



MATERIALES COMPUESTOS 15

**ACTAS DEL XI CONGRESO NACIONAL
DE MATERIALES COMPUESTOS**

Móstoles (Madrid), 6, 7 y 8 de julio de 2015

Editores:

Alejandro Ureña Fernández (URJC)

Jacinto Tortosa Lozano (FIDAMC)

Josep Costa Balanzat (AEMAC)

**AEMAC, JUNTA DIRECTIVA****Presidente:**

Josep Costa Balanzat
Universidad de Girona

Secretario General:

Carlos Daniel González Martínez
Imdea Materiales

Vocales:

Enrique Barbero Pozuelo
Universidad Carlos III de Madrid

Alfonso Corz Rodríguez
Universidad de Cádiz

Alfredo Güemes Gordo
Universidad Politécnica de Madrid

Maria Lluïsa MasPOCH
Universidad Politécnica de Cataluña

Federico París Carballo
Universidad de Sevilla

José María Pastor Barajas
Universidad de Valladolid

José Luis Pérez Aparicio
Universidad Politécnica de Valencia

Jacinto Tortosa Lozano
FIDAMC

Alejandro Ureña Fernández
Universidad Rey Juan Carlos

Jaime A. Viña Olay
Universidad de Oviedo

**COMITÉ ORGANIZADOR
DEL CONGRESO****Presidente:**

Alejandro Ureña (URJC)
Jacinto Tortosa (FIDAMC)
Josep Costa (AEMAC)

Secretaría:

María Sánchez (URJC)
Cristina Alia (FIDAMC)

Vocales:

Joaquín Rams (URJC)
Silvia González-Prolongo (URJC)
Mónica Campo (URJC)
Alberto Jiménez-Suárez (URJC)
Sofía Delgado (FIDAMC)
Silvia Lazcano (Airbus Group)

Depósito Legal: M-20088-2015

ISBN: 978-84-697-0406-6

Producción: PIXEL CPG



Universidad
Rey Juan Carlos
Servicio de Publicaciones



Fabricación y caracterización de una aleación de aluminio Al-Si7Mg0.3 reforzada con 0.5% en peso de nanodiamantes obtenidos por el proceso de síntesis por detonación P. Egizabal, M. Merchán, M. García de Cortazar, I. Vicario, I. Crespo, V. A. Popov	559
Estudio de fatiga térmica de cermets base hierro M. Alonso, A. Jiménez-Suárez, P. Alvaredo, E. Gordo	565
Estudio de la intercara en materiales compuestos tipo cermet para el diseño de matrices metálicas alternativas P. Alvaredo, E. Macía, E. Gordo	571
Scaffolds de Ti reforzados por dispersión de Ti ₃ SiC ₂ mediante la espumación directa de un policarbosilano en una suspensión de TiH ₂ E. Molero, A. J. Sánchez-Herencia, B. Ferrari, E. Gordo, P. Colombo	577
Estudio de la soldabilidad de un material compuesto de matriz de aluminio (Al-MMC) reforzado con partículas de B ₄ C mediante el proceso de FSW (Friction Stir Welding) R. Acuña, M.J. Cristóbal, G. Pena, D. Verdara	583
Recubrimientos de Al-SiCp sobre ZE41 mediante láser cladding M.D. Escalera, A. Riquelme, P. Rodrigo, J. Rams	589
Microestructura y resistencia superficial de recubrimientos Al-SiCp sobre AA6082. A. Riquelme, P. Rodrigo, M.D. Escalera, J. Rams	595
Fabricación de recubrimientos de Al, AlSi, Al-SiCp y AlSi-SiCp sobre la aleación de magnesio AZ91 por HVOF. Optimización de las variables de proyección y su influencia en el comportamiento a corrosión B. Torres, A. J. López, S. García-Rodríguez C. Taltavull, E. Otero, J. Rams	601
Fabricación por aleación mecánica de un material compuesto de matriz AA6005A reforzada con TiC nanométrico. Determinación preliminar de los parámetros de molienda C.M. Abreu, M. Cabeza, I. Feijoó, P. Merino, G. Pena, M.C. Pérez, S. Cruz, P. Rey	607
Comportamiento tribológico de materiales compuestos AZ91/SiCp con recubrimientos cerámicos B. Mingo, R. Arrabal, A. Pardo, E. Matykina, M.C. Merino, M. Mohedano, A. Rivas	613
Diseño de materiales compuestos para control térmico: aluminio reforzado con mezclas bimodales de partículas que contienen diamante J.M. Molina-Jordá	619
Desgaste de aleaciones de aluminio y materiales compuestos de matriz de aluminio L.M. Laorden, J. Rams, P. Rodrigo	625
Comportamiento a corrosión de recubrimientos láser cladding de Al-SiCp sobre ZE41 P. Rodrigo, A. Riquelme, M.D. Escalera, J. Rams	631
Desarrollo de uniones estructurales por soldadura fuerte entre composites de W-SiC y EUROFER para el futuro reactor nuclear de fusión DEMO J. de Prado, M. Sánchez, A. Ureña	637



