

# Preparación de cermets $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ por molido mecánico

C. Laborde<sup>1</sup>, L.C. Damonte\* y L. Mendoza-Zélis\*

\*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C.67, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>1</sup>Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

e-mail: claborde@venus.fisica.unlp.edu.ar

Se analizó la producción de nanodispersiones cerámico-metal (*cermets*) mediante el molido mecánico de polvos a través de la reacción de sustitución  $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}\rightarrow 2\text{Fe}+\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se realizó un análisis del desarrollo progresivo de la reacción en función del tiempo de molido, monitoreándose la temperatura y la presión durante el proceso. Los sistemas fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) obteniéndose el tamaño de grano de las fases involucradas. El orden local en torno del Fe fue analizado por espectroscopía Mössbauer (EM). Los polvos fueron también examinados por microscopía de transmisión electrónica (MTE). Se investigó la influencia de parámetros tales como tamaños de grano, temperatura alcanzada en el cilindro, temperatura de ignición e intensidad de trabajo mecánico en el desarrollo de la reacción.

The production of metal-ceramic nanodispersion (*cermets*) by mechanical milling of powders through the substitution reaction  $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}\rightarrow 2\text{Fe}+\text{Al}_2\text{O}_3$  was analyzed. The progress of the reaction with milling time was studied recording the temperature and pressure during the process. The powders were analyzed by X ray diffraction (XRD) and the grain size of the involved phases were obtained. The local order around Fe probe atoms was studied by Mössbauer Spectroscopy (ME). The powders were also characterized by TEM. The influence of different parameters like grain size, temperature inside the cylinder, ignition temperature and mechanical work intensity on the evolving reaction was investigated.

## I INTRODUCCIÓN

Los *cermets* (aleaciones de cerámica y metal) pertenecen a una nueva generación de materiales en los que se pretende reducir la fragilidad de las cerámicas por el agregado de metales dúctiles. Las interfaces del compuesto cerámico-metal tienen en general una débil cohesión. Con la inserción de partículas nanométricas de metal se pretende mejorar las propiedades mecánicas del compuesto [1].

Debido a su gran versatilidad el molido mecánico es una de las técnicas más usadas para la preparación de dichas aleaciones [2,3]. En particular, ha sido extensamente aplicada para la reducción de óxidos metálicos, proceso que usualmente requiere de altas temperaturas [4,5].

La reacción de desplazamiento  $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}\rightarrow 2\text{Fe}+\text{Al}_2\text{O}_3$ , permite, simultáneamente, refinar el metal y obtener la dispersión heterogénea. Esta reacción está caracterizada por una alta entalpía de formación (-847.6 Kjoule/mole) produciendo la llamada combustión autosostenida. La temperatura adiabática del proceso fue calculada en 3692K [4,6].

El presente trabajo tiene como objetivo la fabricación de los *cermets* mediante molido mecánico a temperatura ambiente realizando un análisis del desarrollo progresivo de la reacción en función del tiempo de molido. El estudio mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer permitirá obtener información detallada de los posibles parámetros que gobiernan la reacción.

## II EXPERIMENTAL

Cantidades estequiométricas de polvos de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hematita) 99,99% y de aluminio (-325 mesh) 99,5% de Johnson Matthey fueron molidas en un molino

vibratorio Restch MM2 a una frecuencia de 26 Hz. Los polvos fueron manipulados siempre bajo atmósfera de Ar, encapsulados en un cilindro de 7,5 cm<sup>3</sup> de capacidad y una bola de 12 mm de diámetro ambos de acero con una relación de masa de b/p ~ 7:1. A todas las muestras en proporción estequiométrica se le añadió un 10 % más de Al para compensar la pérdida de metal por la oxidación superficial de la muestra.

Durante la molienda se registró la variación de la temperatura mediante una termocupla introducida en un hueco exterior a la cámara y la presión en su interior (figura 1).

