

Artículo Original

***ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO ALUMINOTÉRMICO
Y CARBOTÉRMICO PARA LA SÍNTESIS DE CERMET A PARTIR
DE COLAS NIQUELÍFERAS***

***THERMODYNAMIC STUDY OF THE ALUMINOTHERMIC AND
CARBOTHERMIC PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF CERMET
FROM NICKELIFEROUS TAILS***

Liena Yanes Sierra^{1*} <https://orcid.org/0000-0003-1537-7380>
Evelin Rodríguez Sosa² <https://orcid.org/0000-0001-5346-3971>
Elizabeth González Martínez² <https://orcid.org/0000-0003-3532-5350>

¹ Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS), Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial.
Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

² Departamento de Química. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

Recibido: Noviembre 13, 2024; Revisado: Noviembre 15, 2024; Aceptado: Noviembre 20, 2024

RESUMEN

Introducción:

Los cermets son considerados materiales avanzados que presentan una mayor versatilidad de aplicaciones; pero los parámetros de procesamiento afectan significativamente la propiedad final y la microestructura del sistema cermet. Esto sugiere la necesidad de elegir una ruta de síntesis adecuada.

Objetivo:

Evaluar la posibilidad de ocurrencia de las reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas de las colas níquelíferas mediante un estudio termodinámico que contribuya al desarrollo de una línea estratégica en la obtención de cermets.

Materiales y Métodos:

Se utilizan las colas níquelíferas como materia prima para la obtención del cermet mediante reacciones autopropagadas a altas temperaturas. Se realiza un estudio termodinámico considerando en ello el comportamiento de las energías libres en función de la temperatura, según el diagrama e Ellingham, determinando la posibilidad de ocurrencia de las reacciones que rigen la aluminotermia y la carbotérmica.



Este es un artículo de acceso abierto bajo una Licencia *Creative Commons* Atribución-No Comercial 4.0 Internacional, lo que permite copiar, distribuir, exhibir y representar la obra y hacer obras derivadas para fines no comerciales.

* Autor para la correspondencia: Liena Yanes, Email: lyanes@uclv.cu



Resultados y Discusión:

El estudio termodinámico refleja que las reacciones predichas ocurren de manera espontánea para el rango de temperatura (300K – 1500K), exceptuando las reacciones del MgO, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂.

Conclusiones:

Las reacciones aluminotérmicas de las colas son espontáneas, propiciando la ocurrencia de reacciones autosostenidas; constituyendo una nueva alternativa para obtener materiales de alto valor de uso y altas prestaciones.

Palabras clave: aluminotermia; cermet; colas niquelíferas; reacciones autopropagadas a altas temperaturas; termodinámica.

ABSTRACT

Introduction:

Cermets are considered advanced materials that exhibit greater versatility of applications; but the processing parameters significantly affect the final property and microstructure of the cermet system. This suggests the need to choose an appropriate synthesis route.

Objective:

To evaluate the possibility of occurrence of aluminothermic and carbothermic reactions of nickeliferous tails by means of a thermodynamic study that contributes to the development of a strategic line in the production of cermet.

Materials and Methods:

Nickeliferous tails are used as raw material to obtain cermet by means of self-propagating reactions at high temperatures. A thermodynamic study is carried out considering the behavior of free energies as a function of temperature, according to the Ellingham diagram, determining the possibility of occurrence of the reactions that govern aluminothermic and carbothermic reactions.

Results and Discussion:

The thermodynamic study shows that the predicted reactions occur spontaneously for the temperature range (300K - 1500K), except for the reactions of MgO, Cr₂O₃, SiO₂ and TiO₂.

Conclusions:

The aluminothermic reactions of the tails are spontaneous, propitiating the occurrence of self-sustained reactions; constituting a new alternative to obtain materials of high use value and high performance.

Keywords: aluminotermia; cermet; nickeliferous tails; self-propagating reactions at high temperatures; thermodynamics.

1. INTRODUCCIÓN

La improvisación utilizando materiales existentes y la exploración de posibilidades para el desarrollo de materiales avanzados capaces de superar a sus predecesores; por parte de los científicos e ingenieros son esenciales para el avance de la ciencia y la tecnología

(Subin y col., 2022).

