

Reacciones en estado sólido para el sistema Al-MoO₃ en la fabricación de materiales compuestos Al₂O₃-aluminuros de Mo^(*)

J. Marín^{*,**}, J. Lisboa^{**}, P. Rojas^{**}, R. Rojas^{***}, P. Parada^{***}, J. Reyes^{*} y D. García^{****}

Resumen Los materiales compuestos de matriz cerámica (CMC's) de Al₂O₃ reforzados con partículas metálicas tienen propiedades mecánicas muy atractivas. Un área de investigación emergente es la fabricación de compuestos 3A (*Alumina-Aluminide-Alloys*), mediante la formación *in situ* de Al₂O₃ reforzada con metal elemental y/o aluminuros del metal, partiendo de polvos de aluminio y de óxidos metálicos. En este trabajo se estudian las reacciones en estado sólido para el sistema Al-MoO₃. Las reacciones de aluminotermia se estudian en vacío para el rango de temperaturas entre 25 °C y 750 °C y su evolución microestructural hasta 1.200 °C. Mediante análisis calorimétrico (DTA-TG y DSC) se determinó que para una velocidad de calentamiento de 1 °C/min en el rango crítico de temperaturas (500-600 °C) se logra el control de las reacciones de aluminotermia. Análisis por DRX y MEB indican que la microestructura del material compuesto sinterizado presenta una matriz de Al₂O₃ y una fase dispersa compuesta de aluminuros de Mo y molibdeno metálico. La composición de la mezcla precursora influye en la naturaleza de la fase dispersa del compuesto (aluminuros de molibdeno y/o Mo metálico), en las cantidades relativas de Al₂O₃/segunda fase y en la dureza del material sinterizado a 1.450 °C.

Palabras clave Material compuesto. Aluminotermia. Alúmina. Aluminuros. Molibdeno.

Solid state reactions in the Al-MoO₃ system for the synthesis of Al₂O₃-Mo aluminide composites

Abstract Ceramic matrix composites reinforced with metallic particles exhibit good mechanical properties. One research line has involved the fabrication of 3A (alumina-aluminide alloys) composites via *in situ* consolidation of aluminum reactive powders mixed with a metallic oxide. In this paper the solid state reactions for the Al-MoO₃ system and the effect of the precursor compositions for obtaining Al₂O₃ composites and intermetallic aluminides are studied. The reactions in vacuum for the 25 °C to 750 °C temperature range, and the microstructural evolution up to 1200 °C were studied. DTA-TG and DSC were used to determine that a heating rate of 1 °C/min at the critical range of 500-600 °C, resulted in controlled aluminothermic reactions. XRD and SEM showed that in the sintered composites a microstructure composed of an Al₂O₃ matrix and a Mo aluminide /metallic Mo dispersed phase was present. The precursor composition affects the dispersed phase in the composite (Mo aluminides and/or metallic Mo), the relative Al₂O₃ /second phase quantities, and the hardness of the composite sintered at 1450 °C.

Keywords Composite. Aluminothermic. Alumina. Aluminide. Molybdenum.

(*) Trabajo recibido el día 11 de Marzo de 2001 y aceptado en su forma final el día 18 de Agosto de 2001.

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, P.O. Box 10233, Santiago-Chile.

(**) Unidad de Combustible, Comisión Chilena de Energía Nuclear, P.O. Box 188-D, Santiago-Chile.

(***) Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso-Chile.

(****) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Federal de Santa Catarina, Florianópolis-Brasil.

