material cerámico sinterizado a partir de una mezcla de polvos de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y polvos de Ti.

### **Objetivos específicos**

- Obtener polvos de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de boratos y óxido de titanio mediante síntesis por combustión asistida con aluminotermia.
- Sinterizar polvos de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mezclados con Ti elemental.
- Caracterizar las propiedades de los materiales obtenidos en cuanto a: microdureza y resistencia al desgaste.

## 2 Antecedentes

### 2.1 Alúmina

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un material cerámico ampliamente utilizado como material refractario para hornos, aislante de cables eléctricos y como material abrasivo. Su aplicación es limitada por su baja resistencia a la fractura [4].

### 2.2 Diboruro de titanio

El diboruro de titanio ( $\text{TiB}_2$ ) es un material cerámico avanzado, con propiedades interesantes para usos de ingeniería, tal como se observa en la Tabla 2.1 de ESK Advanced Technical Ceramics. El material es liviano con una baja densidad, de alta resistencia a la fractura y Módulo de Young, baja resistividad y alta conductividad eléctrica. Además tiene alta dureza (22-25 GPa / 2500 HV) [1], alto punto de fusión, alta resistencia al contacto con ácidos y metales fundidos y buena resistencia a la oxidación hasta 900[°C] [3].

**Tabla 2.1: Propiedades del  $\text{TiB}_2$**

Propiedad del Material	Unidades	Valor
Densidad	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	> 4,5
Porosidad	P [%]	< 1,5
Dureza Knoop	HK 0.1 [GPa]	25,6
Módulo de Young	E [GPa]	575
Módulo de Ruptura	$\sigma_B$ [MPa]	500
Módulo de Weibull	m	16
Módulo de Poisson	$\nu$	0,11
Coeficiente de expansión térmica		
20 - 500°C	$\alpha$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]	6,7
500 - 1000°C	$\alpha$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]	8,2
Conductividad térmica		
a 50°C	$\lambda$ [W/m K]	54
Resistividad eléctrica		
a 20°C	$\rho$ [ $\Omega$ cm]	$2 \cdot 10^{-5}$

Fuente: ESK Advanced Technical Ceramics

### 2.3 Síntesis por combustión

La síntesis por combustión (SC) es un método de formación de compuestos en la que la energía para la síntesis proviene del calor generado por reacciones exotérmicas. Este proceso requiere una fuente externa inicial de calor para la ignición de las reacciones y luego estas mismas sustentan las reacciones posteriores.

En procesos de SC se han registrado temperaturas entre 2000[°K] a 5000[°K]. En muchos casos la alta temperatura posibilita fases líquidas de alguno de los componentes, lo cual ayuda a la densificación del material resultante por un efecto de capilaridad. La SC

posibilita la producción de varios tipos de materiales y compuestos de fase metaestable de alta pureza[5].

### 2.3.1 Clasificación de síntesis por combustión

La SC se ha clasificado según la forma de ignición de reactantes y según el tipo de reactantes presentes en la combustión.

#### La clasificación de la SC según la forma de ignición.

La síntesis auto sustentada de alta temperatura o SHS, (Self-propagating High-temperature Synthesis) (ver Figura 2.1(a)) es un tipo de SC en que la ignición empieza en una zona local y se propaga por el cuerpo en un frente de combustión. El encendido usualmente se realiza mediante una descarga eléctrica. La velocidad del frente de combustión y la de reacción pueden ser calculadas si se conocen las características físico químicas del medio, la temperatura instantánea y concentración en todo el cuerpo.

La síntesis de combustión volumétrica o VCS, (Volumetric combustion Synthesis) (ver Figura 2.1(b)) es un tipo de SC donde la ignición sucede en todo el volumen de forma simultánea. VCS requiere el calentamiento uniforme de todo el cuerpo hasta que la reacción ocurre simultáneamente en todo el volumen.

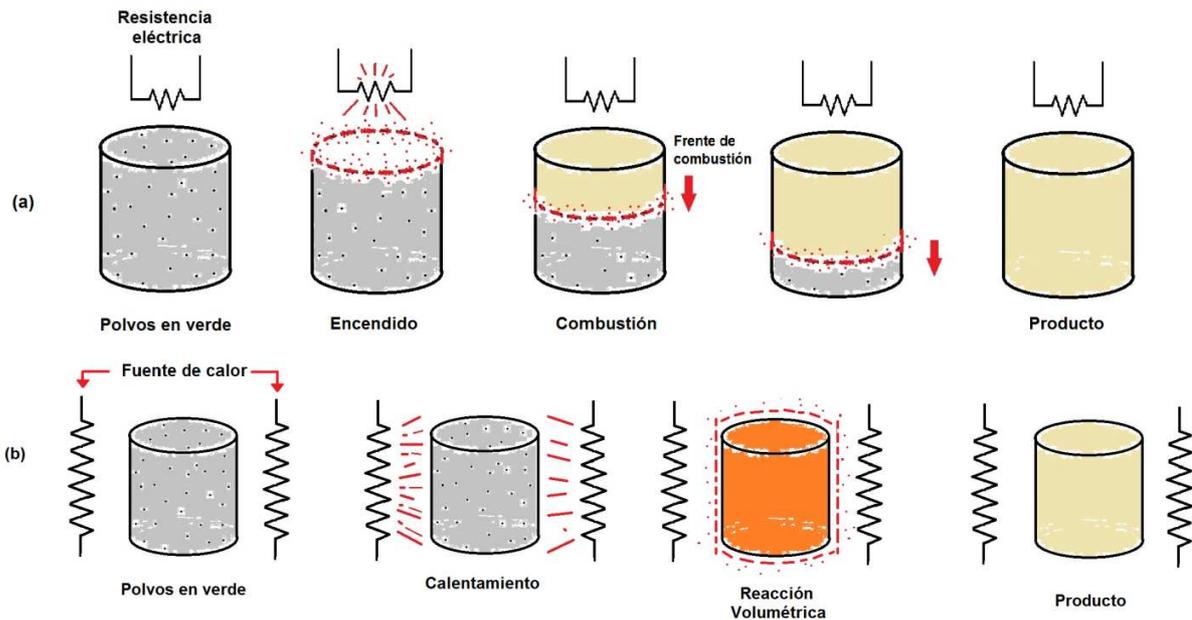


Figura 2.1 Formas de síntesis de combustión  
(a) SHS (b) VCS

#### La clasificación de la SC según tipo de reactantes.

Según esta clasificación existe SC entre sólidos, sólidos con gases y CS de reducción. Los SC entre sólidos son donde participan compuestos en fase sólida. Las SC gas-sólido involucra al menos un reactivo en estado gaseoso en la reacción principal.

La CS de reducción es un proceso en dos pasos. La primera etapa es de reducción de óxidos, liberación de metales reducidos, síntesis de otros óxidos más estables y liberación de energía. La segunda etapa es la síntesis de compuestos con metales liberados en la primera etapa [6].

### **2.3.2 Parámetros de VCS**

Según el estudio de P. Mossino [5], existen varios parámetros que condicionan la reacción durante el proceso como el tamaño de las partículas de los reactivos, la estequiometría de los reactantes, la presión, el contacto entre los polvos de los reactivos y densidad. Estos aspectos son importantes para determinar las pérdidas calóricas, la temperatura y el frente de combustión, así como la calidad de los productos y su granulometría final.

### **2.3.3 Porosidad resultante de la síntesis por combustión**

Una característica de los productos de la SC es su alta porosidad. Debido a ella, las propiedades mecánicas de los materiales se ven reducidas [7]. Entre los factores que influyen en la porosidad están [6]:

#### **Porosidad inicial**

Los polvos compactados en verde poseen porcentaje de porosidad entre 20% y el 50%. La porosidad inicial puede disminuir al densificar el producto final de la SC o puede aumentar por escape de gases.

#### **Generación Gases**

Durante las reacciones de combustión se pueden generar gases en el interior de cuerpo, que pueden quedar atrapados en el interior durante el proceso.

#### **Cambios de volumen**

Corresponde a las diferencias de volumen entre los reactivos y los productos. El reajuste de los enlaces y cambios en las estructuras atómicas crea poros en el interior del cuerpo.

La porosidad puede ser controlada mediante aditivos que se agregan en la mezcla de polvos y que no afectan la reacción general. Los aditivos sirven como aglomerantes entre los elementos y disminuyen la porosidad final.

### **2.3.4 Densificación resultante de la síntesis por combustión**

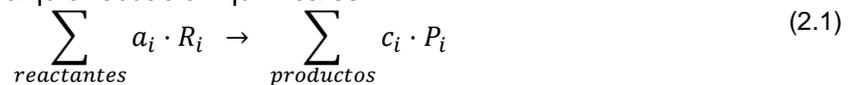
La densificación puede ser aumentada al controlar el tamaño de los polvos, la densidad en verde, la tasa de calentamiento y la atmósfera del proceso. Adicionalmente se puede aplicar presión durante el proceso de dos formas: Presión en caliente o presión isostática en caliente. La aplicación de presión en caliente deforma las fases sólidas y hace fluir las fases líquidas hacia los poros para llenarlos. La densificación aumenta con

estos métodos, sin embargo puede causar pérdida de homogeneidad en la estructura del producto, esto si la fase líquida tiene un contenido más rico que la fase sólida.

### 2.3.5 Temperatura adiabática por síntesis por combustión

Se denomina "Temperatura adiabática" ( $T_{ad}$ ) a la temperatura máxima alcanzada durante la combustión como. Lo anterior se debe a que se asume que existe un sistema exotérmico y térmicamente aislado, por tanto sin intercambio de calor con su entorno (pérdidas calóricas). En un sistema aislado todo el calor generado por la reacción exotérmica eleva la temperatura de las sustancias del sistema. La temperatura adiabática corresponde entonces al límite superior de temperatura que es posible lograr durante la SC

La forma general de cualquier ecuación química es:



donde:

- $R_i$  = Reactante i
- $a_i$  = Cantidad de moles del reactante i
- $P_i$  = Producto i
- $c_i$  = Cantidad de moles del producto i

La diferencia de energía de una reacción en condiciones estándar (298[K]) entre los productos y los reactantes es

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \sum_{\text{productos}} \Delta H_f^{\circ} - \sum_{\text{reactantes}} \Delta H_f^{\circ} \quad (2.2)$$

donde

$\Delta H_f^{\circ}$  = calor de formación o entalpía de formación en condiciones estándar (298[K])  $\left[ \frac{kJ}{mol} \right]$

La reacción es exotérmica, es decir libera energía, si:

$$\Delta H_{\text{reacción}} < 0 \quad (2.3)$$

Para una reacción a una temperatura distinta de la temperatura estándar se debe considerar el calor de formación de las especies a temperatura estándar, las entalpías de cambios de fase y las variaciones de entalpía desde la temperatura de las especies a la temperatura estándar. La ecuación (2.2) queda como:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^T = \sum_{\text{productos}} \left( \Delta H_f^{\circ} + \int_{T^{\circ}}^T C_p \cdot dT + \sum \Delta H_{\text{fase}} \right) - \sum_{\text{reactantes}} \left( \Delta H_f^{\circ} + \int_{T^{\circ}}^T C_p \cdot dT + \sum \Delta H_{\text{fase}} \right) \quad (2.4)$$

donde:

$\Delta H_f^{\circ}$  = calor de formación o entalpía de formación en condiciones estándar (298[K])  $\left[ \frac{kJ}{mol} \right]$

$\int_{T^{\circ}}^T C_p \cdot dT$  = Variación de entalpía entre T y  $T_0$  (298[K])  $\left[ \frac{kJ}{mol} \right]$

$C_p$  = Calor específico a presión constante  $\left[ \frac{kJ}{mol \cdot K} \right]$

$\sum \Delta H_{fase} =$  Suma de los calores de las transformaciones de fase de la especie  $\left[ \frac{kJ}{mol} \right]$

Si se considera  $T = T_{ad}$ , entonces:

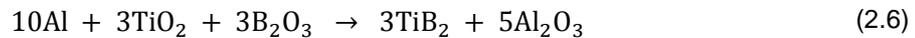
$$\Delta H_{reacción}^{T_{ad}} = \sum_{\text{productos}} \left( \Delta H_f^\circ + \int_{T^\circ}^{T_{ad}} C_p \cdot dT + \sum \Delta H_{fase} \right) - \sum_{\text{reactantes}} \left( \Delta H_f^\circ + \int_{T^\circ}^{T_{ad}} C_p \cdot dT + \sum \Delta H_{fase} \right) \quad (2.5)$$

Conocer la temperatura adiabática ( $T_{ad}$ ) es importante para los resultados de la SC. Se puede determinar si la temperatura del sistema supera la temperatura de fusión de alguna fase, lo que podría causar deformaciones adicionales en el cuerpo. La temperatura adiabática está relacionada con la porosidad final y el crecimiento del grano, por lo tanto estas características se pueden controlar al variar la temperatura adiabática.

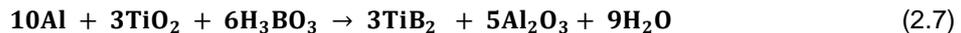
La temperatura adiabática puede ser controlada mediante aditivos que no participan en la reacción principal y actúan como diluyentes térmicos para disminuir la temperatura adiabática y con esto, evitar deformación excesiva del cuerpo y controlar la densificación [8]

### 2.3.6 Reacciones químicas involucradas en la SC

En el presente estudio se usa aluminio como agente reductor y óxidos de boro y titanio produciéndose la reacción de la siguiente ecuación (2.6) [8].

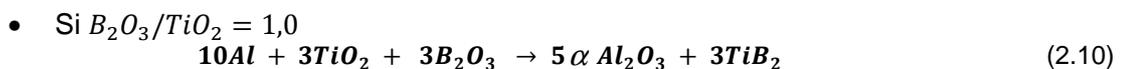
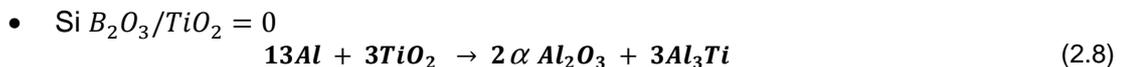


También es posible realizar la síntesis reemplazando el  $B_2O_3$  por  $H_3BO_3$ . El  $H_3BO_3$  resulta de la hidratación de  $B_2O_3$  y durante la reacción el ácido bórico se descompone dejando el óxido de boro y agua. La reacción se describe en la siguiente ecuación (2.7) [8].

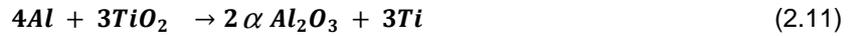


Los resultados experimentales con una mezcla estequiométrica de la ecuación (2.7) indican que el compuesto  $Al_2O_3/TiB_2$  resultante es más poroso que los resultados de la una mezcla con las proporciones de la ecuación (2.6) [8].

En el sistema  $Al-TiO_2-B_2O_3$ , las reacciones posibles dependen de la razón molar de  $B_2O_3$  y  $TiO_2$  [10].



La síntesis de  $TiB_2$  requiere que los elementos estén en forma elemental para la formación del compuesto. El balance estequiométrico de la disociación de los óxidos se describe a continuación[8].



Los elementos libres se unen por difusión al aprovechar el calor liberado por estas reacciones de óxido-reducción

### 2.3.7 XRD de $TiB_2$ producto de SC

En la Figura 2.2 se muestran patrones de XRD para muestras de  $TiB_2/Al_2O_3$  sintetizadas a partir de Al,  $TiO_2$  y  $B_2O_3$  por medio de SHS. La muestra (a) está sintetizada sin aditivos adicionales, mientras que la muestra (b) contiene un aditivo espumante para reducir la porosidad del producto final. Los patrones de difracción para ambas muestras indican la presencia de  $TiB_2$ . La muestra (a) contiene una cantidad de  $TiO_2$  que no reacciona durante la SC [7].

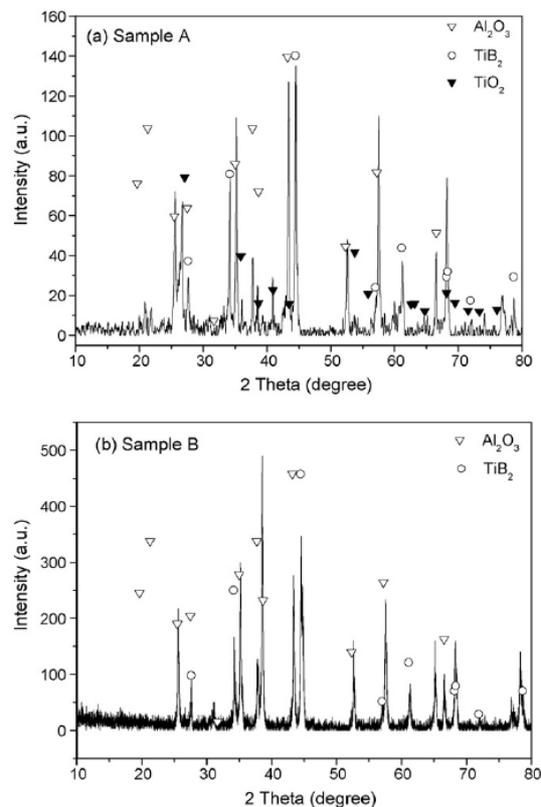


Figura 2.2: (a y b) patrón de XRD para muestras de  $TiB_2/Al_2O_3$ [7]

### 3 Metodología Experimental

La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo de la metodología experimental seguida.

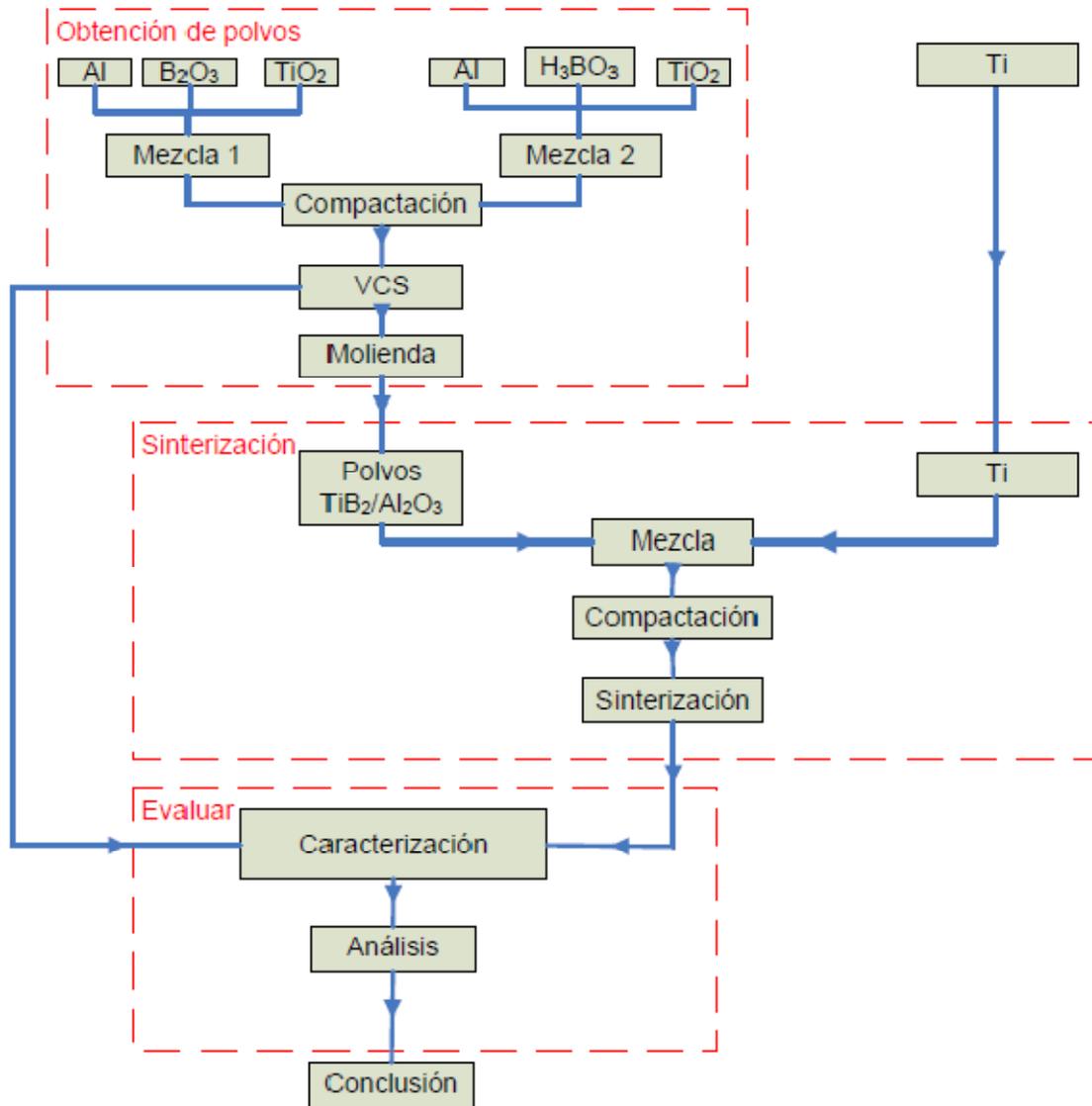


Figura 3.1: Diagrama de flujo para la metodología experimental

#### 3.1 Etapas

Las etapas principales de la metodología experimental son: obtención de polvos, sinterización y evaluación. Cada una de ellas corresponde a un objetivo específico mencionados en la sección 1.2.

### 3.1.1 Obtención de polvos

#### 3.1.1.1 Caracterización de Insumos

Se caracterizaron las materias primas en cuanto a granulometría y pureza. Las materias primas fueron: aluminio, rutilo, ácido bórico y titanio elemental. En el Anexo A se muestra la ficha técnica otorgada por el proveedor para cada uno de las especies a usar.

#### Aluminio

En el presente estudio se utilizó aluminio elemental en polvo. Debido a su alta reactividad y reacciones exotérmicas el manejo debe ser cuidadoso, lo anterior hace que su venta y obtención sea muy restringida, sin embargo fue posible obtener una autorización de la Dirección General de Movilización Nacional que es el ente regulador que autoriza su venta. La compra de aluminio se realizó a la empresa MetalBras Ltda. El aluminio fue de una granulometría de 56 [ $\mu\text{m}$ ]

#### Oxido de titanio

El óxido de titanio en forma de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) es una de las más comunes de hallar el titanio en la naturaleza. Debido a esto es relativamente fácil de obtener y almacenar en comparación al titanio metálico en polvo. El rutilo para este estudio se adquirió en Droguería Michelson S.A y poseía las siguientes características:

- Granulometría: 0,08% Residuo en 325 mesh (menor a 44 [ $\mu\text{m}$ ]).
- Contenido de Óxido de titanio: 98,5%.

#### Óxido de boro y Ácido bórico

El boro se encuentra en la naturaleza en forma de yacimientos de boratos, en los cuales se encuentra con distintas concentraciones de boro elemental, bórax, ácido bórico, óxidos de boro, etc. El proveedor especifica el porcentaje de presencia de cada uno de ellos en el producto.

Los boratos de este estudio correspondieron a ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). El ácido bórico se obtuvo de la Droguería Michelson S.A, con una pureza de 99,8%, en tanto que el óxido de boro se obtuvo por deshidratación del  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Existen antecedentes de dos procesos posibles para obtener el  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La primera corresponde estudio de Wang Deqing [8]. y la segunda corresponde a una patente de los E.E.U.U para la obtención de  $\text{B}_2\text{O}_3$  a partir de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [9] por su costo, se intentó obtener el  $\text{B}_2\text{O}_3$  necesario y evitar su compra.

En el estudio de Wang Deqing [8] el ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) se transforma en ácido metabórico ( $\text{HBO}_2$ ) sobre los  $100^\circ\text{C}$  al perder una molécula de agua. A los  $170^\circ\text{C}$  se obtiene un fluido viscoso consistente de  $\text{HBO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

#### Titanio

Los polvos de titanio elemental para la mezcla tenían granulometría de 50 [ $\mu\text{m}$ ]

### 3.1.1.2 Deshidratado del ácido bórico

Una cantidad de ácido bórico se calentó en un horno para deshidratarlo y convertirlo en óxido de boro. El ácido bórico se calentó entre 170 a 250[°C] durante 2 h [9].

### 3.1.1.3 Mezcla de polvos metalúrgicos

Se procedió a mezclar los polvos de aluminio, boratos y óxido de titanio para homogeneizar la mezcla y evitar la segregación. Se estudiaron mezclas de dos tipos de boratos, una con óxido de boro y otra con ácido bórico.

- **Mezcla 1:** Al, TiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- **Mezcla 2:** Al, TiO<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

La mezcla de los polvos se realizaron durante 2 h por rotación a 100 rpm.

### 3.1.1.4 Compactación

Los polvos en verde fueron compactados en frío. La presión de compactación de 554 [MPa].

### 3.1.1.5 Síntesis por combustión volumétrica (VCS)

Las probetas fueron colocadas en el horno de atmósfera de argón y calentadas hasta la temperatura de ignición.

### 3.1.1.6 Molienda

Las probetas obtenidas del proceso de SC fueron sometidas a un proceso de molienda en el laboratorio de procesamiento de minerales del Departamento de Ingeniería en Minas de la Universidad de Chile. Los polvos de TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzaron una granulometría menor a 50[μm].

## 3.1.2 Sinterización

### 3.1.2.1 Mezcla de polvos con titanio

Los polvos de TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mezclaron con Ti. Se esperaba que el titanio actuara como agente ligante.

### 3.1.2.2 Compactación

Los polvos en verde de TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ti se compactaron a una presión de 400 [MPa].

### 3.1.2.3 Sinterización

La mezcla de polvos con titanio se calentaron a 1100[°C] para sinterizar los polvos en diferentes atmósferas.

### 3.1.3 Evaluación

#### 3.1.3.1 Caracterización de productos

Se caracterizaron los productos de VCS y los sinterizados, mediante XRD para hallar las fases presentes, medir la microdureza, la resistencia al desgaste y determinar la microestructura por microscopía óptica y electrónica. También se midió la microdureza y la resistencia al desgaste de los aceros SAE 1045 y SAE 4340.

#### 3.1.3.2 Análisis

Se analizaron los resultados obtenidos y se relacionó con la microestructura de los materiales obtenidos. Los resultados de microdureza y la resistencia al desgaste de los materiales producidos se compararon con los valores medidos de los aceros SAE 1045 y SAE 4340.

## 3.2 Equipos

Los equipos utilizados en deshidratación, secado, mezcla, compactación y síntesis pertenecen al Departamento de Ingeniería Civil Mecánica de la Universidad de Chile.

### 3.2.1 Deshidratación y Secado de polvos

La deshidratación de los polvos de ácido bórico se realizó de acuerdo a lo presentado en la patente [9] en un horno eléctrico en recipientes de acero inoxidable.

El secado de polvos se realizó para eliminar humedad que puedan tener los polvos para evitar vapor de agua excesivo durante la combustión. Los polvos se secaron en un horno eléctrico entre 110 a 160[°C] durante 1 h.

### 3.2.2 Mezcla de polvos

La mezcla de las materias primas se realizó en un recipiente cerrado y mediante rotación mecánica. La mezcla rotatoria permite una composición homogénea de compuestos de variadas densidades, tamaños y formas. La Figura 3.2 muestra el montaje para la mezcla de polvos. La imagen muestra un torno en cuyas mordazas se colocó un porta recipiente con los polvos en su interior. La velocidad de rotación del torno fue de 100 rpm durante 2 h.



Figura 3.2: Montaje de la mezcla de polvos

### 3.2.3 Compactación en frío de la mezcla

En la Figura 3.3 (a) se muestra la prensa de compactación de la mezcla de polvos, en la parte (b) de la misma figura se observa un detalle del punzón y la matriz de compactación y la parte (c) muestra el manómetro del equipo. Los polvos se colocaron en la matriz metálica y se compactaron con el punzón.

La presión de compactación se suministró de forma manual por una palanca que eleva la presión de un cilindro hidráulico. La presión en el cilindro se midió por medio del manómetro montado en el equipo. La presión indicada por el manómetro no es la misma que se ejercen sobre los polvos, esto debido a las diferencias entre las áreas del pistón del cilindro y el área de compactación del punzón [6]. El Anexo C muestra el cálculo de la presión efectiva sobre los polvos según la presión indicada en el manómetro.

La presión de compactación en el manómetro del equipo fue de 420 [bar] equivalente a 554 [Mpa] sobre los polvos. Se utilizó un punzón de 20[mm] de diámetro.

Las probetas cilíndricas fueron de aproximadamente 5 [g] y sus dimensiones fueron de aproximadamente 20 [mm] de diámetro y 10 [mm] de altura, como se observa en la Figura 3.4.

### 3.2.4 Síntesis por combustión

La síntesis por combustión se llevó a cabo en un horno de atmósfera controlada (ver Figura 3.5) el cual fue construido en el laboratorio de procesos mecánicos del departamento de ingeniería civil mecánica de la Universidad de Chile. Las características del horno se describen a continuación.

- Permite mantener una atmósfera controlada a presión, ya sea de gas inerte o vacío.
- Temperatura máxima: 1100[°C]
- Tasa de calentamiento varía entre 10 a 50 [°C/min]
- Fuente de calor: resistencia eléctrica de alambre de Kanthal enrollado en forma de espiral
- Tensión eléctrica de la resistencia: 220 [V]
- Potencia disipada por cada resistencia: hasta 2000 [W]
- Paredes internas del horno revestidas de aislante refractario
- Vista de la reacción a través de visor del equipo
- Aspiración del aire interior del horno por una bomba para crear una atmósfera de vacío.

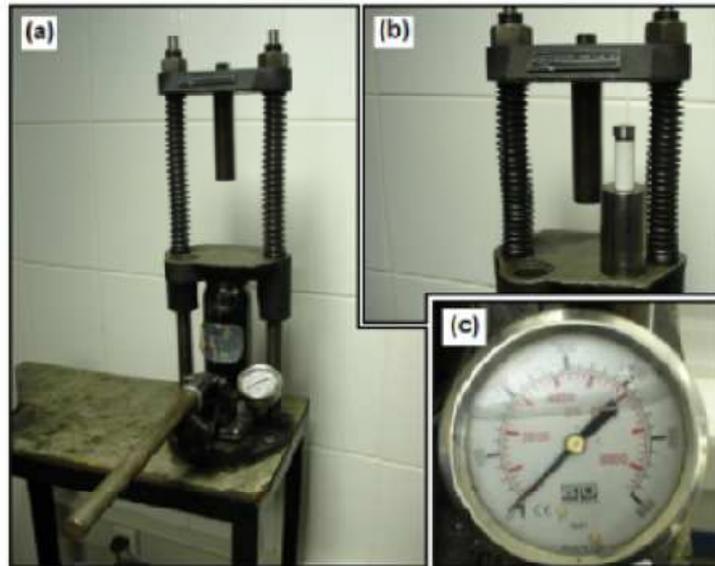


Figura 3.3: Prensa de compactación de polvos

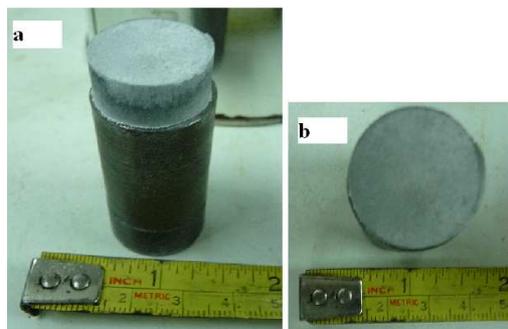


Figura 3.4: Vista de la probeta (a) panorámica (b) vista superior

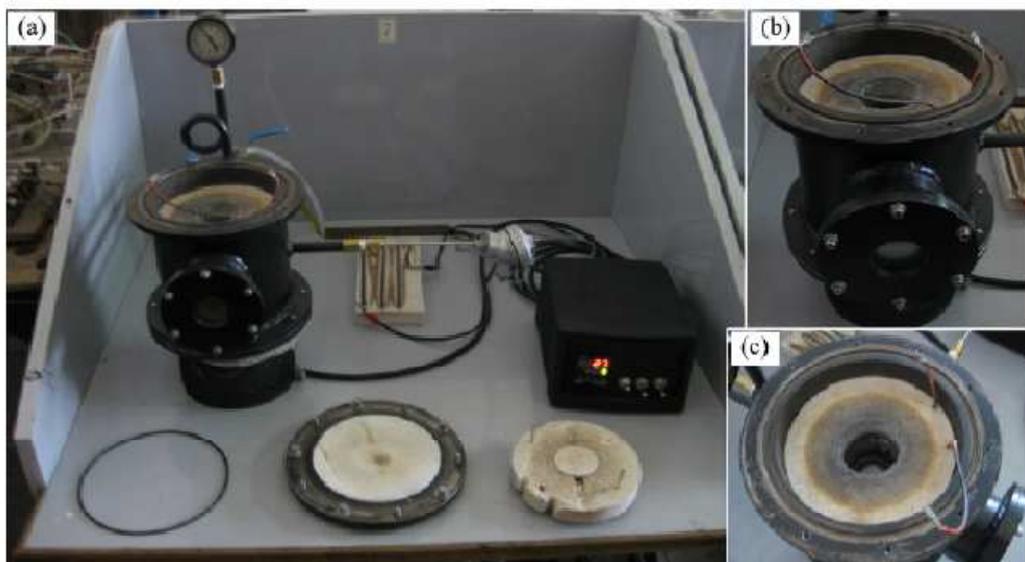


Figura 3.5: Horno eléctrico de atmósfera controlada. (a) Vista panorámica, (b) horno y visor. (c) vista superior y cavidad interior

### 3.2.5 Caracterización de materiales

La caracterización de los materiales comprendió el reconocimiento de fases presentes por XRD, microscopía óptica y electrónica, microdureza y resistencia al desgaste abrasivo.

#### 3.2.5.1 Fases presentes

Las fases presentes se identificaron por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD). El análisis se encargó al Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física de la Universidad de Chile. El laboratorio tiene un equipo Siemens D5000 de geometría Bragg-Ventrano, el cual posee un detector puntual. El equipo trabaja con un voltaje de 40 [kV] y una intensidad de corriente de 30 [mA] que al circular por un ánodo de cobre genera un haz de 1,5405 [Å] de longitud de onda. Los parámetros del ensayo se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1: Parámetros del ensayo de XRD**

Temperatura [°C]	Ángulo inicial [°]	Ángulo final [°]	Paso [°]	Tiempo de paso [s]
25	2	80	0,02	1

Los análisis de XRD se utilizaron, primero para corroborar la presencia de óxido de boro en muestras deshidratadas de ácido bórico, luego para corroborar la síntesis de  $TiB_2/Al_2O_3$  después de la combustión e identificar de posibles subproductos y segundo, para determinar los compuestos presentes después de la sinterización.

#### 3.2.5.2 Microestructura

Las micrografías de la superficie de las probetas se obtuvieron principalmente por medio de microscopía óptica. Las micrografías fueron tomadas con un microscopio marca OLYMPUS con cámara digital integrada perteneciente al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile y que cuenta con acercamientos de 100x, 200x y 500x.

Las superficies de las probetas fueron pulidas mecánicamente previas a la toma de las micrografías. El pulido se realizó con lijas de metal para trabajo en agua en orden sucesivo de numeración 100, 180, 240, 400, 600. Las probetas SAE 1045 y SAE 4340, además recibieron un pulido manual en solución de alúmina de hasta obtener un acabado espejo en la superficie.

La microscopía electrónica por SEM permitió observar la superficie de forma más detallada y con mayor aumento. El equipo utilizado correspondió a un microscopio electrónico de barrido marca SIEMENS con una cámara digital Nikon integrada, el equipo pertenece al departamento de Ciencia de los Materiales de La universidad de Chile y cuenta con una magnificación efectiva de 2000x.

