

Reactividad matriz-refuerzo en compuestos de matriz de titanio pulvimetalúrgico^(·)

V. Amigó*, F. Romero*, M.D. Salvador* y D. Busquets*

Resumen

La elevada reactividad del titanio y la facilidad del mismo en formar intermetálicos dificulta la obtención de compuestos con este material y la necesidad, en todo caso, de recurrir al recubrimiento de las principales fibras utilizadas como refuerzo. Se propone obtener compuestos de titanio reforzados con partículas cerámicas y, por ello, resulta fundamental evaluar la reactividad entre los diferentes materiales. Se investiga como materiales de baja reactividad el nitruro y carburo de titanio y como materiales de mayor reactividad, ya constatada por la comunidad científica, el TiSi₂. Esta reactividad se analizará mediante microscopía electrónica de barrido obteniéndose mapas de distribución de los elementos, que permiten establecer la posible influencia de la temperatura de sinterización y el tiempo de permanencia a éstas. De esta manera, se optimiza en lo posible las interacciones matriz-refuerzo para obtener unas propiedades mecánicas adecuadas.

Palabras clave

Compuestos de Ti. Reactividad interfacial. Partículas de TiN. Partículas de TiC. Partículas de TiSi₂.

Matrix-reinforcement reactivity in P/M titanium matrix composites

Abstract

The high reactivity of titanium and the facility of the same one to form intermetallics makes difficult obtaining composites with this material and brings the need in any case of covering the principal fibres used as reinforcement. To obtain composites of titanium reinforced with ceramic particles is proposed in this paper, and for this reason it turns out to be fundamental to evaluate the reactivity between the matrix and reinforcement. Both titanium nitride and carbide (TiN and TiC) are investigated as materials of low reactivity whereas titanium silicide (TiSi₂) is also studied as materials of major reactivity, already stated by the scientific community. This reactivity will be analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM) there being obtained distribution maps of the elements that allow to establish the possible influence of the sintering temperature and time. Hereby the matrix-reinforcement interactions are optimized to obtain suitable mechanical properties.

Keywords

Ti composites. Interfacial reactivity. TiN particles. TiC particles. TiSi₂ particles.

1. INTRODUCCIÓN

La pulvimetalurgia siempre se ha mostrado como un proceso viable en la producción de componentes complejos con una minimización de la mecanización posterior de los mismos, por lo que representa una fuerte reducción de los costes de producción^[1]. Esto se aplica en particular a materiales relativamente caros como las aleaciones de titanio^[2 y 3], donde resulta fundamental la minimización de las pérdidas por mecanizado. Inicialmente, la pulvimetalurgia se ha considerado un método para la producción económica de componentes con su forma cercana a la final^[4]. El

titanio y aleaciones de titanio, sin embargo, no siempre pueden cumplir con estas expectativas, ya que ni son baratos ni su uso resulta generalizado^[5 y 6]. No obstante, el alto coste de obtención de polvos y su posterior consolidación sólo puede justificarse en el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio que no puedan obtenerse por colada, incluyendo en ello la reducción de las etapas de procesado, o en la producción de compuestos de matriz de titanio^[7 y 8].

Las propiedades mecánicas de productos pulvimetalúrgicos de titanio dependen tanto de la composición de la aleación como de su densidad y microestructura final del compacto, que dependen a su vez de la naturaleza del polvo y el proceso de compactación,

(·) Trabajo recibido el día 27 de octubre de 2006 y aceptado en su forma final el día 23 de marzo de 2007.

* Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia.

junto a operaciones de acabado o posteriores tratamientos térmicos.

A causa de dificultades encontradas en la colada de estas aleaciones se ha utilizado la pulvimetalurgia para producir lingotes de aleación. La pulvimetalurgia del titanio ha sido desarrollada como una técnica de conformado a partir de los años 80^[2], dividiéndose, principalmente, en dos categorías principales: la mezcla de polvos elementales (MPE) o la utilización de polvos prealeados (PPA) que posteriormente pueden compactarse en frío, axial o isostáticamente, y sinterizarse en vacío buscando su máxima densidad.

Desarrollos recientes en la selección del polvo, técnicas de consolidación, y tratamientos de consolidación posteriores^[9 y 10] han hecho posible obtener una densificación completa en el titanio MPE pulvimetalúrgico, mostrando unas propiedades excelentes comparadas con el material de colada.

El método de mezcla de polvos elementales consiste básicamente en una compactación en frío y posterior sinterización a elevadas temperaturas, entre los 1.160 y los 1.300 °C en vacío superior a 10⁻⁴ bares, para prevenir la contaminación por gases, principalmente el oxígeno, que puede disminuir de manera importante las propiedades finales del producto^[11]. La alta temperatura de sinterización es necesaria para proporcionar una fuerte unión de las partículas y obtener una conveniente homogeneidad de la composición química. Su microestructura, no obstante, es mucho más fina que el material de colada debido a la porosidad inherente al proceso pulvimetalúrgico. Esta porosidad puede ser el resultado de residuos de cloro (Proceso Kroll) pues el polvo obtenido por este procedimiento puede contener de 0,12 al 0,15 % de cloro, y, ésta, no puede ser completamente cerrada, aún después de operaciones secundarias como compactación uniaxial o isostática en caliente.

Desde finales de los años 80 la ventaja proporcionada por el tratamiento pulvimetalúrgico en fase sólida de aleaciones de titanio se ha utilizado en el desarrollo de compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas o fibras cortas, como el SiC^[12 y 13], TiC^[14-16] o TiB₂^[17] tanto con titanio comercialmente puro como en la principal aleación Ti6Al4V. El refuerzo con partículas hace aumentar el módulo elástico así como la resistencia a fluencia o fatiga e incluso propiedades frente a la corrosión mientras que la densidad puede incrementarse sólo en un 5 %. Sin embargo, el alargamiento y plasticidad de la aleación, y con ellos la tenacidad, disminuyen notablemente^[14 y 18].

Una de los primeros compuestos de titanio con refuerzo de partículas introducidos en el mercado fue CermeTi-C (Dynamet Technology Inc., Burlington, MA)^[14]. En estos compuestos se utilizó la mezcla

de polvos elementales a los que se adicionó carburo de titanio (TiC) desarrollando matrices de Ti-6Al-4V y Ti-6Al-6V-2Sn. La matriz de titanio formada por difusión en estado sólido requiere de temperaturas de alrededor de 250 °C por encima de la transformación a β, unos 1.230 °C para Ti-6Al-4V. Sin embargo al utilizar la técnica pulvimetalúrgica se evita la enorme reactividad que puede descomponer el carburo cuando se utiliza la colada como método de obtención de los compuestos^[12 y 13]. Con esto se obtienen compuestos con elevada resistencia y módulo de elasticidad por la buena interacción entre la matriz y el refuerzo de TiC^[14] (densidad de 4,92 g/cm³, módulo elástico de 448 GPa y dureza de 3.200 HV).

Son, precisamente, la resistencia al desgaste^[19], junto a la rigidez específica y la resistencia máxima, las primeras consideraciones que se hacen en la selección de compuestos de matriz de titanio. La combinación de la capacidad de obtener productos casi acabados y una maquinabilidad semejante a la aleación de la matriz^[20] hace interesante la producción de compuestos particulados por mezcla de polvos elementales, con amplia aplicación en la industria automotriz^[20 y 21], la medicina^[22 y 23], en artículos deportivos^[24], aeronáutica^[25], defensa^[26] y herramientas industriales.

No obstante, a pesar de la menor reactividad en el proceso pulvimetalúrgico comparado con el de colada, cabe señalar que ésta sigue siendo importante debido a las elevadas temperaturas a las que el material se ve sometido durante su sinterización^[13, 27 y 28]. Por ello, en este trabajo se trata de evaluar la reactividad entre el titanio base y las partículas de refuerzo durante el proceso de sinterización del compuesto. En concreto se analiza el efecto del tratamiento en la microestructura y propiedades del material obtenido, cuando se adiciona como refuerzo partículas de carburo, nitruro o disiliciuro de titanio.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y su caracterización

El material empleado como matriz es polvo de titanio puro comercial, calidad 3 de acuerdo a la composición del mismo en la tabla I, suministrado por Atlantic Equipment Engineers (AEE) y obtenido por el método Kroll con un tamaño medio de partícula de 42 μm y una forma de partícula irregular, como se aprecia en la figura 1 a). Este polvo se ha mezclado con diferentes porcentajes volumétricos, 5, 10 y 15 % de partículas de refuerzo^[29] de TiC, TiN y TiSi₂.