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia una variedad de materiales compuestos Al₂O₃/aluminuros intermetálicos, obtenidos mediante el control de reacciones de aluminotermia y posterior sinterización convencional^[1-3]. Los materiales precursores para la síntesis de compuestos de este tipo consisten en polvos de aluminio, óxidos metálicos y/o metales elementales intensamente molidos en molino *atritor*, compactados uniaxialmente y sometido, después, a un ciclo térmico que permite el control de la reacción de aluminotermia y la posterior sinterización del compuesto^[1-4]. Las propiedades de los aluminuros intermetálicos tienen similitud con algunas cerámicas avanzadas, tales como alto punto de fusión, baja densidad, buena resistencia a la corrosión y oxidación. Los compuestos de matriz cerámica con fases dispersas de aluminuros intermetálicos tienen potenciales aplicaciones en el ámbito de las operaciones a elevadas temperaturas^[5]. En los últimos años se ha demostrado que el proceso de obtención *in situ* de materiales compuestos denominado 3A es altamente favorable cuando se verifican las reacciones de aluminotermia de forma controlada^[1-4]. La formación de Al₂O₃ comienza con la aparición de Al₂O₃- γ de transición a temperaturas menores de 700 °C. La formación de aluminuros comienza con fases ricas en aluminio que son más estables termodinámicamente^[6-7]. Para lograr el control de la reacción de aluminotermia es necesario utilizar velocidades de calentamiento bajas, permitiendo la conversión lenta de los reactivos a productos y dando más tiempo para la disipación de calor.

Considerando que no existe interacción entre la alúmina y el molibdeno^[8-9], se discute el efecto de la composición inicial sobre las reacciones involucradas en la formación de los compuestos de matriz de Al₂O₃ reforzada con aluminuros de molibdeno y/o molibdeno metálico y el desarrollo de las fases en el rango comprendido entre 25 °C hasta la temperatura de sinterización para el sistema Al-MoO₃.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizaron polvos de aluminio (Baudier, Francia) y de trióxido de molibdeno purificado (Moly-met, Chile) en dos mezclas precursoras, con proporciones relativas de Al/MoO₃ de 50/50 y 60/40 en volumen, denominadas M1 y M2 respectivamente. Los polvos se molieron en un molino de al-

ta energía tipo *atritor*, a 700 rpm durante 7 h. El molino consta de un vástago de acero inoxidable con paletas de zirconia parcialmente estabilizada, PTZ, (Tosoh Europe B.V.) concéntricas en ángulo de 120° en una cámara de molienda de alúmina (Netzsch Feinmahltechnik GmbH). Como cuerpo de molienda se utilizaron bolas de zirconia estabilizada con ytria (5,1 % en peso), YTZ, (Tosoh Europe B.V.) de 3 mm de diámetro y el medio líquido utilizado fue acetona de 95 % de pureza.

El producto de la molienda fue secado al aire durante 24 horas y posteriormente pasado bajo tamiz de #200 (75 μ m). En la tabla 1 se resumen las características del producto de la molienda. Se fabricaron pastillas de 15,7 mm de diámetro, compactadas de forma cilíndrica a una presión de 550 MPa, después de lo cual fueron sometidas a un ciclo térmico en vacío ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Pa), utilizando un horno de resistencia de wolframio (ASTRO Industries Inc., USA). El ciclo térmico utilizado para el estudio de las reacciones se realizó con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta la temperatura de 350 °C, a partir de la cual la velocidad de calentamiento se disminuyó a 1 °C/min hasta completar el ciclo a la temperatura de 750 °C. Las temperaturas consideradas para el estudio de las reacciones se definieron cada 50 °C, en el rango de temperaturas entre 300 y 750 °C, durante 60 min y posterior enfriamiento en el horno (20 °C/min) hasta temperatura ambiente. A temperaturas superiores, tanto para el estudio de cambio microestructural hasta 1.200 °C como para la sinterización a 1.450 °C, se utilizó el mismo ciclo térmico hasta 750 °C, temperatura a partir de la cual la velocidad de calentamiento se aumentó a 30 °C/min hasta la temperatura final, con mantención de 60 min para el estudio de cambios microestructurales y de 2 h para la sinterización.