La superficie de las probetas fueron metalizadas previo a la toma de las micrografías. El metalizado se realizó depositando una fina capa de oro de espesor

atómico. Las muestras en polvo fueron dispersadas en acetona para luego ser metalizadas con oro.

### 3.2.5.3 Microdureza

Los ensayos de microdureza se realizaron en un Microdurómetro con un indentador Vickers (indentador rómbico), el cual pertenece al Laboratorio de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Chile. Las condiciones de para los ensayos son una carga de 9,807 [N] (aproximadamente 1[kg]) durante 30[s]. Después la carga se midieron las diagonales de la indentación y el equipo entregó automáticamente la medición de la dureza.

### 3.2.5.4 Ensayo de desgaste

El ensayo se realizó con el equipo de desgaste perteneciente al Taller del departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile. El equipo usa el método de abrasión por arena, para presionar la arena contra la muestra se apoya una rueda de goma giratoria sobre el objetivo. El equipo fue construido según la norma estándar ASTM-G65 [11], en la Figura 3.6 se observa el equipo utilizado.



Figura 3.6: Equipo de ensayo de desgaste abrasivo

Los parámetros de los ensayos fueron siguientes. Caudal de arena de 335 [g/min]. El disco con recubrimiento de goma tuvo un diámetro inicial de [216,5 mm] y gira a una 188 rpm. La muestra se presionó sobre la rueda con una fuerza de 45[N], correspondiente al procedimiento D de la norma, equivalente a un peso de 2,345[kg] (ver cálculo ANEXO C).

En el ensayo de desgaste se determinó la pérdida de masa [g] y de altura [mm] (profundidad máxima de la huella de desgaste) en función de la distancia lineal completada por la rueda giratoria.

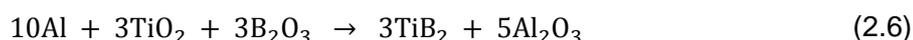
El ensayo duró 650[m], a las probetas se les determinó el desgaste cada 130[m] y (aproximadamente cada 1 minuto). El desgaste del recubrimiento de goma de la rueda limitó el número de mediciones. Después de cada medida se recalculó el perímetro de la rueda para ajustar el tiempo en que se cumplen los 130[m].

### 3.3 Composición de la mezcla para VCS

Se experimentó con las proporciones estequiométricas de mezcla usando óxido de boro y ácido bórico. Las proporciones de cada especie es especifican más adelante en esta sección. La cantidad a usar en cada experimento correspondió a 5 [g]

#### Mezcla con óxido de boro

Las proporciones de los reactantes en la mezcla estequiométrica con polvos de óxido de boro fue calculada según la ecuación (2.6) y se muestran en la Tabla 3.2.



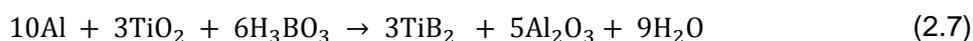
Según la Tabla 3.2 usando la mezcla estequiométrica y una probeta de de 5[g], los reactivos componen cerca de un tercio del peso de probeta cada uno.

**Tabla 3.2: Proporción y cantidades de reactivos para la una probeta de 5 [g] de óxido de Boro**

	Formula	Cantidad [mol]	Cantidad [g]	Proporción [%]
Reactantes	TiO <sub>2</sub>	0,023	1,798	33,367
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023	1,566	29,073
	Al	0,075	2,024	37,560
	Suma Total		5,388	100
	Formula	[mol]	[g]	[%]
Productos	TiB <sub>2</sub>	0,023	1,564	29,033
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,038	3,824	70,967
	Suma Total		5,388	100

#### Mezcla con ácido bórico

Las proporciones de los reactantes de la mezcla estequiométrica con polvos de ácido de boro con una probeta de 5 [g] fue calculada según la ecuación (2.7) y se muestra en la Tabla 3.3.



**Tabla 3.3: Proporción y cantidades de reactivos para la una probeta de 5 [g] de ácido bórico**

	Formula	Cantidad [mol]	Cantidad [g]	Proporción [%]
Reactantes	Al	0,057	1,538	30,644
	TiO <sub>2</sub>	0,017	1,366	27,223
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,034	2,115	42,134
	Suma Total		5,019	100
	Formula	[mol]	[g]	[%]
Productos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,029	2,906	57,899
	TiB <sub>2</sub>	0,017	1,189	23,687
	H <sub>2</sub> O	0,051	0,924	18,414
	Suma Total		5,019	100

La Tabla 3.3 indica que el ácido bórico está en un porcentaje de 42% mayor que los otros dos reactivos, esto debido a la mayor masa molar y cantidad de moles en la reacción. La mayor cantidad también se debió a que al calentarse el ácido se descompone y libera agua que no es un agente activo en la reacción, por lo que se requiere una mayor cantidad. La masa total también fue mayor debido al contenido de agua.

Durante la combustión volumétrica el calor generado evapora el agua del ácido bórico. En la Tabla 3.3 aparece la masa de agua que se evapora. La Tabla 3.4 muestra la masa final resultante y las proporciones de cada especie efectivas en una probeta.

**Tabla 3.4 Masa real de una probeta resultante con mezcla de 5[g] con ácido bórico**

Formula	Cantidad [mol]	Cantidad [g]	Proporción [%]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,029	2,906	70,967
TiB <sub>2</sub>	0,017	1,189	29,033
Total		4,095	100

### 3.4 Composición de la mezcla para sinterización

La composición de la mezcla para sinterización se compuso de 15% de polvos de Ti y 85% de polvos de TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4 Resultados experimentales

### 4.1 Obtención de polvos de $TiB_2/Al_2O_3$

#### 4.1.1 Factibilidad termodinámica de la combustión

La caracterización termodinámica de la combustión se realizó con el programa computacional HSC Chemistry V5.1, el cual permitió estimar energía libre de Gibbs, realizar balances químicos y calcular la temperatura adiabática.

#### 4.1.2 Síntesis de $TiB_2$ a partir de Ti y B elementales

La ecuación básica de síntesis de  $TiB_2$  a partir de Ti y B se muestra en la ecuación (4.1)



Esta reacción es altamente exotérmica, libera 279,41[kJ/mol] y tiene una temperatura adiabática de 2919,8[°C], la que es menor a la temperatura de fusión del  $TiB_2$  de 3498 [°C]

#### 4.1.3 Mecanismo de la reacción de síntesis

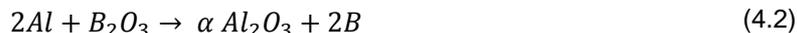
La Tabla 4.1 muestra las energías libres de Gibbs para varios compuestos. Los valores indican que no se puede formar  $TiB_2$  directamente por reducción de  $B_2O_3$  con Ti, debido a que  $TiB_2$  posee una menor energía libre de Gibbs que el  $B_2O_3$ . La misma razón se aplica cuando se coloca directamente  $TiO_2$  con B. Se requiere primero que el B y el Ti sean liberados de los óxidos.

**Tabla 4.1: Energía libre de Gibbs para distintos compuestos a 298 K** [Error! No se encuentra el origen de la referencia.]

Compuesto		$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$TiO_2$	$TiB_2$
Energía libre de Gibbs	[kJ]	-1584	-1192,9	-862,1	-319,9

En la primera etapa, las reacciones de los boratos son las siguientes:

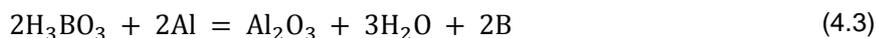
#### Óxido de boro:



$$\Delta G_{298}^0 = -387,949 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -402,192 \text{ [kJ]}$$

#### Ácido bórico:



$$\Delta G_{298}^0 = -356,698 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -345,201 \text{ [kJ]}$$

El agua que aparece como producto en el lado derecho de la ecuación (4.3) no participa en las reacciones siguientes, escapa en forma de vapor y puede formar poros o deformar la probeta al escapar.

La liberación de Ti es la misma independiente del borato usado.



$$\Delta G_{298}^0 = -496,296 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -517,142 \text{ [kJ]}$$

La reducción de los óxidos por el aluminio origina alumina ( $Al_2O_3$ ). Este compuesto permanece inerte y no participa en las reacciones restantes por su baja energía libre de Gibbs.

Durante la segunda etapa, el calor desprendido de las reacciones exotérmicas de las ecuaciones (4.2) y (4.4) proveen la energía de activación para la reacción entre Ti y B en la matriz de  $Al_2O_3$ .



$$\Delta G_{298}^0 = -275,307 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -279,491 \text{ [kJ]}$$

El valor negativo del delta de energía libre de Gibbs no necesariamente indica que la reacción ocurra a temperatura ambiente debido a la cinética lenta. El precalentamiento acelera la cinética al proveer energía a los reactantes.

El gráfico de la Figura 4.1 muestra el diagrama de Ellingham de las reacciones de aluminotermia con mezcla de ácido bórico y óxido de boro. Se observa que ambas reacciones tienen un delta energía libre de Gibbs negativo en todo el rango de temperaturas considerado.

En el Anexo H se observa el diagrama de Ellingham de los posibles compuestos que se pueden generar durante la reacción. (Los diagramas de los compuestos por separado también se muestran en el ANEXO H). En la Figura 4.2 se muestra el diagrama con los 4 compuestos más estables

Debido a que se oxida aluminio de dos maneras, reduciendo Ti y B, se presenta la curva de ambas reacciones por separado y se denomina  $Al_2O_3$  (Ti) a la alumina obtenida por la reducción de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  (B) a la obtenida por reducción de boratos.

Todas las curvas cuyos valores sean negativos, indican que la reacción correspondiente se puede lograr espontáneamente debido a su valor negativo en la diferencia de la energía libre de Gibbs. Entre dos compuestos, será el más estable quien tenga el menor delta de energía libre de Gibbs. Los cuatro compuestos más estables en orden de estabilidad son:  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  (B),  $Al_2O_3$  (Ti),  $TiB_2$ . Estos compuestos son los que aparecen en los resultados de los análisis de XRD (Sección 4.3.1)

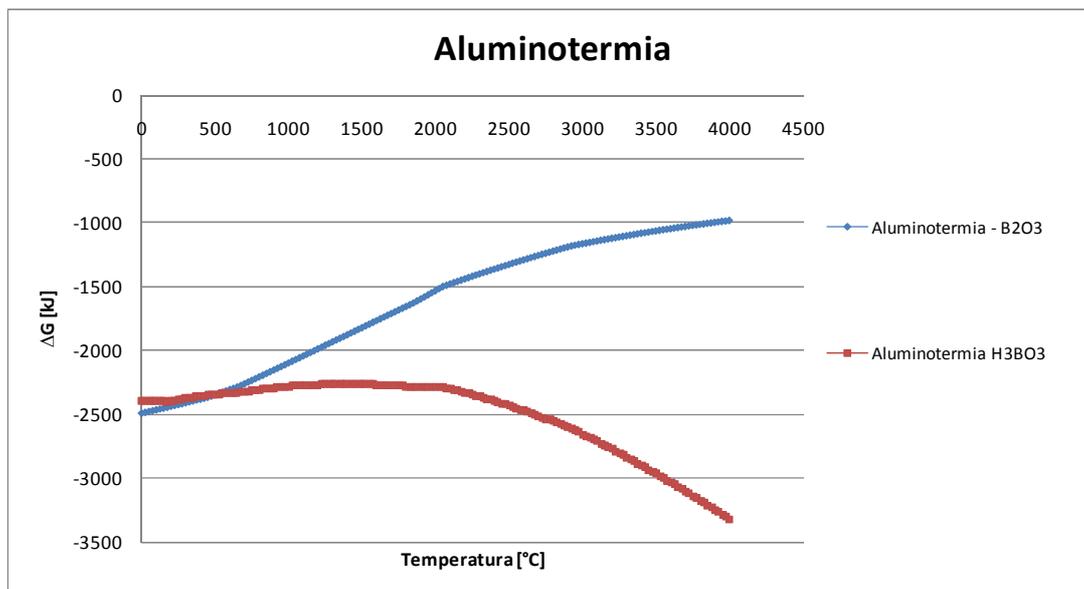


Figura 4.1: Diagrama Ellingham de las reacciones de aluminotermia

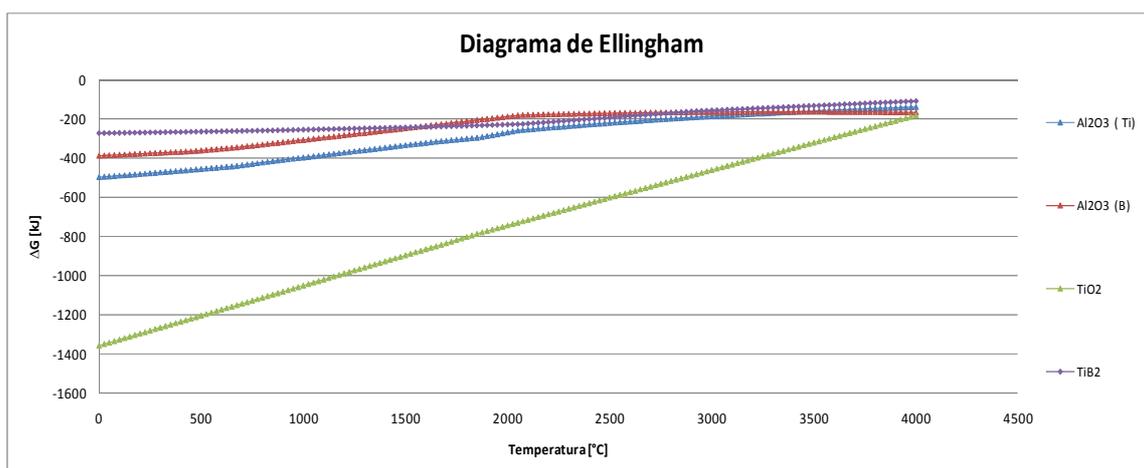


Figura 4.2: Diagrama de Ellingham de los productos de la VCS

#### 4.1.4 Resultados de la combustión

Los experimentos de síntesis por combustión volumétrica (VCS) fueron factibles para mezclas con  $B_2O_3$  y  $H_3BO_3$ . Las pruebas no mostraron diferencias de temperatura de ignición y la secuencia de calentamiento, combustión y enfriamiento fue la misma.

Las reacciones de síntesis por VCS de las muestras ocurrieron en un rango entre los 870 y 910°C, en su gran mayoría ocurrieron a los 890°C. La combustión tuvo una duración muy corta, cercana a un segundo. La Figura 4.3 muestra la secuencia de calentamiento, combustión y enfriamiento dentro del horno eléctrico para una probeta (EXP 11). Las tomas fueron tomadas desde el visor que posee el horno. En la Figura 4.3(1), se inició el conteo del tiempo en cero en el momento previo a la combustión y en la Figura 4.3(2) se mostró el momento posterior a la VCS, las imágenes posteriores corresponden a la secuencia de enfriamiento.

La Figura 4.4 muestra el aspecto obtenido en varias de las probetas luego de la VCS. En la figura se aprecian las distintas formas obtenidas en los experimentos de combustión.

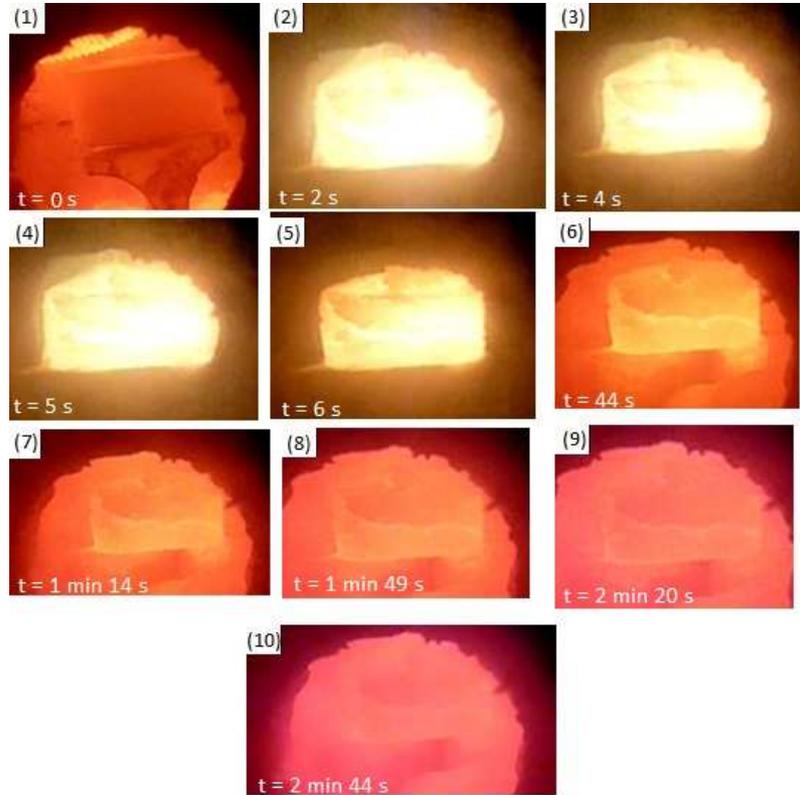


Figura 4.3: Secuencia de combustión en la aluminotermia para EXP 11

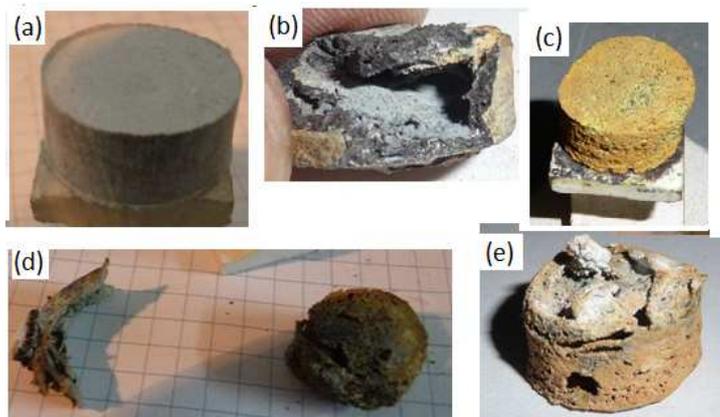


Figura 4.4: Aspecto de las probetas de la VCS. (a) Previo al calentamiento. (b) Probeta con cavidad interna. (c) EXP 23, probeta con poca deformación. (d) Probeta con desprendimiento durante la combustión. (e) Probeta con irregularidad por escape de gases.

### **Estimación de la temperatura máxima durante la combustión**

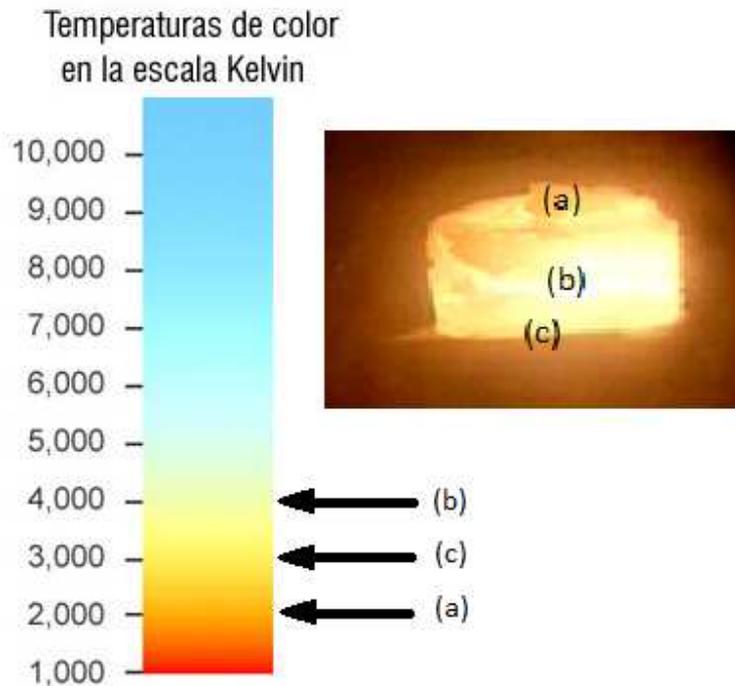
La temperatura registrada por la termocupla durante la combustión estuvo entre 940 y 1020[°C]. Sin embargo hay varios hechos que indican que la temperatura máxima fue mayor a la registrada por la termocupla debido a lo siguiente:

- La termocupla se encontraba ubicada a una distancia lejana de la probeta unos 3 [cm] y rodeada por las paredes aislantes, lo que hizo que la lectura fuese menor a la real.
- En uno de los primeros experimentos la termocupla se encontraba muy cercana a la probeta y se fundió durante la combustión. La temperatura máxima que la termocupla registró fue 1730[°C] y el hecho de que se fundiera indicó que la temperatura fue mayor a esa.

Para estimar de una forma más exacta la temperatura máxima se usó una escala de colores lo que se comparó con y las imágenes registradas durante la combustión. A través de un programa de computación gráfica se hizo coincidir el color de la probeta con el de la escala de temperaturas. La Figura 4.5 muestra los resultados obtenidos.

En la secuencia de la Figura 4.3 se observa que el color de la superficie no fue el mismo en toda la probeta. En la Figura 4.5 se indica la temperatura estimada en distintas áreas de la superficie.

El rango de temperaturas de la VCS se estimó en entre 2000 y 4000 [°C]. Debido al uso de la escala, la estimación puede no ser muy exacta, se juzga un error de  $\pm 100^{\circ}\text{C}$  de diferencia. Aún así es posible contrastar la estimación teórica de la temperatura (temperatura adiabática) con la estimación experimental.



**Figura 4.5:** Estimación de la temperatura máxima por medio de la temperatura de color  
(a) 2200[°C]. (b) 4000[°C]. (c) 3000 a 4000[°C]

En la Tabla 4.2 se muestran los puntos de fusión y evaporación de distintas especies. Las temperaturas que alcanza la VCS son mayores a estas y se indica la existencia de fases líquidas de algunas especies.

**Tabla 4.2: Puntos de fusión y evaporación para varias especies**

Especie	Punto de fusión		Punto de Evaporación	
	[°K]	[°C]	[°K]	[°C]
Al	933	660	2792	2519
B	2348	2075	4273	4000
Ti	1941	1668	3560	3287
H <sub>2</sub> O	273,15	0,15	373,15	100,15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	450	2338,2	2065,2
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	453	180		
TiO <sub>2</sub>	2116	1843	3000	2727
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2327	2054	3273	3000
TiB <sub>2</sub>	3498	3225	4250	3977

Las temperaturas no uniformes en la superficie de la probeta y las altas temperaturas obtenidas explican en parte la gran deformación que sufren algunas probetas durante la combustión y el escape de gases durante la reacción.

#### 4.1.5 Pérdidas de masa en la combustión volumétrica

La Tabla 4.3 muestra la masa de varias probetas después de la combustión considerando una masa inicial de 5 [g]. La pérdida promedio fue un poco mayor a 1[g]. La probeta EXP 23 en la Figura 4.4 (c), presentó la menor pérdida de masa después de la combustión y presentó poca deformación.

**Tabla 4.3: Pérdidas de masa en probetas de VCS**

EXP	Masa [g]	Pérdida de masa [g]	EXP	Masa [g]	Pérdida de masa [g]
12	3,67	1,33	28	3,76	1,24
13	3,74	1,26	29	3,4	1,6
14	2,71	2,29	30	3,47	1,53
15	3,28	1,72	31	3,71	1,29
16	3,85	1,15	32	3,79	1,21
17	3,77	1,23	33	3,94	1,06
18	1,77	3,23	34	3,87	1,13
23	4,26	0,74	35	3,97	1,03
26	3,82	1,18	36	3,91	1,09
27	3,43	1,57	Promedio	3,76	1,24

La pérdida de masa se explica por la generación de gases durante la combustión y por pérdidas de material por reacciones muy violentas. El caso de mezclas con ácido bórico hay una pérdida adicional por el agua que se evapora lo que reduce la masa de la probeta en alrededor de 1[g]. Las altas temperaturas alcanzadas durante la combustión también posibilitan la presencia de fases gaseosas que pueden escapar y reducir aún más la masa final de las probetas.

#### 4.1.6 Efectos de la presión de compactación

Las pruebas se realizaron en un principio con una presión de compactación de 554,82 [MPa] sobre los polvos compactados. A medida que se realizaban experimentos se observó algunas probetas con grietas y agujeros en la parte superior (ver Figura 4.4(e)). Se varió la presión de compactación para determinar la influencia en la forma final y la deformación de la probeta.

Los experimentos indicaron que una presión excesiva causa agrietamiento por la parte superior, y que una presión insuficiente puede causar que se desprendan regiones de la probeta.

#### 4.1.7 Molienda

La granulometría máxima de los polvos después de la molienda fue de 50[ $\mu\text{m}$ ], los polvos fueron de color negro y tendrían de a aglomerarse entre ellos y a adherirse a las superficies con las que tenían contacto.

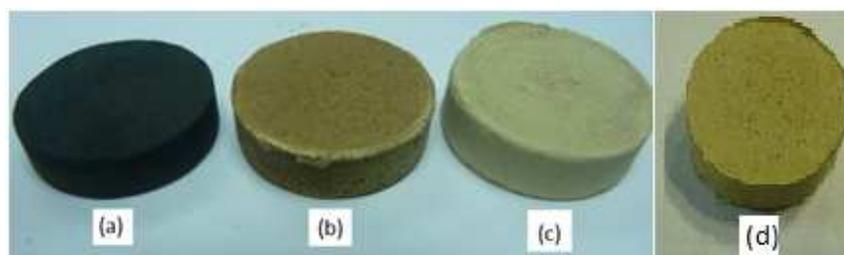
## 4.2 Sinterización

La probeta obtenida de la compactación polvos de  $TiB_2/Al_2O_3$  con polvos de Ti previo al calentamiento se desgranaban con facilidad. El calentamiento se realizó en atmósferas de aire, nitrógeno o argón a temperaturas entre  $1000^\circ$  y  $1100^\circ C$ , la Tabla 4.4 se muestran los experimentos de sinterización realizados.

**Tabla 4.4: Descripción de los experimentos de sinterización realizados**

Probeta	Descripción
EXP 49	Probeta sinterizada durante 1 hr, entre $1000$ y $1100^\circ C$ , en atmosfera de argón
EXP 50	Probeta sinterizada durante 1 hr, entre $800^\circ C$ y $900^\circ C$ , en nitrógeno
EXP 51	Probeta sinterizada durante 1 hr, a $1100^\circ C$ , en aire
EXP 52	Probeta sinterizada durante 3 hr, a $1100^\circ C$ , en aire

Nota 1: En el caso de EXP 49 la duración fue un poco menor a 1 hora por problemas del horno  
Nota 2 :el caso de EXP 50 la temperatura fue menor por problemas en la termocupla



**Figura 4.6: Probetas luego del calentamiento de sinterización en distintas atmósferas. (a) EXP 50. (b) EXP 49. (c) EXP 51. (d) EXP 52**

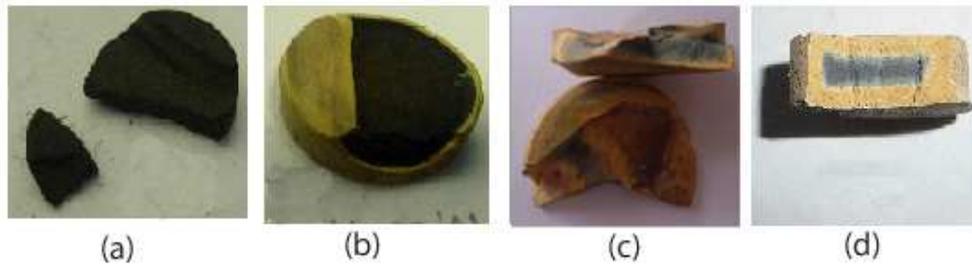
El calentamiento en nitrógeno (EXP 50) ( $900^\circ C$ ) durante una hora no produjo cambios significativos en la probeta. El color posterior al calentamiento fue negro, al igual que el de los polvos mezclados. La probeta presentó poca cohesión en sus partículas y se deshacía al tacto. Es posible que se haya formado nitruro de titanio.

El experimento en atmósfera de argón (EXP 49) se realizó a  $1100^\circ C$ . Durante el calentamiento la superficie de la probeta tomó un color ocre oscuro mientras que en el interior conservó el aspecto de polvo negro como en la probeta EXP 50. El espesor de la zona ocre oscuro fue de alrededor de  $1$  [mm].

El primer experimento de calentamiento en aire (EXP 51) durante 1 hora mostró un cambio de color ocre más claro que en EXP 49 y en su interior presentó una región de un color gris oscuro. La región clara tuvo un espesor un poco mayor de  $1$  [mm].

La alta microdureza y la buena resistencia al desgaste de EXP 51 hizo interesante probar un segundo sinterizado en aire con mayor tiempo de calentamiento (EXP 52). En él, el color de la superficie de la probeta fue similar al de EXP 51. En esta probeta también se presentan dos regiones, una clara en la superficie y un oscura en el interior. La región clara de la superficie fue de mayor espesor, alrededor de  $2$  [mm]. La fase oscura fue de un color gris y la interfaz entre las regiones clara y gris fue de un gris claro.

En la Figura 4.7 se muestra el interior de las probetas EXP 49, 50, 51, 52.



**Figura 4.7: Interior de las probetas calentadas para sinterización**  
**(a) EXP 49. (b) EXP 50. (c) EXP 51 (d) EXP 52.**

### 4.3 Caracterización

La Tabla 4.5 identifica las probetas que se sometieron a análisis de XRD, microestructura, microdureza y desgaste abrasivo

**Tabla 4.5: Probetas analizadas**

Probeta	Descripción
EXP 3	Probeta obtenida por VCS para microscopía óptica
EXP 7	Probeta obtenida por VCS de una mezcla con óxido de boro, analizada por XRD
EXP 8	Probeta obtenida por VCS de una mezcla con ácido bórico, analizada por XRD
EXP 11	Probeta obtenida por VCS, sometida a micro dureza HV <sub>0,1</sub>
EXP 35	Probeta obtenida por VCS, sometida a ensayo de desgaste
EXP 41	Probeta obtenida por VCS, analizada por SEM
EXP 49	Probeta sinterizada durante 1 hr, entre 1000 y 1100°C, en atmosfera de argón
EXP 50	Probeta sinterizada durante 1 hr, entre 800°C y 1100°C, en nitrógeno
EXP 51	Probeta sinterizada durante 1 hr, a 1100°C, en aire
EXP 52	Probeta sinterizada durante 3 hr, a 1100°C, en aire

#### 4.3.1 Fases presentes

El análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizó para determinar los compuestos presentes en las muestras. En el caso del análisis de la muestra de óxido de boro, se encargó el análisis al Departamento de Química de la Universidad de Chile.

Los análisis de la muestra de ácido bórico deshidratado mostraron la presencia de óxido de boro, aunque el componente mayoritario fue ácido bórico (ver ANEXO B). La muestra requirió un análisis de datos adicional en el Departamento de Química debido a la estructura amorfa de los polvos de la muestra. Cabe destacar que aunque en el compuesto la presencia de óxido de boro no fue mayoritaria, se seguirá denominando “mezcla de óxido de boro” a las probetas realizadas con este compuesto.

En el caso de las muestras EXP 7 y EXP 8, los difractogramas (ver ANEXO B) corroboraron la presencia de  $TiB_2/Al_2O_3$  en ambos casos. También se detectó en ambas muestras la presencia de rutilo ( $TiO_2$ ). El  $TiO_2$  presente podría deberse a rutilo que no participó en la reacción o a titanio que reaccionó con oxígeno durante la combustión.

En el caso de las muestras EXP 49 y EXP 52, Figura 4.7 (b) y (d), se distinguen dos zonas: una negra (interior) y otra ocre clara (exterior). Ambas zonas de cada muestra fueron analizadas por XRD, los resultados se muestran en la Tabla 4.6 y los difractogramas se muestran en el ANEXO B.

En el caso de la muestra EXP 49, la muestra negra presentó resultados similares a los de las muestras EXP 7 y EXP 8 excepto por la ausencia de  $TiO_2$ . La muestra clara presentó  $TiO_2$  y boratos de aluminio  $(Al_2O_3)_{9.97}(B_2O_3)_{1.99}$ .

Los resultados de la muestra EXP 52 negra indicaron la presencia de  $TiB_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ , tal como en EXP 7 y EXP 8, además se detectó la presencia de  $TiO$ , boruros y boratos de aluminio ( $AlB_{12}$  y  $(Al_2O_3)_{9.97}(B_2O_3)_{1.99}$ ). En la zona clara se detectó:  $TiO_2$ ,  $AlB_{12}$  y  $(Al_2O_3)_{9.97}(B_2O_3)_{1.99}$ .

La Tabla 4.6 muestra un resumen de las fases presentes obtenidas por XRD.

**Tabla 4.6: Resumen del análisis de XRD**

Compuesto	EXP 7	EXP8	EXP 49		EXP 52	
			Negra	Clara	Negra	Clara
$TiB_2$	Si	Si	Si	-	Si	-
$Al_2O_3$	Si	Si	Si	-	Si	-
$TiO_2$	Si	Si	-	Si	Si	Si
$TiO$	-	-	-	-	Si	-
$AlB_{12}$	-	-	-	-	Si	Si
$Al_2O_3/B_2O_3$	-	-	-	Si	Si	Si

Nota: Un "Si" indica la presencia del compuesto en la muestra indicada

## 4.3.2 Microestructura

### 4.3.2.1 Microscopía óptica

Las micrografías ópticas tomadas de las distintas probetas se muestran en el Anexo F. Las micrografías muestran la diferencia de la porosidad entre las probetas de la VCS y las sinterizadas.

En la Figura 4.8 se muestran micrografías tomadas a la probeta EXP 3. Se observa una alta porosidad en la muestra en forma de agujeros. Además se distinguen algunas zonas grises y otras más claras, estas corresponderían a  $Al_2O_3$  (zona gris) y  $TiB_2$  (zona blanca) como se identifica en el estudio de Cagri Tekmen et al [12]. En las magnificaciones de las zonas blancas se observó

La Figura 4.9 se muestra una microscopía óptica de la superficie de la probeta EXP 52. En la figura se observa que la superficie es más uniforme en comparación a la Figura 4.8.