Los CERMET son considerados en la actualidad una clase avanzada de materiales, o sea, materiales útiles, con mayor prestación, y propiedades superiores, comparadas con las de los convencionales, Gallego (2007); (Belokon y col., 2022). Constituyen una familia de materiales compuestos del tipo cerámica-metal, que presentan sinergia entre las propiedades físicas y químicas de los metales y las cerámicas tanto a escala microscópica como nanométrica, Benito (2011).

Estos materiales presentan una mayor versatilidad de aplicación (a altas temperaturas, tribológicas y de mecanizado) comparados con los materiales cerámicos y los aceros debido a que abarcan un amplio intervalo de valores en las propiedades como la tenacidad, la dureza a altas temperaturas, etc, Olmos (2012). Sin embargo, la fabricación de cermets es una tarea engorrosa a la que se enfrentan tanto los académicos como los ingenieros. La ruta de síntesis de los cermets juega un papel predominante al influir en las propiedades del sistema cermet. Existen limitaciones asociadas con cada método utilizado, y los investigadores están tratando de identificar los mejores medios posibles para producir cermets con las propiedades deseadas. Los parámetros de procesamiento afectan significativamente la propiedad final y la microestructura del sistema cermet. Esto sugiere la necesidad de elegir la ruta de síntesis adecuada (Subin y col., 2022).

Para ello, se hace necesaria la implementación de conceptualizaciones y tecnologías, que incursionen a escalas más pequeñas e interacciones más íntimas y que permitan la reducción de los costos de producción, sin dejar de tener en cuenta la sinergia referente a las propiedades del cermet que hacen que estos sean exclusivos.

En el logro de lo antes planteado, se debe tener presente, el procesamiento de concentrados minerales mediante reacciones de autopropagación inducidas térmicamente (SHS, siglas en inglés), (Skidin y col., 2023) ya que reducen los costos de producción economizando la energía involucrada en el proceso, porque se basa en el empleo del calor generado por las reacciones químicas exotérmicas.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la posibilidad de ocurrencia de las reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas de las colas niquelíferas mediante un estudio termodinámico que contribuya al desarrollo de una línea estratégica en la obtención de cermets.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la ejecución del presente trabajo, primeramente, se realizó el balance de masa, basados en los principios estequiométricos que rigen la aluminotermia y la carbotérmica, que permitió calcular las cantidades de polvo de aluminio, grafito y cola que se emplean en la confección de mezclas, así como su rendimiento. Para ello se partió del conocimiento de las características químicas (Tabla 1) y física estudiadas en trabajos anteriores (Quintana y col., 2016) y de las posibles reacciones que se presentan en el sistema cola-Al-grafito (Tabla 2).

Tabla 1. Composición química de la cola mediante análisis por fluorescencia de rayos X (FRX)

<i>Compuestos</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>
SiO ₂	%	13,26
MgO	%	7,08
CaO	%	0,13
P ₂ O ₅	%	0,01
Al ₂ O ₃	%	3,40
Fe ₂ O ₃	%	68,94
Na ₂ O	%	0,04
TiO ₂	%	0,15
MnO	%	1,07
NiO	%	0,366
CoO	%	0,1
Cr ₂ O ₃	%	5,11

La Tabla 1 muestra que las colas son esencialmente ferrosas, apreciándose que el contenido de óxidos de hierro es significativo 68,94%; además, Quintana y col., (2016) determinaron por difracción de rayos X (DRX) que la magnetita es la fase predominante en la muestra de cola.

Estas características químicas indican que mediante reacciones autosostenidas se puede obtener un material constituido, de una matriz metálica compuesta fundamentalmente por Fe con un contenido en carburos complejos, con propiedades entre los aceros rápidos y los carburos cementados y la parte cerámica constituida principalmente por alúmina y espinelas (Merzhanov y Borovinskaya, 2008). Además, debe señalarse que las cantidades de oxígeno presente en los óxidos son elevadas y puede emplearse como “combustible” del proceso debido a su reacción con el aluminio que es un fuerte reductor.