Los polvos molidos fueron analizados por difracción de rayos X (DRX, difractómetro Philips PW 1710) utilizando radiación  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.154184$  nm).

Para el análisis por espectroscopía Mössbauer (EM) se utilizó un espectrómetro convencional bajo geometría de transmisión sobre <sup>57</sup>Fe.

Algunas muestras fueron también analizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) a fin de observar la morfología de las fases involucradas.

## III. RESULTADOS

La Figura 2 muestra las curvas de presión y temperatura registradas durante las moliendas. En aquellas muestras en las que tuvo lugar la reacción de desplazamiento se observa tanto un pico de presión como de temperatura.

Luego de cada molienda los polvos fueron analizados por DRX y EM. Los difractogramas de rayos X obtenidos (Figura 3) muestran que previo a la ocurrencia de la reacción las únicas líneas presentes son las correspondientes a los polvos de partida, hematita y aluminio. Luego de ocurrida la reacción, se observa la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Fe}$ .

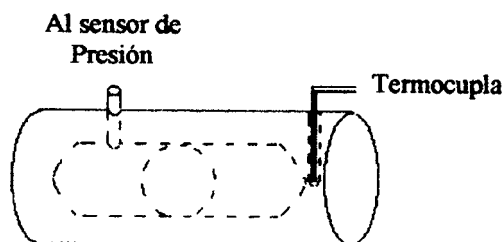


Figura 1: Esquema de las características generales del cilindro

La Figura 4 muestra las micrografías electrónicas obtenidas por MET de los polvos antes y después de la reacción de reducción. En ellas se observa la diferencia en el tamaño de las fases involucradas como así también la diferente morfología de las mismas. En la muestra donde ya ocurrió la reacción las zonas oscuras indican la presencia de  $\alpha$ -Fe, tal como fuera confirmada por microanálisis.

Los resultados Mössbauer también muestran la ocurrencia repentina de la reacción. Para aquellas moliendas en que no ocurrió la reacción de desplazamiento (0,5, 1h, 1.5h de molido mecánico) los espectros se ajustan con una única interacción magnética correspondiente a hematita,  $Fe_2O_3$ . El ajuste mejora con la adición de una pequeña fracción (2 ó 3%) de una componente cuadrupolar. Los parámetros resultantes de los ajustes por cuadrados mínimos se muestran en la Tabla I y los correspondientes espectros en la Figura 5. De ellos puede apreciarse la reducción del  $Fe_2O_3$  ya que el espectro Mössbauer luego de ocurrida la

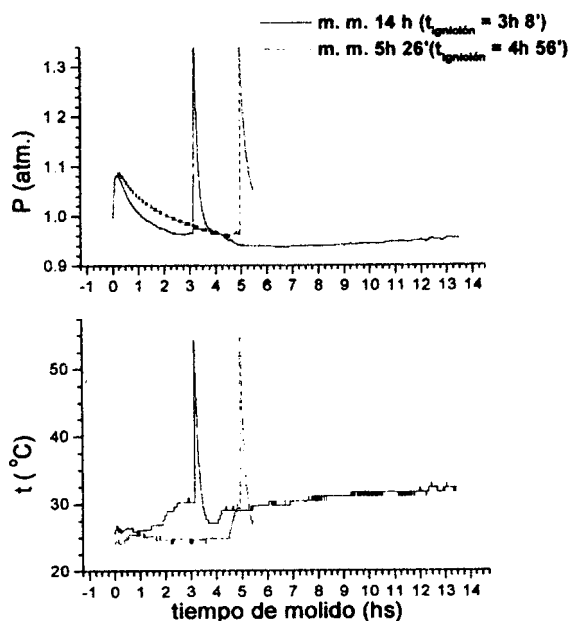


Figura 2: Curvas de Presión y temperatura en función del tiempo de molido.

reacción refleja el sextete característico del  $\alpha$ -Fe. En estos casos los ajustes mejoran teniendo en cuenta otro sitio magnético y una o dos componentes cuadrupolares minoritarias.