Para el análisis del calor liberado durante las reacciones de formación y la pérdida en peso

Tabla 1. Caracterización de polvos antes y después de la molienda

Table 1. Powder characterization before and after milling

Mezcla	Mezcla precursora			Producto de molienda		
	d ₅₀ μ m	d ₈₀ μ m	Moda μ m	d ₅₀ μ m	d ₈₀ μ m	Moda μ m
M1	18,81	23,38	20,69	1,87	2,51	1,69
M2	12,30	24,34	26,17	1,52	2,42	1,45

durante el ciclo, se realizaron ensayos de análisis térmico diferenciales y termogravimétricos (DTA-TG) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en atmósfera de argón (STA 409C, Netzsch). Se utilizó difracción de rayos X (D5000, Siemens, Alemania) para la determinación de las fases presentes antes y después del tratamiento térmico. El desarrollo microestructural y composición química se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (DSM 940 Scanning Microscope, Zeiss, Alemania) y microanálisis (JEOL JSM-5410 Scanning Microscope). Las densidades se midieron mediante picnometría de helio (AccuPyc 1330, Micrometrics Inc., USA). Para la cuantificación de las fases se utilizó el *software* SigmaScan Pro 5.0 (SPSS Inc., USA) y la dureza se determinó con un durómetro Vickers (FINOTEST 38536, Karl Frank, Alemania).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Preparación de mezclas precursoras

En la figura 1 se presenta un ejemplo del efecto de la molienda en la mezcla de polvos de aluminio y trióxido de molibdeno utilizado para la composición M2 (60/40 % v). Los antecedentes más importantes para ambas composiciones se resumen en la tabla I. Este producto de molienda con un d_{80} inferior a 3 μm permite, según la bibliografía estudiada^[1-4], lograr el adecuado control de las reacciones de aluminotermia necesaria para la obtención de los materiales compuestos del tipo 3A.

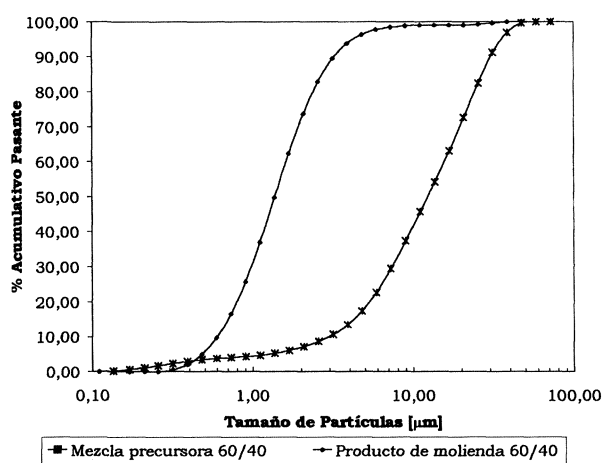


Figura 1. Caracterización granulométrica de polvos precursoras y producto de molienda para mezclas tipo M2.

Figure 1. Cumulative plot of M2 type powder mixtures before and after milling.

Rev. Metal. Madrid 38 (2002)

Los análisis químicos realizados a las muestras antes y después de la molienda permiten afirmar que no se producen reacciones químicas entre las materias primas durante el proceso, pero sí una leve contaminación con zirconia proveniente del sistema de molienda utilizado (aproximadamente 0,03 % p de Zr). Estos análisis reportan purzas superiores al 99,5 % para el trióxido de molibdeno, con impurezas en cantidades inferiores a las 50 ppm cada una (W, K, Cu, Na, S, C, SiO_2 , Fe y As). El aluminio utilizado presenta una pureza también superior al 99,5 %, cuya mayor impureza es el Fe (0,39 %) y el Si (0,3 %), mientras las otras impurezas están presentes en cantidades inferiores a las 30 ppm (Zn, Cu, Ti, Mg).

La presión de compactación de estos polvos finamente molidos, se definió a partir de su curva de densificación, mostrada en la figura 2, estableciéndose una carga de 550 MPa.

3.2. Control de las reacciones

En la figura 3 se muestran los cambios de presión durante el calentamiento. Estos datos se obtuvieron a partir de un medidor de ionización por cátodo frío, con un rango de lectura entre 0,01 y $1 \cdot 10^{-7}$ torr. El primer cambio de presión se produce a, aproximadamente, 100 °C y está asociado a la eliminación de humedad de la muestra, siendo consistente con la literatura^[10]. Los siguientes cambios de presión (aproximadamente a 170 y 250 °C), se atribuyen a la eliminación del desmoldante de silicona (con hidrocarburos livianos como solvente) utilizado en la compactación y a la descomposición