El TiC, suministrado igualmente por Atlantic Equipment Engineers, con estructura cúbica, presen-

Tabla I. Análisis químico del polvo de Ti*Table I. Chemical analysis of Ti CP*

N	H	Fe	Si	C	Mg	Mn	P	S	Al	Ti
0.019	0.274	0.110	0.040	0.030	<0.010	0.030	0.002	<0.002	<0.420	99.7 mínimo

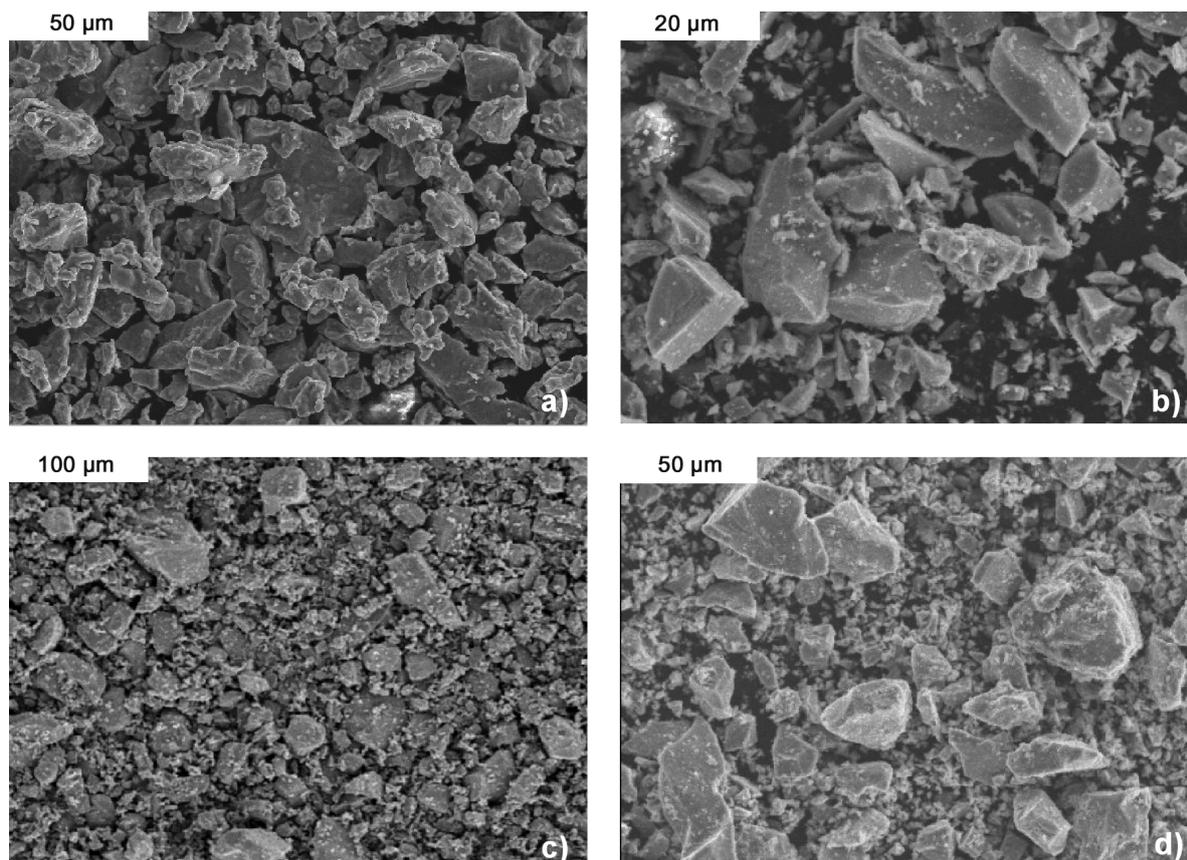


Figura 1. Imágen de microscopía electrónica de barrido (SE-SEM) de los diferentes polvos: a) titanio puro comercial, b) TiC, c) TiN y d) TiSi₂.

Figure 1. Scanning electron microscopy images (SE-SEM) of different powders a) pure titanium powder, b) TiC powder, c) TiN powder and d) TiSi₂ powder.

ta un tamaño medio de partícula de 35 µm de forma poligonal, tal como puede apreciarse en la figura 1 b). La caracterización granulométrica de todos los polvos se ha realizado con un equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments.

Los polvos de TiN, suministrados por Alfa-Aesar con una pureza superior al 99,8 %, presentan un tamaño medio de partícula de 5 µm con una distribución con bastantes aglomerados^[30], de forma poligonal con una estructura cristalina de cubo centrado en las caras (Fig. 1 c)).

El polvo de TiSi₂, suministrado también por

Atlantic Equipment Engineers, presenta un tamaño medio de partícula de 30 µm con una forma de partícula también irregular (Fig. 1 d)), y las principales propiedades físicas como las recogidas en la tabla II.

Todos los polvos fueron embutidos en probetas de resina y preparados metalográficamente para poder observar mediante microscopía óptica su microestructura. Además, se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6300 que dispone de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X INCA de Oxford Instrumen-

Tabla II. Principales propiedades físicas de los polvos empleados en la fabricación de los compuestos de titanio

Table II. Physical properties of the powders used to produce the titanium matrix composites

	Tamaño partícula (µm)	Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)	Dureza HV (50 g)	Estructura cristalina
Ti	42	4,507	1.668	400	hexagonal
TiC	35	4,93	3.140	3.900	cúbico
TiN	5	5,29	3.290	2.400	C.C.C.
TiSi ₂	32	4,12	1.760	2.800	C54

tents Ltda., para conocer su tamaño, su morfología y su estado superficial (Fig. 1).

2.2. Proceso pulvimetalúrgico

Para la obtención de los materiales compuestos se ha seguido la ruta pulvimetalúrgica convencional que ha consistido en una primera etapa de mezcla de polvos elementales de titanio con los diferentes porcentajes de refuerzo en un molino de bolas, de alúmina, empleando bolas de 15 mm de diámetro y una relación volumétrica bolas/polvo de 20:1. La mezcla se ha prolongado por 1 hora a una velocidad de giro 1,5 ciclos/s en atmósfera de aire.

Las diferentes mezclas obtenidas se compactan, para obtener las piezas en verde de 32 × 12 × 5 mm, en una matriz flotante empleando una prensa uniaxial, Instron 1343, aplicando presiones de 680 MPa durante un minuto a una velocidad de carga de 5 MPa/s.

Tras la compactación, las muestras se sinterizaron, en un horno tubular de vacío HVT/15/75/450 de Carbolite, a diferentes temperaturas en el rango de 1.150 a 1.315 °C. El ciclo térmico empleado consiste en una primera rampa de calentamiento de 15 °C/min hasta la temperatura de 800 °C en la que es estable una meseta de permanencia de 30 min, seguida de una segunda rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta la temperatura final de sinterización en la que permanece 60 min, para finalizar con una etapa de enfriamiento en horno hasta temperatura ambiente, todo ello en una atmósfera de vacío de al menos 10⁻⁴ bares^[30].

2.3. Caracterización de los compuestos

Las muestras en verde se caracterizan dimensionalmente, midiendo sus dimensiones y pesando su peso con una balanza con precisión de 10⁻³g, para obte-

ner la contracción experimentada en la etapa de sinterización^[31], el cambio dimensional sufrido, así como la pérdida de peso. También sobre las muestras en verde y tras la etapa de sinterizado se ha estudiado el nivel de porosidad y densidad que presentan mediante el método de Arquímedes.

Las muestras sinterizadas, además, se caracterizan mecánicamente mediante ensayos de flexión a 3 puntos mediante una prensa universal Instron 4323, analizando sus fracturas mediante microscopía electrónica de barrido. Complementariamente, se ha determinado su microdureza Vickers mediante un microdurómetro MHT2 de Matsuzawa.

La resistencia al desgaste y coeficiente de rozamiento mostrados por los diferentes materiales obtenidos se evaluaron mediante un equipo Pin-o-Disc MT2/60/SCM/T de Microtest, empleando como punta una bola de alúmina de 4 mm de diámetro y una carga de 10 N. La velocidad de desgaste se ha evaluado por diferencia de pesada de las muestras antes y después de 500 m de recorrido, con una balanza de 10⁻⁴ g de precisión.

Sin embargo, la evaluación de la reactividad entre la matriz de titanio y las partículas de refuerzo, se ha llevado a cabo mediante la preparación metalográfica, de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, y su observación tanto por microscopía óptica, mediante un microscopio Microphot FX de Nikon, como por microscopía electrónica de barrido. Para esta caracterización microscópica las muestras se han estudiado en estado de pulido y atacadas químicamente mediante reactivo Kroll (3 m HF y 6 ml HNO₃ en 100 ml de H₂O).