#### IV. DISCUSIÓN

De los espectros DRX, EM y de las curvas de presión y temperatura se infiere que la reacción no se produce en forma gradual. En este tipo de reacciones se llega a un punto crítico, pasado el cual la misma se produce en la forma de una combustión autosostenida y el proceso se completa en fracciones de segundo.

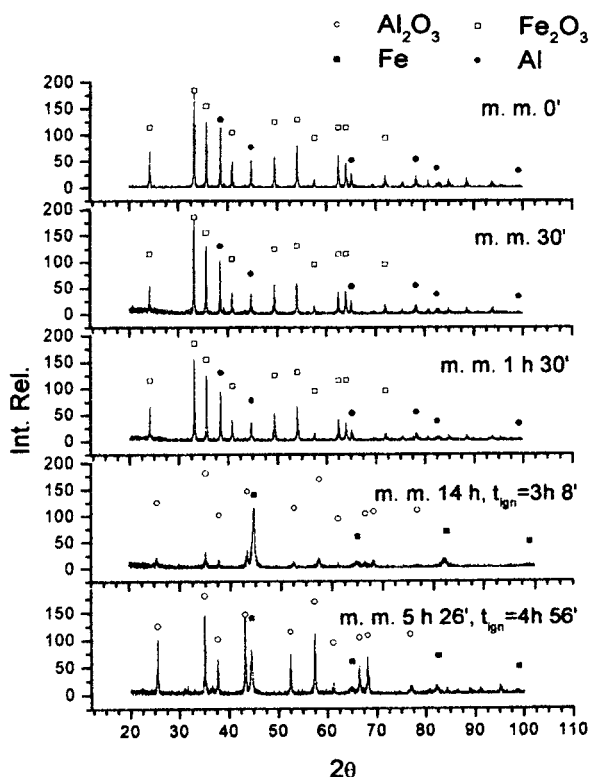


Figura 3: Diagramas de difracción de Rayos X en función del tiempo de molido.

De los difractogramas de rayos X se calculó el tamaño de grano de la hematita, utilizando la fórmula de Scherrer. En la Figura 6 se graficaron estos resultados indicando que la reacción de desplazamiento tiene lugar cuando el tamaño de grano de la hematita es menor a 25nm. En la misma figura se muestra, con símbolos abiertos, el tamaño de grano estimado de la hematita en el momento de la reacción para aquellas muestras molidas más de 2 horas. El punto con símbolo lleno para t=13hs. corresponde a una muestra preparada en forma no estequiométrica (25% Al menos), motivo por el cual no reaccionó.

Debido al intenso calor generado, el tamaño de grano de los productos es inicialmente grande [7], reduciéndose a medida que aumenta el tiempo de molido adicional. En nuestro caso, se estabilizan en 7 y 20 nm para  $\alpha$ -Fe y  $Al_2O_3$ , respectivamente. Las propiedades mecánicas de

TABLA 1: Parámetros hiperfinos resultantes de los ajustes por cuadrados mínimos.  
 IS: corrimiento isomérico relativo al  $^{57}\text{Fe}$ ;  $\Delta Q = eQV_{zz}(1+\eta^2/3)^{1/2}/4$ ;  $H_{hf}$ : campo magnético hiperfino.