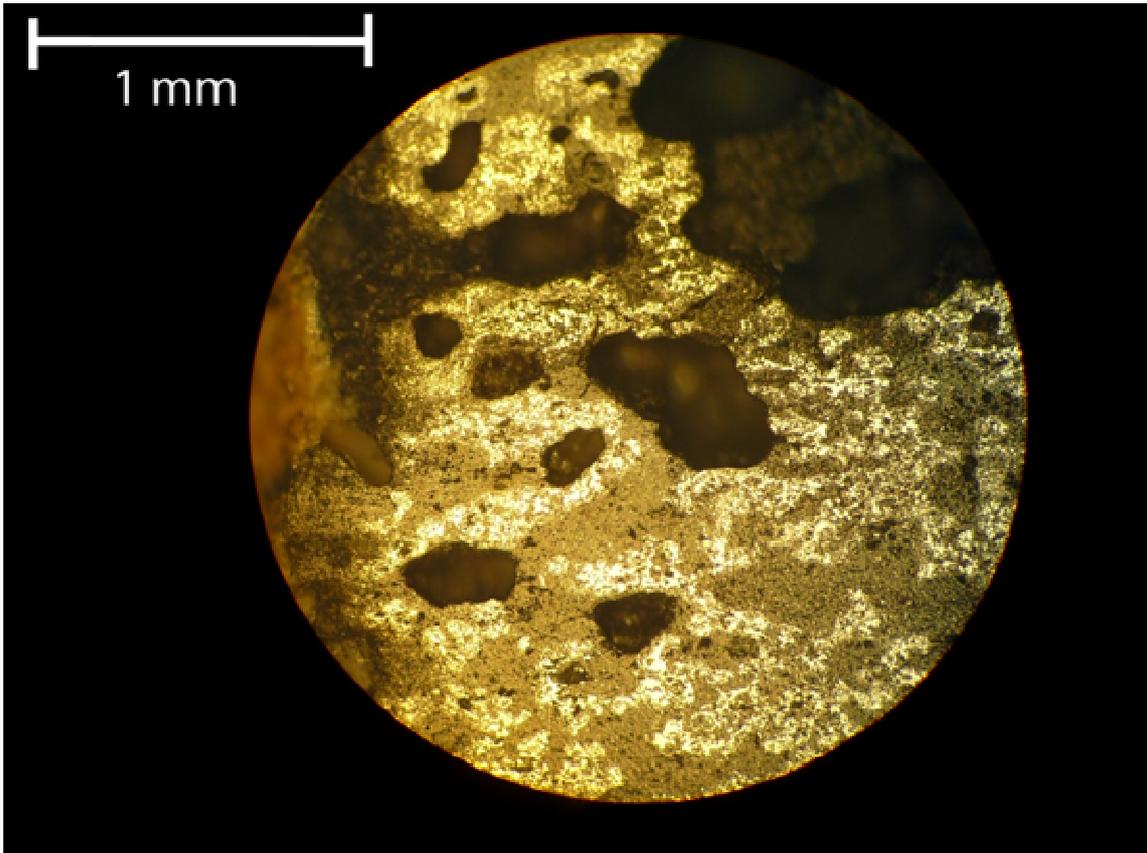


Figura 4.8: Micrografía óptica de la probeta EXP 3

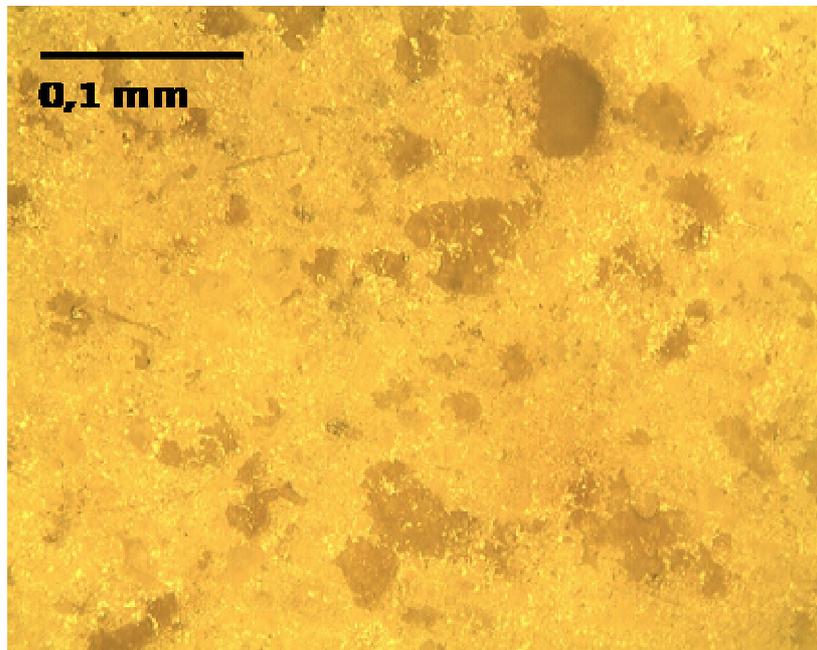
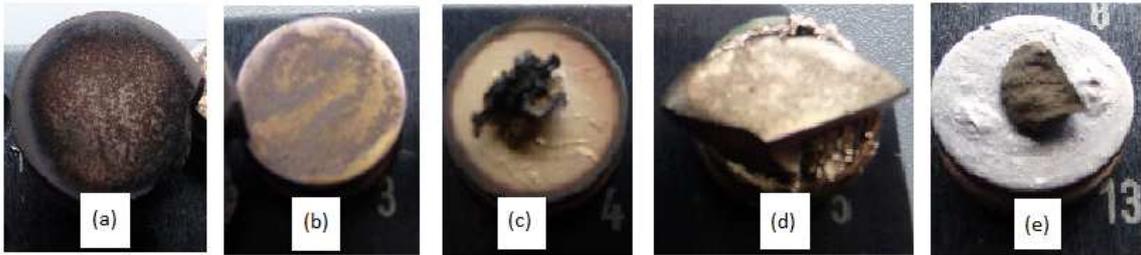


Figura 4.9: Micrografía óptica de la probeta EXP 52

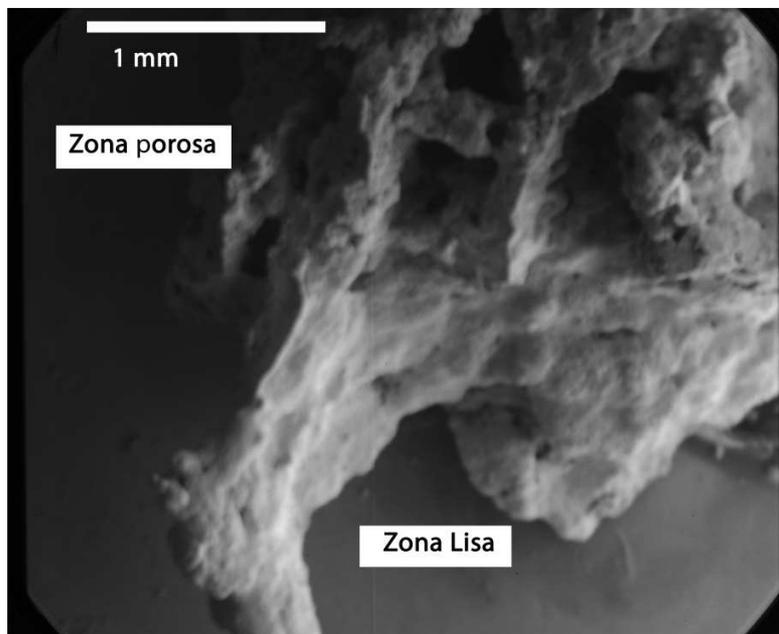
#### 4.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las probetas analizadas fueron: probeta EXP 41, zonas clara y negra de las probetas EXP 49 y EXP 51 y polvos de  $TiB_2/Al_2O_3$  después de la molienda. En la Figura 4.10 se observan las muestras metalizadas analizadas en el SEM. Las micrografías electrónicas captadas se encuentran en el ANEXO G.

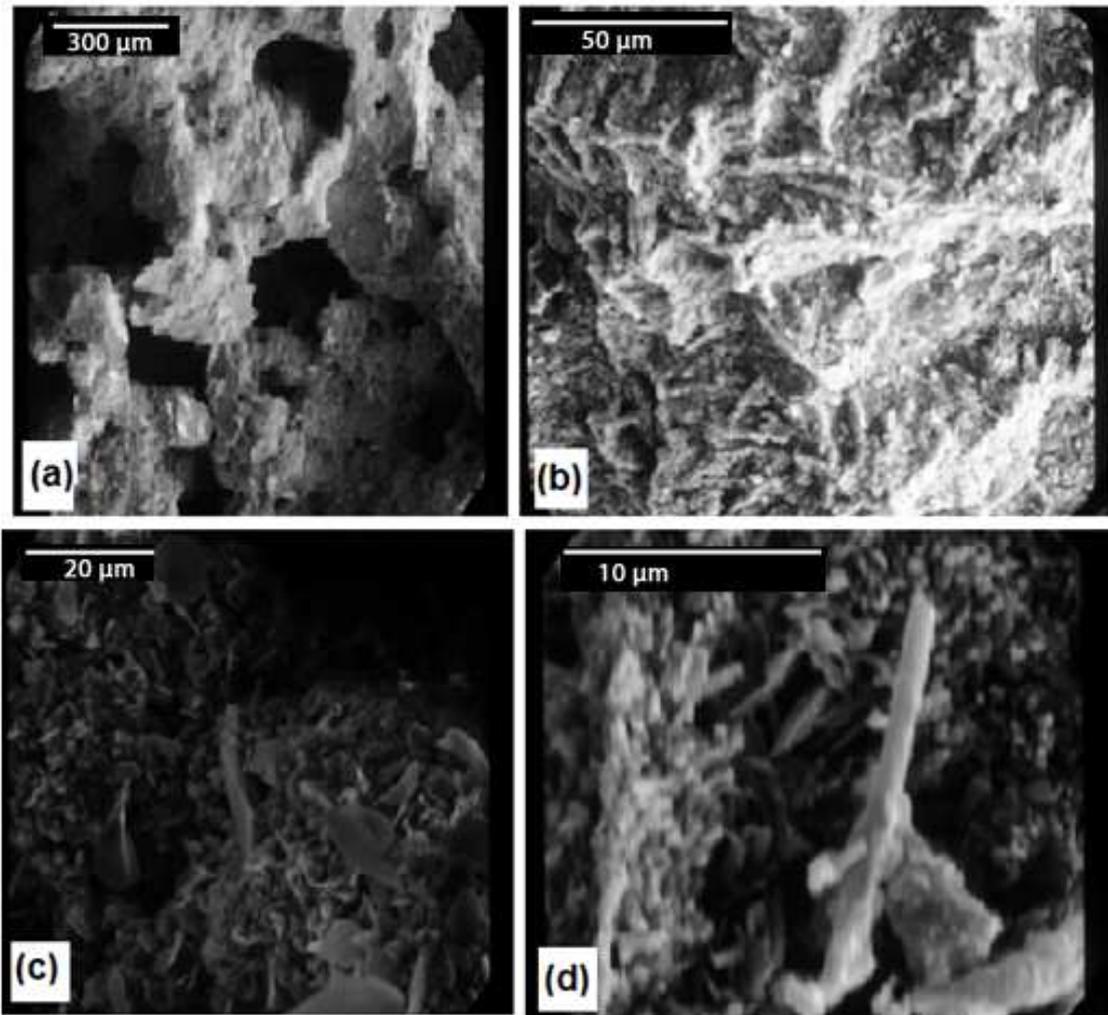


**Figura 4.10: Muestras metalizadas de las probetas  
(a) EXP 49 clara. (b) Polvo de  $TiB_2/Al_2O_3$ . (c) EXP 41. (d) EXP 51 (e) EXP 49 negra**

En la Figura 4.11 se observa una micrografía SEM de la probeta EXP 41 donde se aprecian zonas porosas y zonas lisas. Las micrografías con aumento en la magnificación Figura 4.12 muestran estructuras en forma de aguja dentro de la pared de los poros. El aumento de la magnificación en la zona lisa, muestra una superficie menos porosa y con relieves que asemejan a cordones. En la zona lisa también se hace presente las estructuras en forma de aguja.



**Figura 4.11: micrografía SEM de EXP 41, 10x**



**Figura 4.12: micrografías SEM de EXP 41**  
 (a) Región porosa, 40x. (b) Región lisa, 400x. (c) Estructura de agujas dentro de poros, 400x.  
 (d). Estructura de agujas en la región lisa, 2000x

Las micrografías de polvo de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  indican que el polvo es muy fino y tiene la tendencia a aglomerarse. En la Figura 4.13 se observa una aglomeración de partículas de polvo, también se observa polvo de menor granulometría alrededor.

La muestra de la probeta EXP 51, Figura 4.14, tiene una apariencia de capas. La capa inferior, es de color gris y en ella están inmersos granos que corresponden a la segunda capa. Existe pequeña porosidad en la superficie de las probetas.

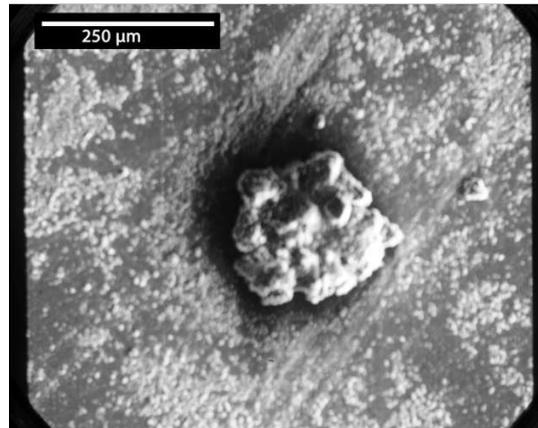


Figura 4.13: Polvos de  $TiB_2/Al_2O_3$ , 80x

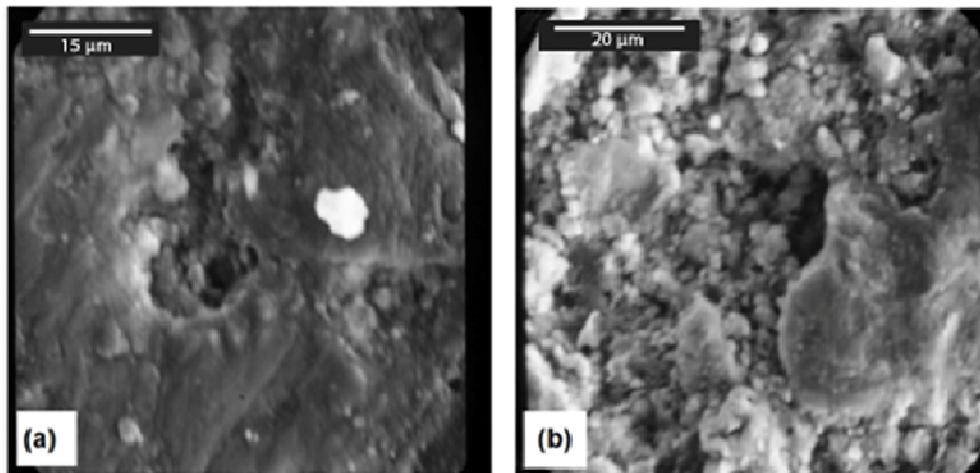


Figura 4.14: superficie de la probeta EXP 51  
(a)Capa inferior, 800x (b) Capa superior 800x

El análisis SEM de la muestra EXP 49 (Figura 4.15) se dividió en dos, una muestra de la región clara y otra de la región negra. La región clara de la probeta muestra la misma estructura de dos capas que en la probeta EXP 51. La región negra presenta una estructura de polvo fina sobre la cual están inmersas granos claros, estos granos no cubren completamente la base de polvos finos.

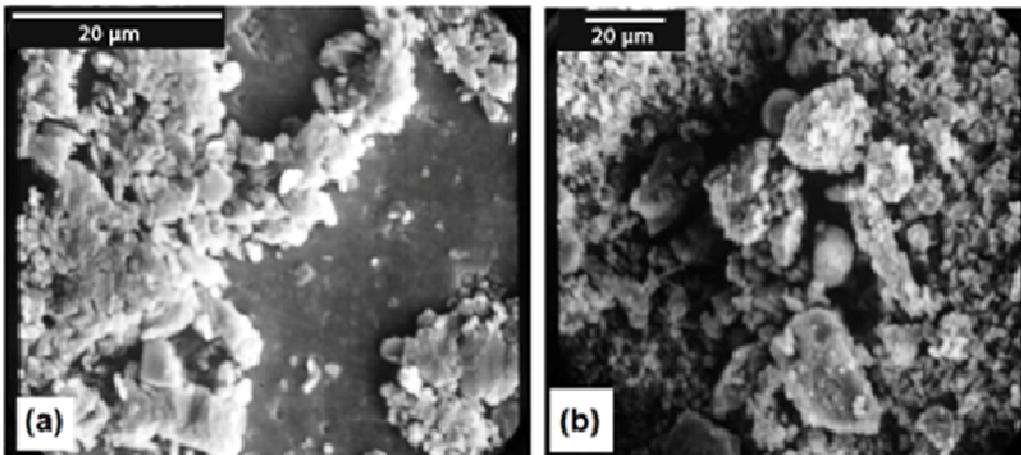


Figura 4.15: Micrografías SEM de la probeta EXP 49.  
 (a) Región clara, 400x (b) Región negra, 400x

### 4.3.3 Porosidad

Las microscopías ópticas y por SEM que se muestran en las secciones 4.3.2.1 y 4.3.2.2 y en los Anexos F y G hacen posible observar la porosidad de las muestras. Las muestras de  $TiB_2/Al_2O_3$  obtenidas directamente de la SC muestran que hay alta porosidad y los poros son de distintos tamaños, desde el orden de micrones a milímetros. Las probetas sinterizadas con Ti tienen una menor porosidad debido a los polvos más finos y la compactación, la porosidad de estas muestras no se aprecia a simple vista. En las Figura 4.8 y Figura 4.16 se observan la porosidad en las superficies de probetas producto de la SC y las sinterizadas.

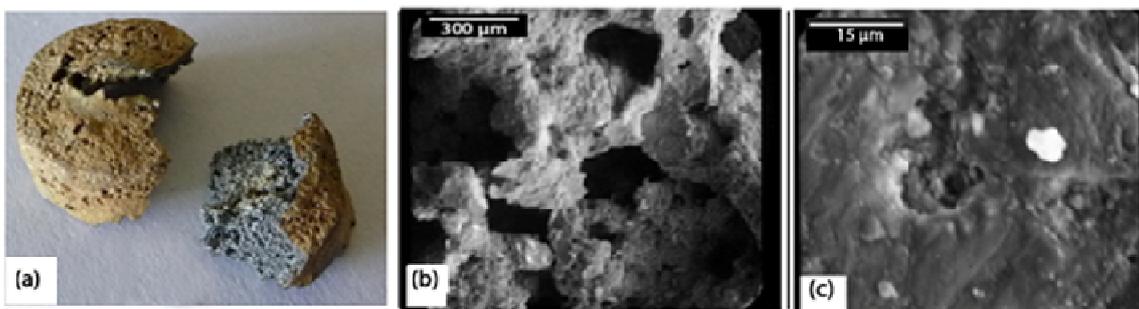
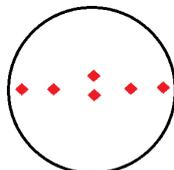


Figura 4.16: Porosidad observada en distintas probetas  
 (a) porosidad superficial e interior producto de la VCS. (b) SEM de EXP 41, 40x  
 (c) SEM de EXP 49 clara, 800X

### 4.3.4 Medición de microdureza

Las mediciones de microdureza se realizaron en función del radio de medición a lo largo de todo el diámetro de la probeta como lo muestra la Figura 4.17, excepto en la probeta EXP 11. Esta probeta fue difícil de pulir debido a los poros e

irregularidades .Finalmente las mediciones microdureza de EXP 11 fueron realizadas donde fue posible sin seguir un patrón definido.



**Figura 4.17: Ubicación de las medidas de microdureza**

La Tabla 4.7 muestra las medidas de microdureza de EXP 11. Los valores obtenidos se encuentran entre los 1000 y los 2500 HV con un promedio de 1921 HV.

**Tabla 4.7: Ensayo de microdureza EXP 11**

Probeta	EXP 11
Dureza	HV <sub>0,1</sub>
1	2069
2	1902
3	1726
4	2044
5	1321
6	2568
7	2315
8	1947
9	1104
10	2219
Promedio	1921,5
Desv std	442,999

La Tabla 4.8 muestra los resultados de microdureza para las probetas EXP 49, EXP 51, EXP 52, SAE 1045 y SAE 4043. Las indentaciones están ubicadas a lo largo del diámetro de la probeta como lo muestra la Figura 4.17.

**Tabla 4.8: Ensayo de microdureza**

Probeta	EXP 49		EXP 51		EXP 52		SAE 1045		SEA 4340		Ubicación de la indentación
	HV <sub>0,1</sub>	HRC									
1	369	37,6	533	51,3	479	47,6	300	29,7	351	35,6	Centro
2	276	26,5	574	53,8	534	51,3	298	29,5	391	39,9	Centro
3	232	18,5	512	49,9	569	53,5	296	29,2	358	36,4	Borde izquierdo
4	324	32,6	606	55,6	447	45	321	32,3	417	42,4	Medio izquierdo
5	365	32,5	623	56,5	686	54,5	331	33,4	374	38,2	Medio derecho
6	307	30,6	323	32,5	465	46,5	287	28,1	373	38,1	Borde derecho
Promedio	312,2	29,7	528,5	49,9	530,0	49,7	305,5	30,4	377,3	38,4	
Desv std	52,769	6,560	109,114	8,899	88,981	3,919	16,790	2,031	23,905	2,458	

La mayor microdureza se obtuvo en la probeta EXP 11, la cual es el producto SC. Las microdurezas de todas las otras probetas fueron mucho menores a la obtenida con la EXP 11. Las probetas sinterizadas tuvieron una dureza un tanto mayor que las muestras de acero.

### 4.3.5 Ensayo de desgaste abrasivo

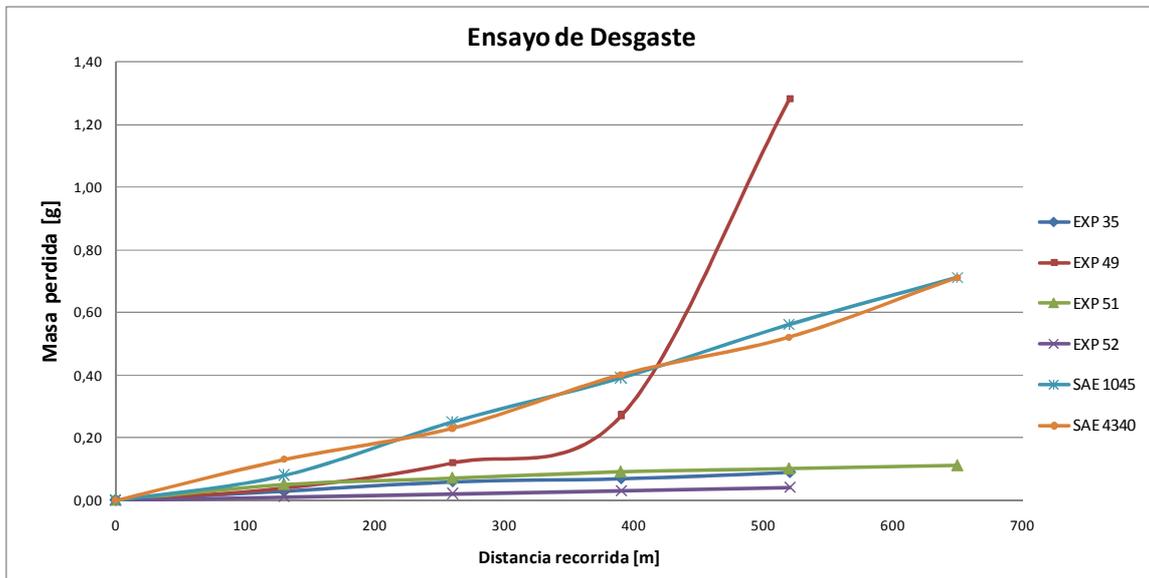
Se realizaron pruebas de desgaste para las probetas EXP 35, EXP 49, EXP 51, EXP 52, SAE 1045, SAE 4340. Se evaluó la pérdida de masa [g] y la altura desgastada [mm] de cada probeta en función de la distancia lineal recorrida en [m] de una rueda giratoria.

La norma ASTM-G65 indica que el desgaste se especifica según la pérdida de volumen [mm<sup>3</sup>] en función de la distancia lineal recorrida en [m] de la rueda giratoria. El volumen se puede calcular si se conoce la masa perdida y la densidad de la probeta. En el caso de las probetas EXP 49, EXP 51 y EXP 52, la presencia de dos regiones hace que determinar la densidad de todo el cuerpo sea difícil y poco precisa. Por lo tanto se decidió mostrar los resultados de pérdidas en forma de pérdidas masa y altura.

Los resultados del ensayo de desgaste medidos en masa perdida se muestran en la Tabla 4.9 y en el gráfico de la Figura 4.18. En la Tabla 4.11 y la Figura 4.19 se muestran los resultados en pérdidas de altura para las mismas probetas.

**Tabla 4.9: Resultado del ensayo de desgaste abrasivo, pérdida de masa [g]**

Masa perdida [g]						
Distancia recorrida [m]	EXP 35	EXP 49	EXP 51	EXP 52	SAE 1045	SAE 4340
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
130	0,03	0,04	0,05	0,01	0,08	0,13
260	0,06	0,12	0,07	0,02	0,25	0,23
390	0,07	0,27	0,09	0,03	0,39	0,40
520	0,09	1,28	0,10	0,04	0,56	0,52
650			0,11		0,71	0,71



**Figura 4.18: Curvas de desgaste en masa perdida**

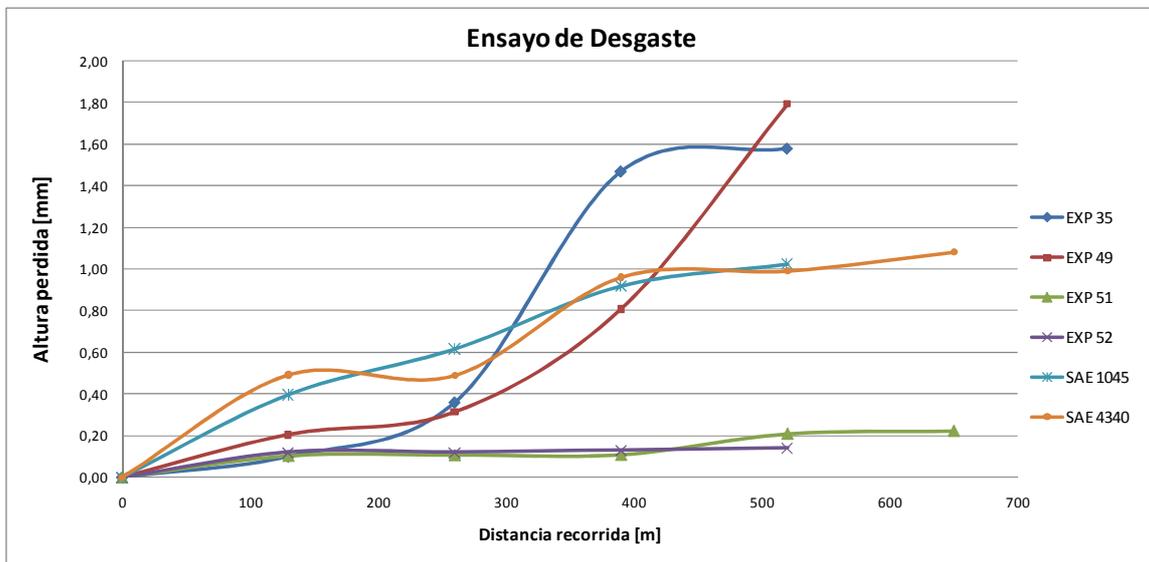
En la Tabla 4.10 se muestra la tasa de desgaste medido en [µg/m] para las probetas EXP 35, EXP 51, EXP 52, SAE 1045 y SAE 4340. Se observa que la tasa de desgaste de la probeta EXP 52 es la menor de todos los materiales estudiados.

**Tabla 4.10: Tasa de desgaste medido en [µg/m]**

Tasa de desgaste [µg/m]				
EXP 35	EXP 51	EXP 52	SAE 1045	SAE 4340
173,077	169,231	76,923	1092,308	1092,308

**Tabla 4.11: Resultado del ensayo de desgaste abrasivo, pérdida de altura [mm]**

Altura perdida [mm]						
Distancia recorrida [m]	EXP 35	EXP 49	EXP 51	EXP 52	SAE 1045	SAE 4340
0	0,00	0,0000	0,000	0,00	0,000	0,00
130	0,10	0,2055	0,103	0,12	0,397	0,49
260	0,36	0,3140	0,107	0,12	0,616	0,49
390	1,47	0,8105	0,108	0,13	0,918	0,96
520	1,58	1,7950	0,210	0,14	1,023	0,99
650			0,223			1,08



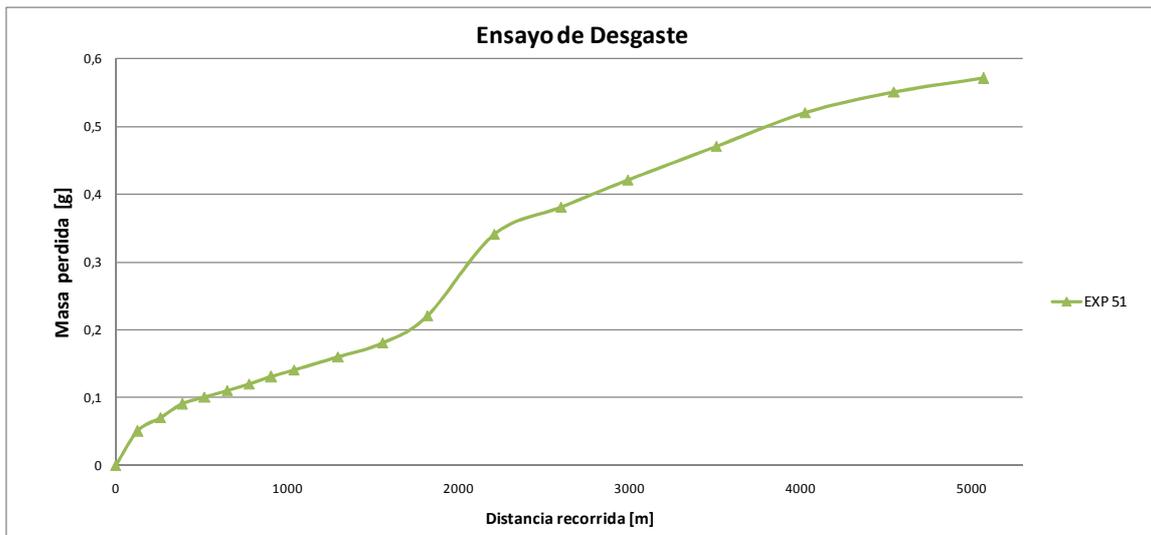
**Figura 4.19: Curvas de desgaste en altura perdida**

En el gráfico de la Figura 4.19 se observa que el desgaste en masa de la probeta EXP 49 cambia bruscamente entre los 390 y 520 [m]. Esto se debe al desgaste completo de la capa sinterizada y, debido a que la región oscura se desgrana con facilidad, el desgaste sufrido fue excesivo.

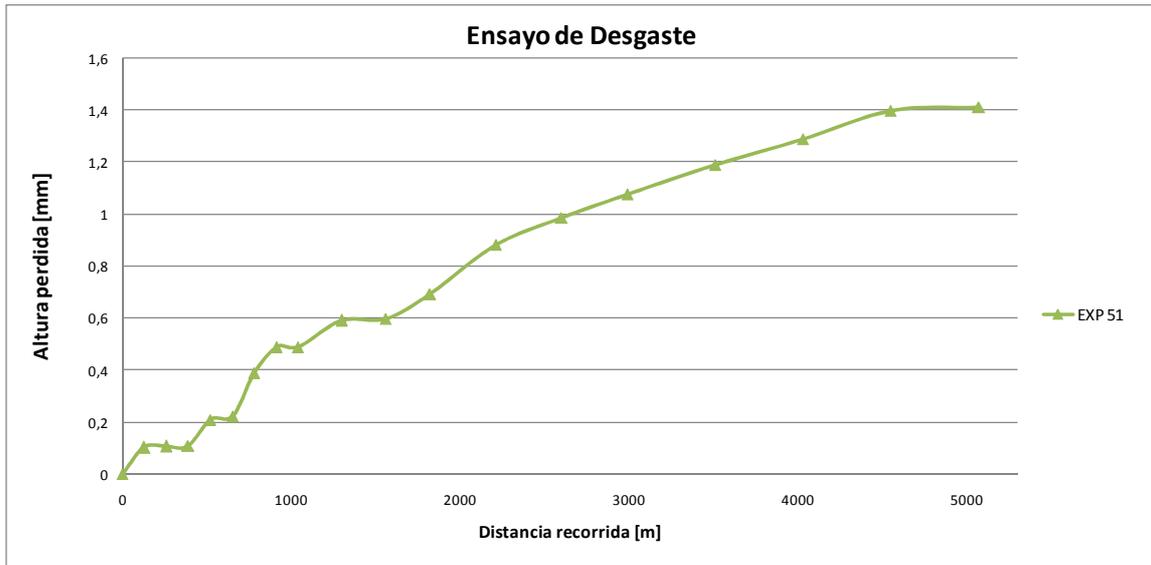
Los ensayos realizados no desgastaron las superficies de las probetas EXP 51 y EXP 52 de forma importante, para observar una marca de desgaste considerable se sometió a la probeta EXP 51 a un número mayor de mediciones. Las mediciones posteriores para la probeta EXP 51 totalizaron 5070 [m] (alrededor de 40 [min] de desgaste) La Tabla 4.12 muestra los resultados obtenidos y la Figura 4.20 y Figura 4.21 muestra las curvas de desgaste final para EXP 51.

**Tabla 4.12: Ensayo de desgaste para EXP 51**

EXP 51		
Distancia recorrida [m]	Masa pérdida [g]	Altura pérdida [mm]
0	0,00	0,000
130	0,05	0,103
260	0,07	0,107
390	0,09	0,108
520	0,10	0,210
650	0,11	0,223
780	0,12	0,389
910	0,13	0,490
1040	0,14	0,491
1300	0,16	0,591
1560	0,18	0,598
1820	0,22	0,694
2210	0,34	0,882
2600	0,38	0,986
2990	0,42	1,078
3510	0,47	1,192
4030	0,52	1,289
4550	0,55	1,400
5070	0,57	1,413



**Figura 4.20: Curvas de desgaste de EXP 51 en masa perdida**



**Figura 4.21: Curvas de desgaste de EXP 51 en altura perdida**

La comparación entre el desgaste de los aceros y las probetas fue satisfactoria. Si se toma como patrón los aceros, este estudio permitió producir materiales con una mejor resistencia al desgaste que los metales probados.

## 5 Discusión de resultados

### 5.1 Obtención de polvos de $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 5.1.1 Caracterización termodinámica de VCS

Los cálculos termodinámicos indican que las reacciones exotérmicas de liberación de Ti y B y las de síntesis de  $\text{TiB}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  planteadas son factibles. Los diagramas de Ellingham indican que el  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  son los compuestos con curvas de menores energías libres de Gibbs lo que indica que son los compuestos más estables entre todos los posibles y por tanto los más probables en ser sintetizados. Los resultados de la XRD indican que son estos compuestos los que se presentan en los productos de VCS, lo que corrobora los cálculos teóricos.

#### 5.1.2 Reacción de síntesis por combustión

La reacción de combustión comenzó en el horno eléctrico entre los 870[°C] y 910[°C], y en su mayoría alrededor de los 890[°C]. La duración de la combustión fue un poco mayor a un segundo, con intensa luminosidad que disminuye a medida que se enfría el cuerpo. La temperatura en la superficie del cuerpo no fue uniforme y varía entre los 2200 y 3500°C.

La temperatura máxima alcanzada durante la combustión es de 4000 [°C] y se dio en las regiones internas de la probeta. La temperatura máxima fue mayor al punto de fusión de todos los compuestos y productos involucrados en la reacción. Las altas temperaturas indican la presencia de fases líquidas lo cual explica las zonas lisas de algunas microscopías.

Las muestras obtenidas luego de la combustión presentan alta porosidad, tanto en número como en tamaño de poros, y deformación. Lo anterior se explica por la alta exotermicidad de la reacción, la presencia de fases líquidas y al escape de los gases durante la combustión.

#### Secuencia de reacción del compacto

1.- Si la mezcla de polvos en verde presenta ácido bórico, en primer lugar el calor deshidrata los ácidos. Cuando la temperatura de calentamiento llega por sobre los 100°C el  $\text{H}_3\text{BO}_3$  se deshidrata se convierte en ácido bórico metabórico ( $\text{HBO}_2$ ) y luego  $\text{B}_2\text{O}_3$ . El punto de fusión de los ácidos está entre los 180 y 200[°C], por lo que durante el calentamiento los ácidos se encuentran en fase líquida, lo que puede la difusión atómica antes de la transformación a óxido de boro y facilitar la reacción.

