

# Sinterización por SPS de polvos ultrafinos de $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ obtenidos mediante reacciones de autopropagación inducidas mecánicamente

A. BORRELL<sup>1\*</sup>; A. FERNANDEZ<sup>2</sup>; R. TORRECILLAS<sup>1</sup>; J. M. CÓRDOBA<sup>3</sup>; M. A. AVILÉS<sup>3</sup>; F. J. GOTOR<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC)  
Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera (Asturias), Spain

<sup>2</sup>Fundación ITMA, Parque Tecnológico de Asturias, 33428, Llanera (Asturias), Spain

<sup>3</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US)

Calle Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

\*a.borrell@cinn.es

En el presente trabajo se han obtenido carbonitruros de titanio  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  de alta pureza y con carácter nanométrico, por molienda reactiva (MSR) de alta energía en un molino planetario, a partir de la mezcla de titanio con grafito o nanofibras de carbono (CNFs) en una atmósfera de nitrógeno. Una metodología prometedora para el desarrollo de estos materiales consiste en el acoplamiento de la técnica MSR con el sinterizado por SPS. El producto obtenido se ha sinterizado a 1400 °C y 1700 °C, obteniéndose una cerámica monolítica totalmente densa (>99% d.t). En este trabajo se analizan las distintas microestructuras obtenidas en función del precursor de carbono y el tratamiento de SPS, evaluando las principales propiedades mecánicas de los materiales resultantes.

*Palabras claves:*  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ , reacciones auto-propagadas inducidas mecánicamente (MSR), sinterización por descarga de plasma (SPS), microestructura, propiedades mecánicas.

**Sintering by SPS of ultrafine  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  powders obtained using mechanically induced self sustaining reaction.**

In this work high purity and nanometer character titanium carbonitride  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  powders were obtained by mechanically induced self sustaining reaction (MSR) in a high-energy planetary ball mill, from a mixture of titanium with graphite or carbon nanofiber (CNFs) in a nitrogen atmosphere. A promising method for developing these materials is the coupling of MSR with SPS sintering technique. The product is sintered at 1400 °C and 1700 °C, obtaining a completely dense monolithic ceramic (>99% t.d). In this work, the influence of SPS treatment and carbon precursor on material microstructures was studied and the main mechanical properties of the end material were evaluated.

*Keywords:*  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ , mechanically induced self sustaining reaction (MSR), spark plasma sintering (SPS), microstructure, mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los carbonitruros de titanio son materiales con potenciales aplicaciones industriales, ya que combinan las excelentes propiedades de los carburos y los nitruros, como alta temperatura de fusión, dureza, conductividad térmica, resistencia a la oxidación y baja resistividad eléctrica (1). Los carbonitruros de titanio se usan en la industria como reforzantes para herramientas de corte y otras aplicaciones estructurales. Generalmente, se combinan con otros materiales cerámicos como WC,  $\text{Mo}_2\text{C}$  o TaC en composites y cermets (2,3). Se ha descrito la obtención de  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  por diversos métodos, como reacción de difusión en estado sólido a partir de mezclas de TiN-TiC, TiN-C o TiC-Ti en atmósfera de nitrógeno (4), reducción carbotérmica y carbonitruración simultánea de  $\text{TiO}_2$  o de precursores sol-gel (5), síntesis auto-propagadas de alta temperatura (SHS) (6) y síntesis a partir de precursores metal-orgánicos (7). Todos estos métodos resultan muy complejos y necesitan temperaturas muy elevadas. Una

interesante alternativa es la síntesis por molienda reactiva (8). En un principio, la molienda produce la mezcla y la rotura de las partículas de los reactivos, provocando la activación de los mismos. En un momento dado comienza la reacción y, si es suficientemente exotérmica, tiene lugar un fenómeno de autoinducción, consumiéndose instantáneamente gran parte de los reactivos y obteniéndose el producto con un pequeño tamaño de partícula y una estrecha distribución de tamaños. Esta técnica, denominada reacción de auto-propagación inducida mecánicamente (MSR), resulta simple y con bajo coste energético, permitiendo obtener diferentes productos en función de la proporción de los reactivos empleados.