Muestra	f (%)	IS (mm/s)	$\Delta Q$ (mm/s)	$H_{hf}$ (mm/s)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	100	0.043 <sub>12</sub>	-0.106 <sub>1</sub>	8.102 <sub>2</sub>
m. m.	98	0.0409 <sub>14</sub>	-0.089 <sub>14</sub>	8.084 <sub>2</sub>
30'	1.6	-0.036 <sub>22</sub>	-0.24 <sub>2</sub>	
m. m.	97	0.0444 <sub>14</sub>	-0.0852 <sub>14</sub>	8.181 <sub>2</sub>
1 h 30'	3	-0.18 <sub>2</sub>	-0.31 <sub>2</sub>	
m. m.	71	-0.101 <sub>1</sub>		5.236 <sub>2</sub>
14 h	23	-0.069 <sub>5</sub>		4.9 <sub>1</sub>
$t_{ign} = 3\text{ h } 8'$	4	0.075 <sub>56</sub>	0.45 <sub>6</sub>	
	1.7	0.79 <sub>6</sub>	0.91 <sub>7</sub>	
m. m.	68	-0.100 <sub>2</sub>		5.323 <sub>2</sub>
5 h 26'	19	-0.71 <sub>6</sub>		4.98 <sub>1</sub>
$t_{ign} = 4\text{ h } 56'$	3.7	0.962 <sub>32</sub>	0.84 <sub>3</sub>	
	6	0.15 <sub>3</sub>	0.39 <sub>3</sub>	
	3	0.29 <sub>4</sub>	-0.106	8.44 <sub>5</sub>

los cermets mejoran con el menor tamaño de las nanopartículas, por lo tanto, debería evitarse la ignición durante la molienda. Habitualmente se incorpora a los polvos de partida una cierta cantidad de alúmina o algún otro metal logrando una transformación gradual. [8].

Los espectros Mössbauer para aquellas moliendas en las que no se produjo la reacción de desplazamiento muestran la señal característica de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y una pequeña fracción de una interacción cuadrupolar que aún no hemos podido identificar. Quizás la presencia de esta fase paramagnética sea la responsable del retraso en el desarrollo de la reacción, ya que su fracción aumenta con el tiempo de molido.

Luego de ocurrida la reducción el 90% de los átomos de Fe se encuentran en entornos correspondientes al  $\alpha\text{-Fe}$ . De ellos un 70% poseen sólo vecinos Fe, y un 20% tienen al menos un vecino Al, dado que es necesario introducir en el ajuste un campo magnético hiperfino inferior ( $H_{hf} \cong 5.00$  mm/s). Este hecho indica que parte del Al se ha incorporado en la red del  $\alpha\text{-Fe}$ . Resultados similares fueron observados por Nasu y colaboradores [9] durante el molido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ .

Finalmente, se observa que una cierta cantidad de átomos de Fe y de Al forman otro compuesto, un óxido mixto,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (hercinita), cuyos parámetros hiperfinos son bien conocidos. Este compuesto tiene la estructura de una espinela, con los sitios tetraédricos ocupados por Fe(II) y los octaédricos por Al(III) [10]. El valor medio del corrimiento isomérico correspondiente a un átomo de Fe con estado de oxidación II en un sitio tetraédrico se conoce que es 0.94 mm/s mientras que el correspondiente a un Fe(III) en un sitio octaédrico es de 0.37 mm/s [11]. Los valores de los parámetros ajustados en este trabajo son promedios de los reportados para esta espinela. Asignando las dos componentes cuadrupolares observadas en los espectros de aquellas muestras que experimentaron la reacción de desplazamiento a átomos de Fe en la hercinita, no es posible descartar la existencia de cierto desorden catiónico en esta espinela originado por el método de preparación.

## V. CONCLUSIONES

Mediante el molido mecánico de polvos elementales se



Figura 4: Micrografías MET de los polvos molidos. Izquierda, previo a la reacción; derecha luego de la reacción.

