

Síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) del *masteralloy* Fe(TiMo)C utilizando ferroaleaciones^(*)

J. I. Erauskin*, A. Sargyan* y J. L. Arana**

Resumen

El carburo simple de titanio TiC es muy duro, estable, tanto a baja como a alta temperatura y, relativamente, fácil de sintetizar por SHS a partir de sus elementos. Sin embargo, debido a su baja mojabilidad por parte del acero fundido, este carburo es difícilmente aplicable, como material aleante, en el refuerzo de los aceros fabricados mediante el proceso de la metalurgia líquida. Para este propósito resulta más adecuada, por su mayor mojabilidad, la utilización de una aleación madre formada por el carburo complejo (TiMo)C aglomerado en hierro. La manera más económica y sencilla de elaborar esta aleación madre Fe(TiMo)C es también la del SHS y, además, utilizando como materias primas ferroaleaciones comerciales FeTi y FeMo en vez de los elementos individuales hierro, titanio y molibdeno. En el presente trabajo se describe dicho proceso, así como las características de la aleación madre obtenida.

Palabras clave

Carburos; SHS; Aleación madre; Ferroaleaciones; Acero.

Selfpropagating high temperature synthesis (SHS) of the Fe(TiMo)C masteralloy using ferroalloys

Abstract

Titanium monocarbide TiC is very hard, stable both at high and low temperatures and relatively easy to synthesize from its constituent elements by SHS. Nevertheless, it is difficult to use, as alloying element, in the reinforcement of steels manufactured by liquid metallurgy due to its low wettability by molten steel. To achieve this purpose and due to its better wettability, it is more appropriate to use a master alloy formed by the complex carbide (TiMo)C bonded in Fe. The simplest and most economic way to fabricate such a master alloy Fe(TiMo)C is, again, by SHS, with the added advantage that it can be manufactured using the commercial ferroalloys FeTi and FeMo instead of the individual elements Fe, Ti and Mo. In this work, we describe such a process as well as the characteristics of the master alloy obtained.

Keywords

Carbides; SHS; Masteralloys; Ferroalloys; Steel.

1. INTRODUCCIÓN

El diseño de nuevos materiales se puede lograr mediante nuevas combinaciones de átomos, a través de procesos de obtención de nuevos constituyentes o estructuras nuevas o por modificación de materiales ya existentes^[1]

Algunos de los compuestos formados por los metales de transición, como sus carburos y nitruros, constituyen uno de los focos de atención, en este sentido^[1], por la singular combinación de propiedades como la dureza, punto de fusión, conductividad térmica y eléctrica, estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, etc.

A finales de la década de los 80 empiezan los primeros intentos de fabricación de materiales féreos reforzados con constituyentes duros, fundamentalmente de carburo de titanio, que se añaden tras su previa elaboración. R.M. Hathaway *et al.*^[2] hacen un repaso de los desarrollos realizados hasta el año 97, en esta línea, tanto por la vía de la pulvimetalurgia como por la vía líquida. A mediados de los 90, la London and Scandinavian Metallurgical Co. Ltd. patenta un método de fabricación de TiC y (WTi)C aglomerados por una envoltura de hierro^[3] y, casi al mismo tiempo, se publica un trabajo sobre la adición de estos últimos carburos a un acero no aleado de 0,4 % C^[4].

(*) Trabajo recibido el día 30 de mayo de 2008 y aceptado en su forma final el día 17 de octubre de 2008.

* Inasmet-Tecnalia.

** Escuela Superior Ingenieros, Bilbao, España.

Sin embargo, se ha comprobado^[5] que la adición del (TiMo)C al acero líquido como refuerzo de la matriz es mucho más viable, tanto técnica como económicamente, que la del TiC y (WTi)C, debido a que su mojabilidad es mayor. Este efecto es aún mayor cuando las partículas de carburo complejo de titanio y molibdeno se encuentran aglomeradas en un envoltorio de hierro, formando una aleación madre Fe(TiMo)C, aunque, mientras existen algunos estudios sobre carburos complejos del tipo (WMo)C y (WTi)C^[1, 3 y 6], apenas existe documentación bibliográfica^[7] acerca del (TiMo)C ni se encuentra dicho producto en el mercado.