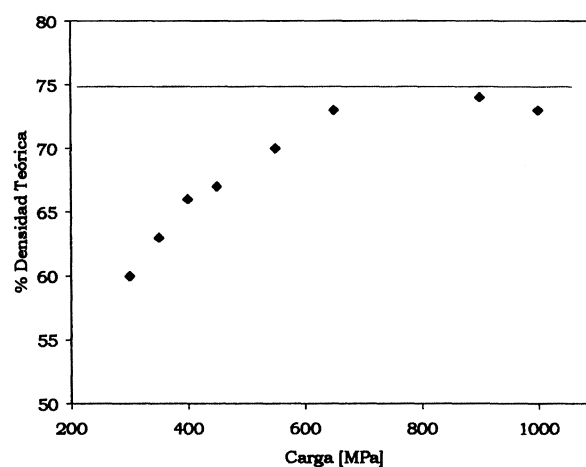


Figura 2. Curva de compresibilidad de la mezcla de polvos tipo M1.

Figure 2. Compressibility graph for M1 type powder mixture.

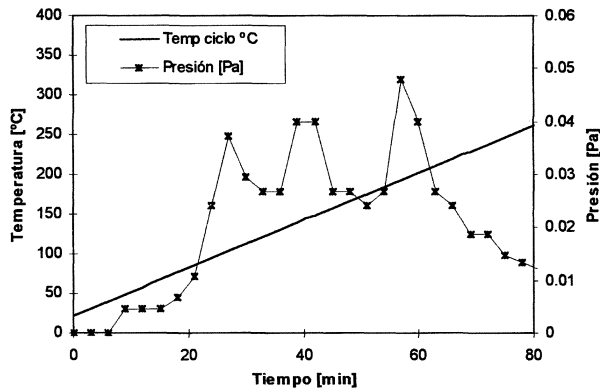
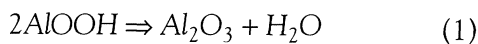


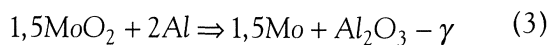
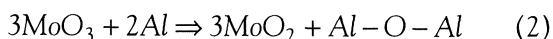
Figura 3. Variaciones de presión entre 25-250 °C durante el desgasificado de los compactos tipo M1 y M2.

Figure 3. Pressure variations between 25-250 °C for type M1 and M2 compacts during degassing.

de algunos óxidos e hidróxidos de aluminio, respectivamente^[11]. Los análisis térmogravimétricos indicaron pérdidas de peso de alrededor del 9 % hasta 400 °C, lo que se atribuye a la eliminación de materia orgánica (desmoldante y acetona residual) y humedad de los compactos. Los hidróxidos, principalmente gibbsita y bayerita (Al(OH)₃), se descomponen en bohemita (AlOOH-γ), que cristaliza espontáneamente entre 100 y 300 °C. Posteriormente, esta bohemita se descompone en alúmina-γ de transición entre 350 y 550 °C, representado en la reacción de la ecuación (1), lo que no se detecta mediante análisis por DRX. Según Vignes *et al.*, el producto de esta reacción es alúmina amorfa^[12].



La presencia de una fase amorfa Al-O-Al proveniente de la reducción del MoO₃ por aluminio fue investigada por S.C. Deevi^[13] y evidenciada por Yuxhvid *et al.*^[14] en el sistema WO₃-CoO-Al-C. El difractograma de la figura 4, correspondiente a la mezcla M2, muestra la reducción del MoO₃ a MoO₂ a 400 °C según la ecuación (2). La cristalización de Al₂O₃-γ comienza alrededor de 500 °C según la reacción de la ecuación (3).



$$\Delta G_{823}^0 \text{ °C} = -746,456 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{823}^0 \text{ °C} = -777,677 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