3. RESULTADOS

Mediante el proceso pulvimetalúrgico se han obtenido materiales compuestos que presentan una buena distribución de las partículas en todo el rango ensayado para los diferentes contenidos de refuerzo (Fig. 2), lo

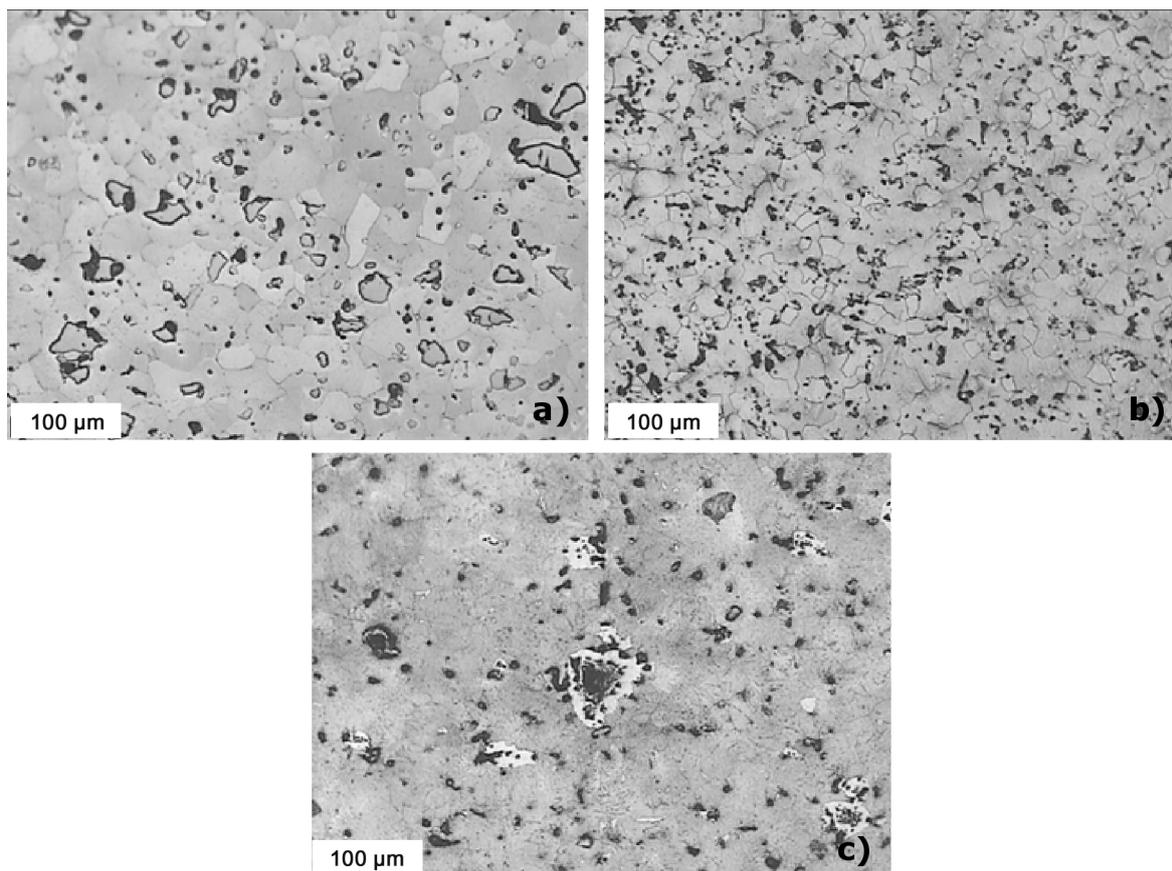


Figura 2. Microestructura de los compuestos de matriz de titanio sinterizados 1.200 °C : a) 5 % de TiC, b) 5 % de TiN, y c) 5 % de TiSi₂.

Figure 2. Microstructure of titanium matrix composites sintered at 1,200 °C : a) 5 % TiC, b) 5 % TiN, and c) 5 % TiSi₂.

que proporciona a los materiales unas propiedades mecánicas y estructurales aceptables.

La contracción experimentada por los diferentes materiales es del orden, entre el 10 y 18 %, a la del titanio puro comercial, alrededor del 20 %, procesado en las mismas condiciones, lo que asegura que estos no provocan cambios geométricos que afecten a la densificación del material, tal como se aprecia en la figura 3 donde se presentan las densidades geométricas obtenidas en los diferentes compuestos comparadas con la del titanio de la matriz. En todos los casos se aprecia un ligero incremento de esta densidad cuando la temperatura de sinterización utilizada aumenta de los 1.200 a los 1.300 °C [32]. A pesar de ello, la reducción de la densidad con respecto de la densidad teórica esperada en cada caso (Fig. 4), es muy importante pues, aún apreciándose una ligera disminución de la misma en todos los casos al aumentar la temperatura de sinterización, se mantiene en valores entre el 20 y el 30 %. Esta reducción resulta mayor para los compuestos de TiSi₂, alrededor del 30 %

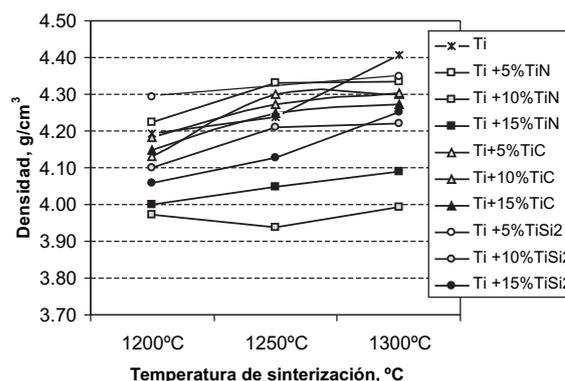


Figura 3. Densidad geométrica de los materiales compuestos de matriz de titanio en función de la temperatura de sinterización utilizada.

Figure 3. Geometrical density versus sintering temperature on different reinforced samples.

e inferior para los materiales reforzados con TiC, aproximadamente, el 20 %.

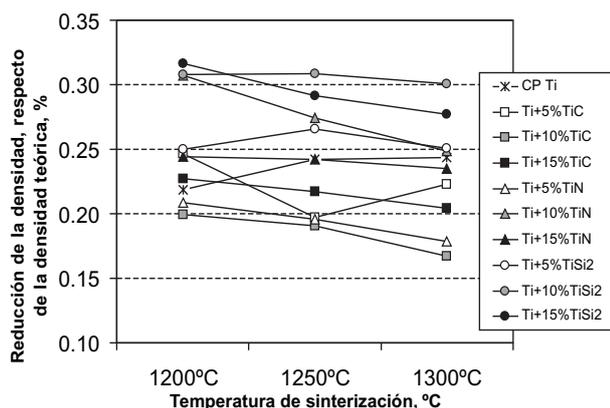


Figura 4. Representación de la reducción de la densidad, con la temperatura de sinterización, respecto a la densidad teórica esperada para los diferentes compuestos obtenidos.

Figure 4. Relative density decrease with respect to theoretical density in terms of sintering temperature for the different composites studied.

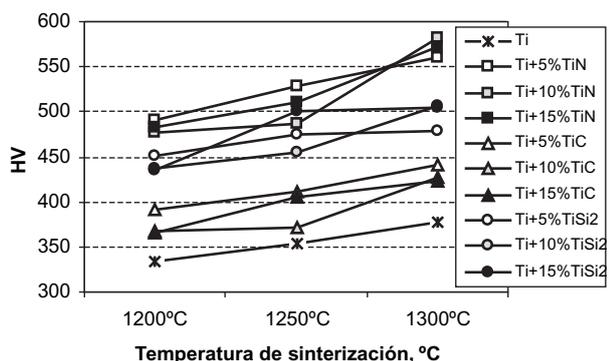


Figura 5. Microdureza Vickers en función de la temperatura de sinterización para todos los materiales compuestos obtenidos.

Figure 5. Vickers hardness versus sintering temperatures in samples reinforced with different particle content.

A pesar de la porosidad, patente en la distribución de ésta (Fig. 2), los diferentes materiales muestran una elevada dureza, que en todos los materiales compuestos resulta superior que la mostrada por el sinterizado de titanio puro (Fig. 5), sobre todo para la adición de nitruro de titanio y algo menor para el disiliciuro de titanio, a pesar de no ser éstas las partículas con mayor dureza individual tal como recoge la tabla II.

Esta mayor dureza es la que proporciona, en primera estancia, una mayor resistencia frente al desgaste de los materiales compuestos (Fig. 6). Sin embar-

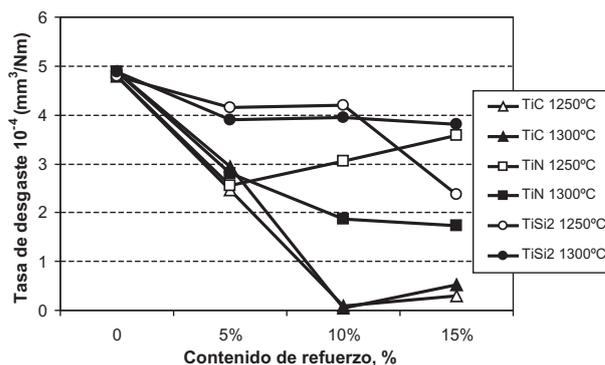


Figura 6. Tasa de desgaste en mm^3/Nm en función del contenido de refuerzo de las diferentes partículas utilizadas.