Tabla 2. Reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas

<i>Ecuaciones</i>	<i>Referencias</i>
$3 NiO + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 3 Ni$ (1) $3 CoO + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 3 Co$ (2) $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$ (3)	Remy (1961)
$3 MnO + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 3 Mn$ (4) $MnO + Al_2O_3 \rightarrow MnAl_2O_4$ (5)	Remy (1961)
$3 SiO_2 + 4 Al \rightarrow 2 Al_2O_3 + 3 Si$ (6) $3 SiO_2 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 3 SiO$ (7) $2 SiO + Al_2O_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5$ (8)	Remy (1961)
$Cr_2O_3 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 2 Cr$ (9) $3 Cr_2O_3 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 6 CrO$ (10) $CrO + Al_2O_3 \rightarrow Cr_2Al_2O_4$ (11)	Remy (1961)
$3 Fe_3O_4 + 8 Al \rightarrow 4 Al_2O_3 + 9 Fe$ (12) $3 Fe_3O_4 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 6 FeO$ (13) $FeO + Al_2O_3 \rightarrow FeAl_2O_4$ (14)	(Mei y col., 1999)

$3 TiO_2 + 4 Al \rightarrow 2 Al_2O_3 + 3 Ti$ (15) $3 TiO_2 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3 + 3 TiO$ (16) $TiO + Al_2O_3 \rightarrow TiAl_2O_4$ (17)	(Hendaoui y col., 2009)
$3 Fe + C \rightarrow Fe_3C$ (18) $7 Cr + 3 C \rightarrow Cr_7C_3$ (19) $3 Mn + C \rightarrow Mn_3C$ (20) $Si + C \rightarrow SiC$ (21)	Remy (1961)

La segunda metodología de investigación utilizada se basó en el estudio termodinámico de las reacciones aluminotérmicas y carbotérmicas presentadas en la Tabla 2, (las cuales son generales: solo manifiestan condiciones iniciales y finales, no consideran posibles mecanismos de compuestos intermedios y factibles); para determinar el comportamiento de las energías libres de Gibbs en función de la temperatura, según el diagrama de Ellingham; determinando así la posibilidad de ocurrencia de las reacciones Weast (1980).

Para ello inicialmente se calcularon los valores de entropía (ΔS_{298}) y entalpía (ΔH_{298}) a 298 K de las reacciones presentadas Tabla 2 mediante las ecuaciones 22 y 23:

$$\Delta S_{298} = \sum n * \Delta S_f (productos) - \sum n * \Delta S_f (reaccionantes) \quad (22)$$

$$\Delta H_{298} = \sum n * \Delta H_f (productos) - \sum n * \Delta H_f (reaccionantes) \quad (23)$$

Donde:

n: número de moles de cada sustancia en las ecuaciones presentadas Tabla 2 (mol)

ΔS_f : entropía de formación de cada sustancia (J/K)

ΔH_f : entalpía de formación de cada sustancia (J/mol)

Luego a partir de las capacidades caloríficas de cada compuesto C_p presente en las reacciones presentadas Tabla 2, se calcularon las capacidades caloríficas de estas últimas, empleando la ecuación 24 que se muestra:

$$\Delta Cp = \sum n * Cp (productos) - \sum n * Cp (reaccionantes) \quad (24)$$

Se integra indefinidamente la ecuación 25 sustituyendo en ella la capacidad calorífica de la reacción hallada por la ecuación 24 y el valor de ΔH_{298} calculado por la ecuación 23, obteniendo el ΔH en función de la temperatura.

$$\left(\frac{\delta \Delta H}{\delta T}\right)_P = \Delta Cp \quad (25)$$

Luego se integra indefinidamente la ecuación 26 sustituyendo en ella la capacidad calorífica de la reacción hallada por la ecuación 24 y el valor de ΔS_{298} calculado por la ecuación 22, obteniendo la entropía ΔS en función de la temperatura.

$$\left(\frac{\delta \Delta S}{\delta T}\right)_P = \frac{\Delta Cp}{T} \quad (26)$$

Se sustituye el ΔH y ΔS en función de la temperatura en la ecuación 27 y posteriormente se halla una expresión para la energía libre de Gibbs (G) en función de la temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (27)$$