Por lo que respecta al proceso de elaboración de la aleación madre Fe(TiMo)C, se ha considerado que la síntesis autopropagada a alta temperatura (*Selfpropagating High temperature Synthesis* o SHS) permite obtener productos con unos consumos energéticos muy bajos y una pureza muy elevada, factor muy favorable también para la mojabilidad. Si, además, el uso de ferroaleaciones que aporten el hierro, titanio y molibdeno necesarios (en vez de tener que utilizar estos elementos en forma individual) no impide la viabilidad de este proceso de síntesis, la citada elaboración se simplifica considerablemente.

El proceso SHS, también denominado como síntesis de materiales por combustión, está basado en reacciones químicas altamente exotérmicas, en las que el calor desprendido de la masa reaccionante permite la autopropagación de la reacción mediante una onda o frente de combustión^[8].

Un parámetro esencial en la cinética y resultados de las reacciones de combustión es la densidad “en verde” de la masa de reactivos. Un incremento de esta densidad produce un mejor contacto entre los diferentes granos, pero también aumenta su conductividad térmica, generando ambos factores efectos opuestos en la reacción de combustión. Así, un íntimo contacto entre los reactivos aumenta la velocidad de reacción y el grado en que se completa la misma, mientras que una conductividad térmica demasiado elevada hace que el calor de reacción liberado “se escape” de la zona o frente de combustión, extinguiéndose la onda y haciendo que la reacción no se mantenga. Asimismo, debe tenerse en cuenta, en este tipo de procesos, la granulometría de los reactivos, pues cuando aumenta el tamaño de partícula la velocidad de reacción disminuye. Esto puede deberse a dos razones, por un lado a que la velocidad de difusión depende de la superficie específica, la cual disminuye según aumenta el tamaño de partícula y, por otro, a que se forma una capa de producto entre las partículas que dificulta la difusión de un reactivo en el otro^[8].

La adición de un diluyente a la mezcla de los reactivos (aditivo que no interviene en la reacción pero que aumenta la masa térmica del sistema) hace que, generalmente, la temperatura de la reacción, su velocidad y la velocidad del frente de combustión disminuyan, debido a que el diluyente actúa como obstáculo al contacto entre las partículas de los reactivos^[8]. Sin embargo, en el caso presente, el diluyente hierro (Fe) ejerce otros efectos que se describirán más adelante.

Este tipo de reacción se caracteriza por las elevadas temperaturas del frente de combustión (dependiendo de las reacciones, se pueden alcanzar hasta 4.000 K), de sus altas velocidades de propagación ($250 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) y el reducido tiempo de reacción^[8]. Como ejemplo de esto último, una probeta de níquel y aluminio en polvo, de 12 mm. de diámetro por 40 de altura, reacciona en su totalidad, dando lugar al compuesto NiAl, en 4 segundos^[9].

En este trabajo se describe la obtención de la ya citada aleación madre Fe(TiMo)C mediante el proceso SHS, a partir de carbono puro y de ferroaleaciones comerciales FeTi y FeMo, así como la caracterización del producto obtenido.

La posibilidad de formación del Fe(TiMo)C mediante SHS se basa en las características termodinámicas de las siguientes dos reacciones: a) reacción de formación del TiC; b) reacción de formación del Fe-TiC.

a) $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$

La entalpía de formación del TiC a partir de una mezcla de titanio y carbono elementales es -184 kJ/mol ^[10] a 25 °C, por lo que desde el punto de vista termodinámico las condiciones para la reacción son altamente favorables.

En otras palabras, al ser la reacción tan fuertemente exotérmica (en la formación de cada mol de TiC se generan 44.000 calorías^[11]) permite su mantenimiento y autopropagación.

b) $\text{Fe} + \text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{Fe-TiC}$

El efecto de la adición de partículas de Fe (diluyente) a la mezcla de Ti+C consiste en la disminución de la temperatura de ignición, mientras que la temperatura de combustión permanece invariable y permite la utilización de partículas de titanio de mayor tamaño. Esto se debe a la formación inicial del compuesto eutéctico FeTi₂, que posee un punto de fusión de 1.085 °C. Es la fusión de este eutéctico lo que permite la difusión del carbono y la consiguiente reacción y precipitación de TiC. El calor liberado durante la formación del TiC permite a la reacción auto-propagarse^[10].

De la misma manera es posible que la reacción $\text{Fe} + \text{Mo} + \text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}(\text{TiMo})\text{C}$ también se produzca mediante SHS debido a que la variación de energía libre para la formación de carburo de molibdeno a altas temperaturas es muy negativa.