2.- Cuando la temperatura alcanza los 450[°C], el  $\text{B}_2\text{O}_3$  alcanza la fase líquida y promueve la difusión atómica.

3.- A los 660[°C] el aluminio alcanza su punto de fusión, promueve la difusión atómica y empieza la reacción de óxido-reducción formación de  $Al_2O_3$  y liberando Ti y B. La reacción libera energía que promueve las reacciones en las vecindades cercanas.

4.- La formación de la  $Al_2O_3$  aumenta la temperatura y activa la formación de  $TiB_2$ . El diagrama de fase Ti-B (Anexo E) muestra que para el porcentaje en peso estudiado (68,9% p de Ti y 31,1% p de B) se obtiene la formación de  $TiB_2$ .

5.- En la CS se sintetizan  $TiB_2$ ,  $Al_2O_3$  y además aparece  $TiO_2$ . El  $TiO_2$  posiblemente proviene de rutilo no combustionado o titanio que reacciona con oxígeno durante la combustión.

6.-Durante la reacción se alcanzan temperaturas entre 2200 y 3000[°C] con un máximo de 4000[°C] en el interior de la probeta: Las altas temperaturas originan fases gaseosas escapan a través de la probeta, una de ellas es el vapor de agua, en las regiones donde la temperatura es máxima incluso el  $TiB_2$  o  $Al_2O_3$  se podrían evaporar. Los gases al escapar generan poros y pueden deformar la probeta. Las regiones donde la temperatura es suficiente para llegar al punto de fusión de las especies, pero no al de evaporación, se presentan zonas menos porosas y más lisas.

7.-Finalizada la reacción, el compuesto se enfría dentro del horno con la atmósfera de argón hasta los 400[°C], enfriamiento que dura 6 minutos aproximadamente, seguido de un enfriamiento sin vacío ni argón hasta la temperatura ambiente, proceso que toma 50 minutos más.

En los estudios realizados por Junshou Li [7] también se encuentra  $TiO_2$  en los productos de la VCS. En estos estudios se afirma que la presencia de rutilo se debe a la ausencia de reacciones secundarias.

En artículos científicos se indica que la temperatura de ignición de los polvos está en 900[°C] [13] usando  $B_2O_3$ , mientras que en los experimentos la temperatura promedio de ignición fue cercana a los 890[°C]. Se podría pensar por la energía adicional requerida para la deshidratación del  $H_3BO_3$  la temperatura de ignición sería mayor sin embargo el resultado indica lo contrario.

La diferencia entre la temperatura adiabática teórica (1348,2[°C]) y la estimada desde los experimentos (2000 a 3000[°C]) se puede deber a que no se consideró la ocurrencia de algunas reacciones químicas muy exotérmicas, como la de formación de  $TiO_2$ , presente en el producto final de la VCS. La reacción de formación del  $TiO_2$  tiene una alta temperatura adiabática, lo que puede ayudar a aumentar a aumentar la temperatura. Las temperaturas estimadas desde los experimentos están más cercanas a la temperatura adiabática calculada en el estudio de Wang Deqing [8] de 2350[°C].

### 5.1.3 Boratos utilizados

Las secuencias de combustión y las temperaturas registradas indicaron que no hubo diferencia en la combustión sobre las mezclas de polvos con óxido de boro y con ácido bórico. El aspecto de las probetas no cambió con la mezcla combustionada durante los experimentos.

Los difractogramas de las probetas EXP 7 y EXP 8 muestran la presencia de  $TiB_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  en ambos casos. Lo que indica que el producto no dependería del tipo de borato utilizado.

Los resultados anteriores se deben a que, como se indicó en la sección 4.3.1, la muestra de óxido de boro analizada por XRD se compone mayoritariamente de ácido metabórico por lo que las mezclas de polvos de la CS fueron muy similares y por tanto los resultados no variaron demasiado.

## 5.2 Proceso de sinterización

En las probetas EXP 51 y EXP 52 sinterizadas en aire la temperatura de 1000 o 1100[°C], el oxígeno reaccionó químicamente con los compuestos en los polvos. Los análisis de XRD no detectaron  $TiB_2$  en el exterior de la probeta, mientras que en su interior sí se detectó  $TiB_2$ . El cambio comienza en el exterior de la probeta y se extiende al interior. El  $TiB_2$  se oxida y forma  $TiO_2$ , el boro reacciona con la alúmina para formar boratos de aluminio y óxido de boro.

El diagrama de Ellingham indica que el  $TiO_2$  es más estable que el  $TiB_2$  por lo que su formación es posible si se entrega el calor necesario. En estudios revisados se indica que la resistencia a la oxidación del  $TiB_2$  es hasta los 900[°C] [3]. Lo anterior muestra que la atmósfera con oxígeno y el calor proveído posibilitaron la oxidación de  $TiB_2$ .

La región clara empezó a formarse desde la superficie y a medida que transcurre el tiempo aumentó su espesor hacia el interior de la probeta. Es por esto que las regiones de color negro aún hay presencia de  $TiB_2$  que no reacciona todavía con oxígeno.

Las pruebas realizadas indicaron que la región ocre es la que posee la microdureza y la resistencia al desgaste. La zona negra no le fue posible medir dureza ni resistencia al desgaste por su poca cohesión entre las partículas.

La permanencia en el horno durante el calentamiento mejoró los resultados de la resistencia al desgaste. Las EXP 51 y EXP 52 sólo se diferenciaron en el tiempo de calentamiento, 1 y 3 horas respectivamente. El tiempo de permanencia permitió aumentar el espesor de la región ocre clara con lo que mejora la resistencia al desgaste y la microdureza.

El titanio no cumplió el papel de ligante en la sinterización como se esperaba. El titanio se oxidó con el oxígeno del ambiente y formó  $TiO_2$ . En los estudios de T.S.R.Ch. Murthy *at el* [3] se indica la baja sinteribilidad del  $TiB_2$  lo que explica por qué no se obtuvo el resultado esperado.

## 5.3 Caracterización de los materiales

### 5.3.1 Fases presentes

Las fases presentes en los productos de la SC coinciden con fases obtenidas en el trabajo de Junshou Li *at el* [7].

Las fases presentes en las regiones de las probetas sinterizadas presentan compuestos que no estaban presentes antes del calentamiento, lo que indica la ocurrencia de reacciones durante la sinterización. Las reacciones ocurridas corresponden a la oxidación del  $TiB_2$ , la oxidación de B y la formación de boruros y boratos de aluminio.

El interior de las probetas sinterizadas presentan las mismas fases que los polvos de  $TiB_2/Al_2O_3$ , lo que indica que los efectos del calentamiento ocurren desde el exterior al interior de las probetas.

### 5.3.2 Ensayo de microdureza

La muestra EXP11 posee la más alta microdureza medida, con rangos entre 1100 y 2500 HV y en promedio de 1900 HV. Los resultados con EXP 11 son del orden de seis veces mayores que el de los aceros (con valores promedio de 300 HV). La desviación estándar de 442 se atribuyó (como en el estudio de Cagri Tekmen *at el* [12]) a la existencia de zonas con alta concentración de  $TiB_2$  y otras zonas con el  $TiB_2$  disperso en una matriz de alúmina.

Debido a que el  $TiB_2/Al_2O_3$  es un material cerámico, es fácil suponer que su dureza sea mayor a la de los aceros estudiados, por lo que también se presenta una comparación con otros cerámicos. Los valores de microdureza más altos obtenidos para  $TiB_2/Al_2O_3$  son comparables a las microdurezas de otros cerámicos. El diboruro de titanio ( $TiB_2$ ) posee una microdureza entre 22 y 25 GPa (2200 y 2500 HV)[14], la alúmina ( $Al_2O_3$ ) posee valores de entre 2000 y 2200 HV, el carburo de Tugnsteno 2200 HV [14]. El  $TiB_2/Al_2O_3$  es superado en dureza, por ejemplo, por el carburo de titanio (TiC) cuyo valor de microdureza es de 3200 HV [14]. Los valores mínimos obtenidos, 1100 HV, son cercanos a los aceros nitrurados, que contienen  $Fe_2N$  y cuya microdureza alcanza 900 a 1000 HV.

En comparación a otros boruros el resultado es similar. El borizado de acero origina una capa de boruro de hierro ( $FeB$  y  $Fe_2B$ ) con microdureza entre los 2000 y 2500 HV. Los estudios de M.A. Béjar [18] han logrado borizar por plasma electrolisis capas con microdurezas de 1600 HV.

Si se compara los resultados con estudios que han usado  $TiB_2/Al_2O_3$  anteriormente, los resultados son superiores a los obtenidos por Jian-Jun Fang [17]. La existencia de zonas de zonas de  $TiB_2/Al_2O_3$  compactas de alta dureza (1765 a 1980  $HV_{100gf}$ ) y zonas con  $TiB_2/Al_2O_3$  más dispersas menos duras (1000 a 1300  $HV_{100gf}$ ), son similares a los obtenidos para EXP 11 de dureza entre 1100 y 2500 HV. Cabe destacar que en el estudio de Jian-Jun Fang el proceso es recubrimiento de una matriz con spray y no hay síntesis de compuestos.

El mejor resultado de los materiales sinterizados corresponde a la probeta EXP 52 con 686 HV, resultados menor a los de  $TiB_2/Al_2O_3$ . Las probetas sinterizadas presentan mayor dureza que los aceros estudiados. La reducción de la microdureza en las probetas sinterizadas se debió a la pérdida de  $TiB_2$  con lo que se reduce la microdureza.

### 5.3.3 Ensayo de desgaste

El ensayo de desgaste fue realizado a las probetas de SC (EXP 35), materiales sinterizados (EXP 49, EXP 51 y EXP 52) y los aceros (SAE 1045 y SAE 4340). Los resultados indicaron que en general los materiales producidos en este estudio tienen una resistencia a la abrasión mayor al de los aceros analizados.

En las probetas sinterizadas que no tenían o perdieron la cáscara exterior clara, no resistieron la abrasión. Fue caso de la probeta EXP 49, que en su tercera medición presentó desgaste avanzado y que durante la cuarta medición perdió la capa externa clara. Otro ejemplo es la probeta EXP 50 que no tenía la capa clara, se fracturo a menos de un minuto de ensayo.

Las probetas sinterizadas en aire resisten muy bien la abrasión. La probeta EXP 51 no presentó desgaste severo incluso después de 5070[m] (40 minutos aproximadamente), luego de la cual no se vieron signos de rotura o desaparición de la cascara clara.

La probeta que sufrió menor pérdida de masa y altura en las cinco mediciones es la EXP 52, en la que la cubierta exterior color ocre de un espesor mayor a las otras probetas sinterizadas.

La probeta EXP 35 presentó pérdidas de masa con tasa uniforme, mientras que la tasa de pérdida de altura es menor en las mediciones iniciales que en las finales. Esto se debió porque las irregularidades de la superficie hicieron que en un principio la rueda no se apoyara en toda el área de la probeta, una vez que la rueda se apoyó totalmente en la superficie de la probeta el desgaste aumenta

Las probetas obtenidas de la VCS tenían agujeros de tamaño considerable en el interior del material por lo que dificultaron el ensayo de desgaste. La presencia de agujeros causó que la superficie de la probeta no tuviese contacto completamente con la rueda y el desgaste fuese disparejo.

El ensayo de desgaste fue realizado según la norma ASTM-G65. La carga escogida fue de 45 [N] lo que corresponde a un ensayo de mediana carga. La carga se escoge debido a que a priori no se conocía la resistencia al desgaste de las probetas, además se deseaba obtener al menos 4 o 5 mediciones por probeta y finalmente para prevenir un desgaste excesivo de la goma de la rueda giratoria.

Luego de los ensayos se puede afirmar que para las probetas EXP 35, EXP 51, EXP 52, SAE 1045, SAE 4340 podrían ser ensayadas con cargas mayores. Sin embargo esto no se realiza por el desgaste excesivo sufrido por la goma de la rueda giratoria.

La sinterización produce un material de poca porosidad y superficie regular, con lo que se evita que el material sufra fracturas por desgaste. Las probetas sinterizadas presentaron los mejores resultados en cuanto a la resistencia al desgaste y su desempeño superó al de los aceros ensayados, lo anterior se observa al comparar las tasas de desgaste: 76 [ $\mu\text{g}/\text{m}$ ] para el material sinterizado y aproximadamente 1000 [ $\mu\text{g}/\text{m}$ ] para los aceros.

### 5.3.4 Microestructuras

La microestructura de las probetas se caracterizó por microscopias ópticas y microscopia electrónica. Se observa que la principal diferencia entre el compuesto producto de la VCS y las probetas sinterizadas está en la porosidad.

El producto de la SC presentó alta porosidad. A simple vista se observa que la porosidad es similar en toda la probeta, pero las micrografías obtenidas por SEM muestran algunas zonas lisas. La porosidad se atribuye a varios factores, como la porosidad residual de los polvos en verde, el escape de gases durante la reacción, la presencia de fases líquidas y el cambio volumétrico entre los reactivos y productos de la combustión. La mayoría de los factores nombrados se deben a la violencia y las altas temperaturas de las reacciones exotérmicas.

La alta porosidad es ventajosa en los casos donde se desea una molienda posterior debido a que el material es más fácil de fracturar. Sin embargo es desventajoso si se desea someter el material a esfuerzos directamente después de la SC.

Las altas temperaturas pueden originar fases líquidas y gaseosas. El escape de gases por la probeta puede ser el origen de las porosidades más grandes mientras que la presencia y flujo de fases líquidas puede ser el origen de las zonas lisas observadas en algunas micrografías.

El cambio de volumen entre los reactantes y los productos es importante. La reacción de combustión con una mezcla con  $B_2O_3$  tiene una reducción de volumen entre los reactantes y los productos de 26,1%. Mientras que, la mezcla  $H_3BO_3$  tiene una reducción de 57,5%v. La reducción mayor se debe a la evaporación y escape de agua. La creación de microporosidades se puede atribuir a la reducción del volumen.

Las microscopias ópticas del producto de VCS muestran estructuras similares a las encontradas en estudios revisados. En particular a los estudios de Junshou Li [7], donde también se encuentra gran porosidad en forma de macro y micro poros, atribuidas a la presencia de fases líquidas y el escape de gases.

Las micrografías SEM con mayor aumento de la región porosa muestran la presencia de estructuras alargadas inmersas en estructura base; un acercamiento mayor al interior de un poro muestra las mismas estructuras. Según el estudio de Junshou Li [7], las estructuras alargadas con forma de aguja en el interior de los poros corresponden a  $TiB_2$ .

Las micrografías SEM de la región lisa mostraron una superficie irregular con relieves que asemejaban cordones. La unión entre las partículas es mucho mayor que en la región porosa. Un aumento de 2000x muestra estructuras en forma de aguja de tamaño similar a las encontradas dentro de los poros.

Las micrografías de los polvos de  $TiB_2/Al_2O_3$  muestran distintas granulometrias, las estructuras más grandes corresponden a varios granos aglomerados y los más pequeños corresponden a granos de alrededor de 1  $[\mu m]$  de diámetro. La granulometría fina obtenida de molienda permitió llenar mejor los espacios entre granos y genera una baja porosidad remanente de la compactación. En el proceso de calentamiento, la ausencia de fases líquidas o escape de gases no generó nuevos poros.

Las microscopias SEM de las zonas claras de la probeta EXP 49 y EXP 51 muestran una superficie lisa gris en la cual se insertan granos de color claro. Las micrografías muestran que en la superficie gris no se pueden percibir granos aislados, sino que una superficie bien cohesionada. Sobre esta superficie parecen surgir los granos de color claro, los cuales se van amontonando unos sobre otros y poseen distintos tamaños.

## 6 Conclusiones y recomendaciones

### 6.1 Conclusiones

#### Polvos de $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los experimentos de SC asistida por aluminotermia permitieron sintetizar un material compuesto de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de una mezcla de polvos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y Al. El material obtenido posee alta microdureza, buena resistencia al desgaste y se aprecia a simple vista alta porosidad.

#### Sinterizado de polvos de $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$

Se logró obtener un material cerámico sinterizado a partir de una mezcla de polvos de  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ . La tasa de desgaste de este material es de 76 [ $\mu\text{g}/\text{m}$ ] bastante menor que la de los aceros estudiados. La microdureza (680 HV o 54,5 HRC) es mayor a los aceros estudiados, pero menor a la del  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2568 HV).

## 6.2 Recomendaciones

Los análisis de XRD indican las fases presentes, pero no indican sus proporciones. Es recomendable efectuar un análisis para determinar las proporciones de las fases presentes y poder determinar si la reacción de combustión se realiza de forma correcta.

Se recomienda estudiar el sinterizado a temperaturas mayores a los 1100[°C] para definir condiciones óptimas de sinterización, esto considerando que el titanio empieza a difundir a temperaturas mayores a los 1160[°C].

Se debe estudiar más el proceso de sinterización bajo una atmósfera de argón, ya que en algunos estudios se indica que la capacidad de sinterización del  $TiB_2$  se reduce en presencia de óxidos como el  $TiO_2$  y  $B_2O_3$ [3].

Se recomienda estudiar otros compuestos como ligantes. En estudios revisados ha sido posible sinterizar  $TiB_2$  con compuestos cerámicos Ni, SiC,  $Si_3N_4$ , AlN y  $MoSi_2$ .

## Bibliografía

- [1] T.S.R.Ch. Murthy , Bikramjit Basu , Amitesh Srivastava, R. Balasubramaniam , A.K. Suri ; Tribological properties of  $TiB_2$  and  $TiB_2$ - $MoSi_2$  ceramic composites; Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1293-1300.
- [2] A.K. Khanraa, L.C. Pathak, S.K. Mishra, M.M. Godkhindi. Effect of NaCl on the synthesis of  $TiB_2$  powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique (2003).
- [3] T.S.R.Ch. Murthy, R. Balasubramaniam, B. Basu, A.K. Suri, M.N. Mungale; Oxidation of monolithic  $TiB_2$  and  $TiB_2$ -20 wt.%  $MoSi_2$  composite at 850°C; Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 187-192.
- [4] E. Mohammand Sharifi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati; Preparation of  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  nanocomposite powder by mechanichemical reaction between Al,  $B_2O_3$  and Ti; Advanced powder Thecnology (2010).
- [5] P. Mossino; Review, Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis; Ceramics International 30 (2004) 311-332..
- [6] Fabricación de un material compuesto mediante síntesis por combustión asistida por metalotermia – Felipe Soto Meza, Departamento de ingeniería civil mecánica Universidad de Chile. Memoria para optar al título de ingeniero civil mecánico (2010)
- [7] Junsou Li, Zongying Cai, Haunsheng Gou, Bingshe Xu, Liang Li; Characteristics of porous  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  ceramics fabricated by de combustion synthesis; Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 803-806.
- [8] Wang deqing; Effects of additives on combustion synthesis of  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  ceramic composite; Journal oh the European Ceramic Society 29 (2009) 1485-1492
- [9] US Patent 4908196 – Boric oxide preparation method
- [10] Heo guo, Hengzhi Wang, Liangqi Ge, Wenjuan Xu, Yunzhan Yuan; Study of the microstructure and mechanical properties of composites fabricated by the reaction method in an Al- $TiO_2$ - $B_2O_3$  system; Material Science and engineering A 478 (2008) 87-92.
- [11] ASTM-G65, Standard Test Methods for Measuring Abrasing Using the Dry Sand/Rubber Wheel Aparatus. American Society for Testing Materials. USA (2001)
- [12] Cangri Tekmen, Yoshiki Tsunekawa, Masashiro Okumiya; *In-situ*  $TiB_2$ - $Al_2O_3$  formed composite coatings by atsmospheric plasma spraying: Influence of process parameters and in-flight particle characteristics; Surface &Coatings Techonology 203 (2009) 1649-1655.
- [13] ZHU He-guo, WANG Heng-zhi, GE Liang-qi, CHEN Shi, WU Shen-qing; Formation of composites fabricated by exothermic dispersion reaction in Al- $TiO_2$ - $B_2O_3$  system; Trans Nonferrous Met Soc. China 17 (2007) 590-594.

- [14] MatWeb material property data. <http://www.matweb.com>
- [15] C.L. Yeh, R.F.Li; Formation of  $TiB_2-Al_2O_3$  and  $NbB_2-Al_2O_3$  composites by combustion synthesis involving thermite reactions; Chemical Engineering Journal 147 (2009) 405–411.
- [16] Zhang Xinghong, Xu Qiang, Han Jiecai, V.L. Kvanin; Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites; Materials Science and Engineering A348 (2003) 41-46.
- [17] Jian-Jun Fang, Zhun-Xin Li, Yao-Wu Shi; Microstructure and properties of  $TiB_2$ -containing coatings prepared by arc spraying; Applied Surface Science 254 (2008) 3849–3858.
- [18] M.A. Béjar, R. Henríquez. Surface hardening of steel by plasma-electrolysis boronizing; Materials and Design 30 (2009) 1726-1728.
- [19] CES EduPack (2009)

## **ANEXO A. FICHA TÉCNICA DE COMPUESTOS**

# CERTIFICADO DE ANALISIS

**PRODUCTO** : DIOXIDO DE TITANIUM  
**PROVEEDOR** : TRAVANCORE TITANIUM PRODUCTS  
**ORIGEN** : INDIA  
**FECHA EMISIÓN** : 03-10-2006  
**LOTE** : 06-412

## A N A L I S I S

Parámetro	Especificación	Resultado
TiO <sub>2</sub> %	96-100	98.50
Mass tone	Aprobado según muestra patrón	cumple
Reducing tone	Aprobado según muestra patrón	cumple
Materia volátil a 120°C	0.50 % max	0.25
Soluble en agua %	0.50 max	0.439
Ph al 10% en suspensión acuosa	6.0 - 8.5	8.3
Residuo en 325 mesh %	0.10 max	0.08
Densidad relativa	3.9 - 4.2	4.17
Absorción en aceite	15 - 30	18.33
Contenido de hierro	170 ppm max.	84
Fuerza de teñido	1500 min	1540

Nota: el presente certificado es una copia de lo informado por nuestro proveedor.

VºBº

Productos Para la Minería e Industria

### CERTIFICADO DE ANALISIS

DESCRIPCION

Producto : **ACIDO BORICO QUIBORAX**

Batch:

Fecha Elaboracion : 01 04 2009

Fecha Vencimiento : 01 04 2011

ANALISIS		
Acido bórico ( $H_3B_2O_3$ )	%	99.80
$H_2B_2O_3$	%	56.15
SO4	ppm	768
CL	ppm	512

21 OCT 2009

El presente certificado es una transcripción de los datos originales.

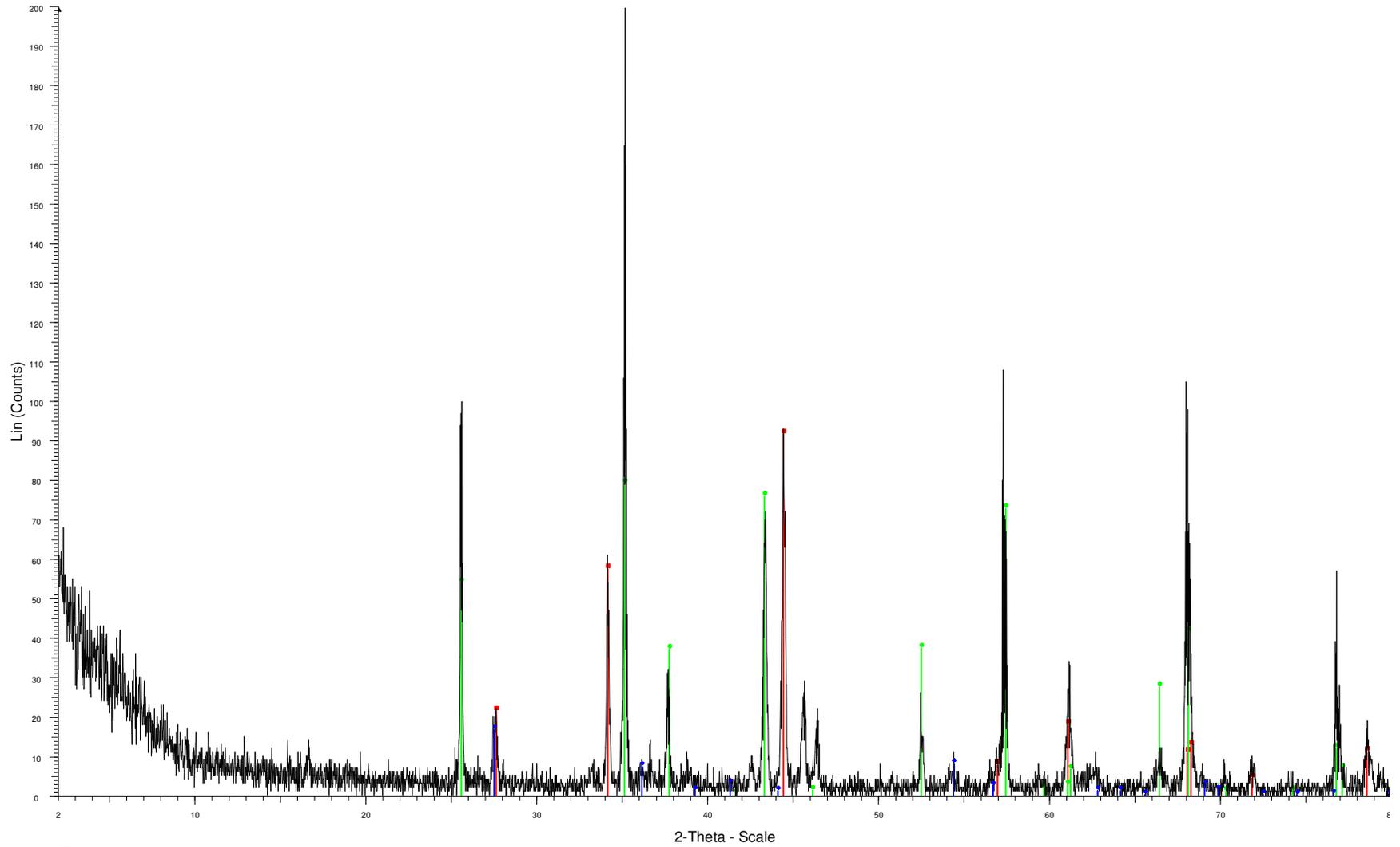
Estado # 235, OF. 1209 Santiago - Chile. Fono (56-2) 6390138 - Fax (56-2) 6390139  
Cerro San Luis N° 9971 Galpon 14 Of. 101 - San Luis - Chile Fono (56-2) 747.1232 747.1233; Fax (56-2) 747.1234  
www.ippiata.com - Email: info@ippiata.com; secuna@ippiata.com

## **ANEXO B. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Se presentan a continuación los análisis de difracción de rayos X que fueron realizados durante este trabajo de título.

### **B1. EXP 7**

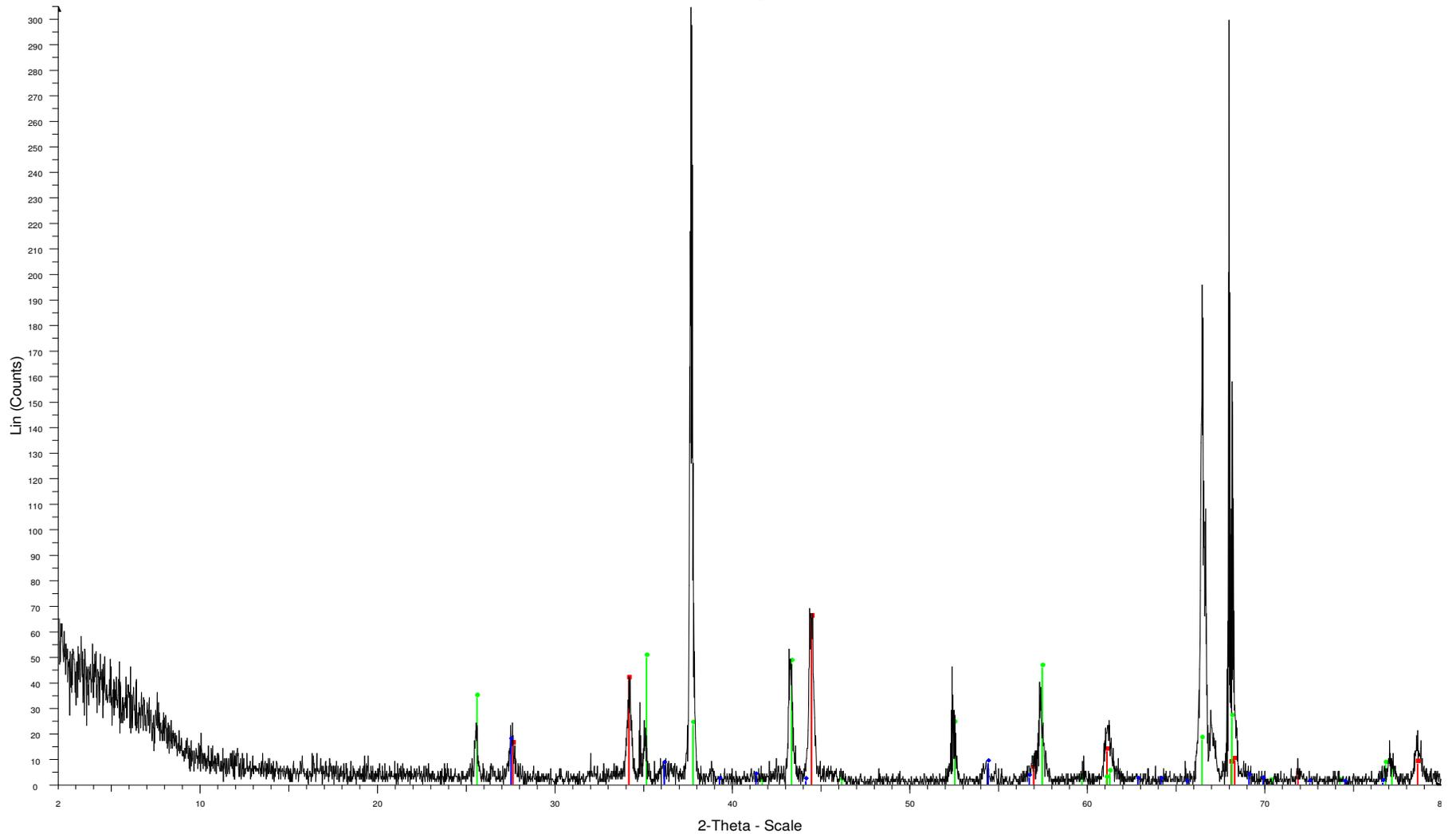
# EXP7



File: FCEXP7.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 mm - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Aux3: 0.0 - Display plane: 0 - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - WL2: 1.0000  
Operations: Import  
■ 01-085-2083 (C) - Titanium Boride - TiB2  
■ 01-081-1667 (C) - Aluminum Oxide - Al2O3  
■ 01-087-0710 (C) - Rutile - TiO2

**B2. EXP 8**

# EXP 8

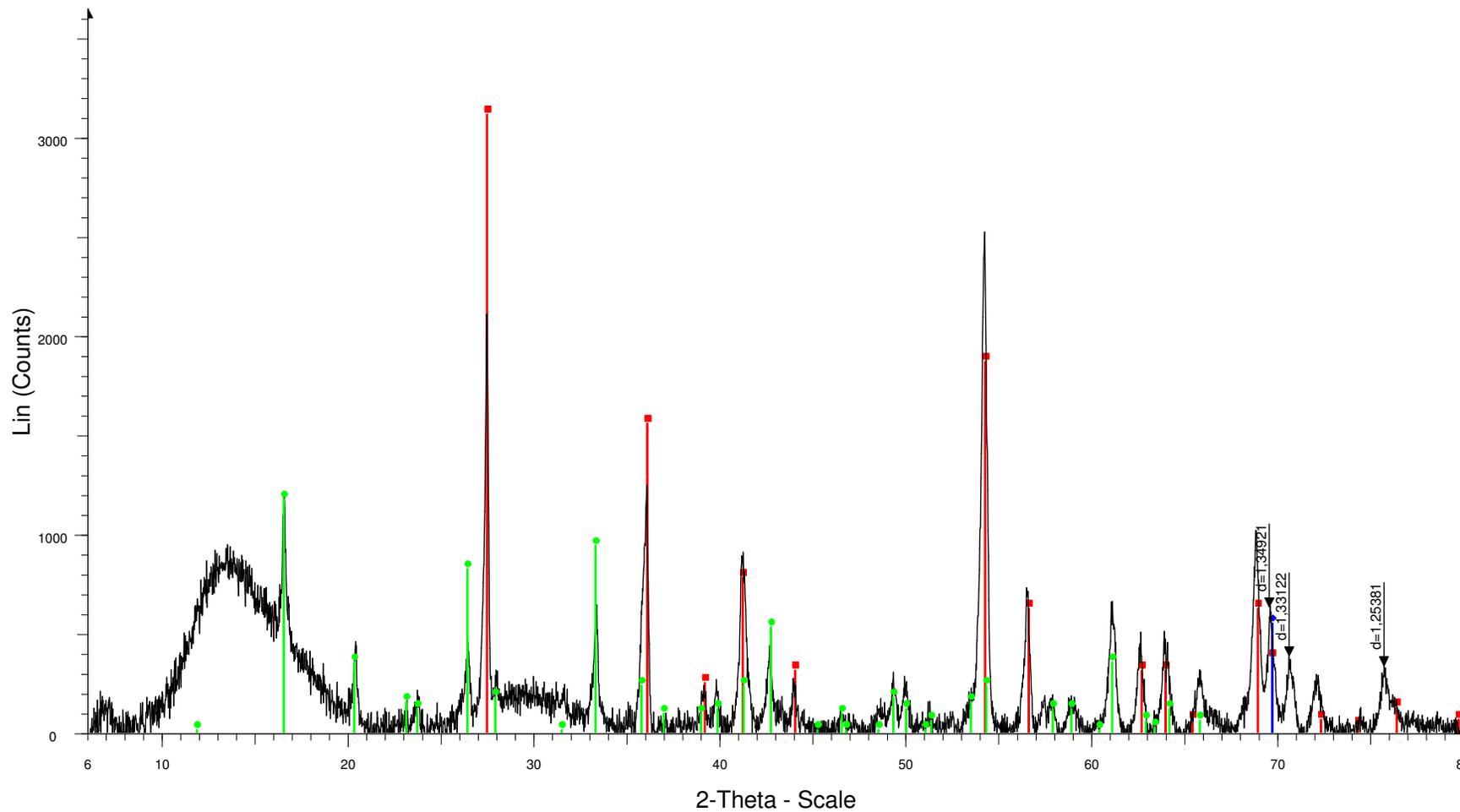


File: FCEXP8.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 mm - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Aux3: 0.0 - Display plane: 0 - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - WL2: 1. Operations: Import

- 01-085-2083 (C) - Titanium Boride - TiB2 - Y: 21.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.02920 - b 3.02920 - c 3.22840 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P6/mmm (191) - 1 - 25.6551 - I/c PDF 4.2 - S-Q 22.4 % - F10=1000(0.0001,10)
- 01-081-1667 (C) - Aluminum Oxide - Al2O3 - Y: 16.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.76000 - b 4.76000 - c 12.99300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 254.949 - I/c PDF 1. - S-Q 70.9 % - F25=1000(0.0001,25)
- 01-087-0710 (C) - Rutile - TiO2 - Y: 5.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.58450 - b 4.58450 - c 2.95330 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mmm (136) - 2 - 62.0714 - I/c PDF 3.6 - S-Q 6.7 % - F20=1000(0.0001,20)

**B3. EXP 49 clara**

# EXP 49



File: FC\_EXP\_49.raw - Type: Locked Coupled - Start: 6.000 ° - End: 80.010 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 18.9 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 6.000 ° - Theta: 3.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.