Debido al tipo de enlace químico que presentan los carbonitruros de titanio, se necesitan temperaturas superiores a 2300 °C para conseguir la sinterización (9). Por ello se recurre al uso de aditivos, como metales, para poder sinterizar estos materiales por un método convencional y al mismo tiempo

conferirles un aumento de tenacidad. La sinterización por descarga de plasma (SPS) es una técnica emergente basada en la aplicación de descargas eléctricas a través de la muestra, al mismo tiempo que se somete a una presión uniaxial (10). En esta técnica es posible trabajar con velocidades de calentamiento del orden de cientos de grados por minuto, alcanzando elevadas temperaturas en tiempos muy cortos, lo que permite obtener materiales densos tras ciclos de calentamiento/enfriamiento del orden de pocos minutos (~14min) (11). Actualmente existe un interés creciente en la sinterización por descarga de plasma de materiales no-oxidicos y cermetes, especialmente en los carbonitruros de titanio  $TiC_xN_{1-x}$  (12-14), ya que obtener estos materiales densos a bajas temperaturas es especialmente significativo en varios campos de la ingeniería de materiales.

Este trabajo tiene como objetivo la preparación por MSR de materiales ultrafinos  $TiC_xN_{1-x}$  a partir de grafito y CNFs y su sinterización por SPS, estudiando su evolución microestructural y propiedades mecánicas.

## 2. PROCESO EXPERIMENTAL

La síntesis del  $TiC_xN_{1-x}$  se realizó a partir de Titanio en polvo (99 %, 325 mesh, Strem Chemicals), grafito (11 m<sup>2</sup>/g, Fe ≤ 0.4 %, Merck) y nanofibras de carbono comerciales suministradas por el Grupo Antolín Ingeniería (20-80 nm de diámetro y 30 micras de longitud). Estas nanofibras de carbono (CNFs) han sido generadas en fase vapor (VGCNFs) y se obtienen por pirólisis de hidrocarburos gaseosos, como el benceno, metano o acetileno, en presencia de hidrógeno a temperaturas entre 950-1200 °C (15).

En un recipiente de acero (67Rc) de 300 ml se colocaron 45 g de mezcla con una proporción molar Ti/C 1/0.5, junto con 13 bolas también de acero (relación peso de muestra a peso de bolas 1/10.5), y se trataron en un molino planetario (Pulverisette 4, Fritsch) a 400 rpm y en atmósfera de nitrógeno ( $H_2O$  y  $O_2$  ≤ 3 ppm) a 6 bares de presión durante 60 minutos.

Las muestras en polvo obtenidas por MSR fueron sinterizadas en un equipo SPS modelo HP D 25/1, FCT Systeme GmbH Rauenstein (Alemania), a temperaturas de 1400 °C y 1700 °C, y una presión de 80 MPa. En cada ensayo se utilizaron 5 g de material que se introdujeron en un molde de grafito de 20 mm de diámetro. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 100 °C/min, en atmósfera de vacío, y el tiempo de estancia fue de 1 minuto. La densidad se midió mediante el principio de Arquímedes (ISO-3369). Para medir la resistencia a la fractura de los diferentes materiales obtenidos se utilizó el ensayo biaxial de acuerdo con las ecuaciones de Kirstein y Woolley (16), Vitman y Pukh (17) y la norma (ASTM F394-78) (1)

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot (1+\nu)}{4 \cdot \pi \cdot t^2} \cdot \left[ 1 + 2 \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \left( 1 - \frac{b^2}{2 \cdot R_a^2} \right) \frac{R_a^2}{R^2} \right]$$

donde,  $F$  es la fuerza máxima a la que rompe la probeta,  $t$  es el espesor de la muestra,  $R_a$  es el radio del círculo que forman las bolas que soportan la muestra,  $b$  es una aproximación geométrica (19),  $\nu$  es el coeficiente de Poisson de la muestra y  $R$  es el radio de la muestra. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente usando la máquina universal Instron Model 8562, con una velocidad de desplazamiento de carga de 0.002 mm/s. Las probetas previamente pulidas con diamante