Por ejemplo, para el Mo_2C (el más fácil de formarse), la reacción $2\text{Mo} + \text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ tiene una ΔG de -125 kJ/mol a $1.500\text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Esto significa que es fácil que el molibdeno entre a formar parte de la red carburo siempre que el sistema se encuentre a esa temperatura o superiores (cuanto más alta ésta, más negativa la ΔG).

Entonces, una vez que se alcanza dicha alta temperatura tras la formación del carburo de titanio inicial, se dan las condiciones termodinámicas adecuadas para la incorporación del Mo de la masa reaccionante a la red carburo, “compitiendo” en este caso con el Ti y sustituyéndole parcialmente en la red del TiC, dando lugar al carburo complejo $(\text{TiMo})\text{C}$.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la elaboración de la aleación madre se han utilizado las siguientes materias primas:

- 12 % de carbono puro (negro de humo o similar), de 1-3 μm de tamaño de grano.
- 73 % de FeTi (67-70 % Ti; 5 % Al; resto: Fe), molido a tamaño de 100 μm .
- 15 % de FeMo (66 % Mo; 1 % Si; resto: Fe), molido también a 100 μm .

La indicada granulometría de estos materiales es un parámetro fundamental para el SHS pues, como se ha descrito anteriormente, a mayor tamaño de partícula la velocidad de reacción decrece y la síntesis no se propaga a toda la masa. Este efecto resulta crítico en el caso presente por la presencia del elemento diluyente Fe en una proporción relativamente alta (en torno al 31 % de la masa), elemento que al formar el compuesto FeTi_2 es favorable para el inicio de la reacción pero no para su posterior propagación, pues no sólo no participa en la reacción exotérmica sino que consume (para su calentamiento) parte del calor generado en ella. En este sentido, durante el desarrollo de este trabajo se ha constatado que con contenidos superiores al 40 % de hierro (o con contenidos inferiores, de hasta el 30 %, pero con una granulometría superior a la indicada) la reacción no se autopropaga.

Posteriormente, estos tres materiales se mezclan, mediante una túrbula (para pequeñas cantidades) o en molino de jarros con bolas de acero inoxidable en su interior. El grado de mezcla también es un parámetro crítico, pues las reacciones parciales (para for-

mar FeTi_2 , Fe-TiC , TiMoC) “deben” producirse entre los diferentes elementos químicos de las partículas en tiempos muy cortos y para ello la mezcla tiene que ser lo más íntima posible. A continuación la mezcla se introduce en un probetero cilíndrico y se compacta mediante prensa a una presión entre 4-6 MPa, con objeto de favorecer el adecuado contacto entre las diferentes partículas.

La mezcla compactada se introduce en un reactor de acero donde se realiza el vacío para posteriormente rellenarlo con argón, logrando así una atmósfera inerte. La muestra se coloca sobre una placa de grafito, a 1-2 mm debajo de un hilo de wolframio, que se calienta haciendo pasar una corriente de 20-30 A. Una vez que la reacción comienza, la corriente se interrumpe pero el frente de combustión prosigue hasta el extremo opuesto de la muestra, produciéndose la síntesis de toda la mezcla. En la figura 1 se muestra el equipo del reactor, mientras que la figura 2 representa esquemáticamente la secuencia de la síntesis.

La caracterización del producto obtenido se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis por energías dispersivas de rayos X (EDS), difracción de rayos X y determinación de microdurezas.

3. RESULTADOS

En la figura 3 se muestra el aspecto, a nivel macroscópico, de las pastillas obtenidas tal como salen del reactor después de la síntesis y del enfriamiento pertinente hasta temperatura ambiente. En el reactor no queda ningún tipo de residuo (la relación masa resultante/masa reaccionante es superior, en todos los casos, al 98%).

Los resultados de la caracterización mediante las técnicas utilizadas han sido los siguientes:

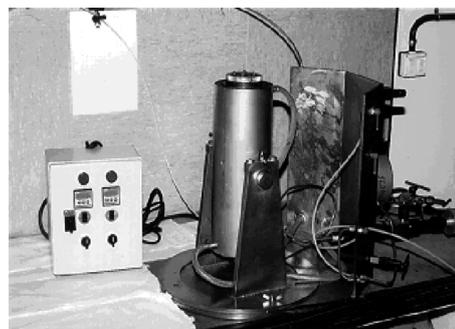


Figura 1. Reactor de SHS.