Operations: Background 1.000,1.000 | Import

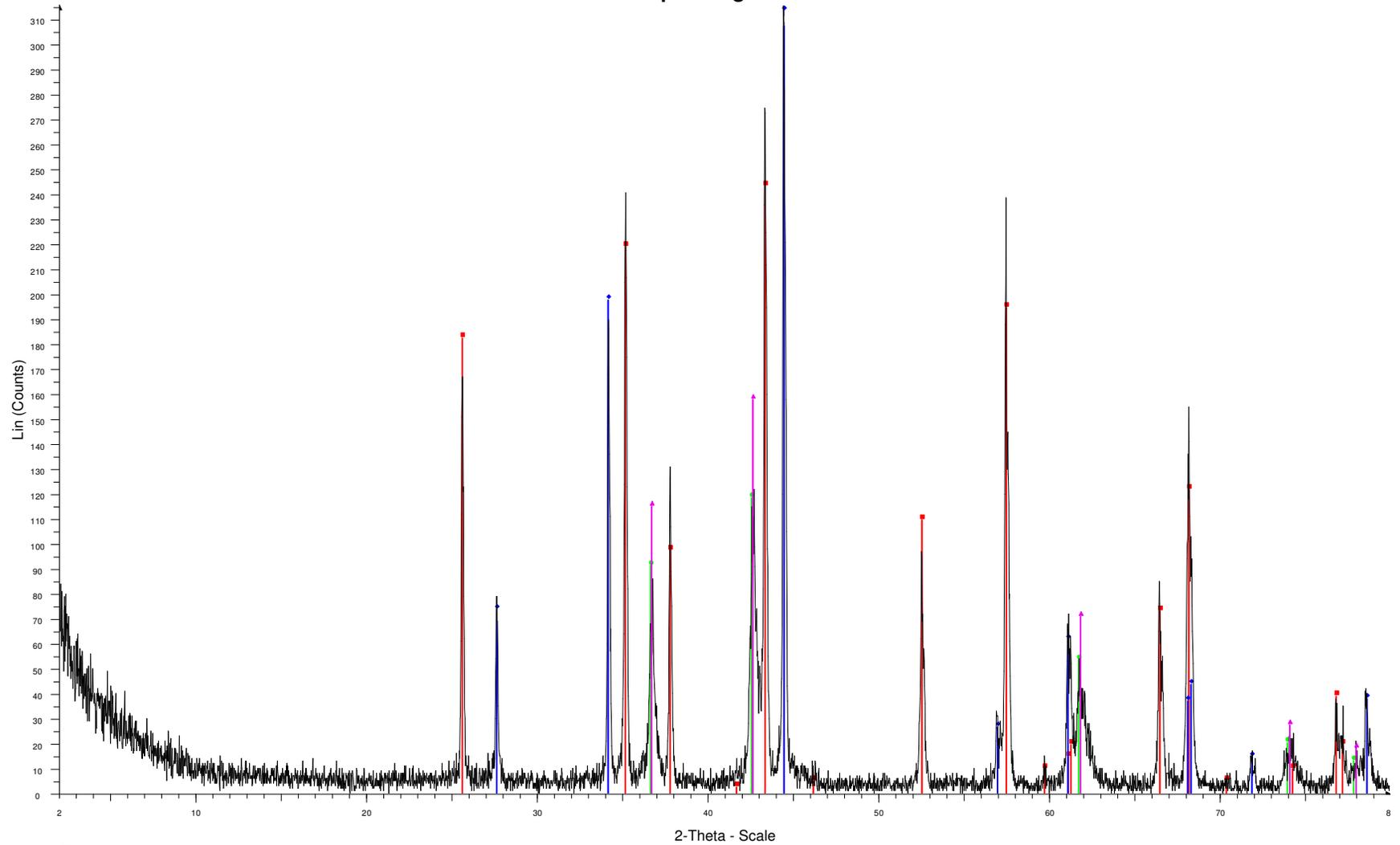
00-021-1276 (\*) - Rutile, syn - TiO<sub>2</sub>

00-040-1292 (I) - Copper Gold Iron - Cu<sub>6.2</sub>Au<sub>3.7</sub>Fe<sub>0.1</sub>

00-034-1039 (I) - Aluminum Oxide Borate - Al<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)O<sub>6</sub>

**B4. EXP 49 negro**

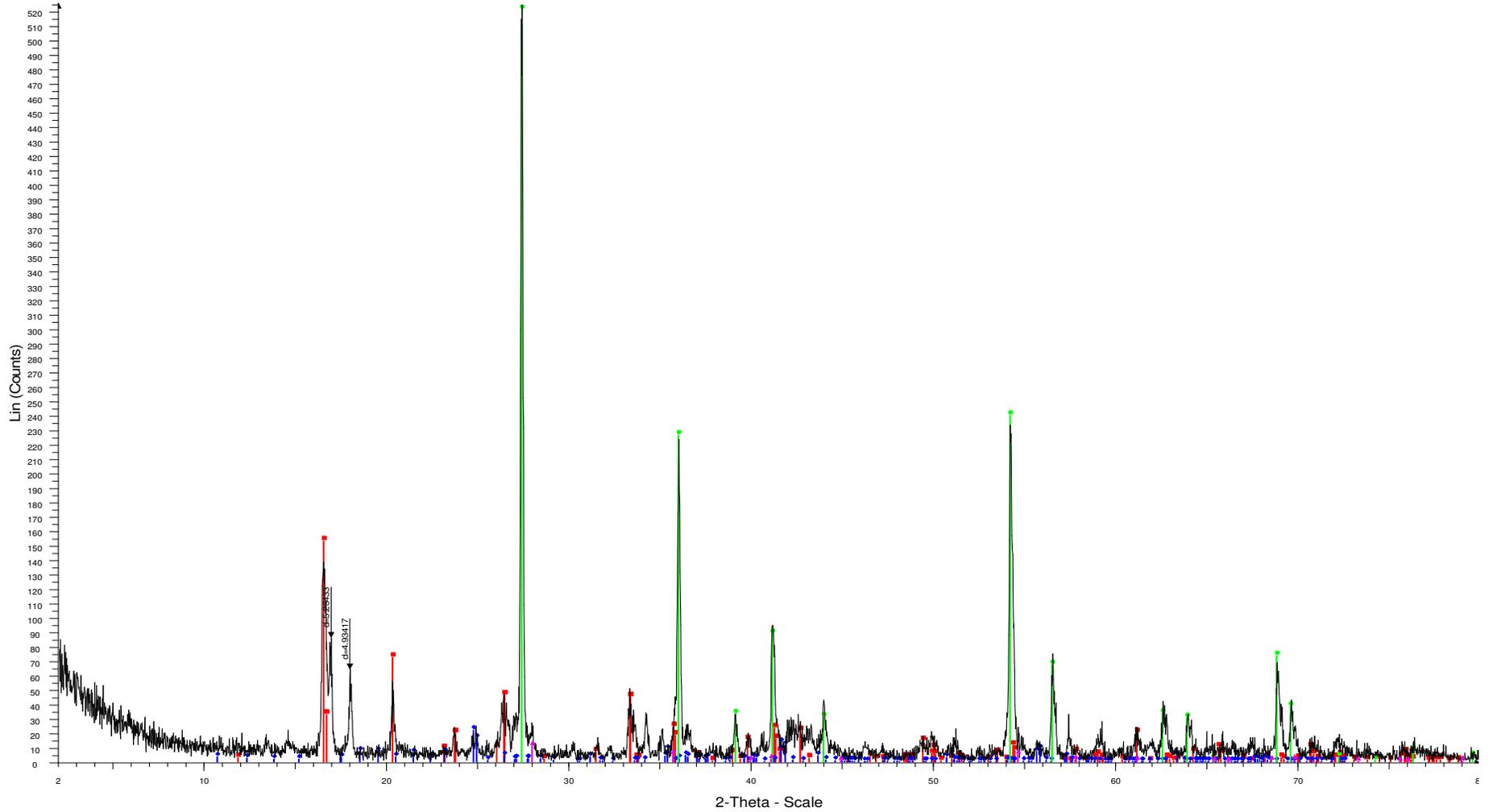
# Exp 49 negro



File: FCEXP49negro.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 13 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 mm - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Aux3: 0.0 - Display plane: 0 - Anode: Cu - WL1: 1.5406 -  
Operations: Import  
■ 00-010-0173 (I) - Corundum, syn - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
■ 01-085-2083 (C) - Titanium Boride - TiB<sub>2</sub>  
■ 01-078-0428 (C) - Copper Oxide - Cu<sub>2</sub>O  
■ 01-087-0633 (C) - Osbornite, syn - TiN

**B5. EXP 52 clara**

# EXP 52 blanco

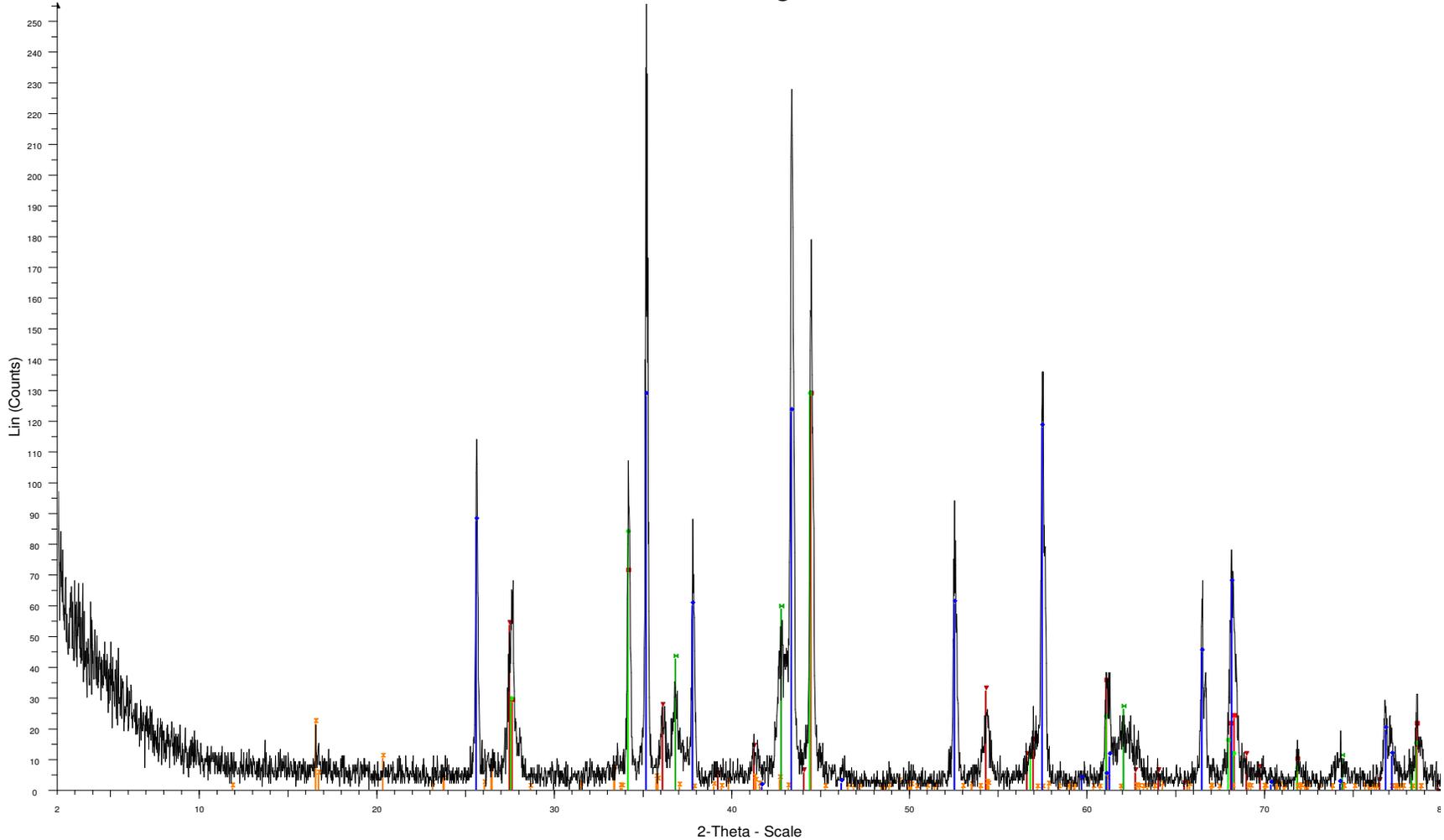


File: FCEXP52blanca.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 mm - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Aux3: 0.0 - Display plane: 0 - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Operations: Import

- 01-077-0407 (C) - Aluminum Borate - (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>9</sub>.97(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1</sub>.99 - Y: 29.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.68200 - b 14.97300 - c 7.69200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Cmc21 (36) - 1 - 654.409 - I/lc PDF 1.4 - S-Q 32.2 % - F30=212(0.0040,35)
- 01-076-1235 (C) - Aluminum Boron - AlB<sub>12</sub> - Y: 4.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 10.17000 - b 10.17000 - c 14.28000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 16 - 1476.96 - I/lc PDF 0.3 - S-Q 23.6 % - F30=248(0.0033,37)
- 01-076-0318 (C) - Rutile, syn - TiO<sub>2</sub> - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.60010 - b 4.60010 - c 2.96540 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mmm (136) - 2 - 62.7506 - I/lc PDF 3.5 - S-Q 43.4 % - F20=1000(0.0001,20)
- 01-082-0514 (C) - Rutile - TiO<sub>2</sub> - Y: 2.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.50800 - b 4.50800 - c 3.02700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mmm (136) - 2 - 61.5149 - I/lc PDF 3.4 - S-Q 0.9 % - F20=1000(0.0001,20)

**B6. EXP 52 negro**

# EXP 52 negra



File: FCEXP52negra.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 mm - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - Aux3: 0.0 - Display plane: 0 - Anode: Cu - WL1: 1.5406 - Operations: Import

- 01-081-1867 (C) - Aluminum Oxide - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.76000 - b 4.76000 - c 12.99300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 254.949 - I/lc PDF 1. - F25=1000(0.0001,25)
- 00-035-0741 (\*) - Boron Titanium - TiB<sub>2</sub> - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.03034 - b 3.03034 - c 3.22953 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P6/mmm (191) - 1 - 25.6834 - F21=173(0.0058,21)
- 01-082-0803 (C) - Titanium Oxide - TiO<sub>2</sub> - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.03100 - b 3.03100 - c 3.23770 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-6m2 (187) - 1 - 25.7596 - I/lc PDF 4.9 - F10=1000(0.0001,10)
- 00-021-1276 (\*) - Rutile, syn - TiO<sub>2</sub> - Y: 20.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59330 - b 4.59330 - c 2.95920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mnm (136) - 2 - 62.4344 - I/lc PDF 3.4 - F30=107(0.0088,32)
- 01-077-0407 (C) - Aluminum Borate - (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>9.97</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1.99</sub> - Y: 8.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.68200 - b 14.97300 - c 7.69200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Cmc21 (36) - 1 - 654.409 - I/lc PDF 1.4 - F30=212(0.0040,35)
- 01-087-0632 (C) - Osbornite, syn - TiN - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.22500 - b 4.22500 - c 4.22500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 75.4189 - I/lc PDF 4.1 - F5=1000(0.0001,5)

**B7. Muestra de óxido de boro**



## INFORME DE DRX

### TÉCNICA: ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X METODO DE RIETVERLD

#### MUESTRAS

Nº de Muestras: 1

Rotulo de la muestra: F.Chung

#### CONDICION Y/U OBSERVACIONES DEL ANALISIS:

Acoplamiento normal  $\theta$ - $\theta$  y monocromador de grafito generador de rayos x con anodo de Cu, 40kV, 30 mA  
Software = Diffrac (SOCABIM 1986,1993).

#### CONDICIÓN Y/U OBSERVACIONES DEL ANÁLISIS POR ANGULO RAZANTE:

	<b>Muestra (1)</b>
Scan type	Th/Th locked coupled
Start	2
end	80°
Step size	0,020
Time per step	3s
T(°C)	25°C
Time started	1100 c/s
2-Theta	2,00
Anode	Cu
W 1	1,54056
W 2	1,54439
$k\alpha_2$	0,514
Slit Measured	fijo
Slit Simulated	fijo

#### EQUIPO

Nombre: Difractometro de rayos x

Marca y modelo: SIEMENS, D5000

## Resultados del análisis por difracción de rayos x

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS	COMPUESTO IDENTIFICADO		
F.Chung	Sólido blanco sensible a la humedad	H3BO3	Sassolite	(PDF: 73-2158)
		(HBO2) monoclinico	Hydrogen Borate	(PDF: 77-0425)
		HBO2 ortorrombico	Hydrogen Borate	(PDF: 22-1109)
		B2O Hexagonal	Boron Oxide	(PDF: 41-0624)

### Observaciones particulares

1. Se observo que el componente mayoritario en la muestra corresponde al ácido metabórico , con estructura monoclinico.
2. Se observa también amorficidad producto de fases tanto en formación ( B2O) como en descomposición (H3BO3 , HBO2 ortorrómbico)

### Observaciones Generales:

1. El análisis por DRX es cualitativo
2. DRX puede identificar compuestos que se encuentran sobre el 1% en peso en la muestra.
3. Se adjuntan los difractogramas de la muestra. Los compuestos identificados se encuentran indicados con un color al igual que el numero de fichas cristalográficas correspondiente a la base de datos del JCPDS (international centre for difracción data)
4. Los resultados de los análisis se refieren solamente a las muestras analizadas.
5. La metodología de Rietveld puede identificar y cuantificar compuestos que se encuentran sobre 0.5% en peso en la muestra, dependiendo del grado de cristalinidad del compuesto.

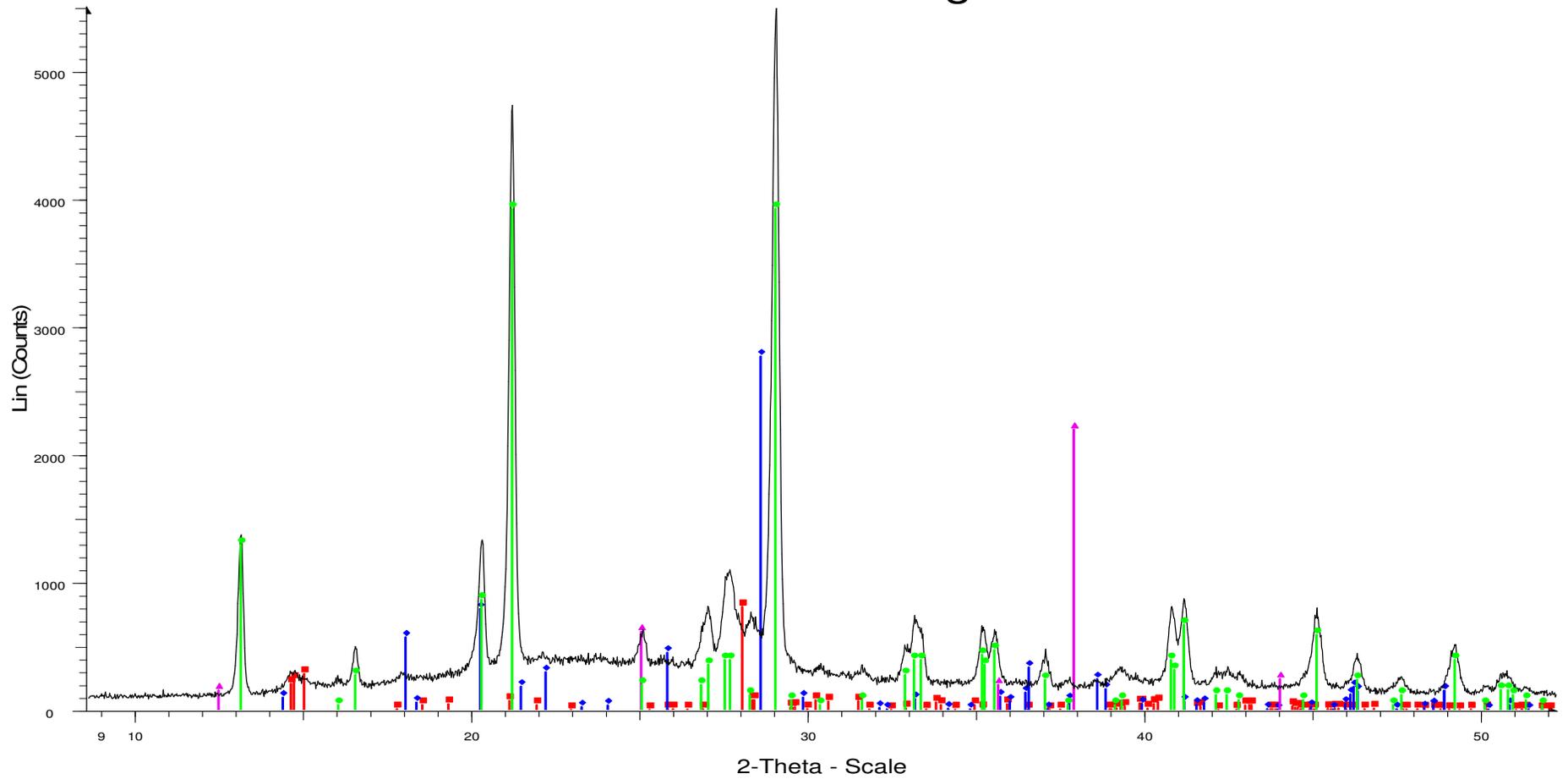
ANALISTA

Nombre : Poldie Oyarzun

Firma:

Difractograma ; muestra F.Chung.

# Muestra F.Chung



File: POL\_F.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 79.980 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 m  
Operations: Import

- 01-073-2158 (C) - Sassolite - H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - Y: 14.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 7.03900 - b 7.05300 - c 6.57800 - alpha 92.580 - beta 101.170 - gamma 119.830 - Primitive - P-1 (2) - 4 - 274.074 - I/c PDF 1.
- 01-077-0425 (C) - Hydrogen Borate - (HBO<sub>2</sub>) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 8.01500 - b 9.67900 - c 6.24400 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 12 - 484.
- 00-022-1109 (C) - Hydrogen Borate - HBO<sub>2</sub> - Y: 70.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 7.12200 - b 8.84200 - c 6.77100 - alpha 90.000 - beta 93.260 - gamma 90.000 - Primitive - P21/a (14) - 12 - 425.698
- 00-041-0624 (I) - Boron Oxide - B<sub>2</sub>O - Y: 39.59 % - d x by: 1.0083 - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 2.87900 - b 2.87900 - c 7.05700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3 (143) - 2 - 50.6564 - F1

## ANEXO C. MEMORIAS DE CÁLCULO

### C1. Cálculo y puesta a punto de la prensa hidráulica

La prensa hidráulica es usada para compactar en frío la mezcla de polvos y tienen una capacidad máxima de levante de 5 toneladas. El equipo posee un manómetro integrado para medir la presión en la cámara de aceite, la cual tiene una capacidad máxima de medición de 600 [bar]. Debido a que el manómetro mide la presión sobre la cámara de aceite y no la presión sobre los polvos, se debe calcular la conversión entre la presión indicada y la efectiva de compactación. En la Figura C.1 se muestran los esquemas de la cámara de aceite y el punzón de compactación.

La cámara de aceite se muestra en la Figura C.1(a) es tiene un diámetro exterior de 76,7[mm] con un espesor de pared de 2 [mm]. El diámetro del pistón es entonces  $D_r=72,7$  [mm].

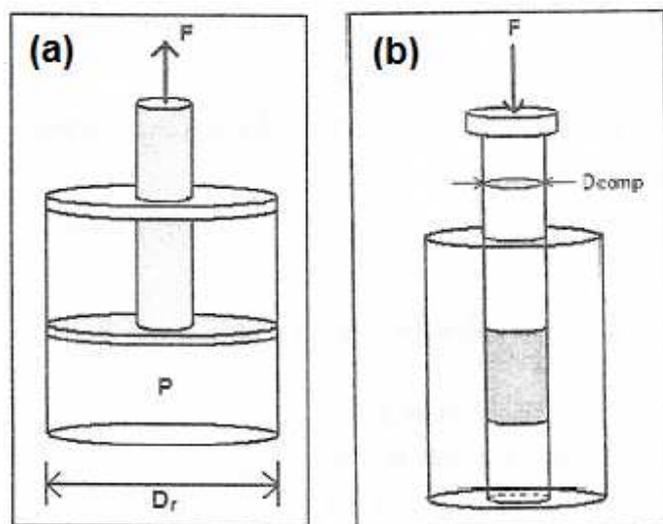


Figura C.1 esquemas de la prensa de compactación  
(a) Cámara de aceite. (b) Punzón de compactación.

La presión de la cámara de aceite se considera constante, por lo que la fuerza aplicada sobre el pistón es:

$$F = P_{prensa} \cdot A_{pistón} \quad (C.1)$$

Donde:

$F$ = Fuerza aplicada sobre el pistón [kgf]

$P_{prensa}$ = Presión de aceite en la cámara [kgf/cm<sup>2</sup>], [bar] o [psi] (dependiendo el caso)

$A_{pistón}$ =Área del pistón [cm<sup>2</sup>]

$$A_{pistón} = \frac{\pi D_r^2}{4} = \frac{\pi(7,27)^2}{4} = 41,51 \text{ [cm}^2\text{]} \quad (C.2)$$

La fuerza aplicada sobre el pistón es la misma que la que se aplica sobre el punzón, entonces:

$$F = P_{compactación} \cdot A_{punzón} \quad (C.3)$$

Donde:

$F$  = Fuerza aplicada sobre el punzón [kgf]

$P_{compactación}$  = Presión de compactación [kgf/cm<sup>2</sup>], [bar] o [psi] (dependiendo el caso)

$A_{punzón}$  = Área transversal del punzón [cm<sup>2</sup>]

El área del punzón se calcula como:

$$A_{punzón} = \frac{\pi D_{comp}^2}{4} \quad (C.4)$$

Donde:

$D_{comp}$  = Diámetro de la sección transversal del punzón = 2 [cm]

Luego:

$$A_{punzón} = \frac{\pi D_{comp}^2}{4} = \frac{\pi(2)^2}{4} = 3,14 \text{ [cm}^2\text{]} \quad (C.5)$$

La fuerza aplicada sobre el pistón es la misma que la aplicada sobre el punzón, luego las ecuaciones E.1 y E.3 son iguales.

$$F = P_{prensa} \cdot A_{pistón} = P_{compactación} \cdot A_{punzón}$$

Entonces

$$P_{compactación} = P_{prensa} \cdot \frac{A_{pistón}}{A_{punzón}} \quad (C.6)$$

Donde

$$\frac{A_{pistón}}{A_{punzón}} = \frac{41,51}{3,14} = 13,21$$

Entonces la ecuación C.6 queda

$$P_{compactación} = 13,21 \cdot P_{prensa} \quad (C.7)$$

Si se realiza la compactación en el manómetro de 420[bar], la presión de compactación sobre los polvos es:

$$P_{compactación} = 5548 \text{ [bar]} = 554,8 \text{ [MPa]}$$

## C2. Cálculo de la carga para el ensayo de desgaste por abrasión

En el ensayo de desgaste abrasivo la muestra se presiona sobre el disco giratorio para asegurar el contacto. La norma de desgaste especifica la carga a usar, para este estudio será de 45[N]. En la figura E.3 se muestra el montaje del mecanismo para la carga del equipo. La carga origina la presión por medio de un equilibrio de torques.

$$45[N] \cdot L_1 = F \cdot L_2$$

$$F = \frac{45[N] \cdot L_1[m]}{L_2[m]}$$

$$F = \frac{45[N] \cdot 0,24[m]}{0,47[m]}$$

$$F = 2,34 [kgf]$$

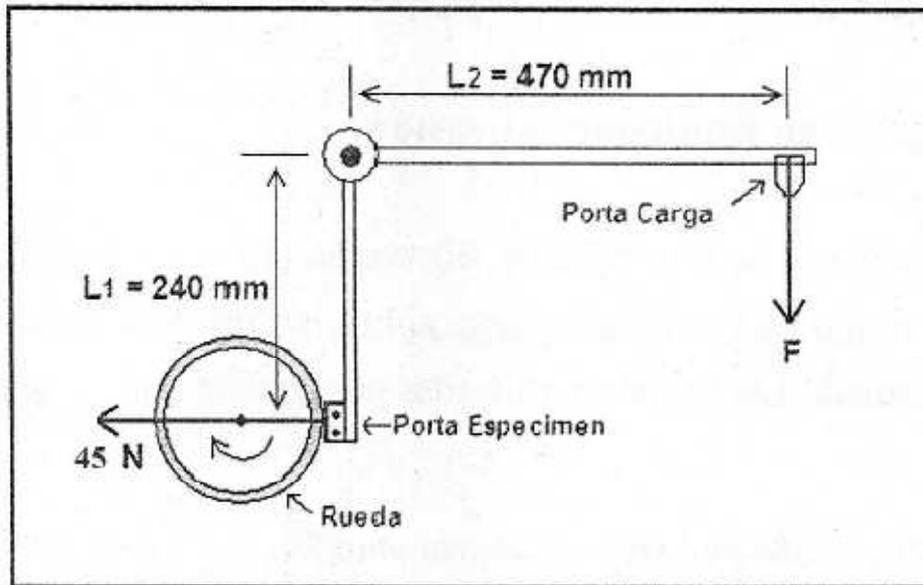


Figura C.3: esquema de montaje de la carga para el equipo de abrasión

## ANEXO D. FOTOS DE PROBETAS

D1. EXP 3



Figura D.1: EXP 3



Figura D.2: EXP 3 inferior y ladrillo refractario



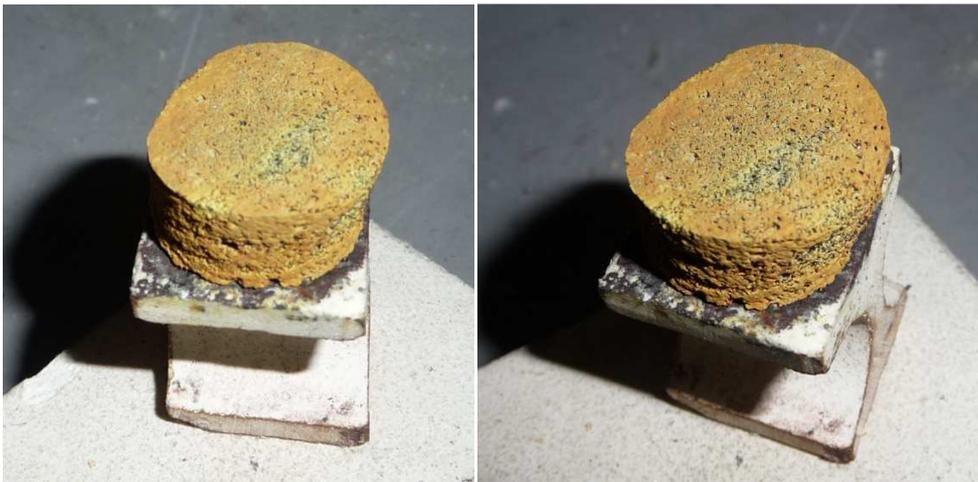
Figura D.3: EXP 3 cavidad interna hueca

**D2. EXP 11**



**Figura D.4: EXP 11**

**D3. EXP 23**



**Figura D.5: EXP 23, distintas vistas**

**D4. EXP 35**



**Figura D.6: EXP 35**

**D5. EXP 49**



**Figura D.7: EXP 49**



**Figura D.8: EXP 49 vista interior**

**D6. EXP 50**



**Figura D.9: EXP 50**



**Figura D.10: Trozo de EXP 50**

**D7. EXP 51**



**Figura D.11: EXP 51**



**Figura D.12: Interior**

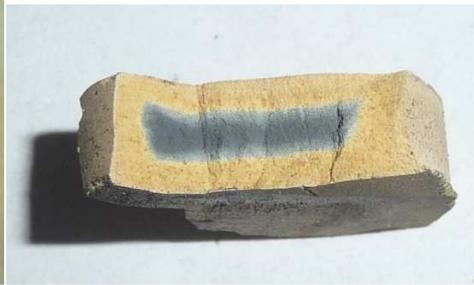


**Figura D.13: Interior**

**D8. EXP 52**



**Figura D.13: EXP 52**



**Figura D.13: Interior**

## ANEXO E. DIAGRAMAS DE FASE

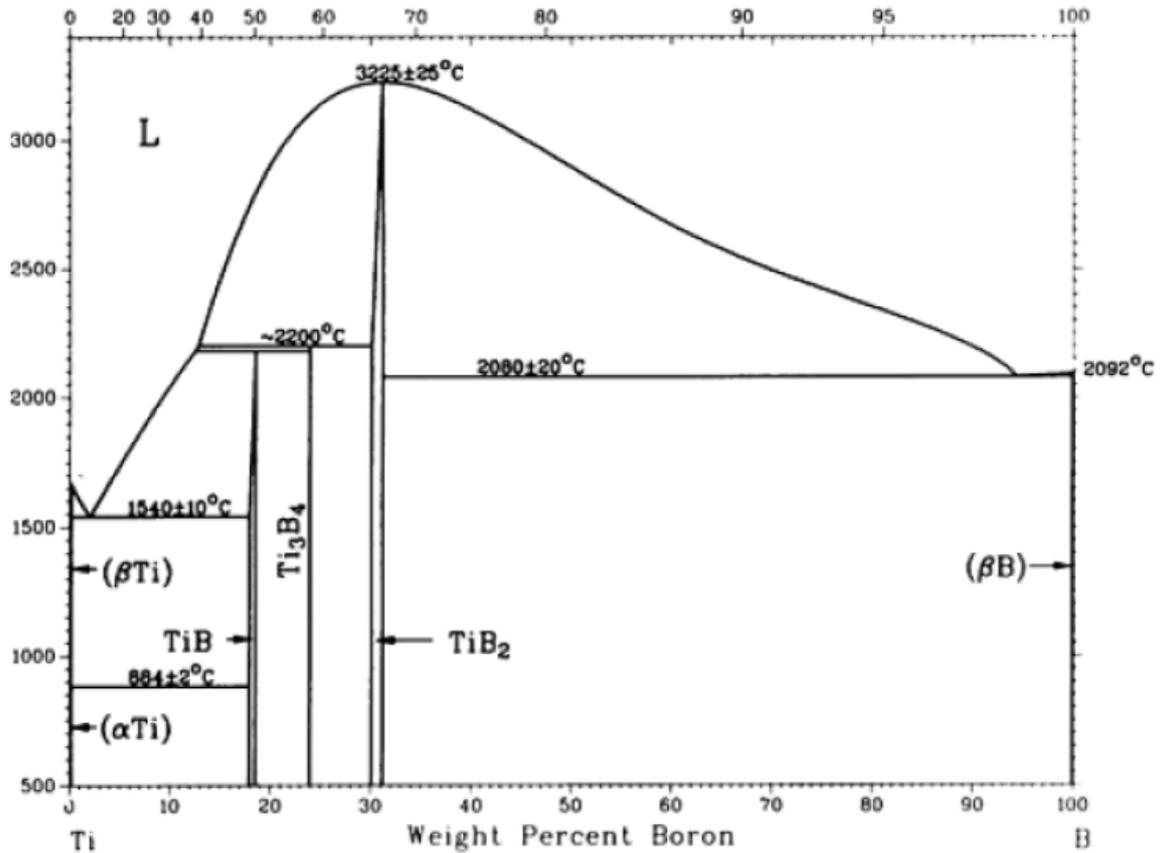


Figura E.1: Diagrama de fases Ti – B

B-Ti crystallographic data

Phase	Composition, wt% B	Pearson symbol	Space group
( $\alpha$ Ti)	0 to <0.05	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
( $\beta$ Ti)	0 to <0.05	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>
TiB	18 to 18.4	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>
Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	22.4	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>
TiB <sub>2</sub>	30.1 to 31.1	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>
( $\beta$ B)	~100	<i>hR108</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>