hasta 1 micra de tamaño de partícula, fueron preparadas con la pulidora de la casa Struers (modelo RotoPol-31), para posteriormente medirles la dureza por la técnica de micro-indentación. Las huellas se realizaron con un micro-indentador con punta piramidal Vickers de diamante de la casa Buehler (modelo Micromet 5103), la carga aplicada fue de 2 N por un tiempo total de carga y descarga de 10 s. Se realizaron veinte indentaciones por muestra. Las diagonales de cada indentación fueron medidas usando el microscopio del propio indentador. El Valor de la dureza Vickers  $H_v$ , es la relación entre la carga aplicada  $P$  y el área superficial de la huella de indentación (20) y se calcula a partir de la fórmula:

$$H_v = 2 \cdot \sin(\theta / 2) \cdot \frac{P}{d^2}$$

donde,  $d$  es la diagonal media de la indentación y  $\theta$  es el ángulo entre dos caras opuestas: 136°. El análisis por difracción de rayos-X se llevó a cabo mediante un difractómetro de polvo de la casa SIEMENS® (modelo D 5000), que posee una geometría tipo "Bragg-Brentano", usando la radiación  $Cu\ k_\alpha$  a 40 kV y 30 mA ( $\lambda = 0.15418$  nm). Las medidas fueron tomadas en el rango de 20-80° y el tamaño de paso fue de 0.02° con un tiempo de lectura de 0.3 s. Finalmente la caracterización microestructural de los materiales sinterizados fue realizada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) Zeiss (modelo DSM 950).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis del carbonitruro de titanio se llevó a cabo por MSR. El tiempo de activación registrado previo a la reacción de autoinducción fue de unos 45 minutos, tanto para la mezcla con grafito como para las CNFs. El tratamiento mecánico se continuó durante 30 minutos más en ambos casos con el objetivo de homogeneizar los productos.

Los difractogramas de los materiales en polvo obtenidos se muestran en la figura 1. Como se puede observar, en ambos casos, la única fase presente es un  $TiC_xN_{1-x}$ , con un valor estimado de  $x$  de aproximadamente 0.5. La anchura de los picos de DRX sugiere que los carbonitruros de titanio se obtuvieron con tamaños de partículas nanométricos.

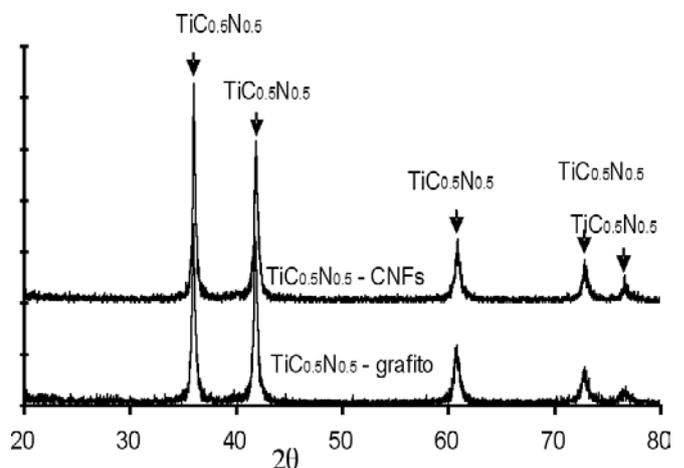


Fig. 1- Diagramas de DRX de los productos obtenidos a partir de grafito y CNFs.

En la figura 2 se muestran las micrografías de MEB de estos productos, donde se puede observar que, en ambos casos, la morfología es similar y está compuesta por agregados de tamaños heterogéneos que están constituidos por partículas submicrométricas en el rango de 50-200 nm. En trabajos anteriores (8) se ha puesto de manifiesto que en realidad estas partículas submicrométricas están a su vez constituidas por pequeños nanocristales de tamaños comprendidos entre 50 y 10 nm, confirmando los resultados obtenidos por DRX.