Figure 6. Wear rate (mm^3/Nm) versus reinforcement content of different particles used.

go, la mayor resistencia al desgaste, expresada como pérdida de volumen o masa en función de la presión aplicada y la distancia de deslizamiento, no presenta una influencia exclusiva de la dureza del material pues se ve influenciada de manera muy importante por la temperatura de sinterización, sobre todo en el caso de los refuerzos con nitruro y disiliciuro de titanio que presentan, a su vez, una mayor reactividad con la matriz en función, igualmente, de la temperatura de sinterización.

Esta reactividad, presente en la microestructura (Fig. 2), junto a los diferentes productos de reacción son los que pueden explicar el mal comportamiento de los materiales reforzados en el ensayo a flexión (Fig. 7), mostrando una fractura fundamentalmente frágil, sobre todo para el refuerzo con TiN que presenta los resultados más bajos^[33].

Todos estos resultados son fruto de la reactividad matriz-refuerzo que presentan estos materiales y, aunque ya era previsible a raíz de los diferentes estudios realizados con refuerzos de SiC^[12, 13, 18 y 27], es importante evaluar la reactividad de los mismos en estado sólido, pues los materiales compuestos comerciales utilizan la vía en estado líquido^[12 y 27].

El carburo de titanio es el refuerzo empleado que menor reacción presenta con la matriz de titanio, a pesar de encontrar una fuerte difusión del titanio hacia el interior de las partículas (Fig. 8), a pesar de las bajas temperaturas de sinterización si se comparan con las correspondientes a la obtención de los compuestos por colada.

El nitruro de titanio, presenta una disolución casi completa, incluso a las menores temperaturas de sinterización, fruto de la gran solubilidad que presenta el TiN (Fig. 9), lo que provoca que su disolución deje gran cantidad de poros, uniformemente

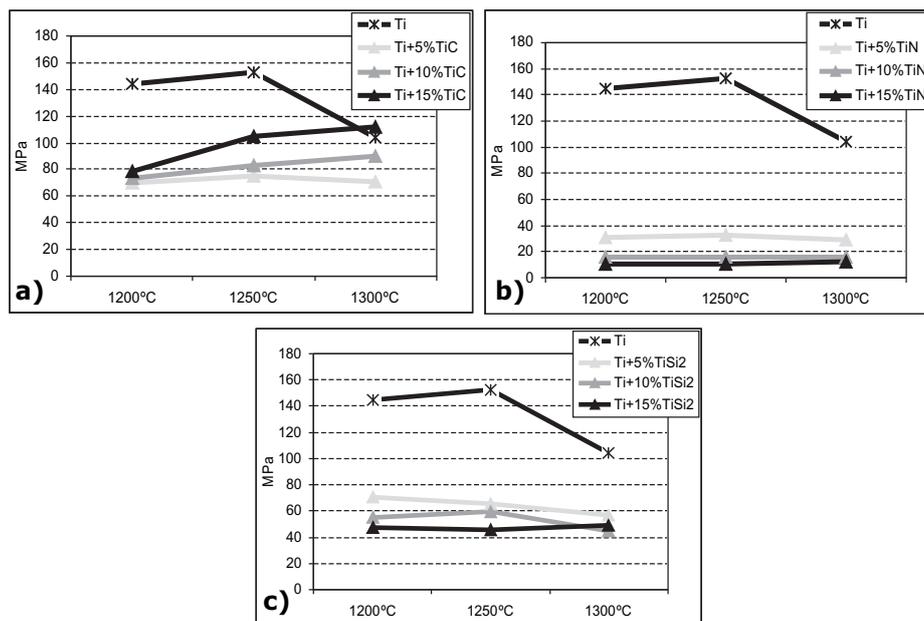


Figura 7. Representación de la resistencia a flexión obtenida en los diferentes compuestos en función de la temperatura de sinterización: a) reforzados con TiC, b) reforzados con TiN, y c) reforzados con TiSi₂.

Figure 7. Flexural strength versus sintering temperature in: a) Ti+%TiC composites, b) Ti+%TiN composites, c) Ti+%TiSi₂ composites.

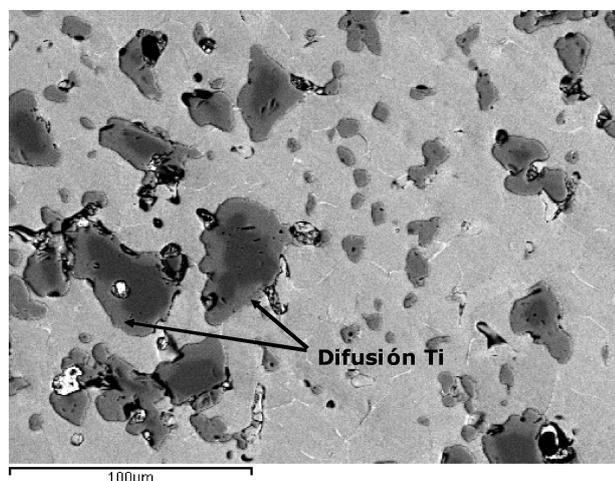


Figura 8. Imagen de electrones secundarios del compuesto Ti+15 %TiC sinterizado a 1.200 °C , en la que se presenta una importante difusión de titanio hacia el interior de las partículas.

Figure 8. Secondary electron image (SE-SEM) taken from Ti+15 % vol. TiC composite sintered at 1,200 °C showing clear Ti diffusion into reinforcement particles.

repartidos (Fig. 2 b)). Estos poros han sido rellenados por los productos y residuos de la propia preparación metalográfica de ahí que los análisis realizados

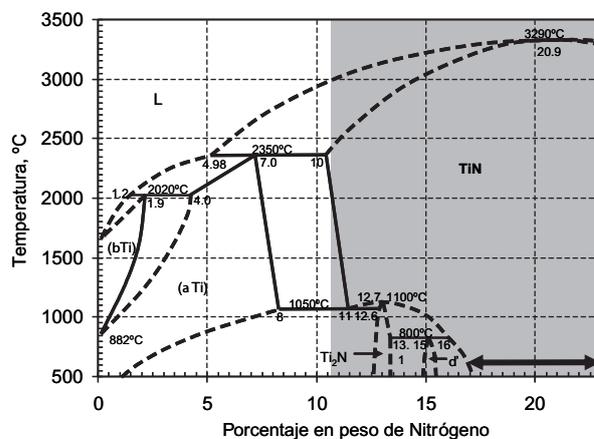


Figura 9. Diagrama de equilibrio titanio – nitrógeno, según literatura^[34].

Figure 9. Titanium – nitrogen phase diagram, after ^[34].

sobre estos restos de partículas hayan revelado la presencia de impurezas de titanio y silicio (Fig. 10).

El silicio también presenta una gran reactividad con el titanio, en este caso por la formación de numerosos intermetálicos, de manera que resulta el sistema donde la formación de productos por reactividad resulta en mayor medida, formando diferentes capas de intermetálicos (Fig. 11), cuyos análisis por energías dispersivas de rayos muestran una reacción del tipo:

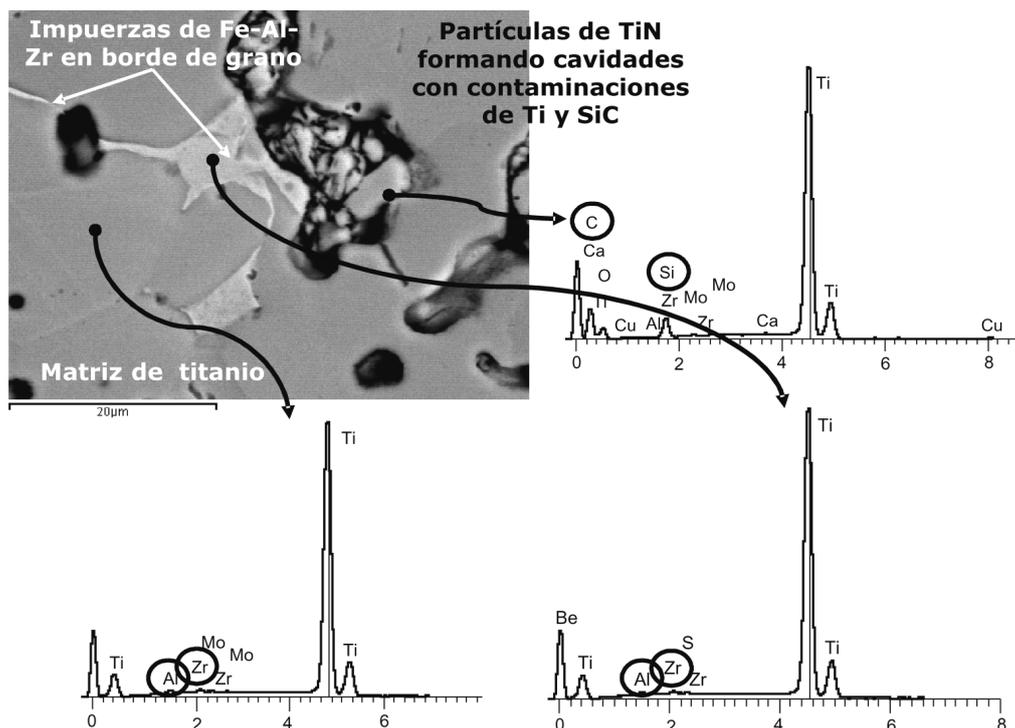


Figura 10. Imagen de electrones secundarios (SE-SEM) del compuesto Ti+10 % vol. TiN sinterizado a 1.200 °C . Se indican los espectros de energías dispersivas obtenidos en diferentes partes en los que se muestra la contaminación de los poros formados por la difusión del nitrógeno hacia la matriz por disolución del TiN.

Figure 10. SE-SEM of Ti+10 % vol. TiN sintered at 1,200 °C . Energy dispersive X-ray (EDX) spectra in different zones are shown. Pores are formed by nitrogen diffusion into the matrix by dissolution of the TiN.

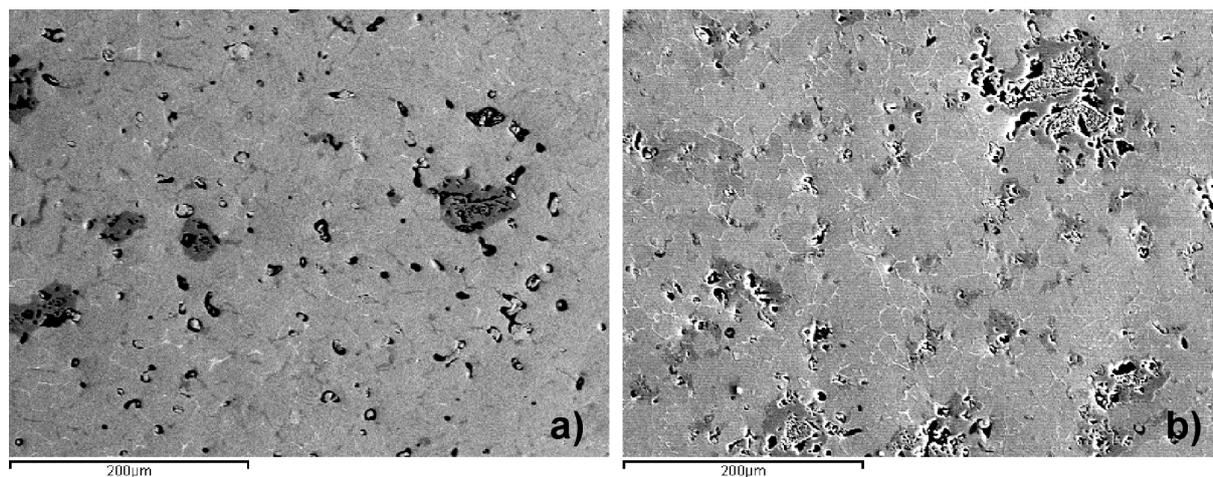
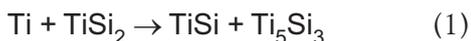


Figura 11. Imágenes de electrones retrodispersados de los compuestos de Ti reforzados con TiSi₂, sinterizados a 1.200 °C : a) Ti + 5 % TiSi₂, b) Ti + 15 % TiSi₂. Se aprecia una fuerte reacción entre la matriz y las partículas de refuerzo.

Figure 11. Backscattered electron image (BS-SEM) of TiSi₂ reinforced composites, sintered at 1,200 °C . a) Ti + 5 % TiSi₂, b) Ti + 15 % TiSi₂. Significant reaction between matrix and reinforcements is observed.



lo que supone una difusión neta del titanio en las partículas de TiSi_2 .

Todas estas reacciones que suceden en las diferentes partículas investigadas fragilizan de manera importante el material, y aunque provocan un endurecimiento notable, la plasticidad o capacidad de deformación disminuye de tal manera en los materiales compuestos que presentan una importante merma de su tenacidad.

4. DISCUSIÓN

Esta pérdida de tenacidad, o fragilidad en el material compuesto o en las interfases matriz-refuerzo, es lo que siempre ha motivado la búsqueda de modificaciones sustanciales de la superficie de los refuerzos, continuos o particulados^[12, 18, 27 y 28], o de técnicas de fabricación de los mismos que no implicaran temperaturas demasiado elevadas^[27, 28 y 35] o largas permanencias en éstas^[13 y 15].

En uno de los primeros trabajos, Guo y Derby^[36] apuntaban las dificultades que planteaba la elevada reactividad del titanio con todas las fibras aplicables en el momento y la necesidad de conocer estas reacciones de manera que pudieran minimizarse y con ello controlarse. Estudios posteriores^[13, 27 y 28], todos ellos realizados en compuestos reforzados con SiC, han permitido entrever la necesidad de utilizar otros materiales de refuerzo con los que puedan minimizarse los efectos de reacción con la temperatura. Uno de los primeros candidatos utilizados como elemento de refuerzo ha sido el carburo de titanio, aunque presenta una importante reactividad con el titanio puro cuando se obtiene por colada^[14]. Por esto la obtención por vía pulvimetalúrgica hace pensar en una minimización de la reactividad, aunque ésta sigue siendo importante y se aprovecha no obstante para obtener compuestos *in situ* mediante mezcla de carbono y titanio, por Qin *et al.*^[15], o carbono, titanio y aluminio, por Zhang *et al.*^[16], aunque sus investigaciones se encaminan al estudio del comportamiento de estos compuestos frente a la oxidación. En el presente trabajo, y tal como se aprecia en la figura 8, se obtiene una notable reacción entre el titanio de la matriz y el TiC, incluso a las menores temperaturas de sinterización ensayadas.

La cuantificación de los espectros obtenidos por energías dispersivas de rayos X de las zonas de reacción (Fig. 12), revela la presencia en la zona interna de las partículas de una composición aproximada al 50 % atómico entre el titanio y el carbono, pero algo inferior en este último elemento en las zonas

periféricas, que responden a composiciones entre el 34 y 38 de carbono. Sin embargo, la partícula sigue siendo íntegramente TiC, de acuerdo con Murray^[37], tal como se presenta en su diagrama de equilibrio (Fig. 13). En éste se aprecia una formación de TiC entre el 11 y el 18 % en peso de carbono, que corresponde con los porcentajes atómicos obtenidos en los análisis. Por otra parte, la solubilidad del carbono, tanto en el titanio β como en α , es inferior a 0,5 % y a pesar de ello no se aprecia formación de estructuras eutécticas o peritectoides como cabría esperar si la reacción entre el titanio y el carburo de titanio fuera mayor. No obstante, para la temperatura de 1.200 °C y el tiempo de permanencia descrito en el proceso, se ha obtenido una profundidad de la capa de reacción de 0,9 μm , lo que hace que aquellas partículas inferiores a un diámetro de 2 μm hayan reaccionado completamente formando el carburo con una composición del 11 % en peso de carbono aproximadamente (véase la partícula superior derecha en la figura 12).

Con todo ello, resulta necesario determinar la cinética de reacción entre el Ti y el TiC, así como la posible modificación de la misma por la adición o existencia de otros elementos que pueden alterar de manera notable el comportamiento entre el refuerzo y el titanio de la matriz, como el hierro, cromo o el propio silicio^[27]. Esto sucede para las diferentes temperaturas ensayadas así como para los diferentes contenidos de las partículas de refuerzo que modifican sustancialmente el contenido de soluto, TiC, en el material compuesto y por tanto la velocidad de reacción aunque ésta, como se ha comentado anteriormente, no se ha determinado en la presente investigación.

La adición de nitruro de titanio como elemento de refuerzo de la matriz de titanio implica, como se aprecia en el diagrama de equilibrio entre el titanio y el nitrógeno (Fig. 9), según Wriedt y Murray^[34], la formación del nitruro en un amplio rango de composiciones de nitrógeno, entre el 11 y 23 % en peso. Además, el nitrógeno presenta una importante solubilidad tanto en la fase β , alrededor del 1,9 % máximo, como de la fase α , donde presenta una solubilidad máxima del 8 % a 1.050 °C, lo que facilita la disolución del nitruro añadido y por tanto la obtención mayoritaria de fase α -Ti(N) junto restos de TiN (Fig. 10).