Figure 1. SHS reactor.

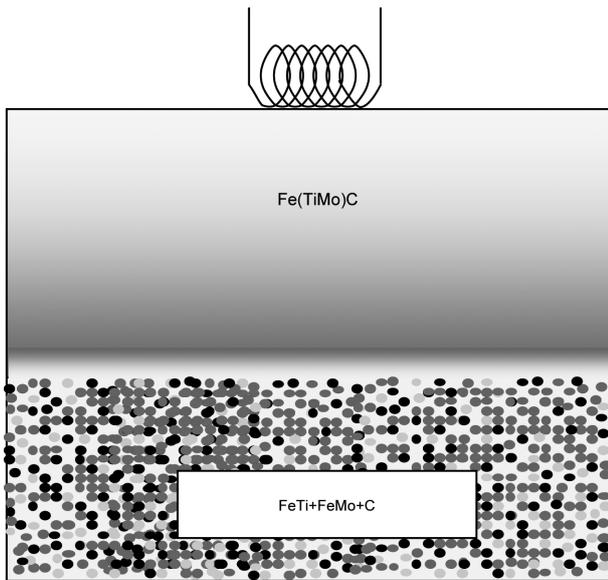


Figura 2. Esquema de reacción.

Figure 2. Synthesis scheme.

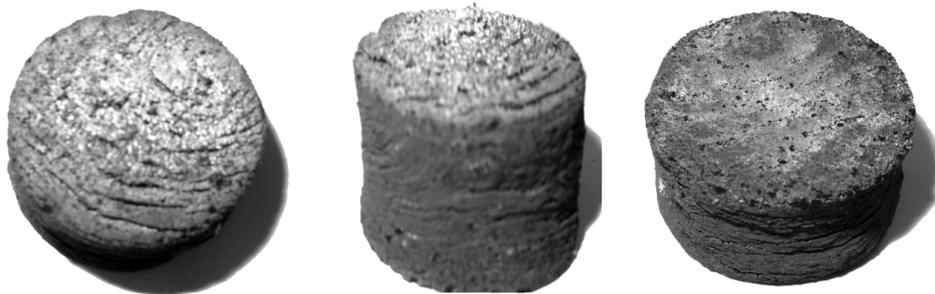


Figura 3. Pastillas de la aleación madre.

Figure 3. Masteralloy samples.

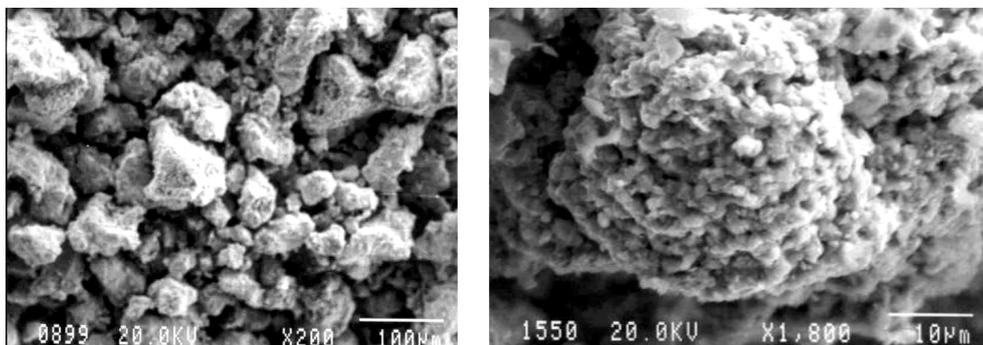


Figura 4. Aleación madre triturada.

Figure 4. Crushed masteralloy.

3.1. Microscopia electrónica de barrido

La figura 4 representa la micrografía, al microscopio electrónico de barrido, de una muestra de aleación madre triturada.

En la figura 5 se observan, también al microscopio electrónico de barrido, las muestras anteriores embutidas y pulidas. En ellas, se aprecian partículas poligonales-redondeadas grises (de 2-10 µm de tamaño) sobre un fondo claro-blanco. El núcleo de la mayoría de las partículas es más oscuro que el resto, hecho que se explicará más adelante.

3.2. Análisis EDS

En las figuras 6 y 7 se muestran los espectros obtenidos en el SEM mediante energía dispersiva de rayos X (EDS) del núcleo oscuro de las partículas y de su periferia, respectivamente. La tabla I muestra el análisis semicuantitativo de dichas zonas.