En la figura 3 se muestra el desplazamiento del pistón durante la sinterización del material mediante SPS en función de la temperatura para los dos materiales estudiados. Se puede observar que a 1400 °C el material ha alcanzado una densificación completa en ambos casos y que la sinterización tiene lugar a tiempos ligeramente más cortos en el caso del producto preparado a partir de CNFs.

En la figura 4 se muestran los difractogramas de los productos obtenidos a partir de grafito y sinterizados a 1400 °C y 1700 °C. Se ha comprobado que, para ambas temperaturas de sinterización, la única fase presente en el material final es TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>. Cuando se comparan con los difractogramas correspondientes al producto obtenido directamente tras la molienda (fig. 1), se puede apreciar cómo se afinan los picos en los materiales sinterizados, lo que se traduce en un aumento del tamaño de cristal, pero no se observa un cambio en la composición del carbonitruro. Este aumento se corresponde con un crecimiento del tamaño de grano, como se puede observar en las micrografías de las superficies de fractura que se presentan en las figura 5 y 6. El tamaño de grano es sensiblemente mayor al aumentar la temperatura final de sinterización de 1400 °C a 1700 °C.

Respecto a los dos tipos de material, cuando se parte de grafito se observa un crecimiento de grano ligeramente menor, si bien la influencia de la temperatura de sinterización sobre el tamaño de grano es mucho más determinante que el precursor de carbono utilizado. Los dos materiales presentan una densificación completa (>99% d.t) incluso a 1400 °C. Los resultados obtenidos son sensiblemente mejores que los descritos previamente para polvos nanométricos de carbonitruro de titanio sinterizados por SPS (12). En este trabajo, Angerer y col. (12) obtenían una densificación del 94% a una temperatura de 1600 °C, una presión de 30 MPa y un tiempo de residencia de 1 minuto.

En la Tabla I se recogen los datos de resistencia a la fractura  $\sigma_f$  y dureza Vickers  $H_v$  en función de la temperatura de sinterización de los materiales obtenidos a partir de grafito y CNFs. Los materiales sinterizados a 1400 °C presentan elevados valores de resistencia a la fractura. En el caso del

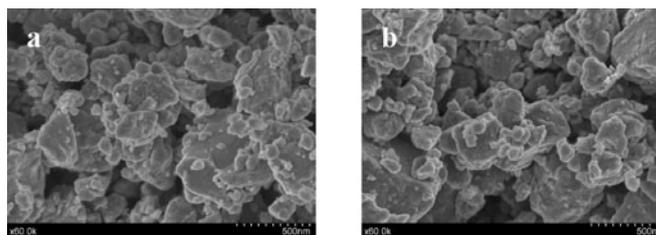


Fig. 2- Micrografías de MEB de los productos obtenidos a partir de: a) grafito y b) CNFs.

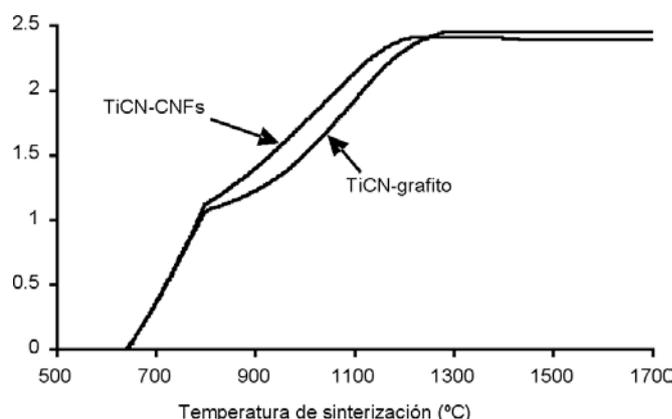


Fig. 3- Desplazamiento del pistón en función de la temperatura de sinterización en SPS del material.