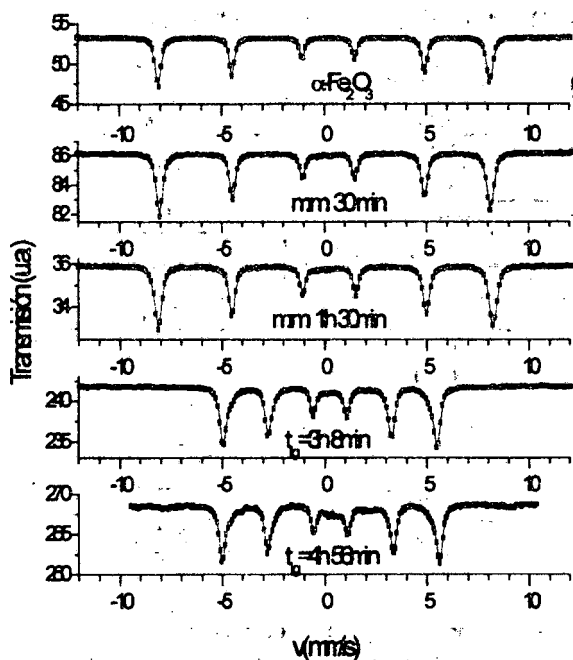


Figura 5: Espectros Mössbauer en función del tiempo de molido.

logró la reacción de desplazamiento  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Se ha observado que la reacción no procede en forma progresiva sino que tiene lugar cuando los polvos de partida alcanzan un tamaño crítico menor a 25 nm. Luego de ocurrida la reacción de reducción se observa, también, la formación de la espinela  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (hercinita). Por espectroscopía Mössbauer se observa una segunda interacción cuadrupolar que bien podría deberse a un desorden catiónico en la espinela o a la formación de algún otro compuesto. Experimentos complementarios se encuentran en ejecución a fin de identificar la fase

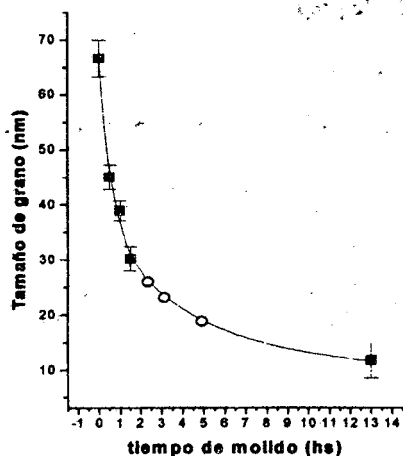


Figura 6: Evolución del tamaño de grano de la hematita con el tiempo de molido. ■ moliendas en las que NO ocurrió la reacción; ○ estimado de moliendas en las que SI ocurrió la reacción.

paramagnética presente tanto antes como después de la reacción.

#### AGRADECIMIENTOS

Programa de Cooperación Interuniversitaria de la AECE (Agencia Española de Cooperación Internacional) y al Serveis Científicotécnico de la Universidad de Barcelona por las medidas TEM.

#### REFERENCIAS

- 1- D.Osso, O.Tillement, G.Le Caer and A.Mocellin; J.Mat.Sci. 33 (1998) 3109-3119.
- 2- G.B.Schaffer and P.G.McCormick; Met.Transactions.A 23 A (1992) 1285.
- 3- J.S.Forrester and G.B.Schaffer; Met.and Mat.Trans. A, 26 A (1995) 725.
- 4- G.B.Schaffer and P.G.McCormick; Mat.Sci.For. 88-90 (1992) 779-786.
- 5- P.Matteazzi and G.Le Caer; Hyp.Int. 68 (1991) 177-180.
- 6- L.Takacs; Mat.Sci.For.225-227 (1996) 553-558.
- 7- L.Takacs, Mat.Res.For. 269-272 (1998) 513-522.
- 8- M.Pardavi-Horvath and L. Takacs, IEEE Transac.Mag. 28 (1992) 3186.
- 9- T.Nasu, K.Tokumitsu, K.Miyazawa, A.L.Greer and K.Suzuki; Mat.Sci.For. 312-314 (1999) 185-190.
- 10- E.Murad and J.H.Johnston, "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol.2, (1987) 507, Ed.G.J.Long, Plenum Publishing Corporation.
- 11- F.Menil, J.Phys.Chem.Solids, 46 (1985) 763.