Debe tenerse en cuenta que la adición de nitrógeno al titanio, generalmente, supone una estabilización de la fase α -Ti hexagonal cuando el contenido en nitrógeno no es muy elevado, pues mayores contenidos pueden formar *in situ* el compuesto Ti-TiN^[35]. Sin embargo, la adición de estabilizadores de la fase β -Ti como el hierro, manganeso y cromo disminuyen la temperatura de fusión del titanio y favorecen la

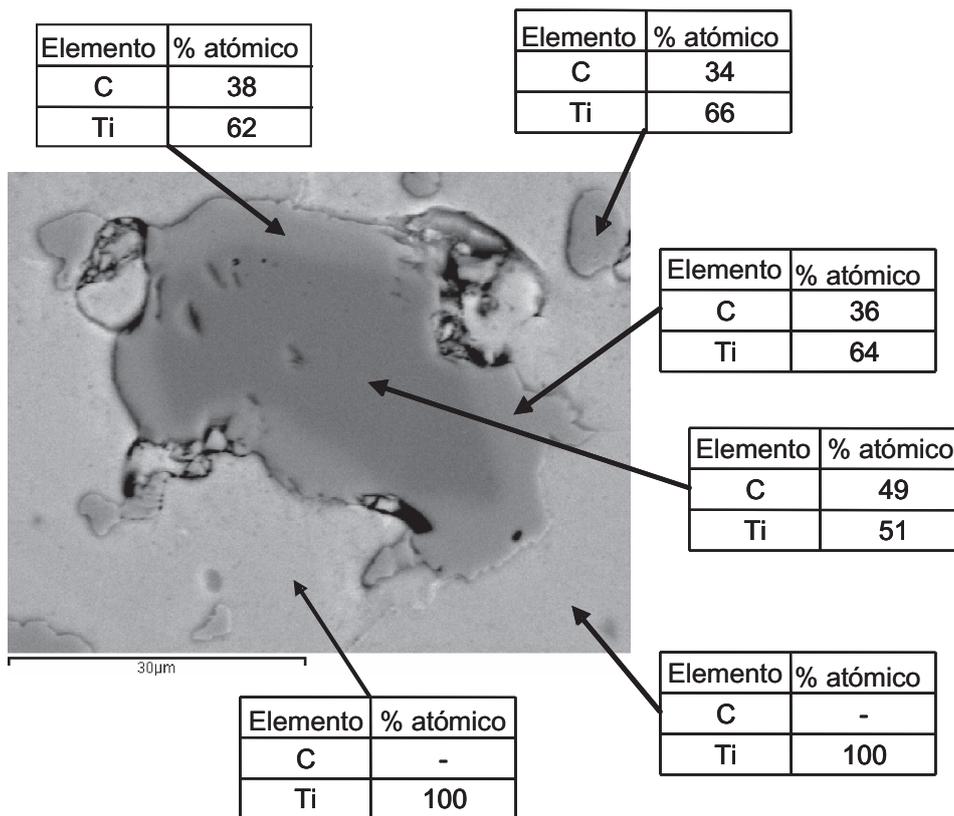


Figura 12. Imagen de electrones secundarios del compuesto con un 5 % de TiC sinterizado a 1.200 °C . En ella se indican las composiciones de los diferentes elementos obtenidos por energías dispersivas de rayos X en los puntos indicados.

Figure 12. SE-SEM image with EDX analysis results in a given particle from a sample of titanium reinforced with 5 % vol. TiC and sintered at 1,200 °C .

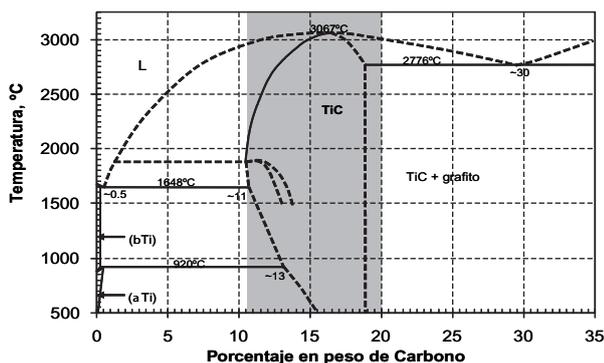


Figura 13. Diagrama de equilibrio titanio – carbono, según literatura^[37].

Figure 13. Titanium – carbon phase diagram, after ^[37].

formación de transformaciones eutécticas y eutéctoides^[38]. Cuando el contenido de estos estabilizadores resulta inferior al 0,1 % su influencia sólo se percibe en la formación de la fase β-Ti en borde de grano, tal

como se aprecia en la figura 10, para los compuestos reforzados con TiN, aunque también resulta apreciable estas formaciones con otras partículas de refuerzo (Fig. 11), que rodea la práctica totalidad de los granos y que puede ser la causa de la mayor fragilidad de estos materiales. De alguna forma la adición de las partículas de refuerzo potencia la estabilización de esta fase β-Ti en borde de grano, pues aun estando presente también cuando se sinteriza la matriz de titanio, ésta no llega a rodear por completo los granos de la fase α-Ti y ello explicaría la mayor resistencia a flexión encontrada cuando no se refuerza la matriz (Fig. 7), sobre todo para el refuerzo con TiN.

Como resultado de estas reacciones encontradas tanto cuando se adiciona TiC como sobre todo cuando la adición es de partículas de TiN, lleva a buscar otros intermetálicos o partículas cerámicas que presenten una menor solubilidad con el titanio. Debido a la utilización generalizada del SiC como refuerzo^[13, 27 y 28] y a pesar de la reactividad mostrada entre el silicio y el titanio, se selecciona el disilicuro de titanio como partícula de refuerzo, pues

presenta buenas propiedades mecánicas (tabla II) que pueda además potenciar la formación de otros intermetálicos que son igualmente duros y resistentes y por tanto puedan formar *in situ* diferentes compuestos Ti-Si.

Tal como se aprecia en el diagrama de equilibrio correspondiente al sistema Ti-Si (Fig. 14), según Murray^[39], el silicio presenta una reducida solubilidad en la fase β -Ti y prácticamente nula en la fase α -Ti. A su vez, forma numerosos intermetálicos por reacciones peritéticas, TiSi_2 , TiSi , Ti_5Si_4 o peritectoides, Ti_3Si , pero quizás sea el más interesante el intermetálico Ti_5Si_3 con un elevado punto de fusión. La adición de TiSi_2 , con una densidad de $4,12 \text{ g/cm}^3$, disminuye ligeramente la densidad final del compuesto, (Fig. 3), aunque genera en su sinterización gran cantidad de poros, pues presenta reducciones de la densidad teórica cercanas al 30 % (Fig. 4).

No obstante, su elevada dureza, 2.800 HV, hace que su adición permita obtener compuestos más duros, con incrementos cercanos al 30 % con respecto al titanio sinterizado (Fig. 5). Sin embargo la reactividad mostrada entre las partículas de refuerzo y la matriz pueden ser las causantes de la baja resistencia a flexión mostrada por el compuesto, cercana a la negativa influencia del nitrógeno, así como una mejora poco notable de su resistencia frente al desgaste (Fig. 6), aunque en este caso los mecanismos que se desenvuelven son bastante complejos y, en ellos, pueden jugar un papel muy importante las interfases de reacción producidas por la elevada reactividad del titanio de la matriz.

Pocas son las investigaciones llevadas a cabo con estos materiales^[30] y por ello resulta necesario analizar las reacciones que suceden entre las partículas

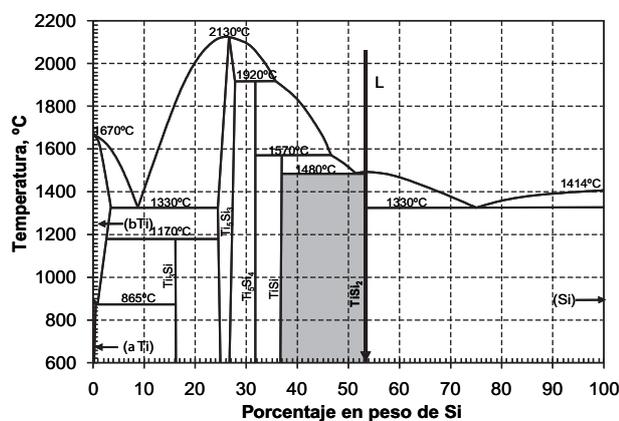


Figura 14. Diagrama de equilibrio titanio – silicio, según literatura^[39].

