

# Polvos de Al-Al<sub>3</sub>Ti obtenidos mediante aleado mecánico y tratamiento térmico

F.G. Cuevas\*, J.M. Montes\*, J.Cintas\* y J.M. Gallardo\*

**Resumen** Polvos mezclados de aluminio y titanio (10 % en peso) han sido aleados mecánicamente en un molino Attritor, obteniéndose una solución metaestable de titanio en la matriz de aluminio. Se han estudiado los cambios producidos en la forma y tamaño de las partículas, estructura y microestructura, al variar el tiempo de molienda entre 2 y 10 h. El procesado final se realiza para un tiempo de 10 h, habiéndose disuelto aproximadamente un 9 % en peso de titanio. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico a diversas temperaturas, hasta un máximo de 625 °C, lo que produce la precipitación de diversas fases, como distintas estructuras de Al<sub>3</sub>Ti y Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. La aparición de estas segundas fases es caracterizada en función de la temperatura de tratamiento utilizada.

**Palabras clave** Pulvimetalurgia. Aleado mecánico. Al-Ti. Tratamiento térmico. Sinterización.

## Al-Al<sub>3</sub>Ti powders obtained by mechanical alloying and heat treatment

**Abstract** Mixed powders of aluminium and titanium (10 wt %) have been mechanically alloyed in an Attritor mill. A metastable solution of titanium in an aluminium matrix is obtained. Changes produced on shape and particle size, structure and microstructure, have been studied when milling time varies between 2 and 10 h. The final processing is carried out for a milling time of 10 h, with approximately 9 wt % of titanium dissolved in the matrix. Finally, a heat treatment is carried out at different temperatures, up to a maximum of 625 °C, which produces the precipitation of different phases such as different structures of Al<sub>3</sub>Ti and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. The appearance of these second phases is characterized according to the selected heat treatment temperature.

**Keywords** Powder metallurgy. Mechanical alloying. Al-Ti. Heat treatment. Sintering.

## 1. INTRODUCCIÓN

El aleado mecánico (AM) es un proceso de molienda de alta energía en el que partículas de polvo son repetidamente deformadas, fracturadas y soldadas. Esta técnica se desarrolló originalmente a mediados de los años 60<sup>[1]</sup> para producir superaleaciones de base níquel (Ni), donde el endurecimiento por dispersión de óxidos se combinaba con la presencia de compuestos intermetálicos. El AM fue utilizado posteriormente para producir aluminio endurecido por dispersión de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, obtenidos por reacción con un agente controlador del proceso (ACP), que además previene la soldadura excesiva de las partículas de metal<sup>[2]</sup>.

Más recientemente, el AM se ha utilizado como método para la producción de polvos metálicos compuestos con una fina microestructura, así como para obtener aleaciones con amplias solubilidades, materiales amorfos o estructuras nanocristalinas<sup>[3]</sup>.

Las propiedades de los materiales obtenidos mediante AM son muy sensibles a las condiciones experimentales (tipo de molino, energía y atmósfera de la molienda, tipo y cantidad de ACP, etc). En la presente investigación se han molido polvos de aluminio y Al-10Ti, y se ha estudiado la molienda, de hasta 10 h, de polvos de Al-10Ti, así como el efecto de un tratamiento posterior a temperaturas de hasta 625 °C.

(\*) Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales, E. S. Ingenieros. Camino de los Descubrimientos s/n, 41092, Sevilla

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha utilizado polvo de aluminio atomizado por Eckart-Werke (Fürth, Alemania), de pureza superior al 99,7 % y tamaño medio de partícula de 44  $\mu\text{m}$ . El polvo de titanio ha sido suministrado por Deeside Titanium Ltd. (Inglaterra), con una pureza superior al 99,4 % y tamaño medio de partícula de 145  $\mu\text{m}$ . Este tamaño resulta demasiado grande para dar lugar a una dispersión adecuada de titanio en aluminio, y por ello, fue ligeramente molido en atmósfera de alto vacío en presencia de un 0,5 % de cera, y tamizado hasta la obtención de un tamaño medio de partícula de 56  $\mu\text{m}$ .