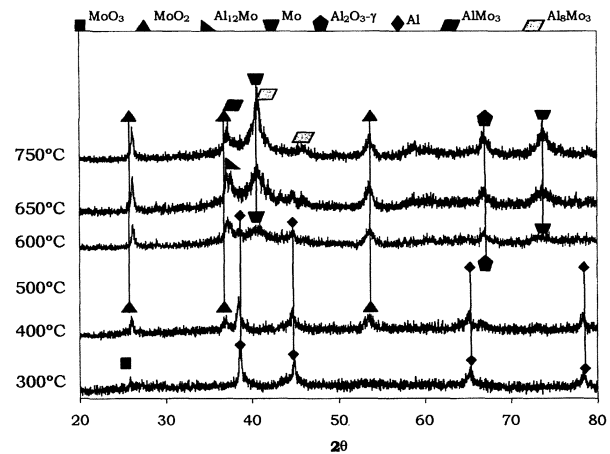


Figura 4. Secuencia de difractogramas entre 300-750 °C mostrando las transformaciones durante el ciclo térmico.

Figure 4. XRD diagrams for samples after heat treatment at different temperatures (300-750 °C) showing the transformations.

La condición altamente exotérmica de la reacción de reducción presenta una dependencia con la velocidad de calentamiento, como se aprecia en el análisis por DSC de la figura 5. Se puede observar la presencia de dos picos exotérmicos, evidenciados al analizar las curvas correspondientes a 3 y 4 °C/min. La curva correspondiente a 2 °C/min se hace imperceptible a los cambios de calor, sin embargo se observan los mismos picos en forma muy tenue. La curva de 4 °C/min presenta un pico exotérmico a aproximadamente 545 °C y un segundo

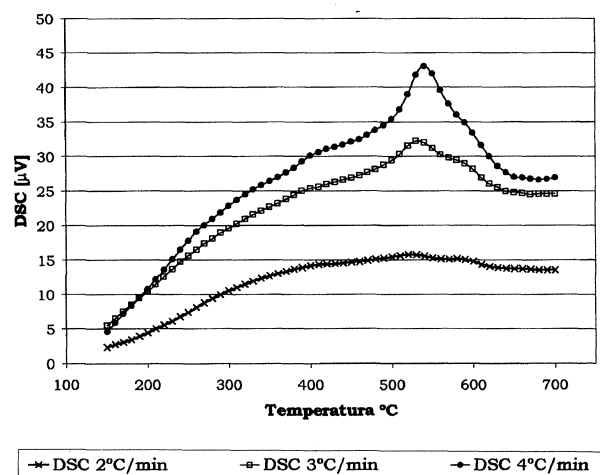


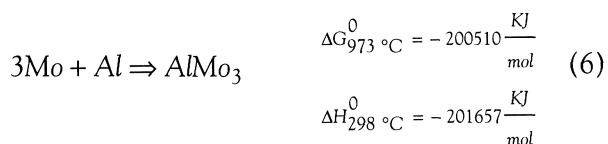
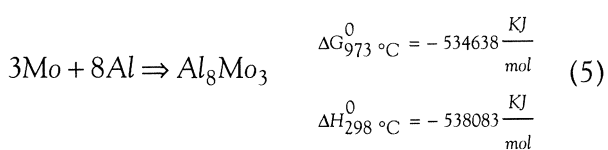
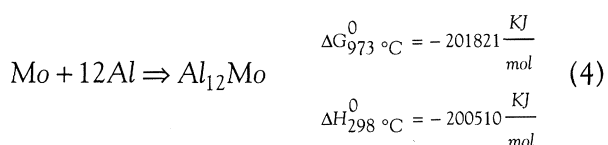
Figura 5. Curvas por DSC en el rango 150-750 °C. Se aprecia una mejor disipación de calor al reducir la velocidad de calentamiento.

Figure 5. DSC curves of compacts between 150-750 °C, showing a better heat dissipation after decreasing the heating rate.

pico solapado a una temperatura inferior a los 600 °C. Sin embargo, para la curva correspondiente a 3 °C/min se presenta, en forma más clara, este segundo pico levemente exotérmico a 580 °C.

Los análisis conjuntos de DRX/DSC indican que el primer pico exotérmico corresponde a la reducción del MoO₂ con liberación de molibdeno elemental y formación de Al₂O₃-γ de transición y el segundo pico exotérmico se atribuye a la formación de aluminuros de Mo que ocurren en el rango 600-750 °C detectados mediante análisis por DRX. Sin embargo, según los análisis por DSC presentados en la figura 5, esta reacción se inicia bajo los 600 °C.