Estudio de la intercara en materiales compuestos tipo cermet para el diseño de matrices metálicas alternativas

P. Alvaredo, E. Macía, E. Gordo

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Grupo de Tecnología de Polvos GTP, Universidad Carlos III de Madrid, España.

palvared@ing.uc3m.es

RESUMEN

Uno de los grandes temas de investigación actual en el campo de los materiales compuestos tipo cermet base TiCN es la búsqueda de matrices metálicas alternativas a las convencionales las cuales cuentan en su composición Ni y/o Co de manera mayoritaria.

El objetivo principal que debe cumplir el cermet con una matriz metálica alternativa es alcanzar propiedades similares e incluso superiores a las obtenidas con matrices convencionales utilizando materiales más económicos e inocuos. Además, siendo un material compuesto, a la hora de diseñar la composición de una nueva matriz metálica se debe tener en cuenta cómo es su interacción con el refuerzo cerámico. Este concepto cobra una mayor importancia en este tipo de materiales debido a que su fabricación se lleva a cabo mediante sinterización en fase líquida y las propiedades finales del material compuesto dependerán de la mojabilidad y solubilidad entre ambas fases.

Algunas investigaciones sobre cermets reforzados con partículas de TiCN y matriz convencional han concluido que carburos como WC ó Mo₂C tienen una gran influencia en la sinterabilidad de estos materiales compuestos porque mejoran la mojabilidad de la matriz metálica sobre el refuerzo cerámico.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio sistemático de la influencia de estos carburos en la sinterabilidad de un cermet base TiCN con Fe como matriz metálica.

Para ello se ha estudiado la solubilidad entre ambas fases estudiando su intercara tanto de forma experimental como mediante herramientas de simulación termodinámica y cinética utilizando el software DICTRA. Gracias a los resultados obtenidos se crea una metodología de trabajo que permite conocer la influencia de la composición en la solubilidad entre las dos fases siendo una herramienta útil en el diseño de nuevas matrices metálicas alternativas en cermets.

PALABRAS CLAVE: Cermet, matriz metálica, simulación, intercara.

1. INTRODUCCIÓN

Los cermets son materiales compuestos cuya matriz metálica es convencionalmente Ni y/o Co y el refuerzo cerámico es TiCN. Además se añade un pequeño porcentaje de carburos de elementos de transición como WC, Mo₂C, TaC, NbC para ajustar las propiedades. Uno de los grandes temas de investigación en la actualidad es la búsqueda de matrices alternativas a las convencionales Ni y Co debido a su alta toxicidad y precio [1, 2]. La principal alternativa es el Fe debido a su similitud en la estructura química, su



inocuidad, bajo precio y a la capacidad de ser endurecido mediante tratamiento térmico [1]. Se han realizado diversos trabajos utilizando Fe como matriz metálica y los resultados han sido muy satisfactorios por esta razón se cree necesario estudiar en profundidad el sistema Fe/TiCN [3, 4].