Figure 14. Titanium – silicon phase diagram, after^[39].

de refuerzo y la matriz. Sobre todo con respecto a la influencia del contenido en soluto, la temperatura de sinterización y el tiempo de permanencia, pues es claro que aumentan las interacciones y con ello aumentan las propiedades en general.

En la figura 11 se aprecia una notable reacción entre las partículas de TiSi_2 y el titanio de la matriz que llega a reaccionar por completo cuando la cantidad de soluto es menor, es decir para la adición de un 5 % en volumen de refuerzo. La figura 15, donde se presenta una imagen de electrones retrodispersados del compuesto con un 5 % de TiSi_2 sinterizado a 1.200°C , muestra un intermetálico en el interior con una composición cercana al 50 % en átomos, del tipo TiSi , e intermetálico del Ti_5Si_3 en la periferia de la partícula, por difusión del titanio hacia el interior de las partículas. En su reacción forman gran cantidad de poros en el interior de las partículas, fragilizándolas, señaladas mediante flechas blancas en la figura, que se distinguen de los poros de sinterización, marcados igualmente con flechas con borde negro.

En el caso de partículas pequeñas, de manera semejante al comportamiento del TiC , el TiSi_2

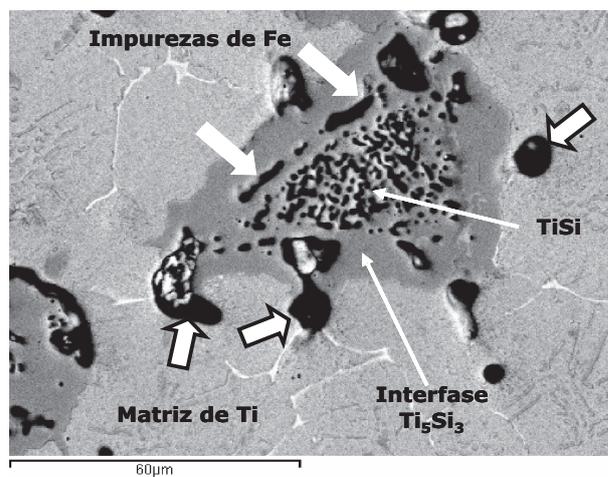


Figura 15. Imagen de electrones retrodispersados del compuesto $\text{Ti} + 5\% \text{ vol TiSi}_2$ sinterizado a 1.200°C . En las partículas se distingue el intermetálico TiSi en el interior y Ti_5Si_3 en la periferia de la partícula, formando en su reacción gran cantidad de poros, flechas blancas, que se distinguen de los poros de sinterización, marcados con flechas con el borde negro.

Figure 15. BE-SEM image from $\text{Ti} + 5\% \text{ vol TiSi}_2$ composite sintered at $1,200^\circ\text{C}$. Intermetallics of the type TiSi and Ti_5Si_3 have been observed inside and in the periphery of particles. Both types of pores formed by the interdiffusion of species (white arrows) and sintering (black outlined arrow) are present.

reacciona de forma completa con el titanio formando un intermetálico del tipo Ti_5Si_3 con un 37 % atómico de silicio (Fig. 16), aunque también en este caso debe señalarse la importante formación de porosidad interna en la zona de reacción.

Sin embargo, y de acuerdo con el diagrama de equilibrio Ti-Si^[39] en el interior de las partículas de mayor tamaño, donde la reacción mostrada es menor, se ha determinado, mediante microanálisis por energías dispersivas de rayos X, una composición media del 46 % en peso, o 43 % atómico, que responde a una composición hipoeutéctica entre los intermetálicos TiSi y $TiSi_2$. A pesar de no superar en ningún caso las temperaturas necesarias para su transformación desde la fase líquida, que sucede a los 1.480 °C, parece que si puede producirse una descomposición por difusión del titanio hacia las zonas ricas en silicio que provoquen la peculiar forma en la que se presenta esta reacción. No obstante, la observación de los mapas de distribución elemental (Fig. 17), no ha permitido comprobar sino la difusión uniforme del titanio hacia el interior de las partículas de $TiSi_2$.

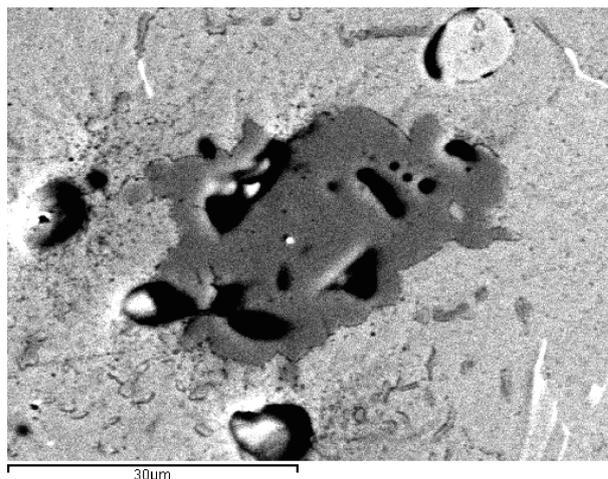


Figura 16. Reacción completa en las partículas más pequeñas de $TiSi_2$, formando el intermetálico Ti_5Si_3 .

Figure 16. BE-SEM image showing complete reaction of small $TiSi_2$ particles to form Ti_5Si_3 intermetallic.

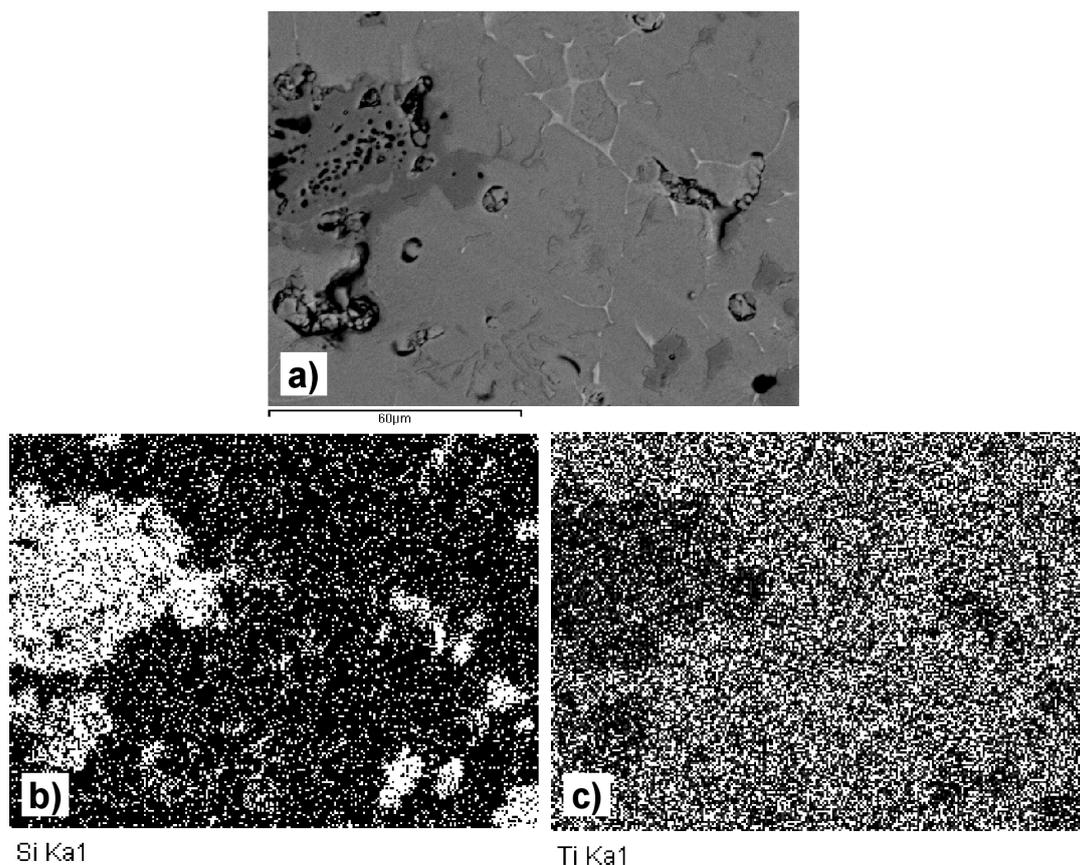


Figura 17. Mapas de distribución elemental realizados en el compuesto Ti + 15 % de $TiSi_2$ sinterizado a 1.200 °C . a) Imagen de electrones retrodispersados analizada; b) Mapa del silicio; y c) Mapa del titanio.

Figure 17. EDX element distribution maps taken from Ti+15 % vol. $TiSi_2$ sintered at 1,200 °C . a) BE-SEM image. b) Silicon distribution. c) Titanium distribution.