Del procedimiento anterior se obtiene una ecuación en función de la temperatura que indica el valor de la energía libre de la reacción para cada temperatura. Luego se

sustituye una serie de valores de temperatura y se calcula la ΔG , tomando como válidos solos los valores menores que cero (valores negativos), ya que, estos indican que la reacción ocurre de manera espontánea. Y posteriormente se grafica el diagrama de Ellingham; las relaciones $\Delta G -T$ determinadas experimentalmente para la oxidación de una serie de metales presentes en la cola.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cálculos estequiométrico

Los cálculos estequiométricos (Tabla 3) indican que la cola representa el 74,6 % de la mezcla, mientras que el Al representa el 21,24 % y el grafito el 4,16 %; obteniendo un 0,33 % de metales, un 16,83 % de Al_2O_3 corindón y un 40,20 % de espinelas; destacando sobre estos últimos que son materiales de elevada dureza según la escala de Mohs (8 - 9) y con un gran interés tecnológico debido a sus aplicaciones abrasivas. Se pueden emplear como piezas de desgaste que funcionan a altas temperaturas (Miranda-Hernandez y col., 2010).

Tabla 3. Cálculos estequiométricos para la mezcla Cola-grafito-aluminio

<i>Reactantes</i>	<i>Por ciento</i>	<i>Productos</i>	<i>Por ciento</i>
Cola	74,590	Metales	0,333
Aluminio	21,245	Cerámica	16,835
Grafito	4,165	Espinelas	40,202
-	-	Carburos	42,630

Se diseña una mezcla reactiva a partir de la cual se logra, de forma simultánea y sostenible, obtener, sin casi uso de energía, varios productos con características muy disímiles de alta prestación y apreciable valor agregado.

3.2 Estudio termodinámico

El estudio termodinámico basado en el principio de Ellingham, se muestra en la Figura 1.

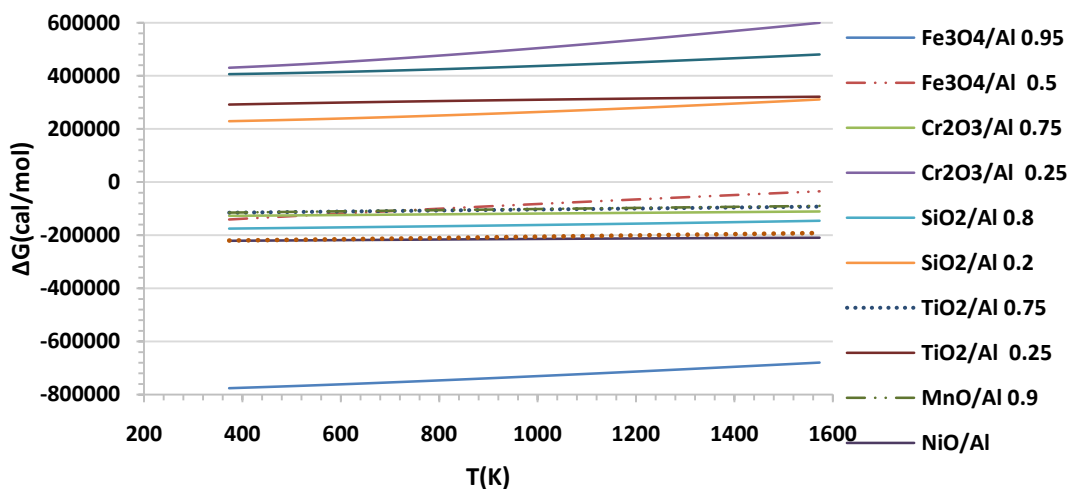


Figura 1. Comportamiento de ΔG (J/mol) vs T(K) para las ecuaciones tipo I, II y III, planteadas en la Tabla 1

La Figura 1 indica que las reacciones predichas en la Tabla 2 pueden ocurrir de manera espontánea, ya que, los valores de ΔG hallados para el rango de temperatura (300K - 1500K) presentan un valor negativo, exceptuando las siguientes reacciones: 3, 7, 10 y 16 que presenten un valor positivo de ΔG , lo que muestra que no ocurren de manera espontánea.

Es importante destacar que la reacción con mayor carácter espontáneo (ΔG más negativo) es la 12, la cual contiene la magnetita que es el reaccionante que se encuentra en proporción mayoritaria en la cola.