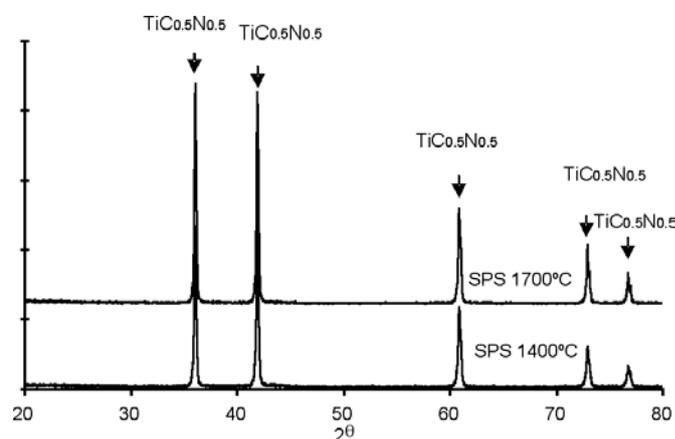


Fig. 4- Diagramas de DRX del producto obtenido a partir de grafito y sinterizado por SPS a 1400 °C y 1700 °C.

TABLA I. RESISTENCIA A LA FRACTURA Y DUREZA VICKERS DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS.

Precursor de Carbono	Temperatura (°C)	Resistencia a la fractura (MPa)	Dureza (GPa)
Grafito	1400	493 ± 21	17.2 ± 0.5
Grafito	1700	426 ± 15	18.2 ± 0.4
CNFs	1400	476 ± 27	17.3 ± 0.4
CNFs	1700	354 ± 18	18.7 ± 0.6

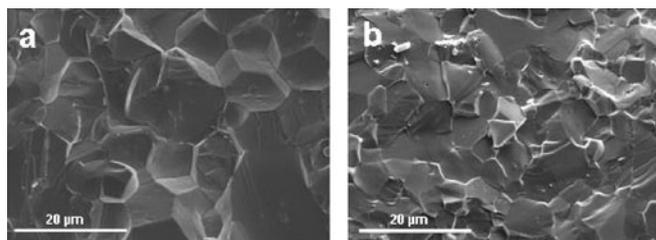


Fig. 5- Micrografías MEB de la superficie de fractura del producto obtenido a partir de grafito sinterizado a la temperatura de: a) 1700 °C y b) 1400 °C.

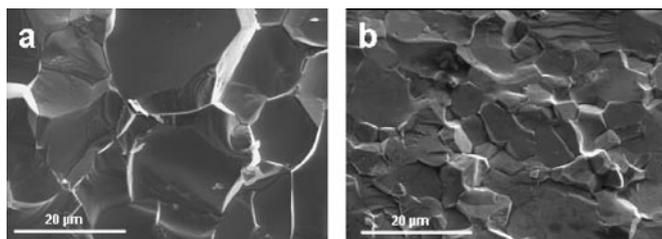


Fig. 6- Micrografías MEB de la superficie de fractura del producto obtenido a partir de CNFs sinterizado a la temperatura de: a) 1700 °C y b) 1400 °C.

material obtenido a partir de grafito, su resistencia es un 15 % mayor si lo comparamos con el sinterizado a 1700 °C y, en el caso de partir de CNFs, las mejoras son de un 25 %. El menor tamaño de grano final que se consigue al reducir la temperatura de sinterización permite mejorar la resistencia mecánica del material.

En todos los casos, los materiales consolidados mediante SPS muestran excelentes valores de dureza, independientemente del precursor carbonoso o de las temperaturas de sinterización estudiadas. No existen valores en la bibliografía referentes a las propiedades de materiales de composición similar. En cualquier caso, estos valores son sensiblemente superiores en comparación con los cermetos basados en carbonitruros de titanio obtenidos por Hot-Press (21). La completa densificación de los carbonitruros de titanio mediante SPS, sin necesidad de añadir ningún tipo de aditivos, permite obtener durezas mucho más altas lo que abre nuevas posibilidades para obtener materiales completamente densos a bajas temperaturas y tiempos de sinterización muy cortos.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado carbonitruros de titanio mediante MSR utilizando diferentes precursores de carbono. En ambos casos se ha obtenido  $TiC_{0.5}N_{0.5}$  como única fase tras la síntesis. La técnica de sinterización SPS ha permitido densificar completamente estos materiales sin necesidad de aditivos, a temperaturas tan bajas como 1400 °C, y tiempos totales de sinterización inferiores a 15 minutos. Se ha comprobado que esta técnica es una excelente alternativa para el procesamiento de carbonitruros de titanio, consiguiendo muy buenas propiedades mecánicas independientemente del precursor de carbono utilizado.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido llevado a cabo con financiación procedente de los proyectos del plan nacional MAT2006-01783 y MAT2006-04911.