El procesamiento de estos materiales compuestos se realiza mediante sinterización en fase líquida (LPS). Este método de procesamiento se caracteriza porque se alcanza la temperatura de fusión de uno de los componentes, dependiendo de la solubilidad entre la fase líquida y la fase sólida existen dos tipos de LPS: *Persistente*, cuando el sólido es soluble en el líquido y el líquido tiene una baja solubilidad en el sólido y *Transitoria*, cuando el líquido es soluble en el sólido y desaparece al formarse [5]. Además, para el estudio de este tipo de procesamiento se debe tener en cuenta un concepto que está íntimamente ligado al de la solubilidad entre las fases líquida y sólida: la mojabilidad entre ambas.

El comportamiento de mojado se estudia mediante la medida del ángulo de contacto (Θ) formado por el metal líquido sobre el refuerzo cerámico y está determinado por la relación de energías superficiales entre líquido, sólido y vapor, según la Ecuación 1.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{sv} \cos \theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Si entre la fase líquida y la sólida no hay solubilidad ni reacción (sistema inerte) la mojabilidad vendrá determinada únicamente por sus energías superficiales. Si la muestra en estado líquido reacciona con el sustrato (sistema reactivo) se formará una nueva fase en la intercara y será ésta la que determine el comportamiento de mojado. Si la fase líquida disuelve el sustrato (sistema disolutivo) la composición de la fase líquida será alterada durante el tiempo de permanencia a alta temperatura y por lo tanto variará la energía superficial del líquido. En este caso el ángulo de contacto vendrá dado por la nueva energía superficial y por la disolución del sustrato [6].

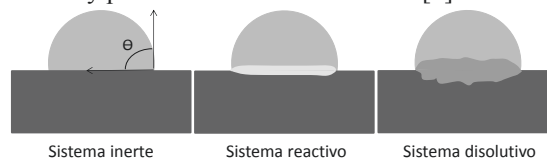


Figura 1. Tipos de sistemas en función de la solubilidad y reactividad entre fase líquida y fase sólida

En el caso de cermets la sinterización en fase líquida es persistente y el metal líquido y el refuerzo cerámico forman un sistema disolutivo. Su mecanismo de sinterización tiene lugar en varios pasos: 1) El metal líquido moja las partículas cerámicas, 2) Las partículas cerámicas son disueltas parcialmente por el metal líquido y 3) Las partículas sólidas reprecipitan alrededor de las partículas sin disolver enriquecidas en elementos provenientes de la fase líquida [7].

Siendo este su mecanismo de sinterización a la hora de elegir una matriz alternativa a los convencionales Ni y Co es importante conocer cómo es la interacción entre la nueva matriz metálica y el refuerzo cerámico. En este trabajo se ha estudiado la mojabilidad y solubilidad entre el Fe como principal candidato a matriz metálica alternativa y el refuerzo TiCN. En una segunda parte se ha estudiado cómo influye la adición de carburos como WC y Mo₂C a la interacción entre ambas fases. Este estudio se ha realizado utilizando la combinación de herramientas de simulación y ensayos experimentales de medida de ángulo de contacto y análisis de composición en la intercara.



2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Los polvos utilizados como material de partida en este trabajo son: TiCN (H. C. Starck), Fe (Ecka granules), Mo (Sigma), C (Istam), WC (Sandvick).

La simulación de la difusión a alta temperatura en la intercara formada entre la muestra metálica y el refuerzo cerámico se realiza gracias al software Dictra utilizando la base de datos TCFE7. El diseño del esquema utilizado para realizar la simulación se muestra en la Figura 2. Se han supuesto dos regiones una correspondiente al metal en estado líquido y otra correspondiente con el sustrato cerámico sólido. La distancia total estudiada es 1000 μm y la simulación se ha realizado para los tiempos 1, 10, 100 y 1000s.

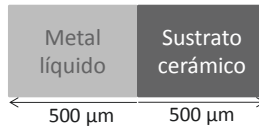


Figura 2. Esquema utilizado en el estudio de la difusión en la intercara metal/cerámico a alta temperatura realizado mediante simulación.

La temperatura a la cual se ha realizado la simulación ha sido 1550 °C. Esta temperatura ha sido elegida en base a los diagramas de fase de cada una de las muestras metálicas calculados mediante el software ThermoCalc utilizando la base de datos TCFE7, mostrados en la Figura 3, con la premisa de alcanzar la temperatura de liquidus de todas las muestras metálicas. La elección de los porcentajes de WC y Mo₂C añadidos a la matriz de Fe también se ha realizado en base a estos diagramas y las composiciones estudiadas se muestran en la Tabla 1.