Ambos polvos (Al + 10 % en peso Ti) se han molido en atmósfera de vacío (> 5 Pa) en un Attritor (Union Process, EE.UU.), utilizando como ACP un 1,5 % de cera Micropowder C, de Hoechst. Las condiciones de molienda se han elegido de acuerdo a estudios previos sobre las variables involucradas en el proceso<sup>[4]</sup>. El tiempo de molienda se ha variado entre 2 y 10 h, estudiando la distribución de tamaño de partículas (mediante difracción láser con un analizador Mastersizer 2000, de Malvern), su morfología y microestructura (por microscopía SEM en un Philips XL-30 operado a 10 kV).

Las transformaciones durante la desgasificación del polvo molido 10 h, así como del polvo de aluminio sin titanio preparado de manera similar a fines comparativos, han sido evaluadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, modelo 2920 Modulated de TA Instruments, calentamiento a 20 °C/min hasta los 600 °C en atmósfera de N<sub>2</sub>). También se ha realizado difracción de rayos X (XRD, Siemens D500, fuente de cobre (Cu) para valores de 2 $\theta$  entre 20 y 120 °) del polvo Al-10Ti tratado a diversas temperaturas.

Finalmente, polvo de Al-10Ti molido durante 10 h y desgasificado, ha sido consolidado mediante un doble ciclo de prensado en frío y sinterización<sup>[5]</sup>.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Efecto del tiempo de molienda sobre polvos Al-10Ti. Tamaño, forma y estructura de las partículas

Conforme se aumenta el tiempo de molienda de polvos de Al-10Ti, la distribución de tamaños de partícula muestra alternativamente tendencia a engrosar y afinarse, siendo el tamaño de partícula, tras 10 h, similar al inicial (Fig. 1).

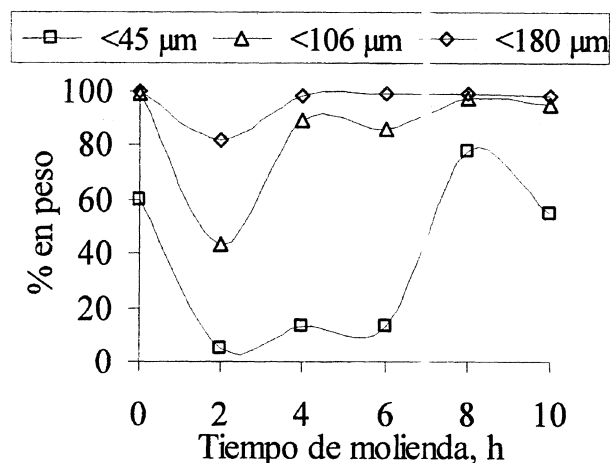


Figura 1. Evolución del tamaño de partícula del Al-10Ti con el tiempo de molienda.

Figure 1. Al-10Ti particle size evolution with milling time.

Las figuras 2 y 3 muestran los cambios en la morfología y estructura de las partículas de Al-10Ti con el tiempo de molienda.