A pesar de ello, la formación del intermetálico Ti_5Si_3 no debe a priori mermar las propiedades generales del compuesto, pues se obtiene una buena adherencia, a pesar de la porosidad interna producida, y la microdureza resulta ser bastante elevada, ya que supera la de la matriz de titanio. Las microdurezas obtenidas en las diferentes zonas de reacción nos han permitido determinar una variación del 26 % en la microdureza de la zona de reacción en la que se forma el intermetálico Ti_5Si_3 con respecto a la microdureza de la matriz. Ello permite asegurar un buen comportamiento general del compuesto, puesto que la distribución de las partículas resulta bastante uniforme, aunque, como se ha indicado anteriormente, su influencia en los mecanismos de desgaste puede ser bastante compleja y precisa de investigaciones específicas encaminadas a analizar estos mecanismos.

5. CONCLUSIONES

Por tanto, puede indicarse que el proceso pulvimetalúrgico ha resultado una vía adecuada para la obtención de materiales compuestos de matriz de titanio reforzados con partículas cerámicas del tipo TiC, TiN y $TiSi_2$.

Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades obtenidas de dureza y resistencia al desgaste, resulta notable la reacción del titanio con las partículas de refuerzo, pues los diferentes refuerzos reaccionan de manera importante con la matriz a las elevadas temperaturas de sinterización, favoreciendo la difusión del titanio hacia las partículas de refuerzo. Esta reactividad aumenta con la temperatura de sinterización.

La adición de fases dispersas en la matriz de titanio tiene un efecto de reducción de su tamaño de grano. Este fenómeno puede ser responsable del endurecimiento especialmente en las pequeñas adiciones, ya que mayores adiciones provocan un incremento en la porosidad alrededor de las partículas de refuerzo que disminuyen el efecto de endurecimiento, sobre todo con la adición de TiN que reacciona completamente con el titanio, con el que forma una fase α -Ti(N).

Este endurecimiento produce también una fragilidad en el mismo, reduciendo la resistencia a flexión que no obstante incrementa ligeramente con el aumento del contenido en refuerzo. Este efecto es mayor, sobre todo, con la adición de partículas en las que la reacción entre éstas y la matriz es mayor, como en el caso de TiN o $TiSi_2$.

Esta reactividad, no obstante, puede ser la responsable de las buenas propiedades tribológicas obtenidas. La velocidad de desgaste para los compuestos es menor que para el titanio puro, mostrando las mejo-

res propiedades con adiciones de 5 %, para temperaturas medias de sinterización. Sin embargo no se ha podido precisar los mecanismos envueltos en este comportamiento que resulta bastante semejante para todas las partículas adicionadas.

Por todo ello, la mezcla de polvos elementales resulta un buen método para obtener compuestos de matriz de titanio, principalmente reforzados con TiC, pues por esta vía se obtienen compuestos con propiedades mecánicas y tribológicas aceptables.

REFERENCIAS

- [1] F.H. FROES, *JOM* 56 (2004) 39.
- [2] J.P. BECKMAN, *Titanium alloys. Materials Properties Handbook*, Ed. ASM International, Ohio, USA, 2000, pp. 1.137-1.143.
- [3] C. LEYENS Y M. PETERS, *Titanium and titanium alloys*, Ed. Wiley-VCH, 2003, pp. 258-260.
- [4] F.H. FROES, *Mater. Sci. Forum* 437 (2003) 7-22.
- [5] F.H. FROES, *Mater. Technol.* 15 (2000) 230-232.
- [6] F.H. FROES, *JOM* 56 (2004) 30.
- [7] F.H. FROES, S.J. MASHL, V.S. MOXSON, J.C. HEBEISEN Y V.A. DUZ, *JOM* 56 (2004) 46-48.
- [8] Y. LIU, L.F. CHENA, H.P. TANG, C.T. LIU, B. LIU Y B.Y. HUANGA, *Mater. Sci. Eng. A* 418 (2006) 25-35.
- [9] C. DRANEY, F.H. FROES Y J. HEBEISEN, *Mater. Technol.* 19 (2004) 140-152.
- [10] C.L. CHU, Z.D. YIN, J.C. ZHU, P.H. LIN, G.J. SHEN Y S.D. WANG, *J. Mater. Sci. Letters* 20-11 (2001) 1.005-1.007.
- [11] V.S. MOXSON Y F.H. FROES, *JOM* 53 (2001) 39-41.
- [12] S.G. WARRIER Y R.Y. LIN, *Proc. ICCM/9*, vol. 1, Madrid, España 1993, A. Miravete (Ed.) 1993, pp. 720-727.
- [13] W. TONG, G. RAINCHANDRAN, T. CHRISTMAN Y T. VREELAND, *J. Acta Metal. Mater.* 43 (1995) 235-250.
- [14] S. ABKOWITZ, S.M. ABKOWITZ, H. FISHER Y P.J. SCHWARTZ, *JOM* 56 (2004) 37-41.
- [15] Y. QIN, W. LU, D. ZHANG, J. QIN Y B. JI, *Mater. Sci. Eng. A* 404 (2005) 42-48.
- [16] X.N. ZHANG, C. LI, X.C. LI Y L.J. HE, *Mater. Letters* 57-21 (2003) 3.234-3.238.
- [17] P. MOGILEVSKY, A. WERNER Y H.J. DUDEK, *Defect & Diff. FORUM* 143 (1997) 585-590.
- [18] K.M. FOX Y P. BOWEN, *Proc. ICCM/9*, vol. 1, Madrid, España 1993, A. Miravete (Ed.), 1993, pp. 675-679.

- [19] O.N. DOGAN, J.A. HAWK, J.H. TYLCZAK, R.D. WILSON R.D. Y R.D. GOVIER, *Wear* 225 (1999) 758-769.
- [20] F.H. FROES, H. FRIEDRICH, J. KIESE Y D. BERGOINT, *JOM* 56 (2004) 40-44.
- [21] W. DIEM, *Auto Technology* 5 (2001) 36-37.
- [22] D.M. BRUNETTE, O. TENGVALL, M. TEXTOR Y P. THOMSON, *Titanium and medicine*, Ed. Springer-Verlag, 2001, pp. 1019.
- [23] F.H. FROES, *Mater. Technol.* 17 (2002) 4-7.
- [24] V.S. MOXSON Y F.H. FROES, *Int. J. Powder Metall.* 37 (2001) 59-65.
- [25] M. PETERS, J. KUMPFERT, C.H. WARD Y C. LEYENS, *Advan. Eng. Mater.* 5-6 (2003) 419-427.
- [26] J.S. Montgomery Y M.G.H. Wells, *JOM* 53 (2001) 29-32.
- [27] C. VAHLAS, I.W. HALL Y I. HAURIE, *Mater. Sci. Eng. A* 259 (1999) 269-278.
- [28] A. VASSEL, *Mater. Sci. Eng. A* 263 (1999) 305-313.
- [29] M. WANG, W. LU, J. QIN, F. MA, J. LU Y D. ZHANG, *Mater. Design* 27 (2006) 494-498.
- [30] V. AMIGÓ, F. ROMERO, M.D. SALVADOR, J. CANDEL Y L. REIG, *Proc. PowderMet* 2006, vol. 7, San Diego, USA 2006, W.R. GASBARRE Y J.W. von ARX (Eds.), 2006, pp. 44-53.
- [31] R.M. GERMAN, *Powder Metall.* 47 (2004) 157-160.
- [32] V. AMIGÓ, F. ROMERO, J.J. CANDEL Y M.D. SALVADOR, *Proc. Matcomp05*, Valencia, España 2005, V. Amigó et al. Eds. 2005, 255-262.
- [33] F. ROMERO, V. AMIGÓ, E. KLYATSKINA. V. BONACHE Y J. CANDEL, *Proc. Euro PM2005*, vol. 2, Praga, Rep. Checa 2005, 237-242.
- [34] H.A. WRIEDT Y J.L. MURRAY, 1987 *ASM Handbook* vol. 3, Ed. ASM International, Ohio, USA, 1992, pp. 299.
- [35] D. WEXLER, D. PARKER, V. PALM V Y A. CALKA, *Mater. Sci. Eng. A* 375 (2004) 903-910.
- [36] Z. X. GUO Y B. DERBY, *Composites* 25 (1994) 630-636.
- [37] J.L. MURRAY, 1987 en *ASM Handbook* vol. 3, Ed. ASM International, Ohio, USA, 1992, pp. 114.
- [38] S. KRISHNAMURPHY, A.G. JACKSON, H. JONES Y F.H. FROES, *Metall. Trans. A* 19 (1988) 23-31.
- [39] J.L. MURRAY, 1987 en *ASM Handbook* vol. 3: *Alloy Phase Diagrams*, Ed. ASM International, Ohio, USA, 1992, pp. 367.