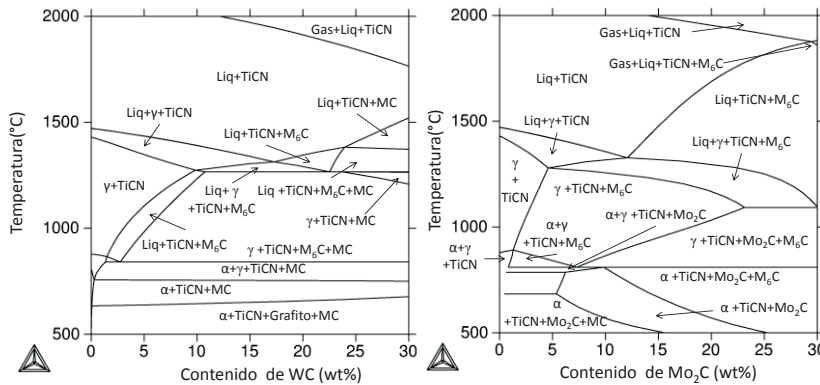


Figura 3. Diagramas de fase Fe-WC y Fe-Mo₂C calculados mediante el software ThermoCalc.

Tabla 1. Composición de las muestra metálicas estudiadas en los experimentos de medida de ángulo de contacto a alta temperatura.

Muestra metálica	Fe	Fe +2%WC	Fe +6%WC	Fe +10%WC	Fe +2%Mo ₂ C	Fe +6%Mo ₂ C	Fe +10%Mo ₂ C
Sustrato cerámico	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN

Para el estudio de la mojabilidad de las diferentes muestras metálicas sobre el refuerzo cerámico TiCN se han realizado experimentos de mojado a alta temperatura en un horno tubular en atmósfera de Ar y con un punto de rocío a la salida inferior a -15 °C. El horno



dispone de una ventana en uno de los extremos y a través de la cual se graba la evolución de la gota de metal sobre el sustrato con la temperatura. De esta manera se monitoriza la evolución del ángulo de contacto formado entre las dos fases con la temperatura y el tiempo de permanencia mediante el método sessile drop.

Las muestras metálicas utilizadas fueron previamente sinterizadas en alto vacío a 1450 °C durante una hora y los sustratos cerámicos fueron sinterizados mediante Spark Plasma Sintering a 1900 MPa aplicando una presión de 70 MPa con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 100 °C/min.

Tras este ensayo se realiza un corte transversal en el sistema formado por la muestra metálica y el sustrato cerámico para poder estudiar la intercara formada entre ambas fases mediante observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y microanálisis de rayos x (EDS) y así comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los de la simulación de la difusión en la intercara.

3. RESULTADOS

3.1. Fe como matriz metálica

En la Figura 4 (Izquierda) se presenta la evolución del ángulo de contacto de una muestra de Fe sobre TiCN con respecto al tiempo. Se observa que el ángulo de contacto se mantiene a 100° hasta 550 segundos y transcurrido ese tiempo el ángulo de contacto disminuye hasta 40°. Es decir, para tiempos de permanencia pequeños el Fe no moja al TiCN sin embargo al aumentar el tiempo de permanencia el mojado mejora. Al estudiar la intercara formada entre Fe y TiCN, Figura 4 (Derecha), se observa que para tiempos de permanencia inferiores a 550s se forma una intercara entre ambas fases que, según el análisis mediante EDS, corresponde con TiN. Además se observa un aumento de la concentración de C en las proximidades a la intercara en la muestra de Fe. Para tiempos de permanencia superiores no se observa la formación de esta intercara de TiN y se observa una superficie del TiCN irregular. A la vista de estos resultados se podría concluir que la muestra de Fe líquido no moja el sustrato de TiCN pero al aumentar el tiempo de permanencia la muestra disuelve el sustrato y así el Fe es capaz de mojar el sustrato, es decir, para bajos tiempos de permanencia el sistema Fe/TiCN es inerte con baja mojabilidad y al aumentar el tiempo de permanencia es sistema disolutivo con una mejora en el comportamiento a mojado. Esta mejora en la mojabilidad viene dada por la propia disolución del sustrato de TiCN sumado a que el Fe cambia su composición y, por lo tanto, su energía superficial.