Tabla E.1: Fases presentes del diagrama Ti-B

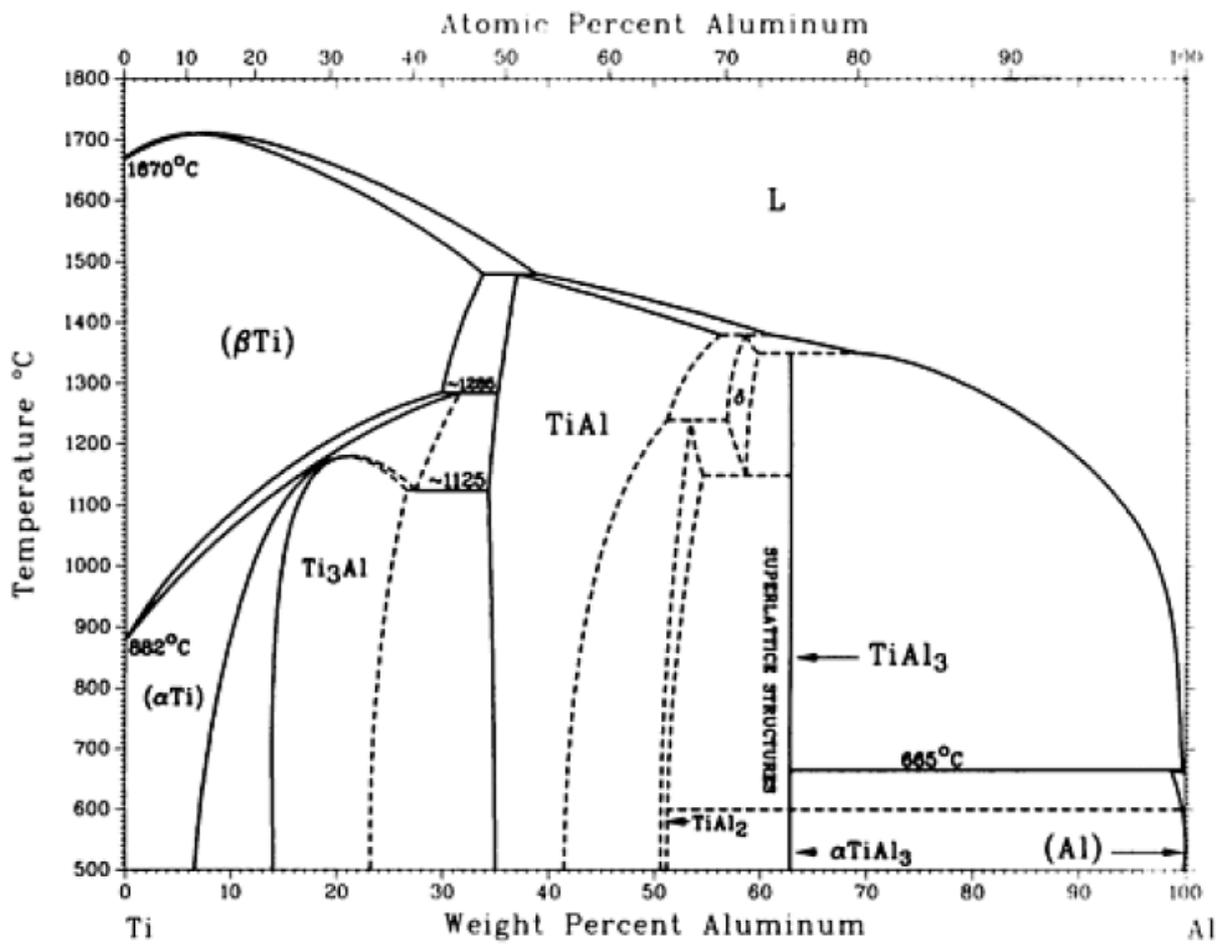


Figura E.1: Diagrama de fases Ti-Al

Phase	Composition, wt% Al	Pearson symbol	Space group
$(\beta_{\text{Ti}})$	0 to 33.8	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>
$(\gamma_{\text{Ti}})$	0 to 32	<i>hP2</i>	<i>P6<math>_3</math>/mmc</i>
Ti <sub>3</sub> Al	14 to 26	<i>hP8</i>	<i>P6<math>_3</math>/mmc</i>
TiAl	34 to 56.2	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>
Ti <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> <sup>(6)</sup>	44 to 49	<i>tP32</i>	<i>I4/mbm</i>
TiAl <sub>2</sub>	51 to 54	<i>tP4</i>	<i>I4<math>_1</math>/amd</i>
$\epsilon'$ -TiAl <sub>2</sub> <sup>(6)</sup>	...	<i>oC12</i>	<i>Cmmm</i>
$\delta$	57 to 59.8	<sup>(6)</sup>	...
TiAl <sub>3</sub>	63	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>
$\epsilon'$ -TiAl <sub>2</sub>	63	<sup>(6)</sup>	...
(Al)	98.8 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>

Tabla E.2: Fases presentes del diagrama Ti-Al

## ANEXO F. MICROGRAFÍAS ÓPTICAS

F1. EXP 3

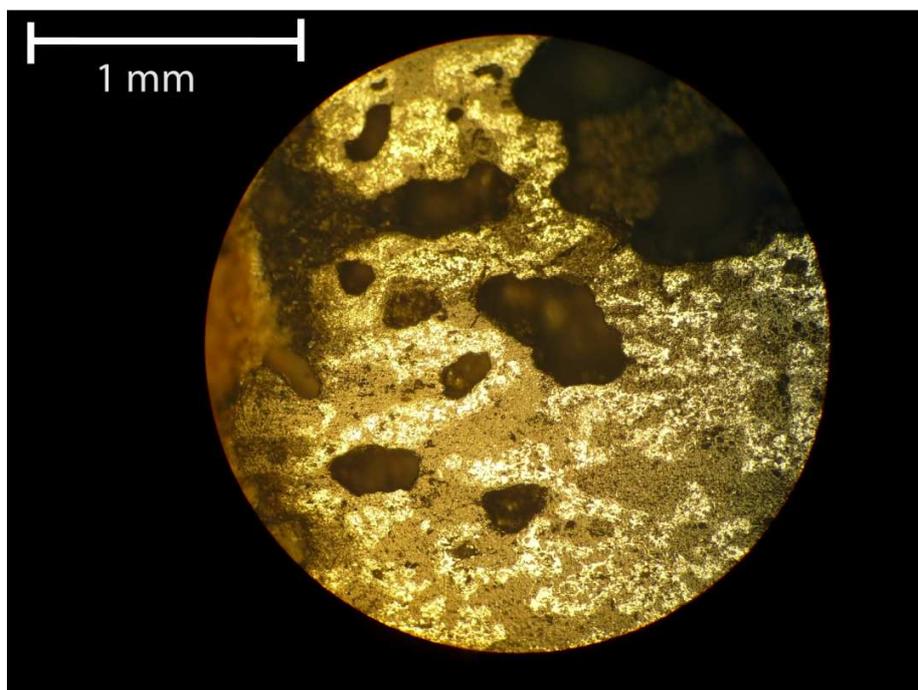


Figura F.1: EXP 3

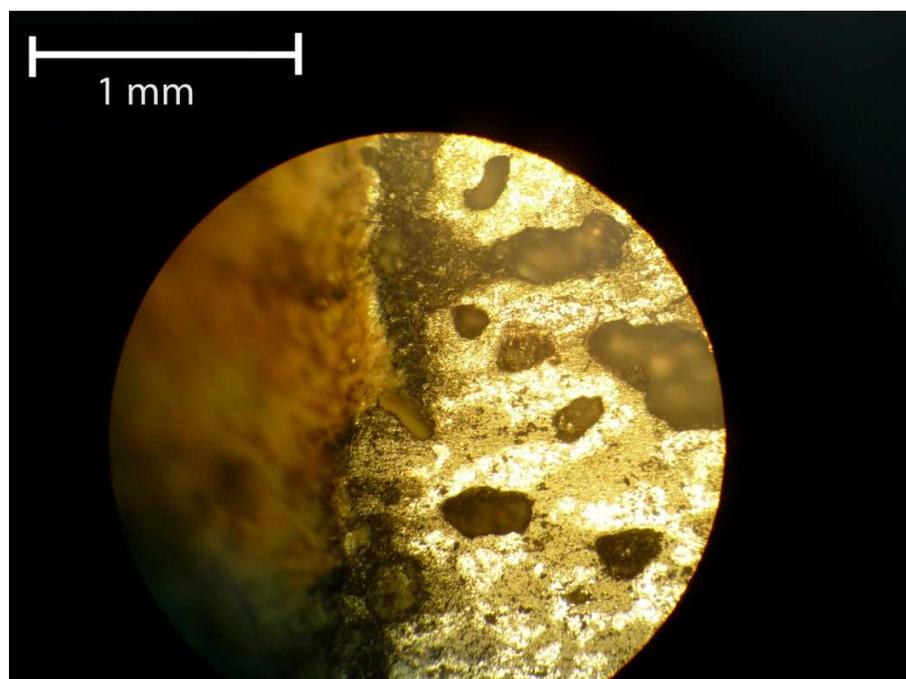
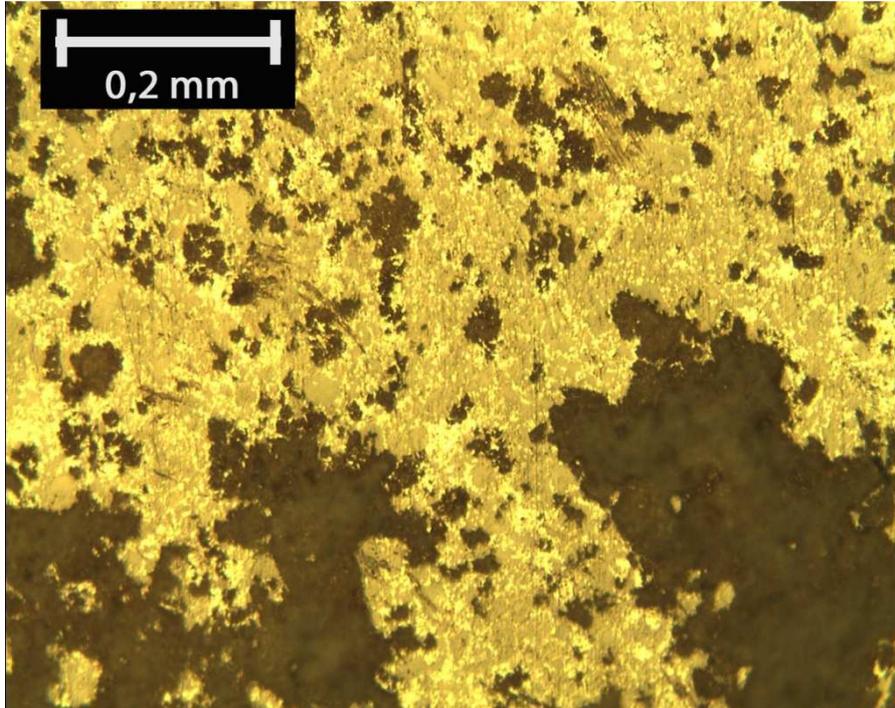
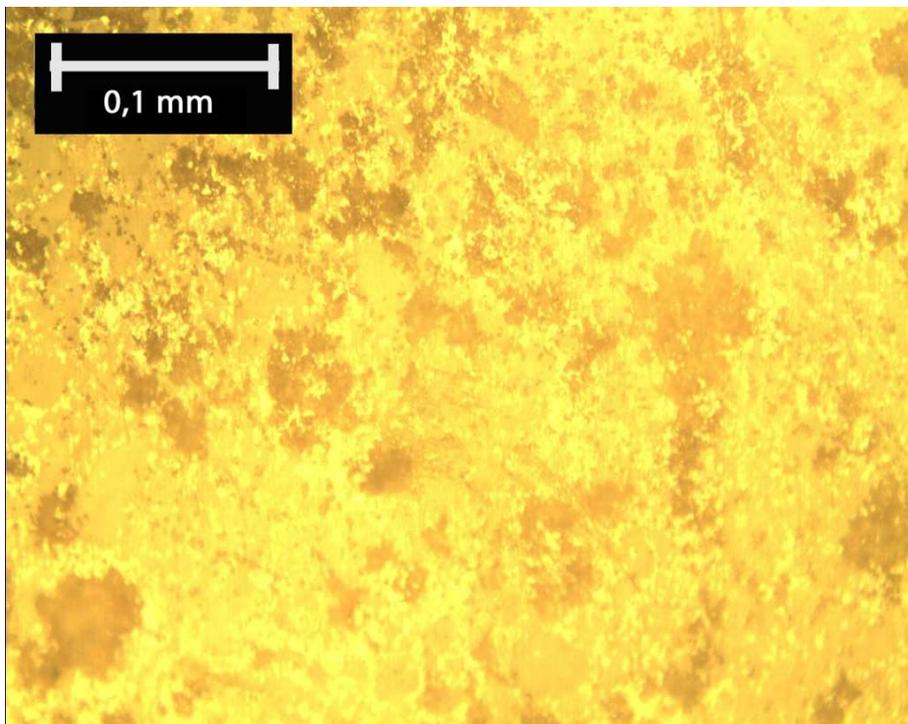