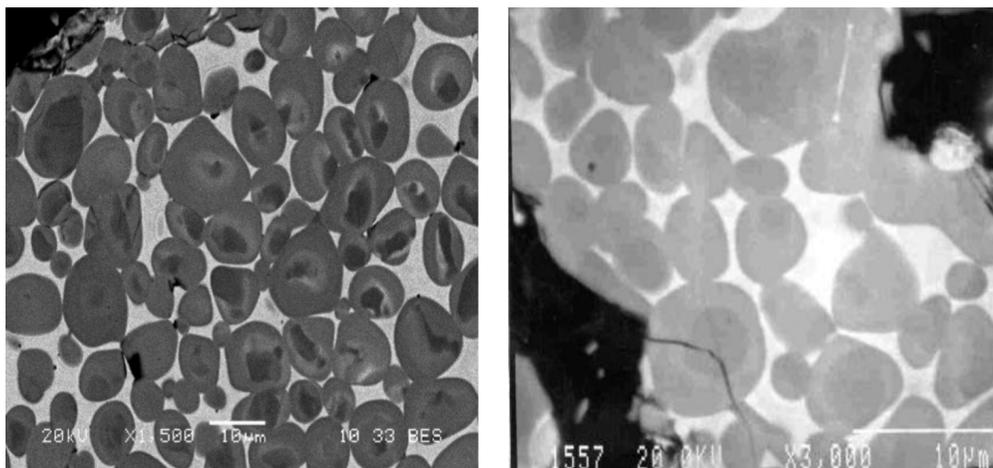


Figura 5. Partículas grises sobre fondo claro.

Figure 5. Grey particles onto clear bottom.

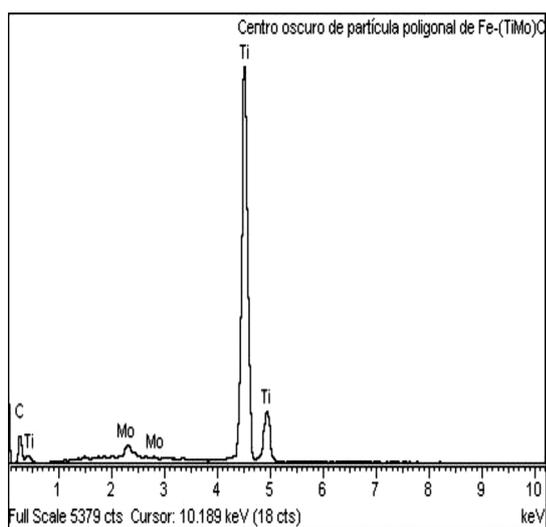


Figura 6. Espectro del núcleo de la partícula.

Figure 6. Particle core spectrum.

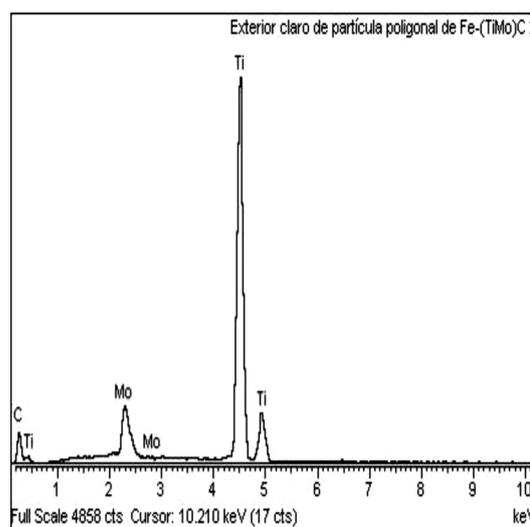


Figura 7. Espectro de la zona de la periferia.

Figure 7. Particle periphery spectrum.

Tabla I. Análisis semicuantitativo (% en peso) por EDS

Table I. EDS semicuantitative analysis (weight %)

Spectrum Label	C	Ti	Fe	Mo	Total
Centro oscuro de partícula poligonal de Fe-(TiMo)C	16,61	80,55		2,84	100,00
Exterior claro de partícula poligonal de Fe-(TiMo)C	18,43	68,07		13,50	100,00

La figura 8 representa el espectro de la fase blanca que aglomera las partículas, mientras que en la tabla II se refleja su análisis semicuantitativo.