Se plantea que la formación de aluminuros de molibdeno estables se produce en dos etapas. En la primera de ellas, debido a la presencia de zonas de mayor contenido de aluminio con respecto al molibdeno elemental liberado, se forma un aluminuro de molibdeno del tipo Al₁₂Mo, a temperaturas por debajo de los 600 °C, de acuerdo a la reacción de la ecuación (4). En una segunda etapa, este compuesto, a temperaturas por encima de 700 °C libera aluminio por difusión a través de la interfase molibdeno/aluminuro^[3], contribuyendo así a la formación de aluminuros de molibdeno más estables de acuerdo a las reacciones de las ecuaciones (5) y (6), presentando un alto calor de formación y altas energías libres de Gibbs calculadas a partir de datos reportados en la literatura^[15].



3.3. Influencia de la composición en la microestructura

Los análisis por DRX para las mezclas precursoras M1 y M2 tratadas térmicamente a temperaturas entre 750 ° y 1.200 °C (figuras 6a y 6b, respectivamente), permiten afirmar que el mayor contenido

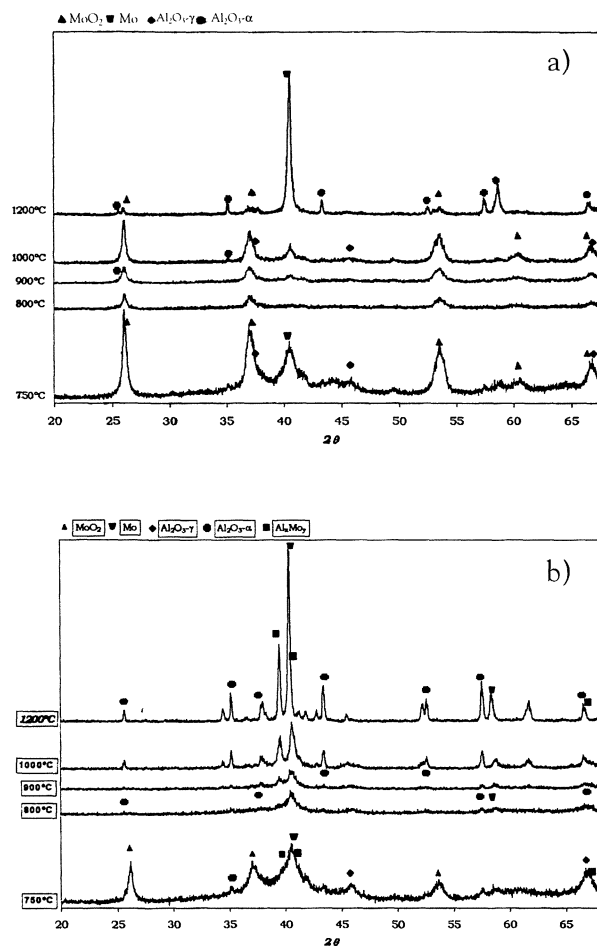


Figura 6. Secuencia de difractogramas entre 750-1.200 °C mostrando las transformaciones durante el ciclo térmico para: (a) M1; (b) M2.

Figure 6. XRD diagrams between 750-1.200 °C, showing the transformations during heat treatment for (a) M1; (b) M2.

de aluminio en la muestra M2 completa la reducción del MoO₂, no siendo suficiente el aluminio para la mezcla M1. Además, se observa que la transformación de Al₂O₃-γ de transición a Al₂O₃-α estable se inicia a aproximadamente 900 °C, para ambas composiciones.

Las muestras se sinterizaron en vacío a 1.450 °C durante 2 h. El efecto de la composición de la mezcla precursora en la densificación y el contenido volumétrico de Al₂O₃ y segunda fase señala que, para la muestra de composición M1, que presenta una microestructura más fina, se logra alcanzar el 97,5 % de densificación (determinado como el complemento del porcentaje volumétrico de poros) y un contenido del 71 % vol de Al₂O₃. La muestra M2 presenta una densificación del 99 % y un 74 % vol de Al₂O₃. En ambas muestras, la segunda fase consta de molibdeno elemental y

aluminuros de molibdeno. En la muestra M1, la segunda fase es mayoritariamente Mo elemental, mientras que M2 presenta una mayor presencia de aluminuros del tipo AlMo₃. Ambas muestras lograron buenos niveles de consolidación, como se ve reflejado en los valores de dureza obtenidos (1.230 HV-2 para la muestra M1 y 1.615 HV-2 para M2).