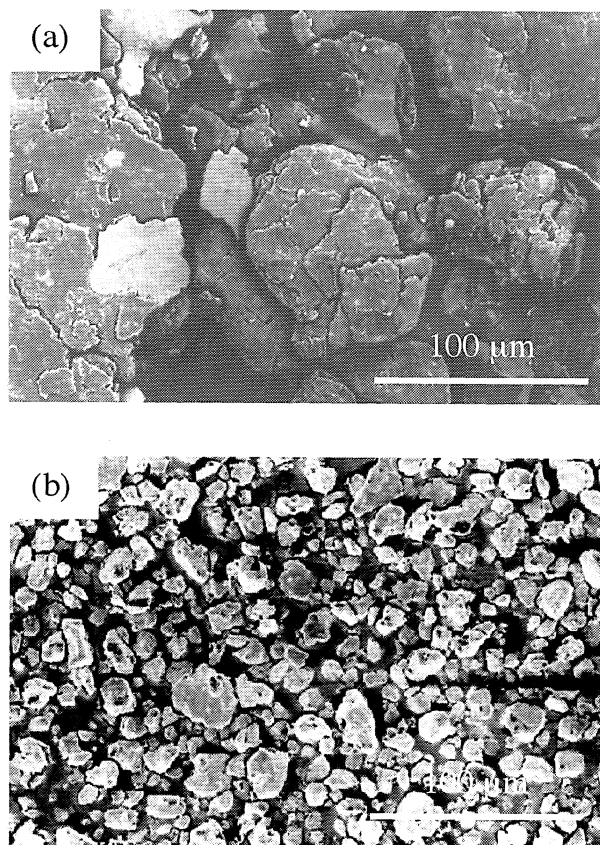
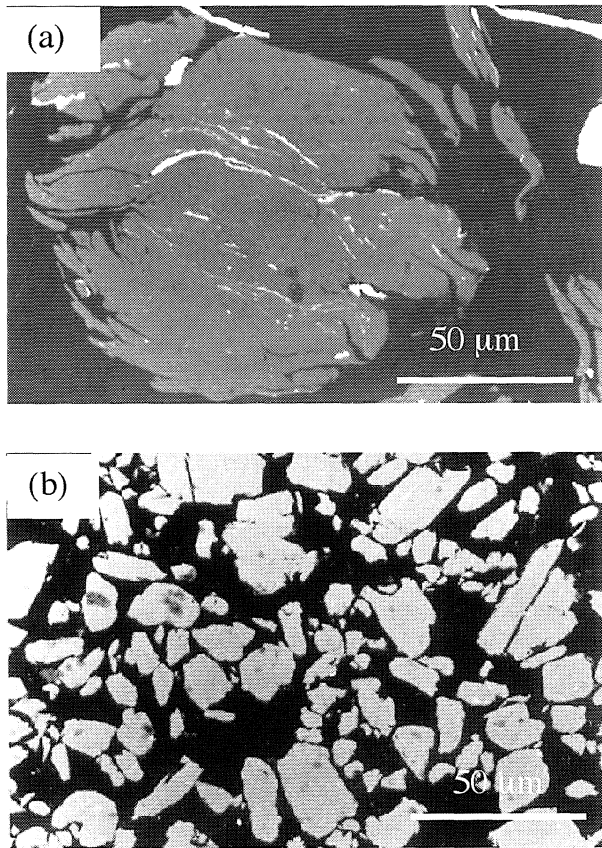


Figura 2. Morfología de las partículas de Al-10Ti tras 2 h (a) y 10 h (b) de molienda.

Figure 2. Al-10Ti particles morphology after milling for 2 h (a) and 10 h (b).



**Figura 3.** Microestructura de partículas Al-10Ti tras 2 h (a) y 10 h (b) de molienda.

Figure 3. Al-10Ti particles microstructure alter milling for 2 h (a) and 10 h (b).

Pueden distinguirse cuatro etapas en el proceso<sup>[6]</sup>. Durante las dos primeras horas existe una clara tendencia al engrosamiento, formándose placas de gran tamaño. La estructura evoluciona a formas laminares (etapa 1), o multilaminares (etapa 2), aunque pueden distinguirse todavía partículas individuales de aluminio y titanio sin mezclarse (Fig. 3a).

Cuando el proceso de molienda alcanza las 4 h, las grandes partículas planas multilaminares se transforman a formas más redondeadas y pequeñas, reduciéndose considerablemente el número de partículas > 106 µm. Estructuralmente, las láminas pierden su morfología plana al doblarse, romperse y volver a soldarse sin ninguna orientación preferente (etapa 3). Este proceso continúa para 6 h de molienda, haciéndose las áreas de titanio progresivamente más finas.