3.3. Difracción por rayos X

En la figura 9 se presenta el difractograma de la aleación madre, con los picos correspondientes al TiC y al hierro. Se han marcado las posiciones en las que debieran aparecer los picos del Mo₂C (líneas verticales en negro) en caso de que hubiera este compuesto en la aleación madre. No aparecen dichos picos. La otra posibilidad es que el molibdeno se encuentre como elemento libre, pero tampoco es así pues en el difractograma no aparecen los picos correspondientes (en las líneas verticales en marrón) a dicho metal.

3.4. Ensayos de dureza

Se han realizado medidas de microdureza utilizando un indentador Vickers con una carga de 25 g fuerza y

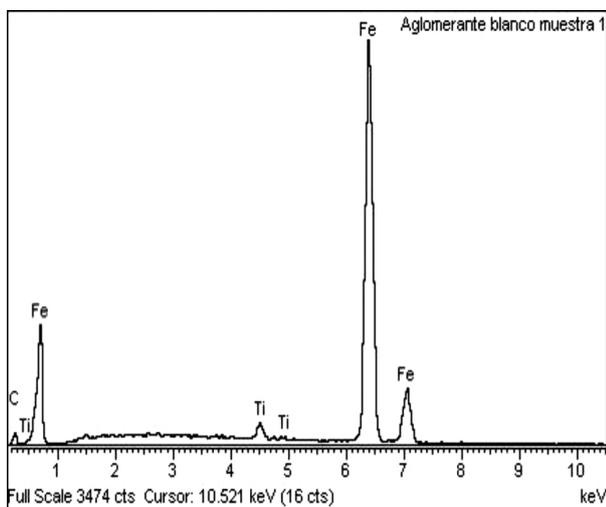


Figura 8. Espectro del aglomerante blanco.

Figure 8. White binder spectrum.

Tabla II. Análisis semicuantitativo (% peso)

Table II. Semicuantitative analysis (weight %)

Spectrum Label	C	Ti	Fe	Total
Aglomerante blanco	5,85	1,85	92,30	100,00

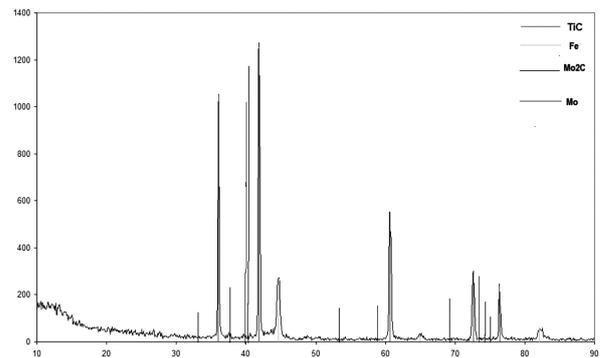


Figura 9. Difractograma de aleación madre.

Figure 9. Master alloy diffractogram.

los valores de microdureza de las partículas son superiores, en todos los casos, a 2.000 HV_{0,025}, llegando a obtenerse en algunas zonas incluso valores de 2.898 HV_{0,025}.

4. DISCUSIÓN

La observación macroscópica revela que el material obtenido es relativamente frágil, poroso y de aspecto cerámico, lo que indica que se ha obtenido un material sinterizado a partir de la mezcla en verde mediante un proceso SHS sin más aporte energético que el proporcionado inicialmente a la superficie exterior.

El estudio microscópico muestra dos tipos de constituyentes fácilmente diferenciables: partículas oscuras, poligonales-redondeadas, de 2-10 μm de tamaño, y un aglomerante de color blanco.

El análisis del espectro obtenido en el microscopio electrónico que se presenta en la figura 8 y tabla II, muestra que el aglomerante está formado predominantemente de hierro, con alguna posible contaminación de carbono y una pequeña proporción de titanio. Del estudio de este análisis, unido al del difractograma de la figura 9, puede deducirse que el denominado aglomerante de la aleación madre es hierro, lo que está de acuerdo con lo reflejado en la literatura^[7 y 10].

Por otro lado, se puede deducir, a partir de los espectros EDS (Figs. 6 y 7) y de los elevados valores de microdureza, que las partículas oscuras aglomeradas en el ligante de hierro son carburos de titanio con una cierta cantidad de molibdeno. El espectro de DRX (Fig. 9) muestra la presencia de TiC pero no del molibdeno ni de sus carburos, por lo que dicho metal tiene que formar parte de la red cristalina del TiC, dando lugar al carburo complejo (TiMo)C.