#### 5. REFERENCIAS

- H. Pastor, Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools, *Mater. Sci. Eng. A*, 105-106, 401-409, (1988).
- A. Bellosi, V. Medri, F. Monteverde, Processing and Properties of Ti(C,N)-WC-Based Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 11, 2669-2676, (2001).
- D.S. Park, Y.D. Lee, Effect of Carbides on the Microstructure and Properties of Ti(C,N)-Based Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 11, 3150-3154, (1999).
- A. Jha, S.J. Yoon, Formation of titanium carbonitride phases via the reduction of  $TiO_2$  with carbon in the presence of nitrogen, *J. Mater. Sci.*, 34, 2, 307-322, (1999).
- J.H. Xiang, Z.P. Xie, Y. Huang, H.J. Xiao, Synthesis of Ti(C,N) ultrafine powders by carbothermal reduction of  $TiO_2$  derived from sol-gel process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 7, 933-938, (2000).
- M. Eslamloogami, Z.A. Munir, The mechanism of combustion synthesis of titanium carbonitride, *J. Mater. Res.*, 9, 431-435, (1994).
- O. Lichtenberger, E. Pippel, J. Woltersdorf, R. Riedel, Formation of nanocrystalline titanium carbonitride by pyrolysis of poly(titanylcarbodiimide), *Mater. Chem. Phys.*, 81, 1, 195-201, (2003).
- J.M. Córdoba, M.J. Sayagués, M.D. Alcalá, F.J. Gotor, Synthesis of Titanium Carbonitride Phases by Reactive Milling of the Elemental Mixed Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 7, 1760-1764, (2005).
- L.M. Chen, W. Lengauer, K. Dreyer, Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermet, *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.*, 18, 2-3, 153-161, (2000).
- R.G. Joanna, Z. Antonios, Sintering activation by external electrical field, *Mater. Sci. Eng. A*, 287, 2, 171-177, (2000).
- Y. Wang, Z. Fu, Study of temperature field in spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. B*, 90, 34-37, (2002).
- P. Angerer, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Korb, I. Zalite, Spark plasma sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 11, 1919-1927, (2005).
- Y. Zheng, S. Wang, M. You, H. Tan, W. Xiong, Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering, *Mater. Chem. Phys.*, 92, 1, 64-70, (2005).
- G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, Yu Grin, F. Bernarsd, Reactive sintering of molybdenum didilicid by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures: Processing parameters and properties. *J. Alloys and Compounds*, 465, 344-355, (2008).
- L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu, D. Wu, Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method, *Carbon*, 39, 3, 329-335, (2001).
- A.F. Kirstein, R.M. Woolley, Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports, *J. Res. Natl. Bur. Stand. C*, 71, 1-10, (1967).
- F.F. Vitman, V.P. Pukh, A method for determining the strength of sheet glass, *Zavod. Lab.*, 29, 863-867, (1963).
- ASTM Standard F394-78, STM Annual Book of Standards, Vol. 15.02, Section 16. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 466-490, (1996).
- D.K. Shetty, A.R. Rosenfield, P. McGuire, G.K. Bansal, W.H. Duckworth, Biaxial flexure test for ceramic bulletin, 59, 1193-1997, (1980).
- G. Antis, P. Chantikul, B. Lawn, D. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 9, 533-538, (1981).
- M. Frederic, M. Valentina, B. Alida, Microstructure of hot-pressed Ti(C,N)-based cermet, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 14-15, 2587-2593, (2002).

Recibido: 24-11-2008

Aceptado: 6-6-2010