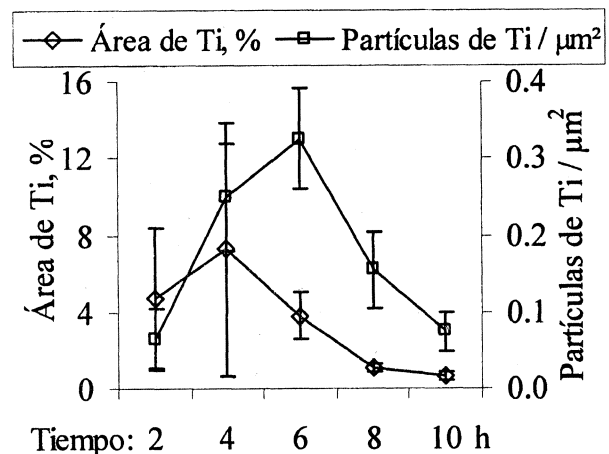
Para tiempos de molienda de 8 y 10 h el polvo se endurece, produciéndose la fractura de partículas y un afinamiento de su tamaño. El efecto endurecedor del titanio disuelto, combinado con la menor ductilidad de éste, probablemente impidan la

soldadura y engrosamiento del polvo hasta los límites observados en el caso de aluminio puro<sup>[6]</sup>. En consecuencia, el polvo presenta una forma relativamente equiaxial (Fig. 2b), y la estructura laminar interna ha desaparecido (etapa 4), siendo reemplazada por una dispersión o aleación de titanio más o menos homogénea (Fig. 3b).

Los resultados obtenidos mediante metalografía cuantitativa de micrografías SEM se muestran en la figura 4. El número de partículas de titanio en la matriz de aluminio crece constantemente hasta las 6 h de molienda (se forman estructuras multilaminares debido a la rotura de las láminas iniciales de titanio. A este aumento contribuyen tanto la incorporación de nuevas partículas de titanio al aluminio como la rotura de las láminas iniciales de titanio. Sin embargo, para tiempos de molienda superiores a 4 h, el contenido de titanio libre que puede detectarse disminuye, debido a su progresiva incorporación al aluminio por formación de una solución sólida Al-Ti. Este mismo hecho hace que para tiempos de molienda de 6 o más h, disminuya el número de partículas detectadas.

### 3.2. Estudio mediante XRD

Los difractogramas realizados muestran una progresiva desaparición de los picos de titanio, junto a un engrosamiento y desplazamiento de los de aluminio, al aumentar el tiempo de molienda. Ambos fenómenos están relacionados con la disolución del titanio en la red del aluminio. En concreto, el desplazamiento de los picos de aluminio está



**Figura 4.** Cuantificación del titanio no disuelto incorporado a las partículas de aluminio en moliendas Al-10Ti.

Figure 4. Undissolved titanium quantification incorporated to aluminium particles in Al-10Ti millings.

relacionado con una disminución de su parámetro de red, debido a la disolución del titanio en aluminio, mientras que el engrosamiento se relaciona con el afino de cristalita y aparición de microdeformaciones como consecuencia del intenso trabajo en frío. Después de 10 h de molienda, la mayor parte del titanio inicialmente añadido se ha incorporado al aluminio, pudiendo sólo distinguirse picos de titanio de baja intensidad. No obstante, análisis cuantitativos indican que durante las dos últimas horas, la velocidad de disolución se vuelve muy lenta, lo que sugiere que serían necesarios tiempos mucho mayores para completar la disolución.

### 3.3. Efecto del tratamiento térmico sobre polvos de Al-10Ti aleados durante 10 h. Estructura de las partículas

El tamaño de las partículas y su forma no son modificadas por el tratamiento térmico. Estructuralmente, la solución Al-Ti se acerca gradualmente a las condiciones de equilibrio, es decir, una matriz de aluminio puro con aproximadamente el 26,9 % de Al<sub>3</sub>Ti-D0<sub>22</sub>, 4,6 % de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> y menores cantidades tanto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como de una fase de Al-Fe, proveniente de impurezas de hierro (Fe) en el polvo de aluminio.

### 3.4. Estudio mediante DSC y XRD

En la figura 5 se muestran las curvas obtenidas mediante DSC para polvos de Al y Al-10Ti. En el aluminio se observan picos exotérmicos a 390, 470 y 575 °C. En el Al-10Ti aparecen máximos exotérmicos a 250, 350, 450 y 575 °C. Con el objeto de identificar las correspondientes transformaciones se han tratado térmicamente polvos Al-10Ti a 200, 300, 400, 500 y 625 °C. En la figura 6 se muestran los diagramas XRD de los polvos tratados a las temperaturas mencionadas, con la identificación de los picos presentes.