Esta aseveración, basada en los resultados de trabajos experimentales reproducidos repetidas veces, coincide (cambiando molibdeno por wolframio) con “la observación experimental de que en una mezcla de WC y TiC pueden hallarse impurezas de W en la red cúbica del TiC”^[1].

Las partículas muestran a su vez dos tonalidades distintas. Un núcleo más oscuro formado por carburo de titanio con una baja proporción de Mo (2,84 %) y una zona externa, más clara y con mayor proporción de Mo (13,50 %).

Los resultados obtenidos permiten proponer la siguiente secuencia de reacción: La energía inicialmente aportada a la “rodaja” exterior de la mezcla en verde conduce a la formación de un compuesto eutéctico FeTi₂ de bajo punto de fusión. La presencia de esta fase líquida favorece la difusión del carbono que reacciona con el titanio mediante una reacción SHS dando lugar al TiC. El calor liberado durante la formación del carburo hace que la reacción se autopropague en toda la mezcla. Las altas temperaturas alcanzadas permiten que el molibdeno entre en la red del TiC sustituyendo en algunas posiciones al titanio (los radios atómicos son similares, 1,40-1,47' para el titanio, 1,39-1,45' para el molibdeno) dando lugar al carburo complejo (TiMo)C con la misma configuración cristalográfica que el TiC y con una composición más enriquecida en molibdeno en las zonas más externas. Dicho carburo complejo se encuentra aglomerado en la matriz de hierro.

5. CONCLUSIONES

Se han fabricado cermets que constan de partículas de carburo complejo de TiMo (la parte cerámica) aglomeradas por hierro (la parte metálica) y se han analizado sus características más importantes como son la morfología, composición química, configuración cristalográfica y dureza. A partir de los resultados obtenidos y de su discusión, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

— La técnica pulvimetalúrgica SHS permite elaborar una aleación madre o ferrocaburo de

fórmula Fe-(TiMo)C a partir de materias primas comerciales, FeTi y FeMo, más baratas que el hierro, titanio y molibdeno elementales.

- El componente carburo de esta aleación madre consta de partículas poligonales-redondeadas de 2-10 μm de tamaño, de muy elevada dureza (más de 2.000 HV) y térmicamente muy estables.
- Este ferrocaburo es adecuado para su utilización posterior como adición del acero líquido, con objeto de reforzar con los carburos (TiMo)C la matriz sólida resultante.

REFERENCIAS

- [1] H.W. Hugosson, Doctoral thesis in physics, Uppsala University, 2001.
- [2] R.M. Hathaway, P.K. Rohatgi, N. Sobczak y J.Sobczak, *Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity*, Poland, 1997.
- [3] Metal Matrix Alloys, Patente WO 93/03192 (1993).
- [4] J.V. Wood, K. Dinsdale, P. Davies y J.L.F. Kellie, *Mater. Sci. Technol.* 11 (1995) 1.315-1.320.
- [5] I. Agote, M. Gutierrez, M. Orbezo, M. Asensio, J.I. Erauskin, L.A. Erausquin y J. Roncal, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 53-57.
- [6] Ch. K. Kim, L. Sunghak, J. Jae-Young y A. Sangho, *Mater. Sci. Eng.* 349 (2003) 1-11.
- [7] A.V. Koroteev, S.S. Ordan"yan, É.V. Prilutskii y V.F. Litvinov, *Powder Metall. Met.* 25 (1986), 319-321.
- [8] U.A. Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo y Z.A. Munir, *Chim. Ind.* (2000) 1-10.
- [9] A.G. Merzhanov y A.E. Sytshev, http://www.ism.ac.ru/handbook/_shs.htm.
- [10] M.J. Capaldi, A. Saidi y J.V. Wood, *ISIJ Int.* 37 (1997, released 2007) 188-193.
- [11] S.R. Shatynski *Oxid. Met.* 13 (1979) 106.
- [12] Departamento Metalurgia, Escuela de Ingenieros, San Sebastián, *Energías libres de formación de carburos en función de la temperatura*, 1972.
- [13] R. Licheri, R. Orrú, G. Cao, A. Crippa y R. Scholz, *Ceram. Int.* 29 (2003) 519-526.