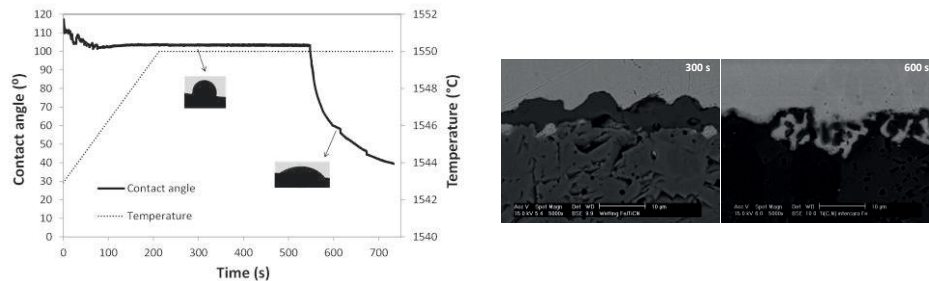


Figura 4. Izquierda: Evolución del ángulo de contacto de la muestra de Fe sobre el sustrato TiCN respecto al tiempo y a la temperatura. Derecha: Intercara formada entre Fe y TiCN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto realizado durante 300 s y 600s.

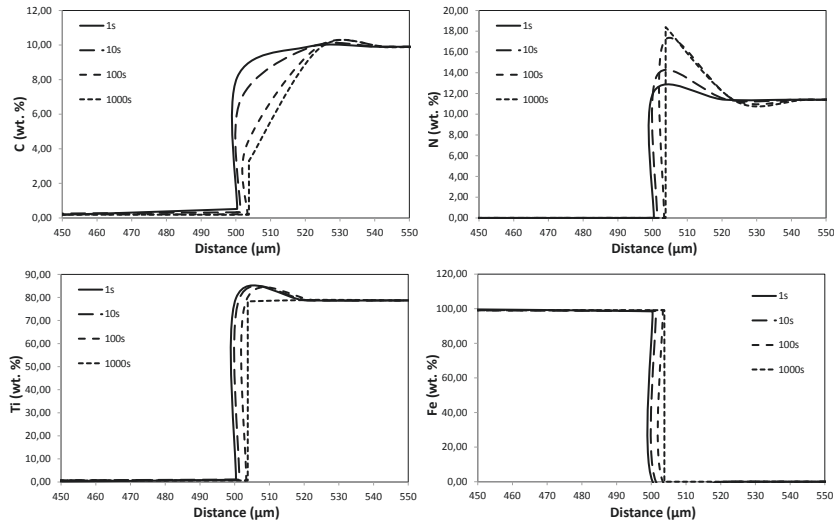


Figura 5. Difusión de C, N, Fe y Ti en la intercara entre Fe y TiCN

Los resultados obtenidos experimentalmente concuerdan con la simulación de difusión realizada con el software DICTRA. En la Figura 5 se muestran los resultados de la simulación de la difusión de C, N, Ti y Fe en la intercara formada entre Fe y TiCN a 1550 °C. Se observa que la difusión de los elementos aumenta con el tiempo de permanencia, cabe destacar que tanto el Ti como el N difunden hacia la región del Fe líquido y su máximo se encuentra en las proximidades de la intercara mientras que el C difunde hacia el interior de la región del Fe.

3.2. Influencia de carburos de elementos de transición en la intercara Fe/TiCN.

Para estudiar la influencia en la intercara Fe/TiCN de la presencia de los carburos WC y Mo₂C se ha realizado medido el ángulo de contacto del sistema Fe/TiCN con la adición de diferentes porcentajes de estos carburos (2, 6 y 10 % en peso) a la muestra metálica de Fe. Los resultados se muestran en la Figura 6. Comparando la evolución de θ con el obtenido en el sistema sin adición de carburos se observa que el tiempo de permanencia para el inicio de la disminución de θ es inferior al añadir los carburos.