Las micrografías de las figuras 7a y 7b, muestran las microestructuras de las muestras sinterizadas para cada composición. Los resultados de microanálisis indican la presencia de una matriz de Al₂O₃-α (zona oscura) para ambas composiciones y Mo metálico (zona clara), principalmente para la mezcla M1, y Mo metálico y aluminuros de Mo dispersos para la mezcla M2. La figura 8 muestra la

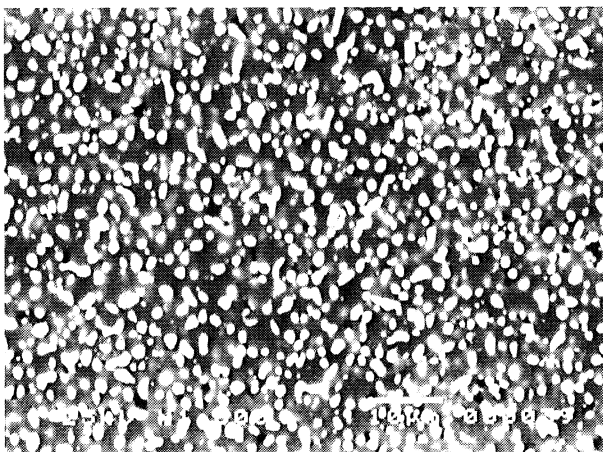
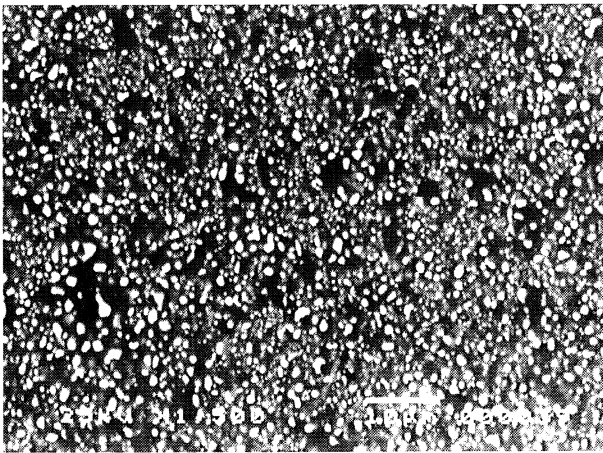


Figura 7. Micrografías electrónicas de barrido contrastadas de probetas sinterizadas tomadas para: (a) Mezcla M1; (b) Mezcla M2; x1.500. El análisis por DRX indica una mayor presencia de Mo para M1 y de aluminuros de molibdeno y Mo para M2.

Figure 7: SEM pictures of sintered specimen for: (a) M1; (b) M2; x1.500. XRD analysis indicates a greater Mo content for M1 and a greater Mo and molybdenum aluminide content for M2.

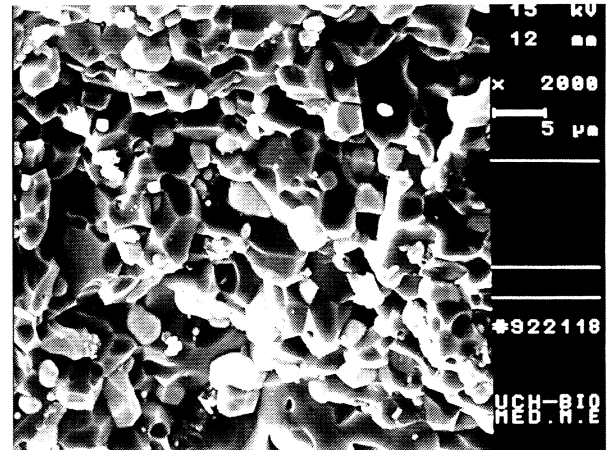


Figura 8. Micrografía electrónica de barrido de superficie de fractura para mezcla M2; x2.000.