Figura F.2: EXP 3

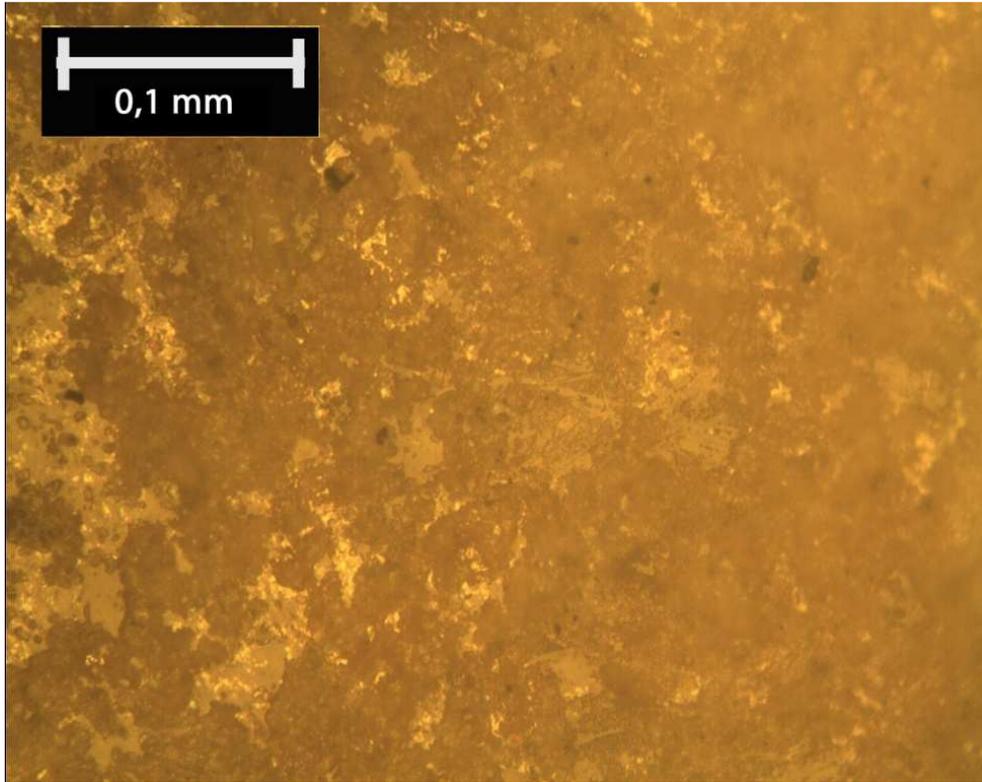
**F2. EXP 49**



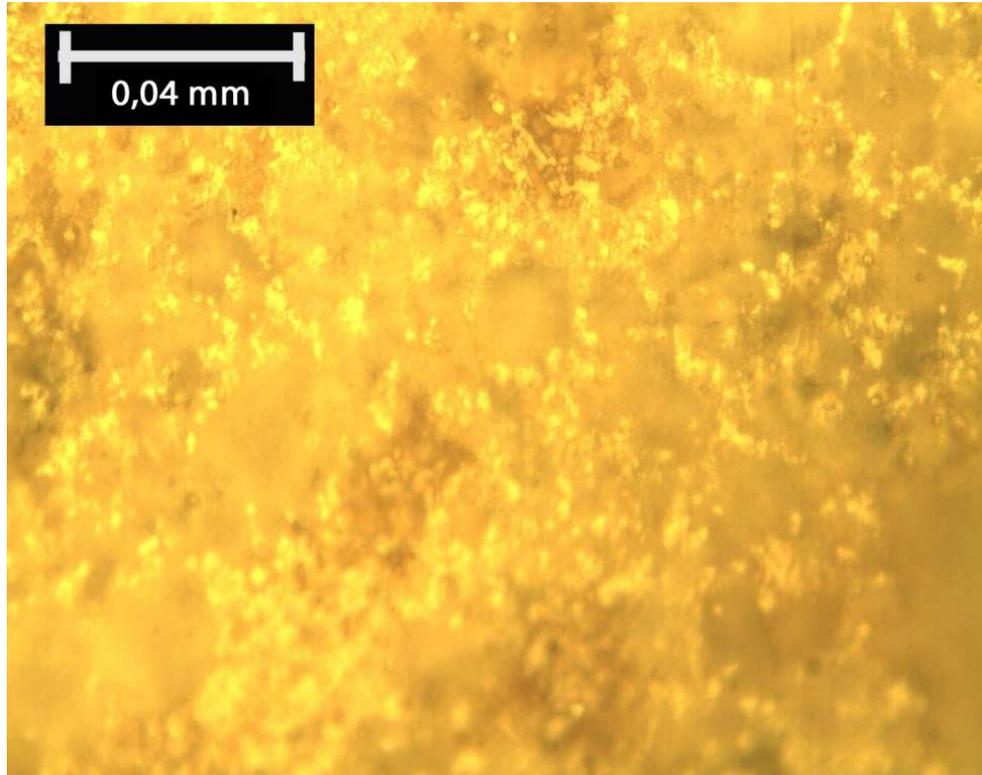
**Figura F.3: EXP 49, 100x**



**Figura F.4: EXP 49, 200x**



**Figura F.5: EXP 49, 200x**



**Figura F.6: EXP 49, 500x**

F3. EXP 51

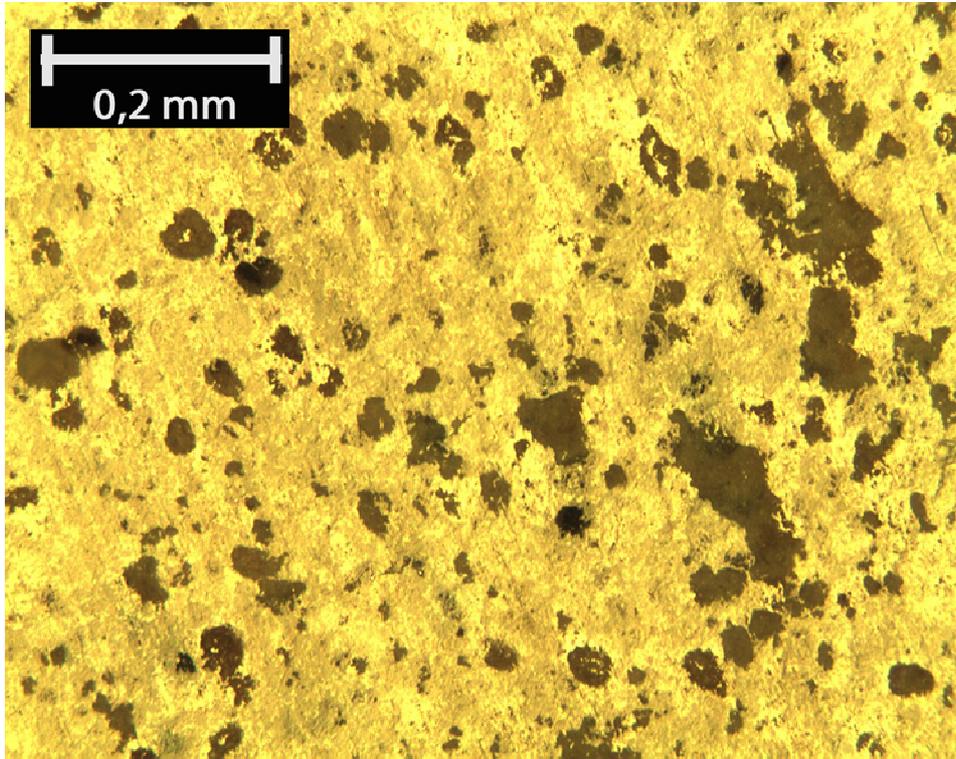


Figura F.7: EXP 51, 100x

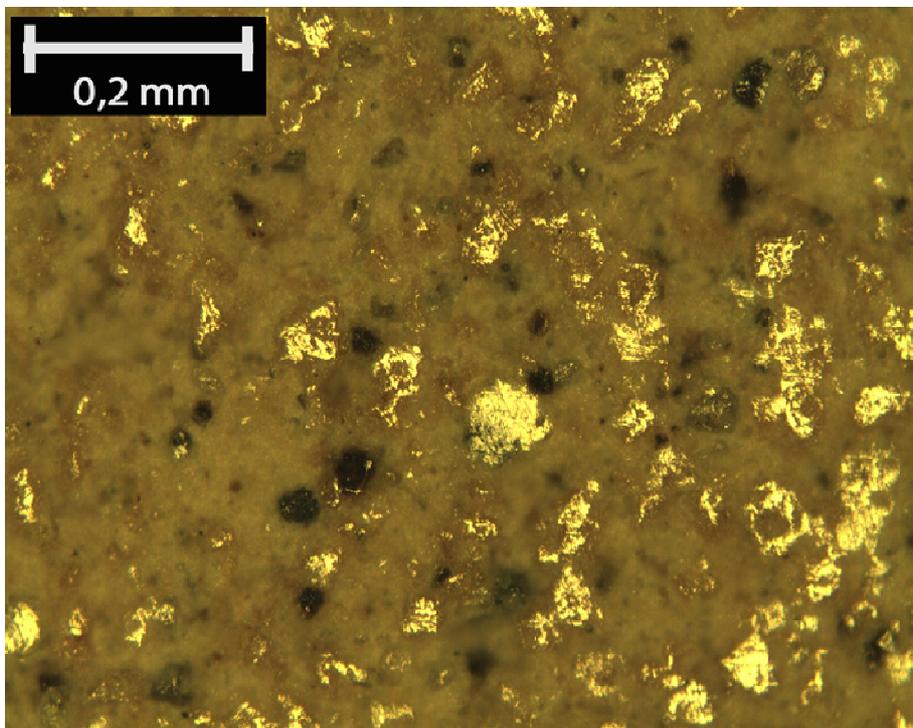


Figura F.8: EXP 51, 100x

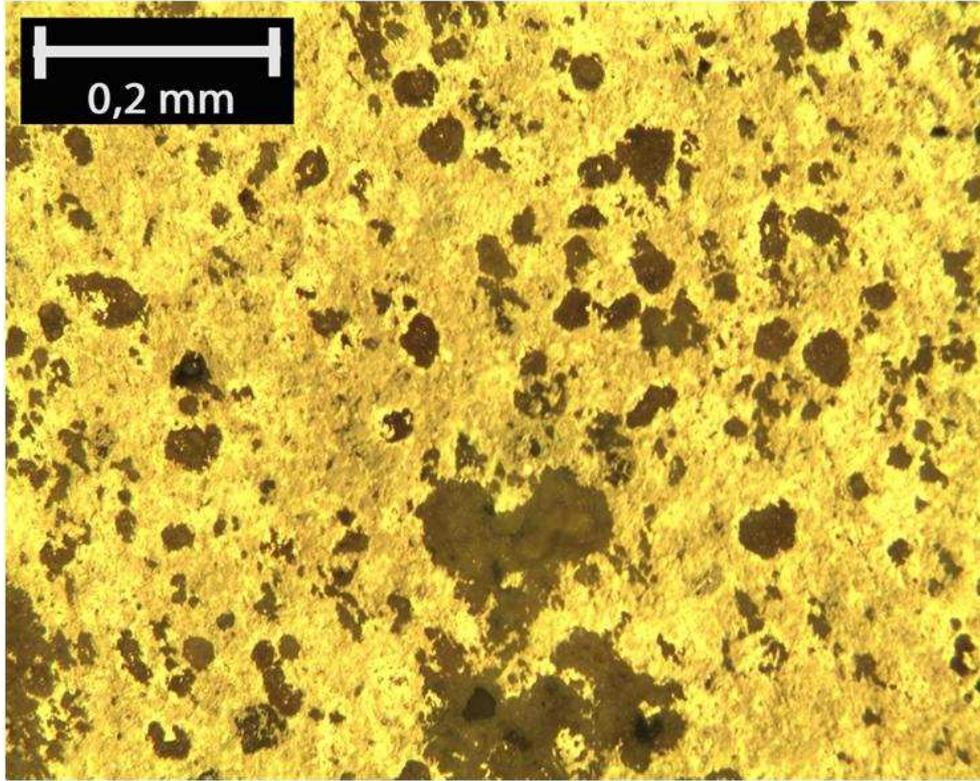


Figura F.9: EXP 51, 100x

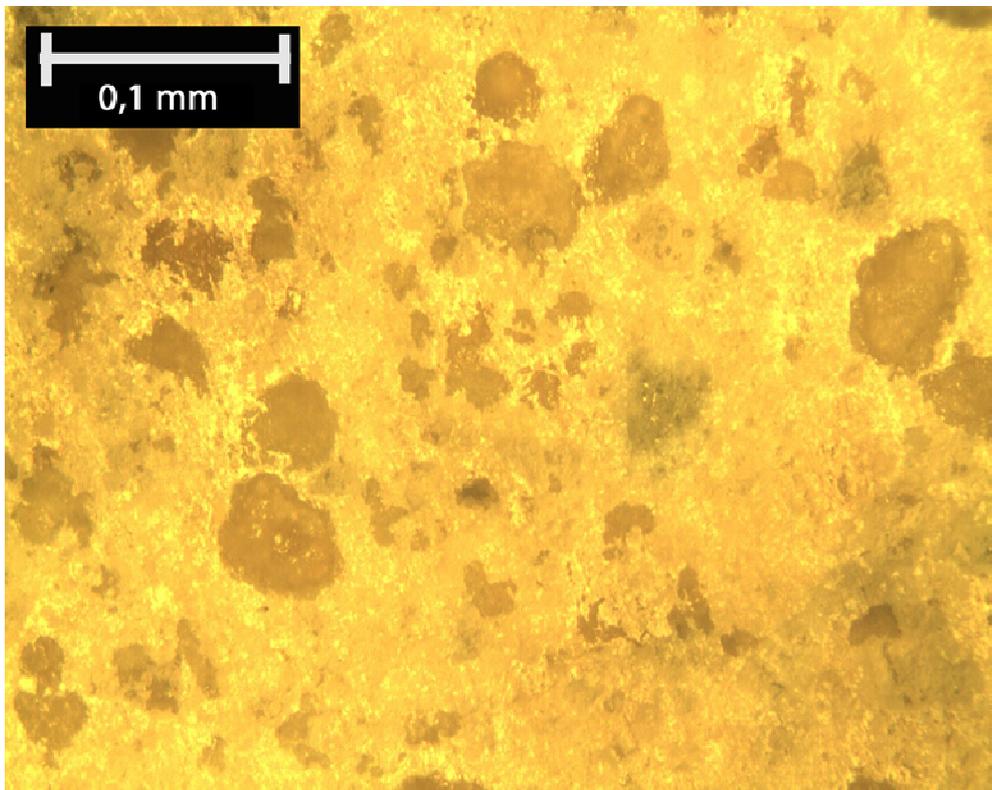


Figura F.10: EXP 51, 200x

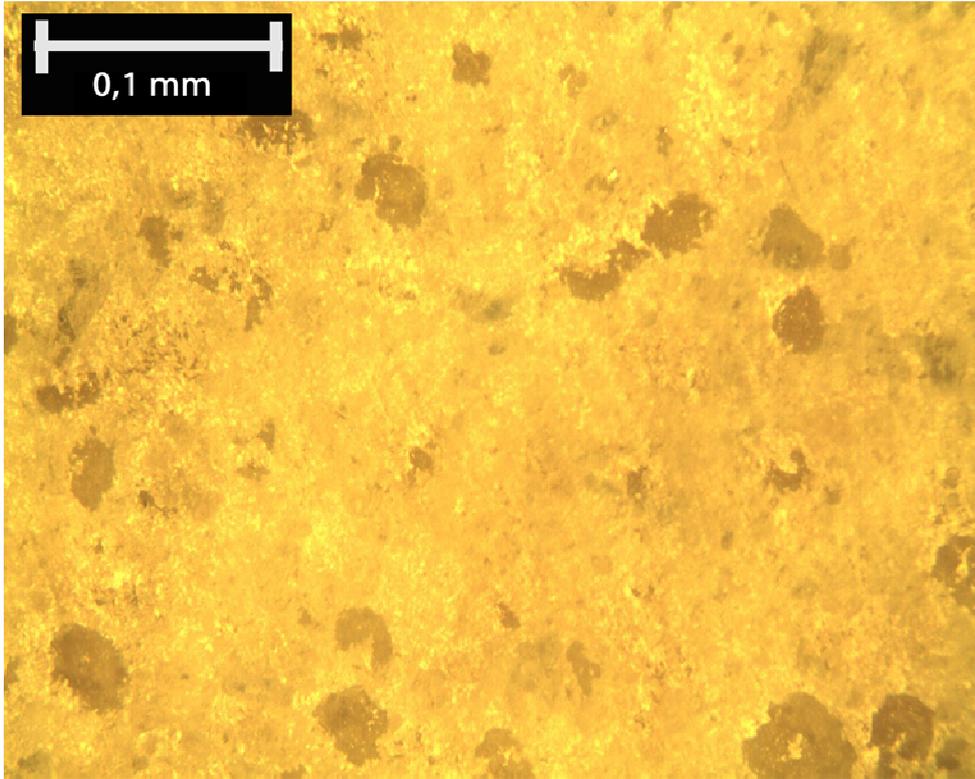


Figura F.11: EXP 51, 200x

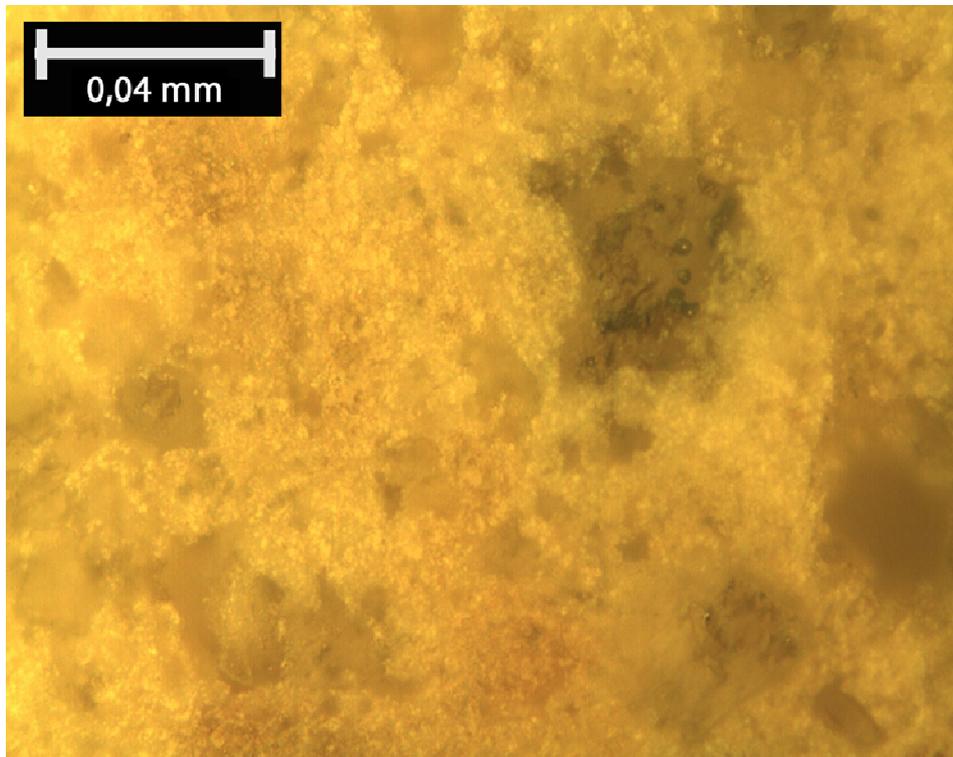


Figura F.12: EXP 51, 500x

# ANEXO G.MICROSCOPIA ELÉCTRICA

G1. EXP 41

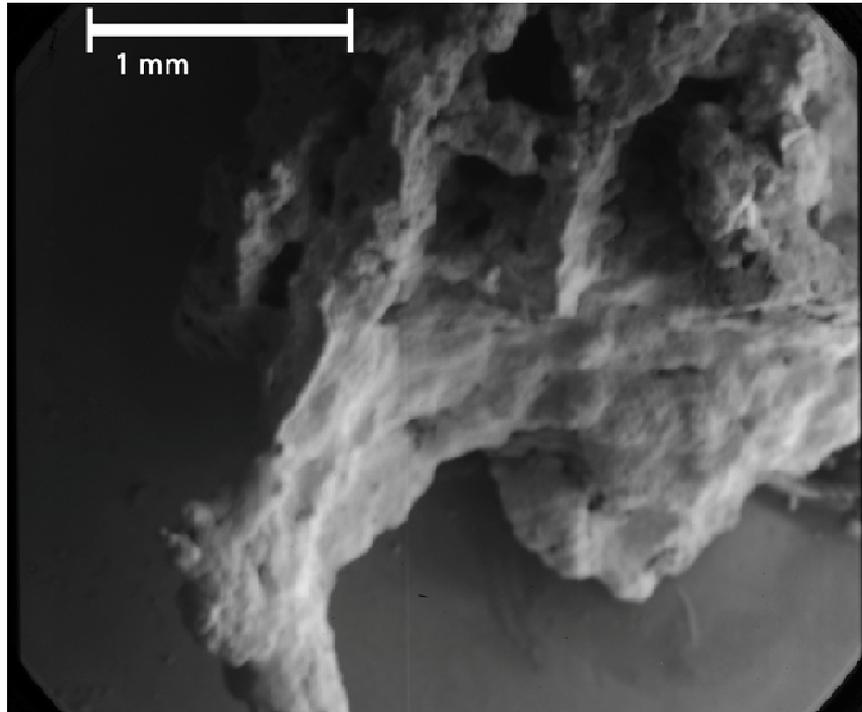


Figura G.1: EXP 41, 10x

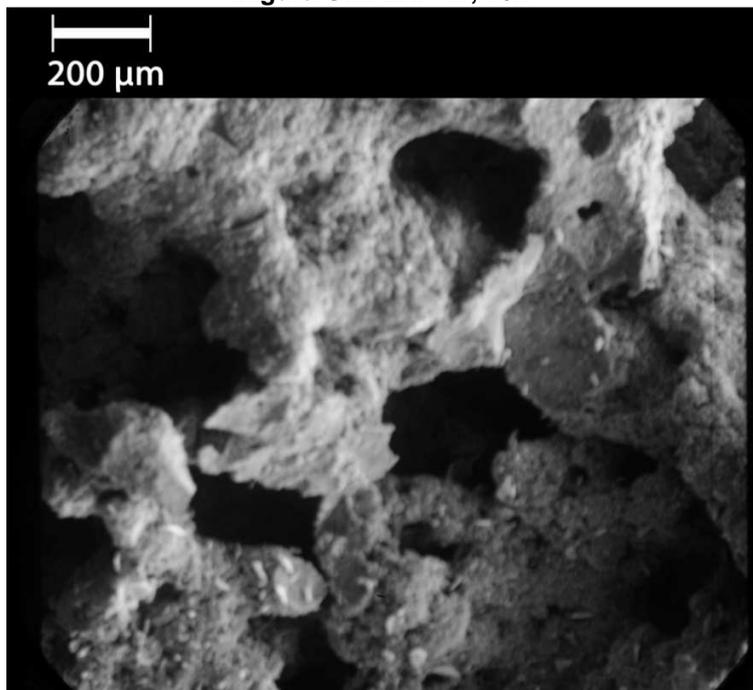


Figura G.2: EXP 41, 40x

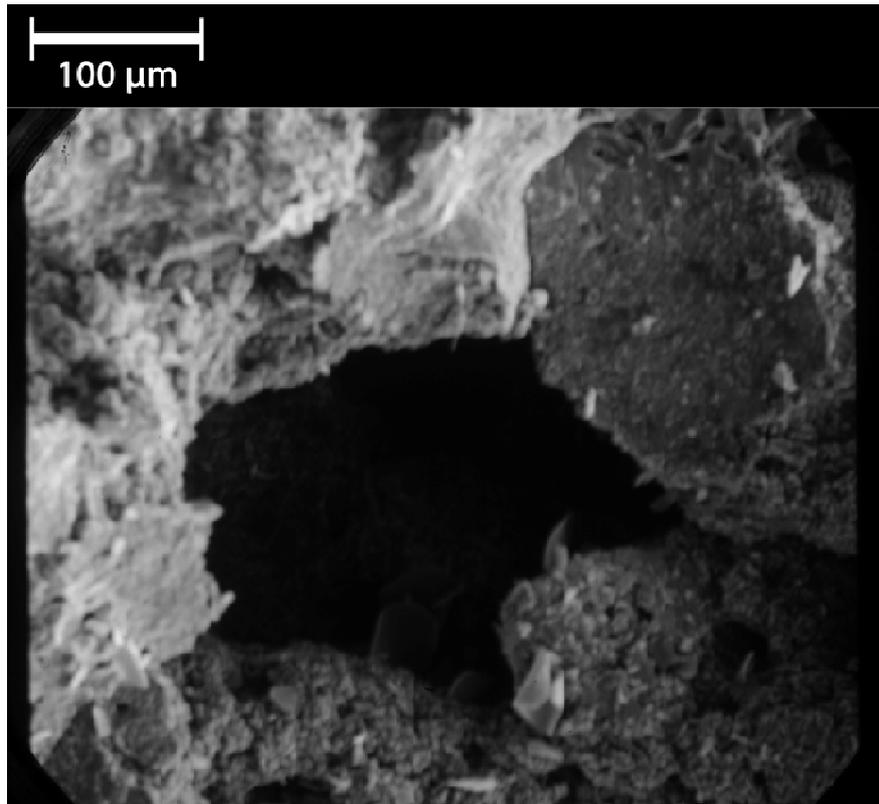


Figura G.3: EXP 41, 100x



Figura G.4: EXP 41, 400x

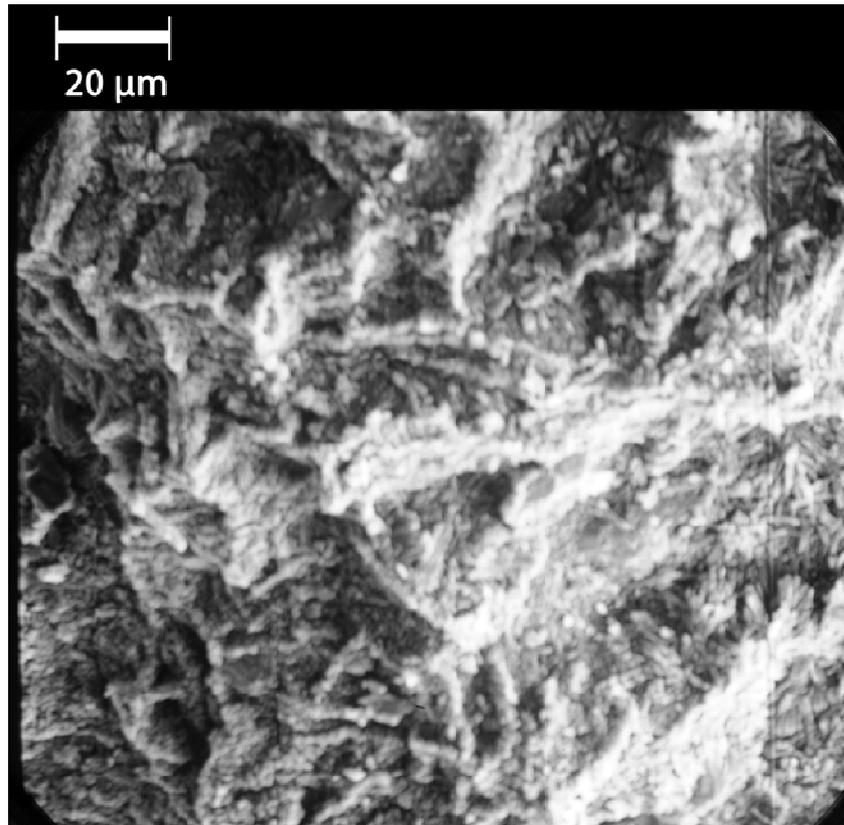


Figura G.5: EXP 41, 400x

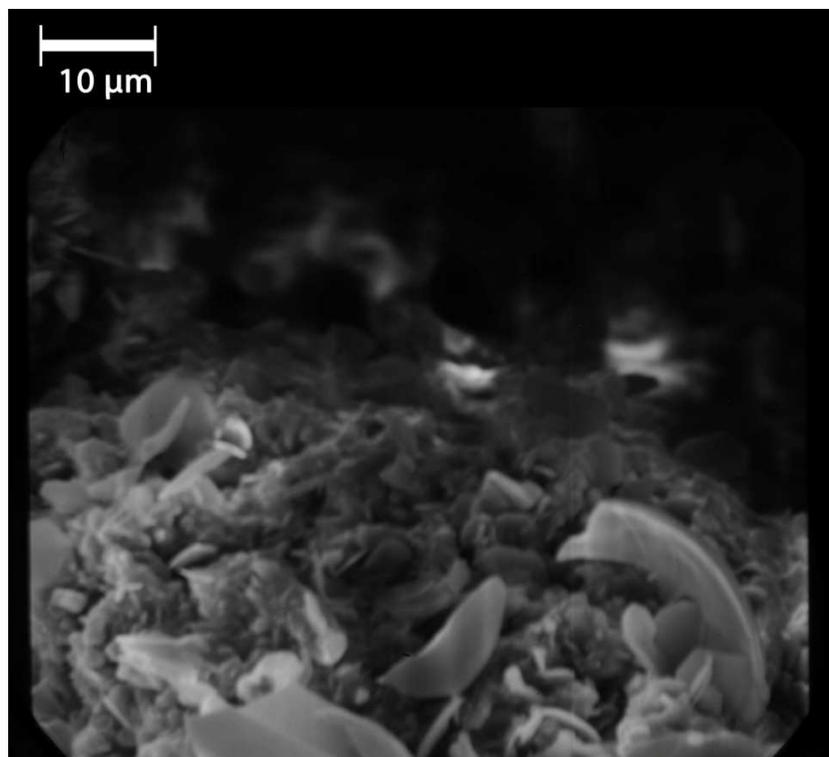


Figura G.6: EXP 41, 800x

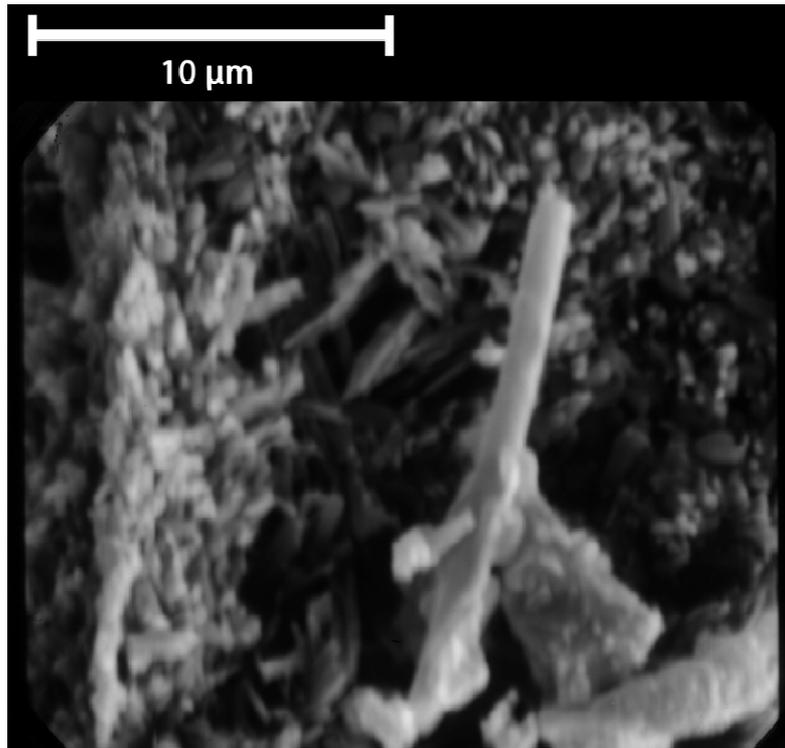


Figura G.7: EXP 41, 2000x

G2. Polvo  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

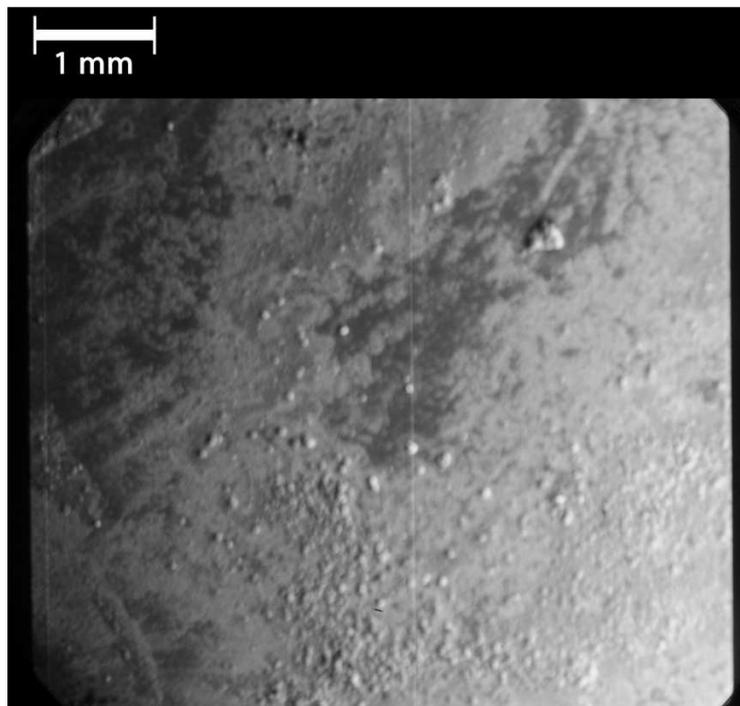


Figura G.8: Polvo  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10x

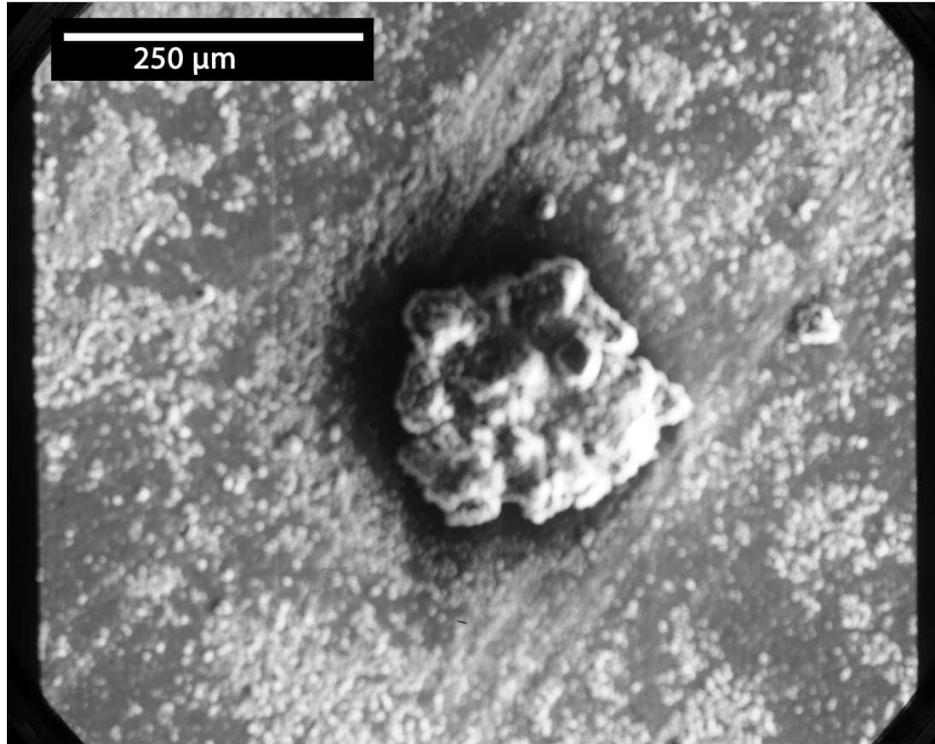


Figura G.9: Polvo TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 80x

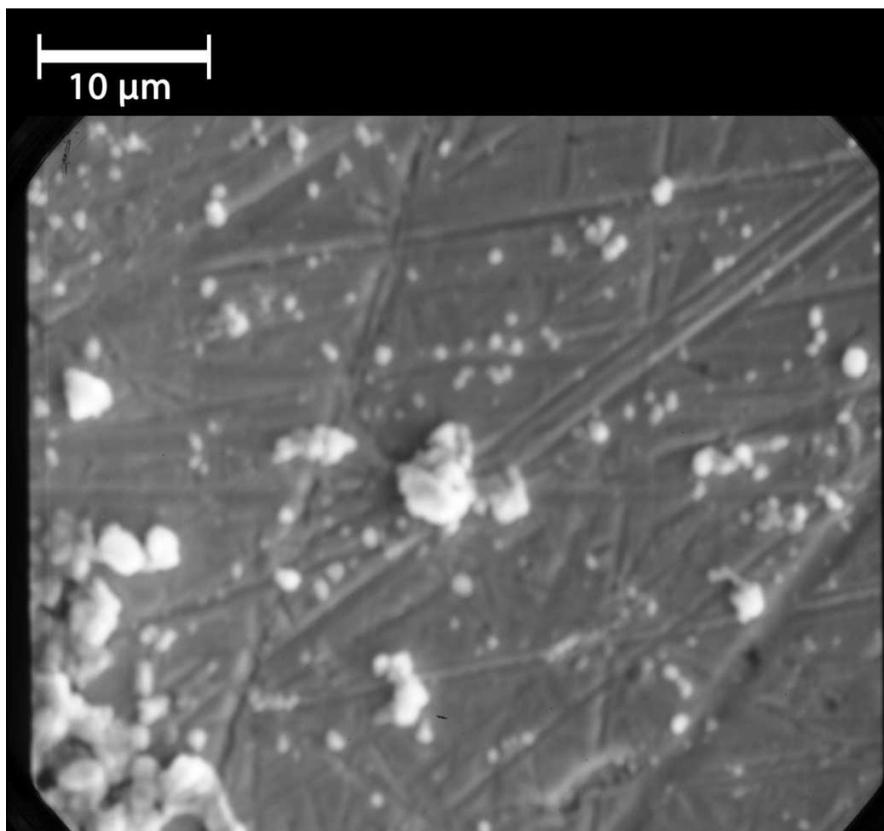
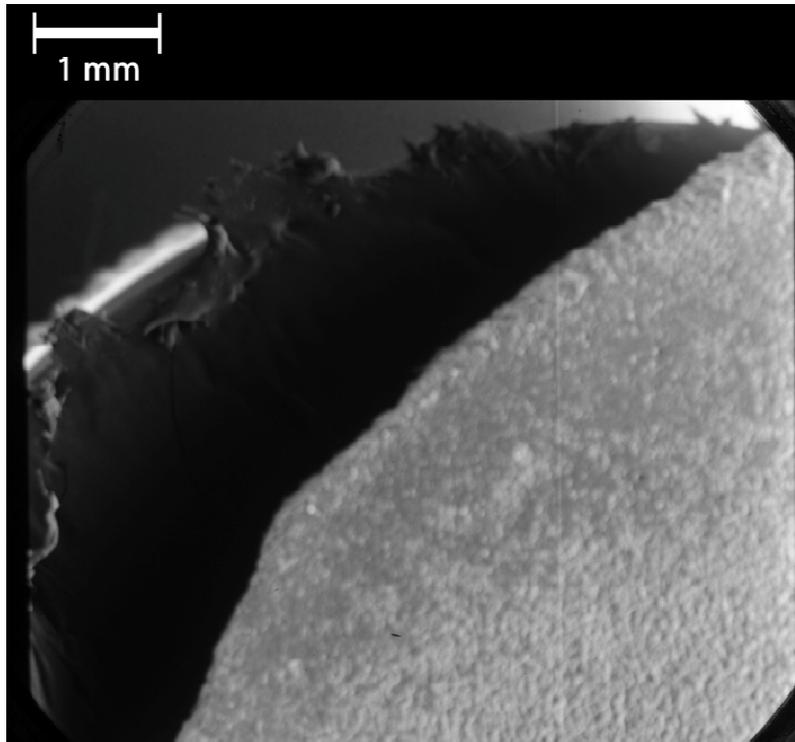
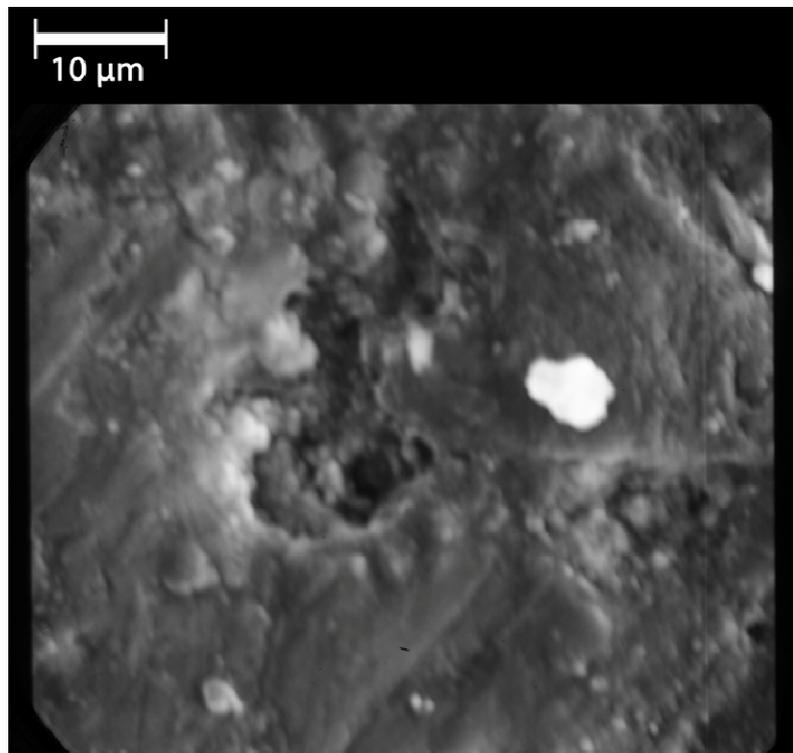


Figura G.10: Polvo TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1000x

**G3. EXP 51**



**Figura G.11: EXP 51, 10x**



**Figura G.12: EXP 51, 800x**

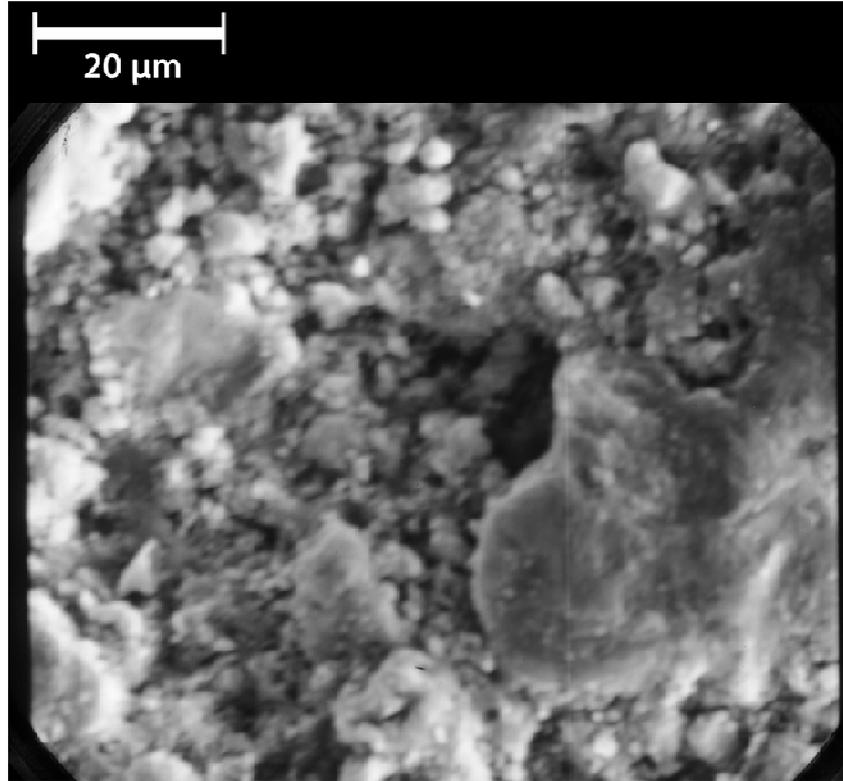


Figura G.13: EXP 51, 800x

G4. EXP 49 negra

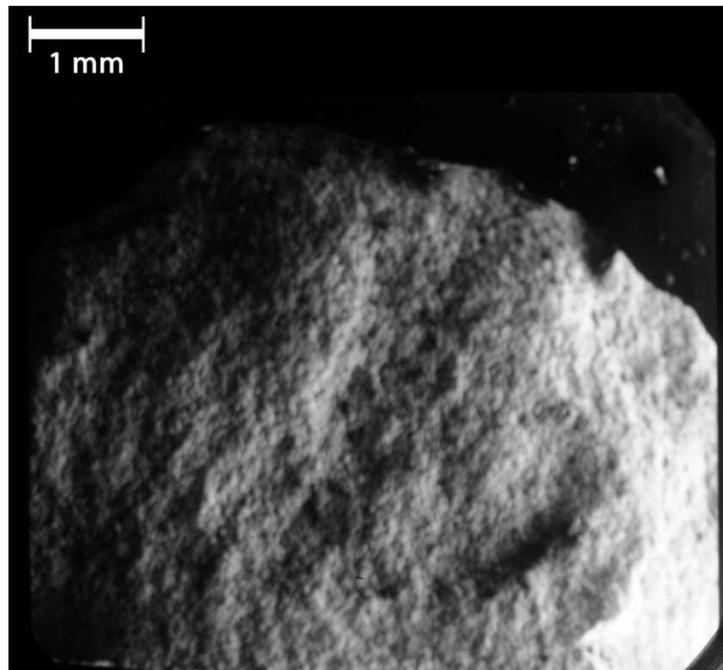


Figura G.14: EXP 49 negra, 10x

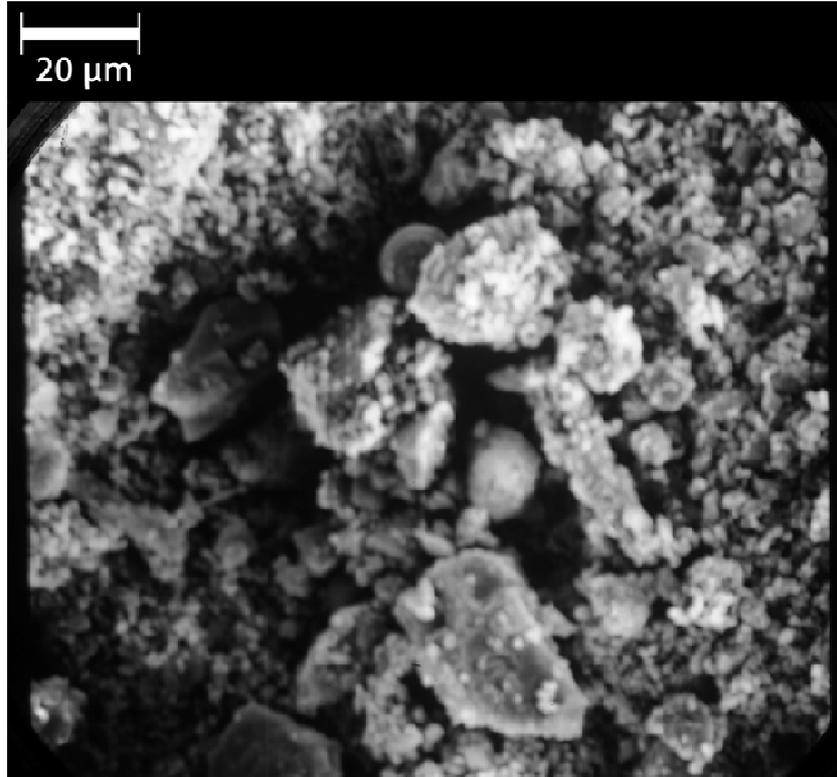


Figura G.15: EXP 49 negra, 400x

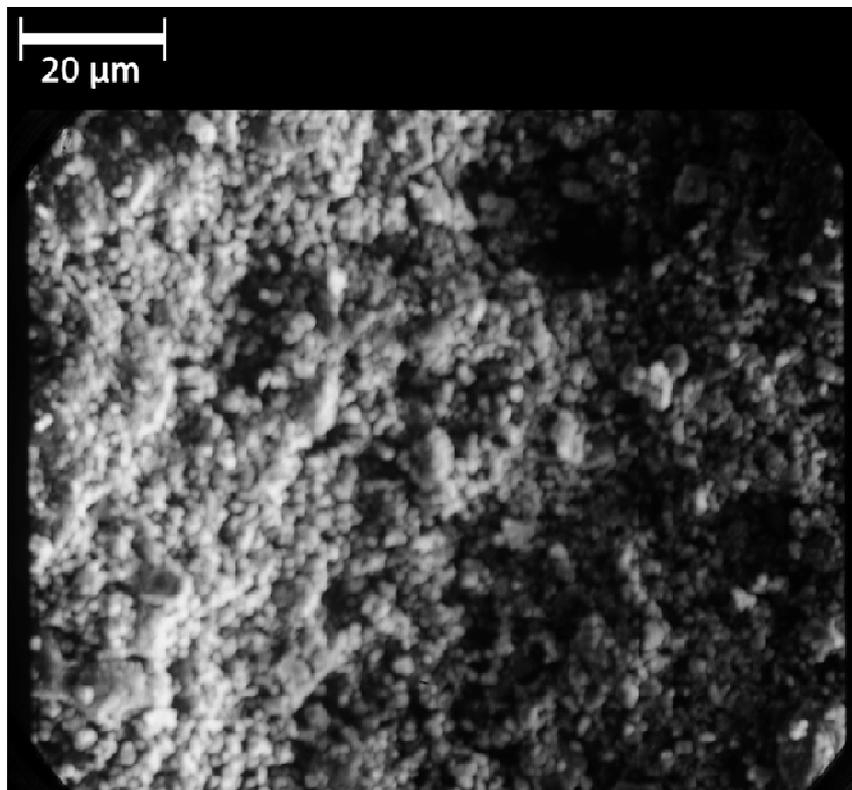


Figura G.16: EXP 49 negra, 400x

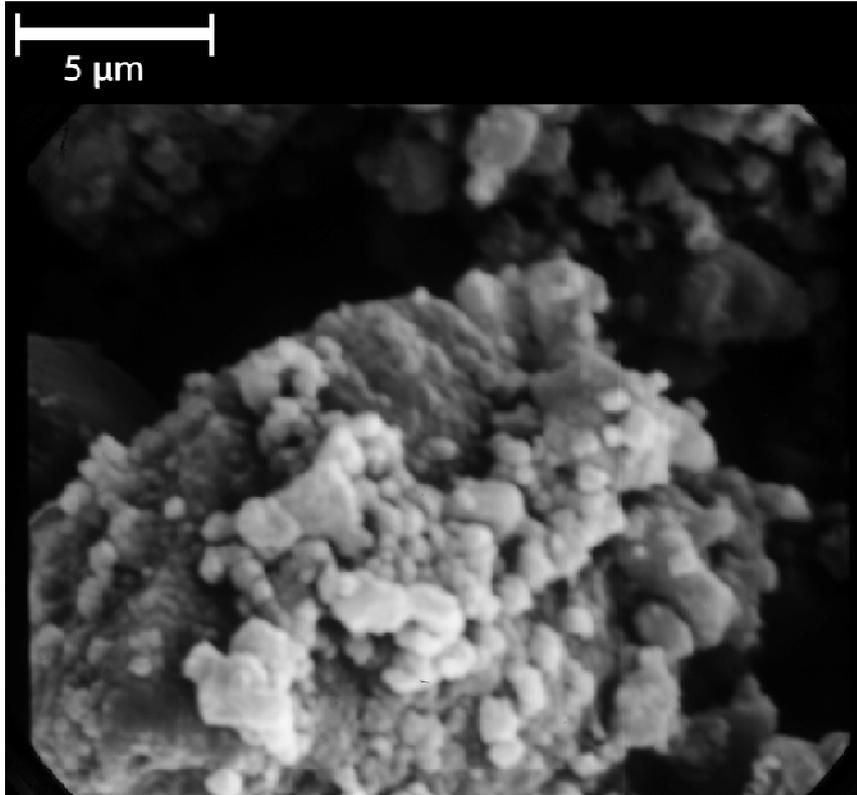


Figura G.17: EXP 49 negra, 2000x

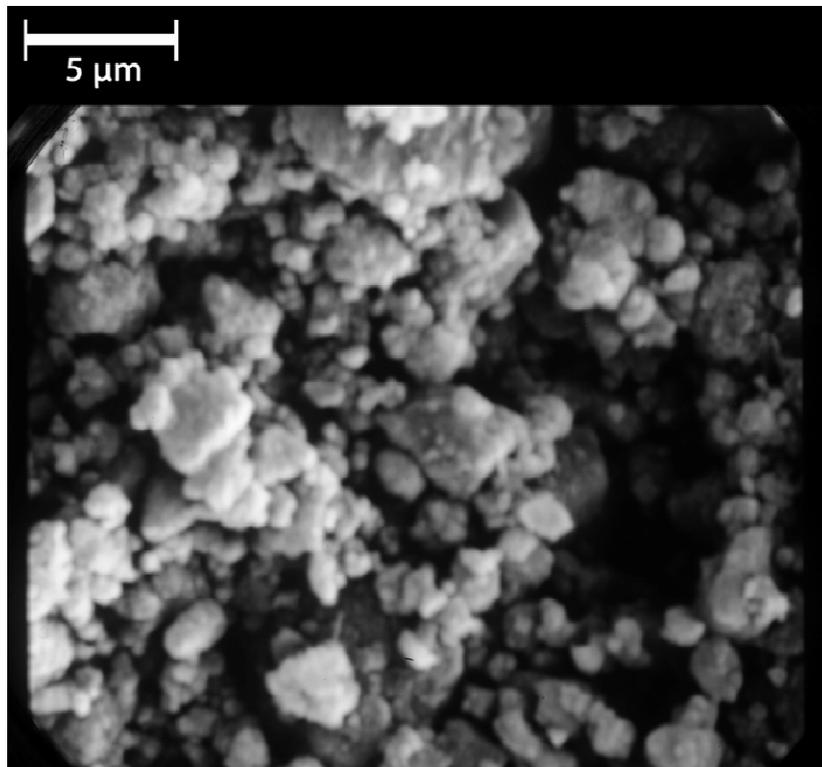
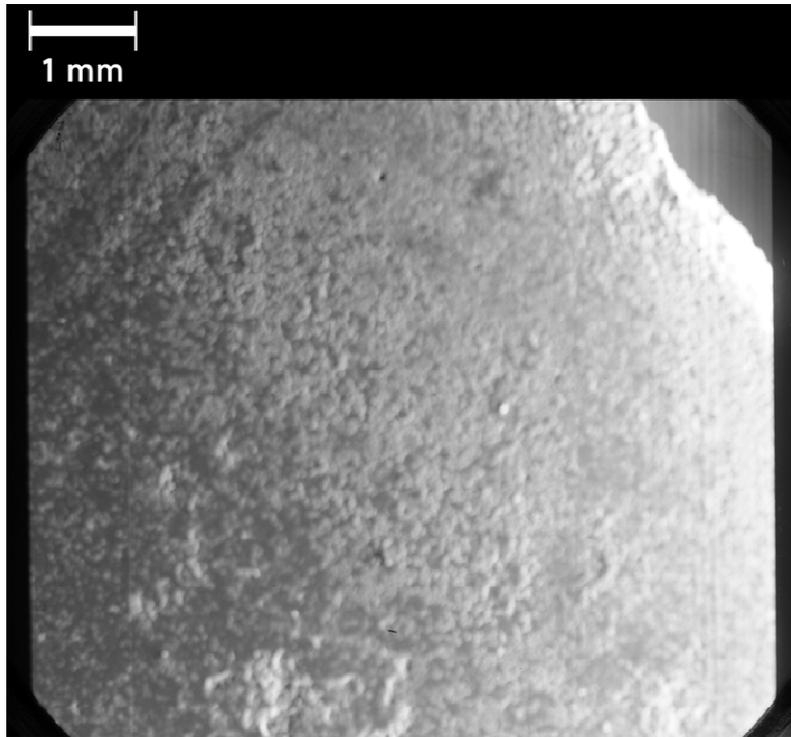
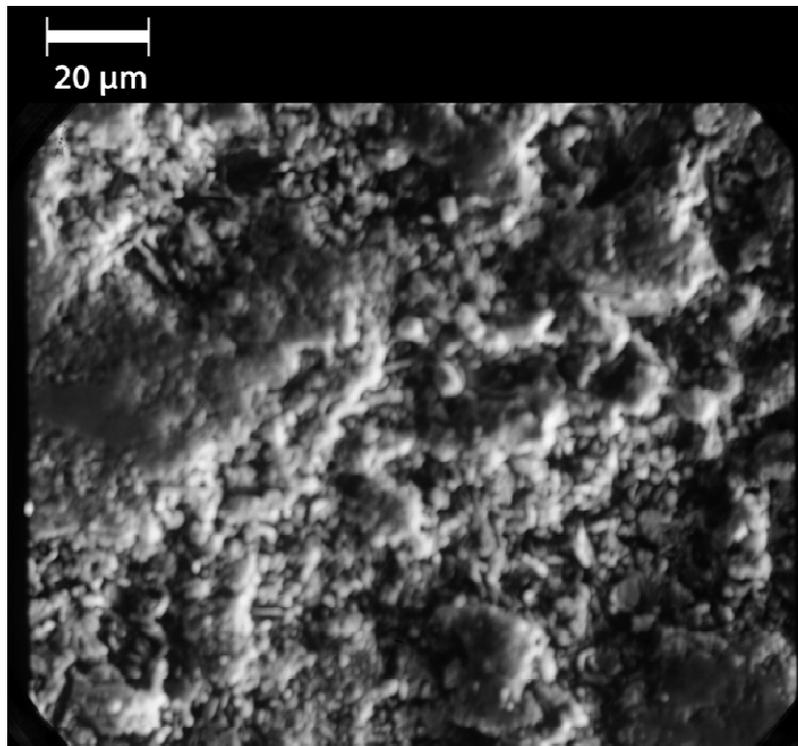