Al observar la intercara formada tras los ensayos de medida de ángulo de contacto mostrados en la Figura 7 se observa una mayor disolución del sustrato de TiCN a medida que aumenta la cantidad de carburos presente en la muestra de Fe.

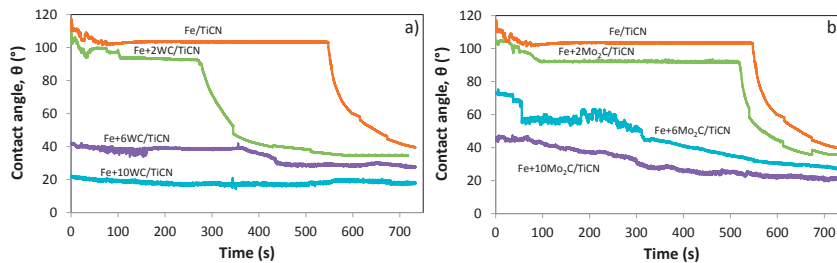


Figura 6. Evolución del ángulo de contacto entre Fe/TiCN respecto al tiempo de permanencia a 1550 °C con la adición a la muestra de Fe de: a) 2%WC; 6%WC y 10%WC y b) 2%Mo₂C; 6% Mo₂C y 10% Mo₂C

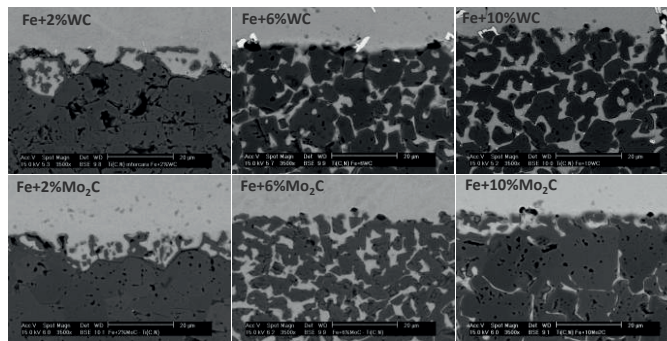


Figura 7. Intercara formada tras la medida del ángulo de contacto a alta temperatura entre la muestra de Fe con WC (2, 6 y 10 %peso) y Mo₂C (2, 6 y 10 %peso) y el sustrato de TiCN.

4. CONCLUSIONES

Tras estudiar el comportamiento de mojado y la solubilidad entre el Fe como matriz metálica y el refuerzo TiCN se puede concluir:

- El sistema Fe/TiCN es un sistema disolutivo. Antes de que comience la disolución del sustrato el Fe presenta una baja mojabilidad sobre el TiCN y cuando comienza la disolución del sustrato el comportamiento de mojado mejora.
- La adición de los carburos WC y Mo₂C a la matriz de Fe aumenta el carácter disolutivo de la matriz metálica y mejora la mojabilidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida para la realización de este trabajo al MINECO (proyecto MAT2012-38650-C02-01) y a la Comunidad de Madrid por el programa MULTIMAT-CHALLENGE, ref. S2013/MIT-2862.

6. REFERENCIAS

1. PRAKASH L. GB. WC hardmetals with Iron based binders. In: L. Sigl PR, H. Wildner, editor. Proceedings of 17th Plansee Seminar. Reutte (Austria)2009. p. HM 5/1- HM 5/13.
2. NORGRÉN S, GARCÍA J, BLOMQUIST A, Yin L. Trends in the P/M hard metal industry. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015;48:31-45.
3. ALVAREDO P, GORDO E, VAN DER BIEST O, VANMEENSEL K. Microstructural development and mechanical properties of iron based cermets processed by pressureless and spark plasma sintering. Materials Science and Engineering: A. 2012;538:28-34.
4. ALVAREDO P, TSIPAS SA, GORDO E. Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013;36:283-8.
5. GERMAN R, SURI P, PARK S. Review: liquid phase sintering. Journal of Materials Science. 2009;44:1-39.
6. EUSTATHOPOULOS N. NMG, DREVET B. Wettability at high temperatures: Pergamon Materials Series; 1999.
7. SUZUKI H. H, TERADA O. Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–Mo₂C–Ni alloys. Journal Japanese Inst. Metallurgy 1981;35 245-73.