4. CONCLUSIONES

Las reacciones aluminotérmicas de las colas son espontáneas, propiciando la ocurrencia de reacciones autosostenidas; constituyendo una nueva alternativa para obtener materiales de alto valor de uso y altas prestaciones.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer al Dr.C. Rafael Quintana Puchol, su experiencia y conocimientos fueron fundamentales para el desarrollo de la presente investigación. Los autores aprecian profundamente la paciencia y dedicación mostrada, así como las críticas constructivas recibidas, las cuales le permitieron mejorar y enriquecer este estudio. Agradecen la inspiración recibida para seguir explorando y aprendiendo en el fascinante campo de los materiales.

REFERENCIAS

- Belokon, Y., Hrechanyi, O., Vasilchenko, T., Krugliak D., Bondarenko, Y., Development of new composite materials based on TiN–Ni cermets during thermochemical pressing., Elsevier B.V., Vol 16, 2022, pp. 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100724>
- Benito, L.M., Uniones heterógenas aceros especiales-cermet obtenidas mediante procesos de difusión (diffusion bonding y diffusion brazing)., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencia Químicas, Complutense de Madrid, España, 2011. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/47647>
- Gallego, J.M.C., Reacciones de auto-propagación inducidas mediante energía mecánica (MSR): sistemas metalT- carbono- nitrógeno., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencia Químicas, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España, 2007. <http://hdl.handle.net/11441/53131>
- Hendaoui, A., Vrel, D., Amara, A., Langlois, P., & Guerioune, M., A novel method for synthesis of low-cost Ti-Al-C-based cermets., International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol, 18, 2009, pp. 267-272. <https://doi.org/10.3103/S1061386209040062>
- Mei, J., Halldam, R.D., & Xiao, P., Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction. Scripta Materialia, Vol. 41, 1999, pp. 541-548. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00148-7)
- Miranda-Hernandez, J.G., La Torre, D., Diaz, S., & Rocha-Rangel, E., Synthesis, microstructural analysis and mechanical properties of alumina-matrix cermets.
-

- Epitoanyag-Journal of Silicate Based and Composite Materials., Vol. 62, No. 1, 2010, pp 2-5. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.1>
- Merzhanov, A.G., & Borovinskaya, I.P., Historical Retrospective of SHS: An Autoreview., International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis., Vol. 17, No. 4, 2008, pp. 242-265. <https://link.springer.com/article/10.3103/S1061386208040079>
- Olmos, P.A., Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor, Universidad Carlos III de Madrid, España, 2012.
- Quintana, R., Rodríguez, E., Perdomo, L., Paumier, Y., y Yanes, L., Concepción novedosa de la reutilización de los residuos sólidos de la industria hidrometalúrgica niquelífera cubana., Centro Azúcar, Vol. 43, No. 4, 2016, pp. 1-15. http://centrozucar.uclv.edu.cu/index.php/centro_azucar/article/view/155
- Remy, H., Lehrbuch der Anorganischen Chemie., Akademische Verlagsgesellschaft, 1961, pp. 739-748.
- Skidin, I.E., Vodennikova, O.S., Saithareiev, L.N., Baboshko, D.Y., & Barmenshinova, M.B., Technology of forming a wear-resistant thermite alloy layer based on the Fe-Cr-C system by self-propagating high-temperature synthesis., IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2023, pp. 1-9. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1254/1/012008>
- Subin, J.A., Merbin, J., & Pradeep, L.M., Cermet Systems: Synthesis, Properties, and Applications., Ceramics, Vol. 5, 2022, pp. 210–236. <https://doi.org/10.3390/ceramics502001>
- Weast, R.C.. Handbook of Chemistry and Physics., CRC PRESS, Boca Ratón, Florida, 1980, pp. 5-8.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no existen conflictos de interés.

CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

- M.Sc. Liena Yanes Sierra. Investigación, conservación de datos, redacción-primera redacción.
 - Dr.C. Evelin Rodríguez Sosa. Conceptualización, redacción - revisión y edición.
 - Lic. Elizabeth González Martínez. Redacción - revisión y edición.
-