Figura G.18: EXP 49 negra, 2000x

**G5. EXP 49 blanca**



**Figura G.19: EXP 49 blanca, 10x**



**Figura G.20: EXP 49 blanca, 400x**

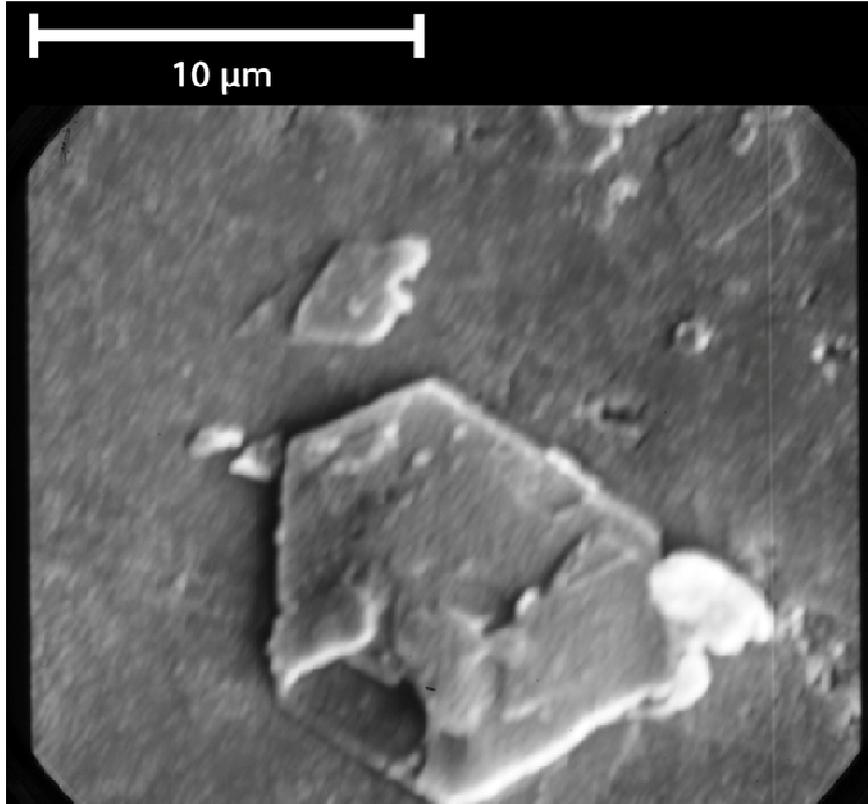


Figura G.21: EXP 49 blanca, 2000x

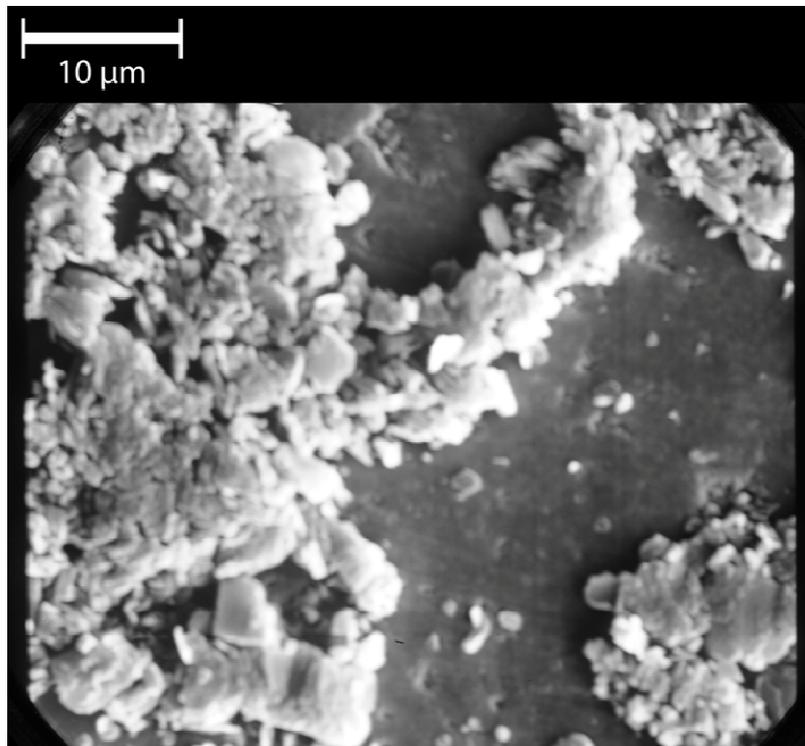


Figura G.22: EXP 49 blanca, 400x

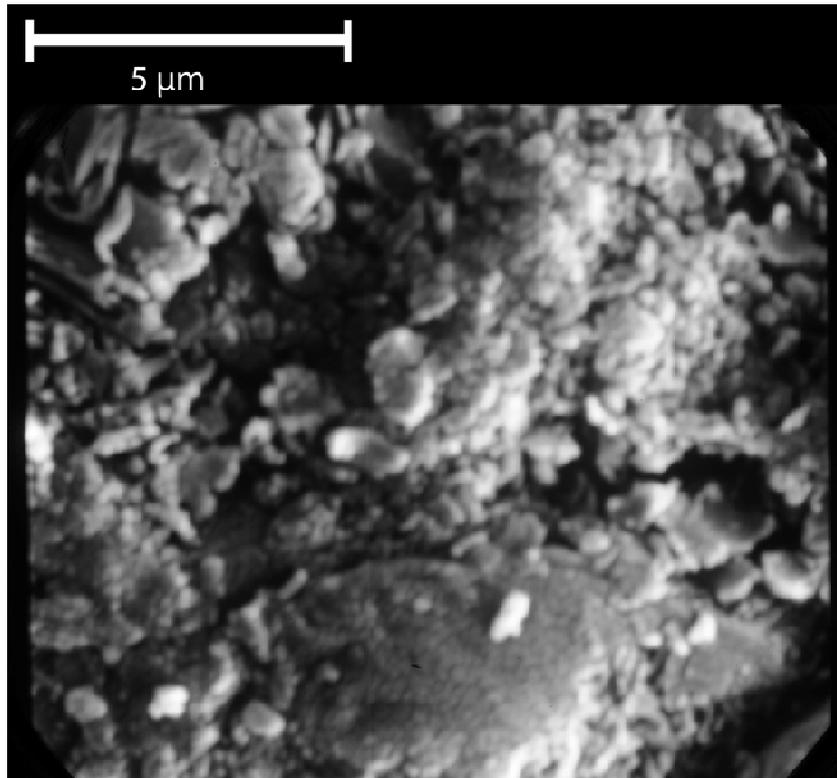


Figura G.23: EXP 49 blanca, 2000x

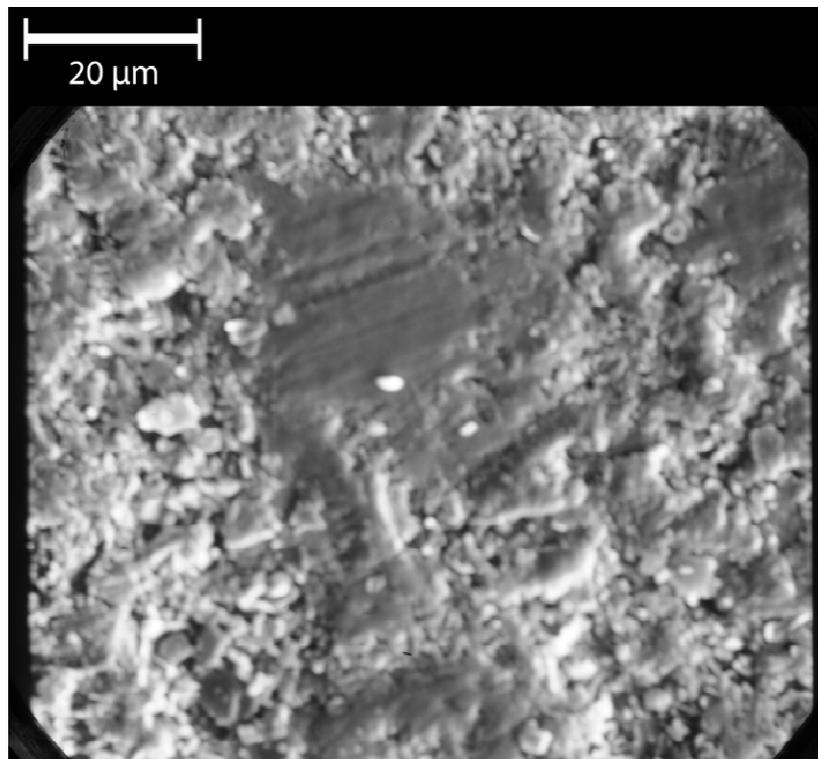


Figura G.24: EXP 49 blanca, 400x

## ANEXO H. DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

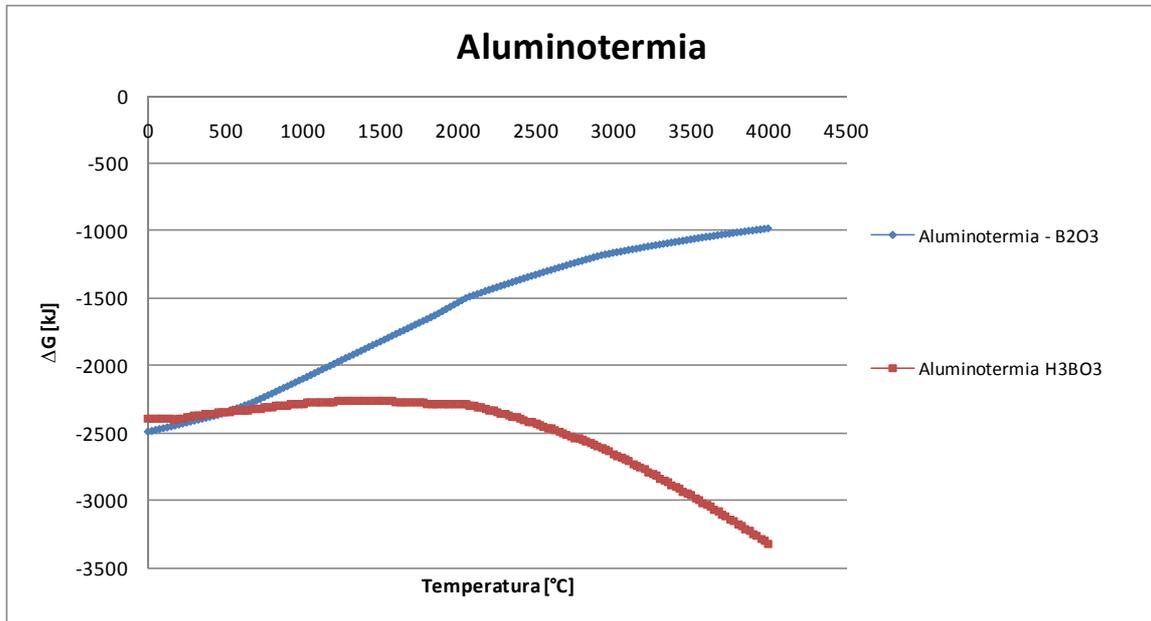


Figura H.1: Diagrama para la aluminotermia con óxido de boro y ácido bórico

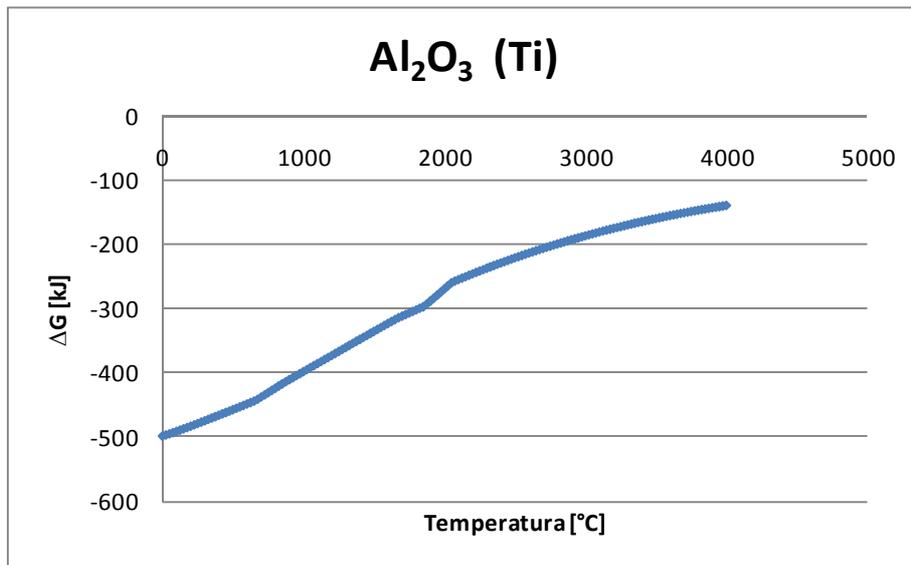


Figura H.2: Diagrama para la formación de alúmina al reducir TiO<sub>2</sub>

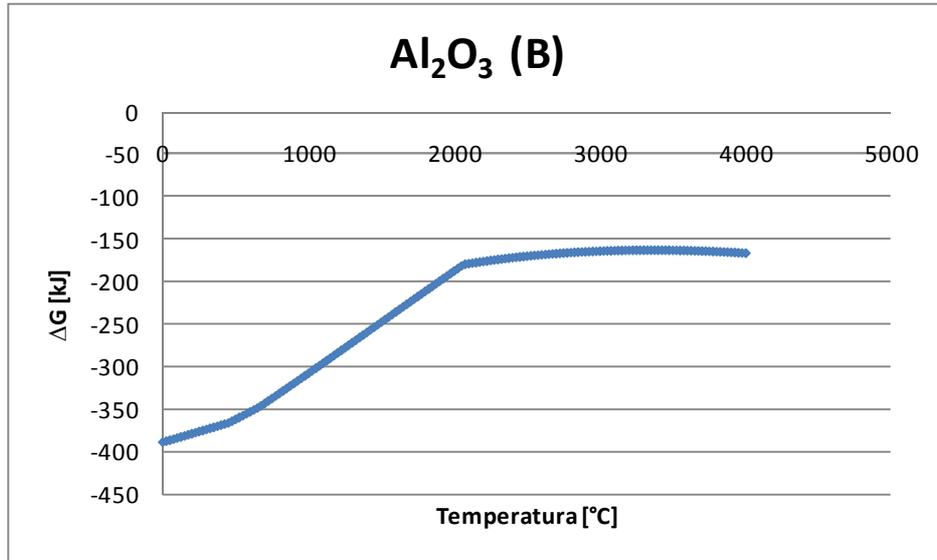


Figura H.3: Diagrama para la formación de alúmina al reducir B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

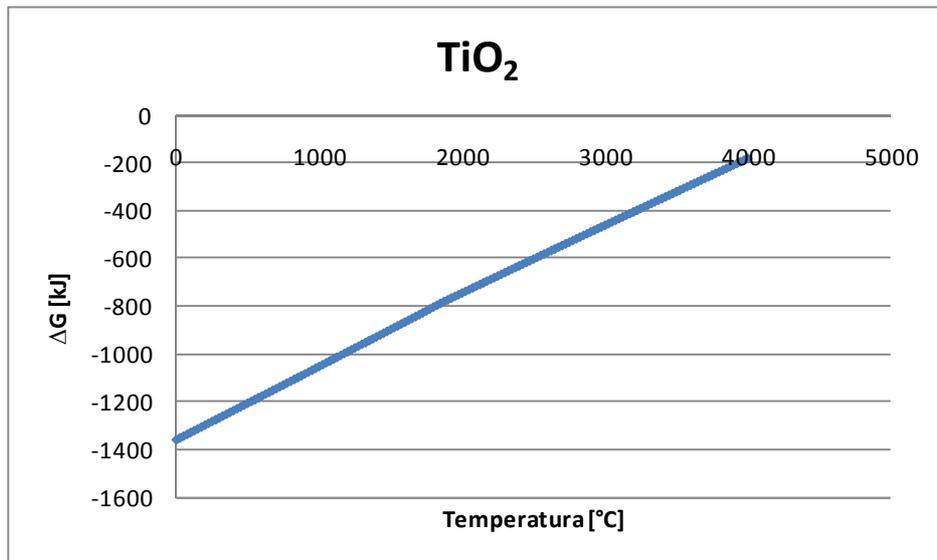


Figura H.4: Diagrama para la formación TiO<sub>2</sub>

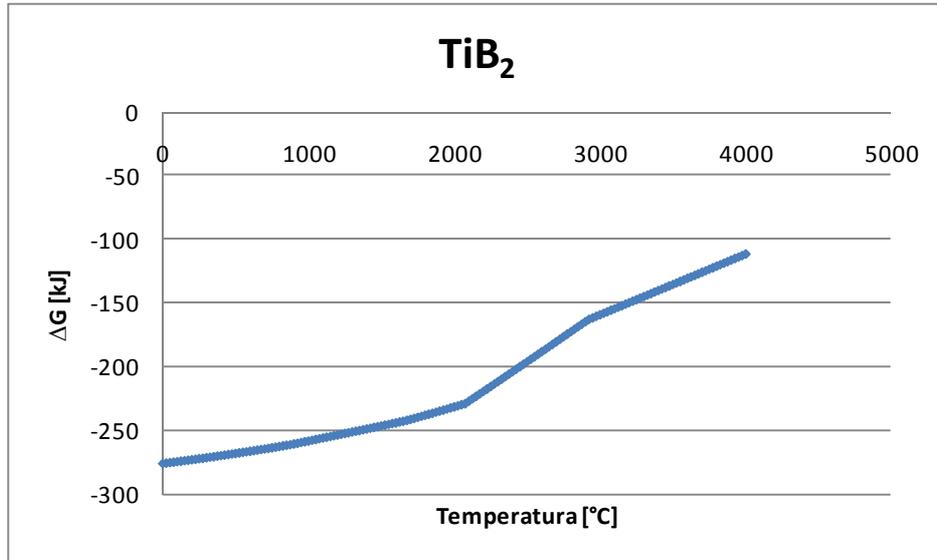


Figura H.5: Diagrama para la formación TiB<sub>2</sub>

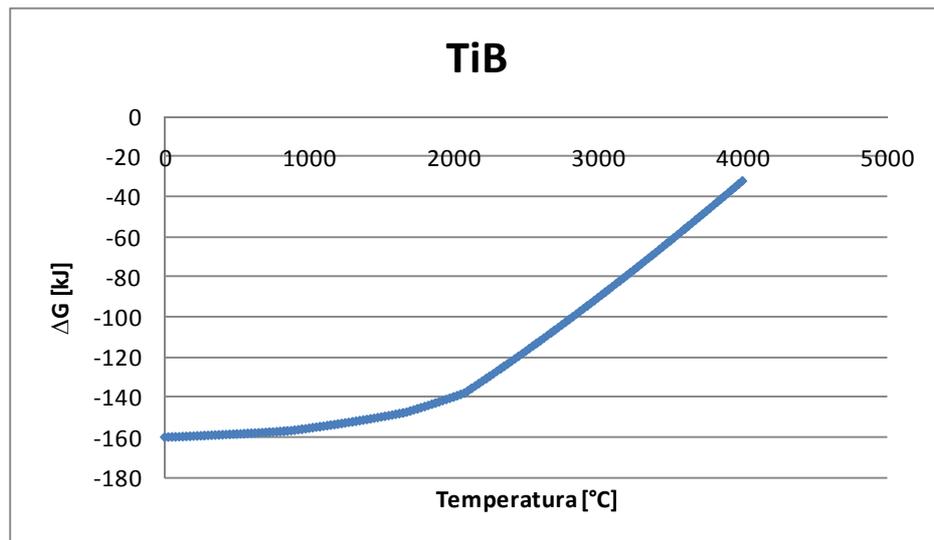


Figura H.6: Diagrama para la formación TiB

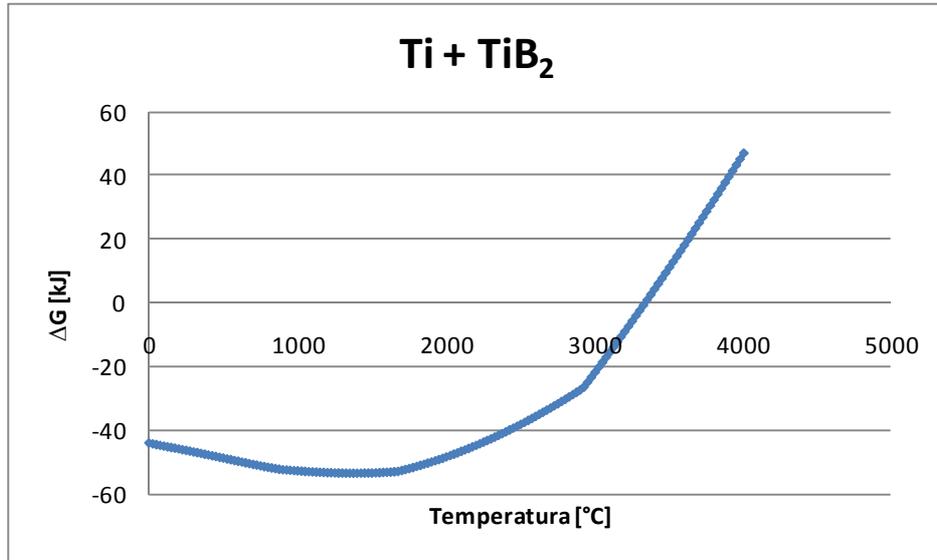


Figura H.7: Diagrama para la formación TiB a través de una reacción de Ti con TiB<sub>2</sub>

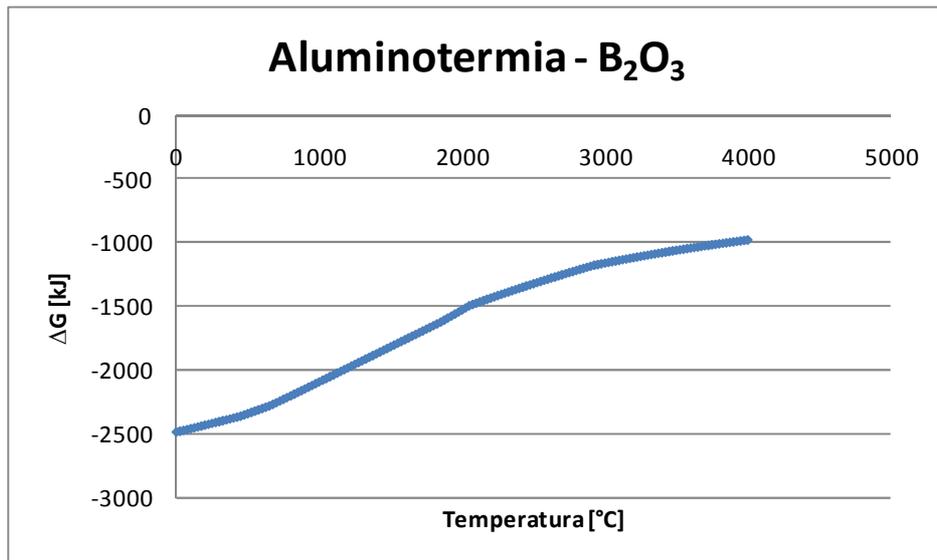


Figura H.8: Diagrama para la VCS con mezcla con óxido de boro

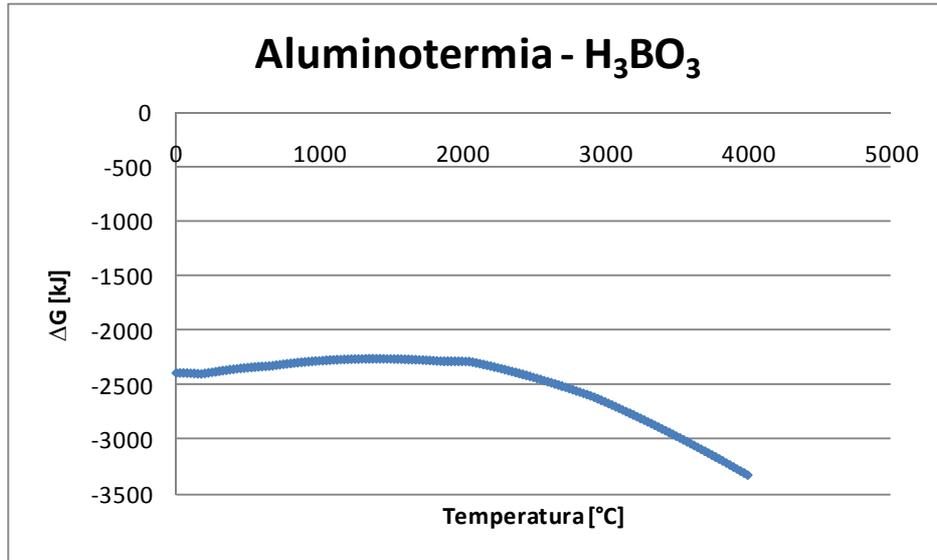


Figura H.9: Diagrama para la VCS con mezcla con ácido bórico

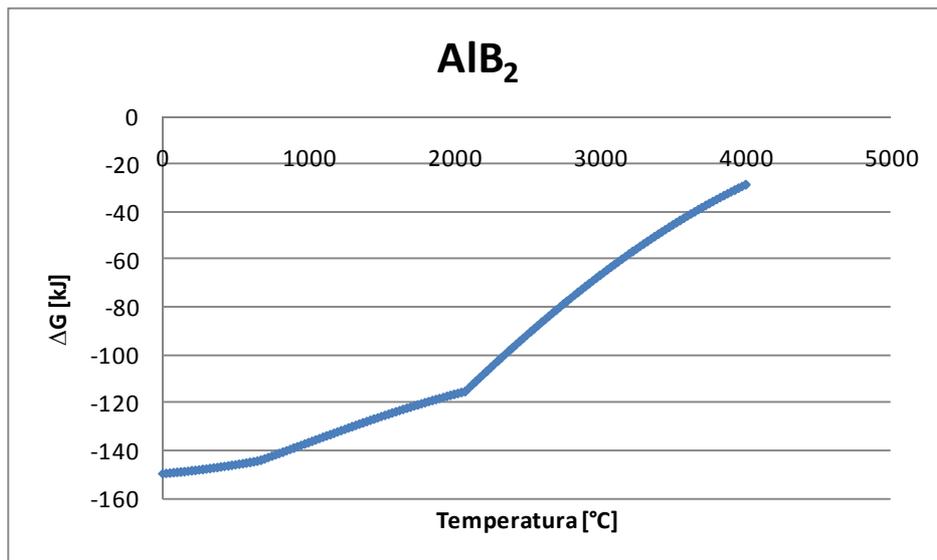


Figura H.10: Diagrama para formación de  $AlB_2$

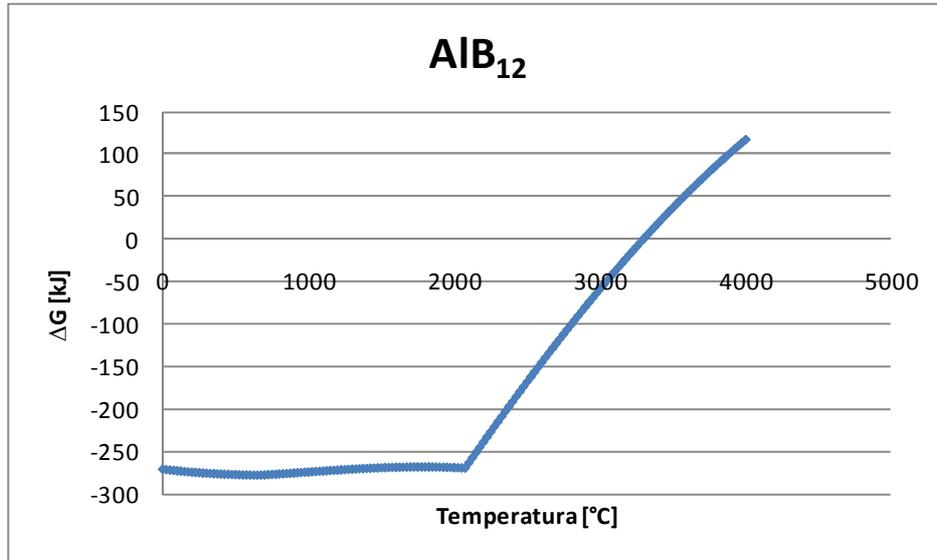


Figura H.11: Diagrama para formación de AlB<sub>12</sub>

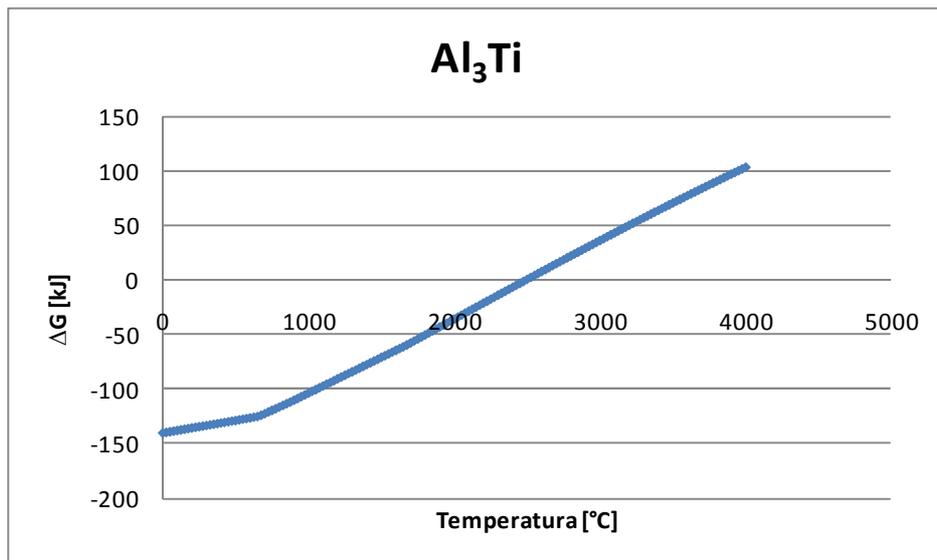


Figura H.12: Diagrama para formación de Al<sub>3</sub>Ti

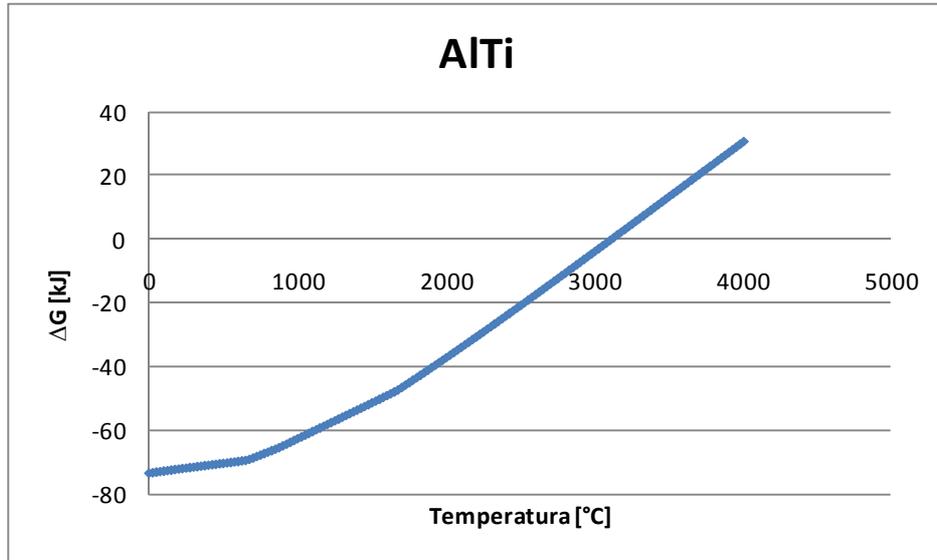


Figura H.13: Diagrama para formación de AlTi

# Diagrama de Ellingham

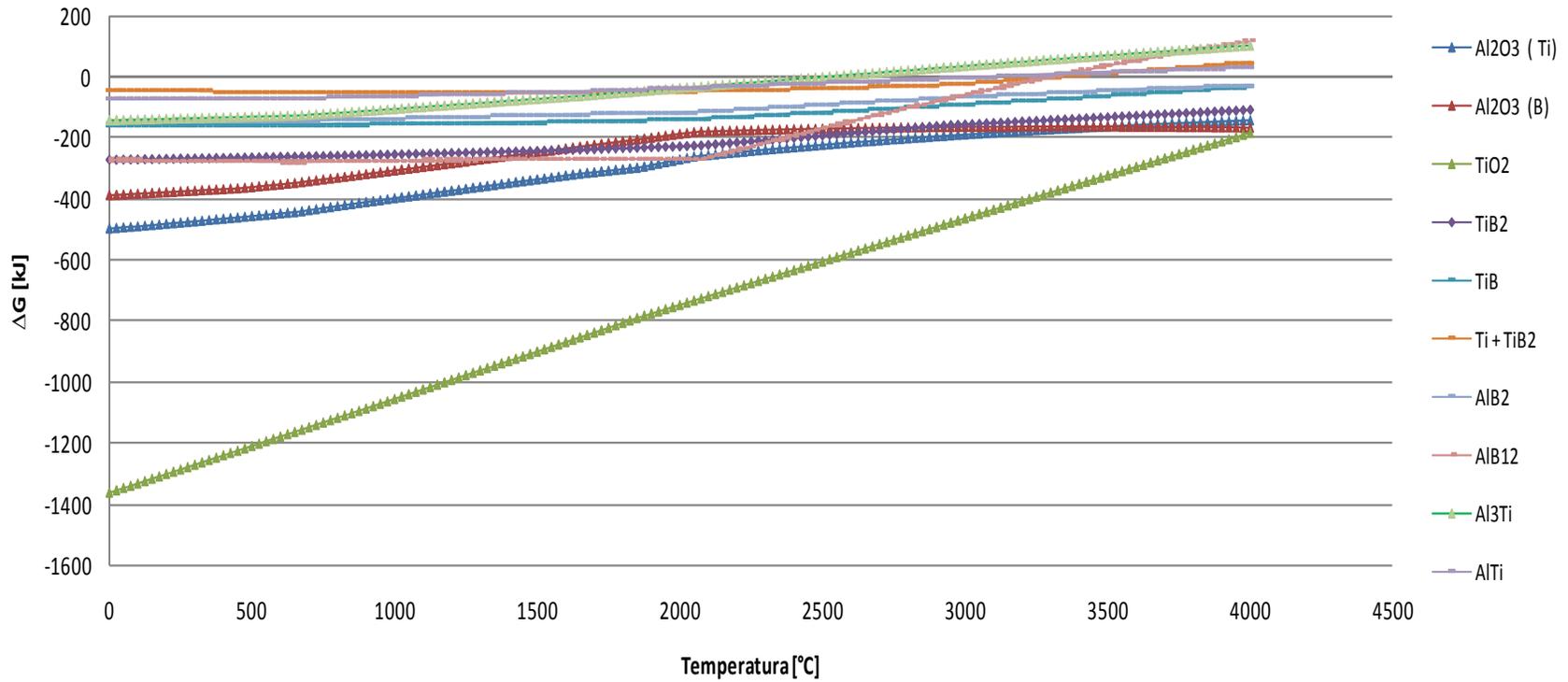


Figura H.14: Diagrama de Ellingham global