Figure 8. SEM picture of fracture surface for M2 composition; x2.000.

superficie de fractura de una probeta ensayada a flexión (4 puntos) cuya composición corresponde al tipo M2, sinterizada por un tiempo excesivamente largo, 12 h, para hacer crecer la microestructura y poder observar mejor la morfología y distribución de las partículas que conforman la matriz de Al₂O₃ (partículas más oscuras) y los aluminuros de Mo dispersos (partículas claras). Producto de la fractura, se observan zonas facetadas en las partículas donde existió adherencia con las partículas de aluminuros y/o de molibdeno.

4. CONCLUSIONES

- Las temperaturas críticas a las cuales ocurren las reacciones en estado sólido para el sistema Al-MoO₃ se encuentran en el intervalo de 500-600 °C en vacío.
- Las reacciones en estado sólido tienen una fuerte dependencia de la velocidad de calentamiento, logrando un control adecuado con una velocidad de 1 °C/min, lo que coincide con la literatura discutida.
- Los aluminuros más estables (Al₈Mo₃ y AlMo₃), son obtenidos a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del aluminio y se forman a partir de Al₁₂Mo, que aparece a temperaturas menores de 660 °C.
- La relación Al/MoO₃ inicial influye directamente en el mecanismo de la reducción del MoO₃ a MoO₂ y en la composición final del material compuesto.

- Es posible la obtención de materiales compuestos de alúmina, densificados con dispersión de aluminuros y/o Mo metálico mediante aluminotermia controlada y sinterización convencional sin presión en el sistema Al-MoO₃, logrando altos niveles de densificación y dureza.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT), Proyecto N°1990579 y a la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

REFERENCIAS

- [1] D.E. GARCÍA, J. BRUHN, S. SCHICKER, R. JANSSEN y N. CLAUSSEN, *Ceram. Trans.* 79 (1996) 219-230.
- [2] N. CLAUSSEN, R. JANSSEN y D.E. GARCÍA, *J. Mater. Res.* 11,11 (1996) 2.884-2.888.
- [3] S. SCHICKER, D.E. GARCÍA, J. BRUHN, R. JANSSEN y N. CLAUSSEN, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 9 (1997) 2.294-2.300.
- [4] N. CLAUSSEN, D.E. GARCÍA, y R. JANSSEN, German Pat. Application DE 4447130.0 filing date December 29, 1994.
- [5] E.M. SCHULSON, *Int. J. Powder Metall.* (1987) 2.325-2.332.
- [6] J. BRUHN, S. SCHICKER, D.E. GARCÍA, R. JANSSEN, F. WAGNER y N. CLAUSSEN, CMMC 1996, Spain.
- [7] D.E. GARCÍA, S. SCHICKER, J. BRUHN, R. JANSSEN y N. CLAUSSEN, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 9 (1997) 2.248-2.252.
- [8] D.T. RAHKIN, J.J. STIGLICH, D.R. PETRAK y R. RUH, *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 6 (1971) 277-285.
- [9] J.H. WESTBROOK y R.L. FLEISCHER, *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, vol. 1-2, John Wiley & Sons Ltd., England, 1995.
- [10] D.H. HOLZ, S. WU, S. SCHEPPOKAT y N. CLAUSSEN, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 10 (1994) 132-136.
- [11] K. WEFERS, Alumina Chemicals, *Am. Ceram. Soc. Sec. II* (1990) 15-21.
- [12] J. VIGNES, L. MAZEROLLES y D. MITCHEL, *Key Eng. Mat.* (1997) 133-136 y 432-435.
- [13] S.C. DEEVI y S. DEEVI, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 415-420.
- [14] V.I. YUKHVID, I.P. BOROVINSKAYA y A.G. MERZHANOV, *Combust. Explos. Shock Waves* 19 (1983) 277.
- [15] R.H. LAMOREAUX y R. FERRO, *At. Energy Rev. Special Issue* 7 (1996) 113-117.