Como se indicó anteriormente, tras el AM durante 10 h una pequeña fracción de titanio queda aun sin disolver. El pico correspondiente es apreciable en los diagramas XRD del polvo sin tratamiento térmico, así como hasta temperaturas de tratamiento de 400 °C.

El diagrama XRD del polvo tratado a 200 °C no muestra nuevas fases, por lo que las transformaciones detectadas mediante DSC entre 130 y 200 °C podrían deberse a la recuperación y recristalización de las soluciones sólidas o a variaciones en el tamaño de cristalita.

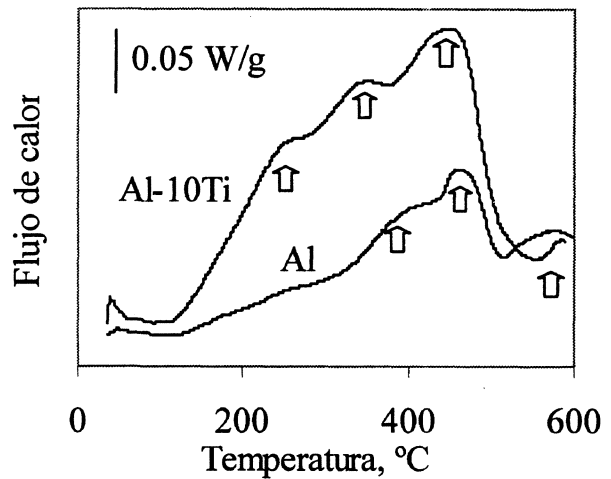


Figura 5. Curvas DSC de polvos de Al y Al-10Ti, con indicación de los máximos relativos observados.

Figure 5. DSC curves of Al and Al-10Ti powders, with indication of observed relative maximums.

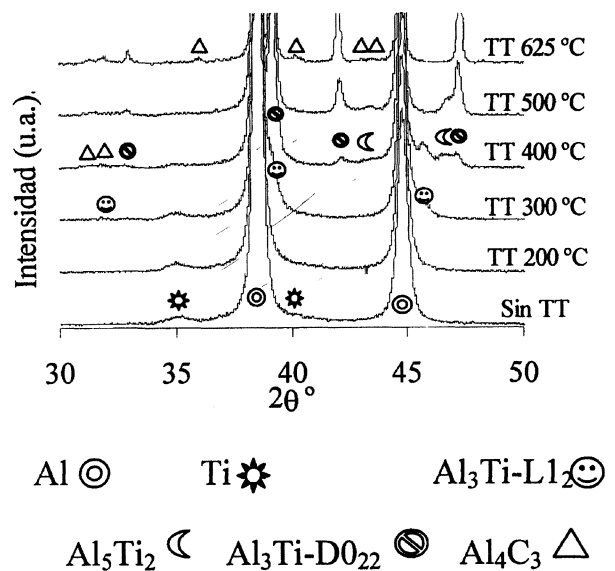


Figura 6. Diagramas XRD de polvos Al-10Ti en función del tratamiento térmico (TT) realizado.

Figure 6. XRD diagrams of Al-10Ti powders for different heat treatments (TT).

El máximo relativo en DSC, situado a unos 250 °C se relaciona con transformaciones en las que intervenga el titanio, ya que no aparece en la curva DSC del aluminio. En efecto, el estudio mediante XRD del polvo Al-10Ti tratado a 300 °C muestra la presencia de Al<sub>3</sub>Ti de estructura L1<sub>2</sub>. Dado que el pico exotérmico parece extenderse por debajo de 200 °C, puede afirmarse que cierta cantidad de Al<sub>3</sub>Ti-L1<sub>2</sub> debe estar presente en el

polvo tratado a tal temperatura, no siendo detectado mediante XRD por su escaso contenido.

El tratamiento del polvo Al-10Ti a 400 °C provoca la aparición de la estructura metaestable tetragonal Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>, por lo que dicha transformación se asocia con el máximo situado a unos 350 °C de la curva DSC. También, a 400 °C comienza a precipitar, según determinación XRD, la fase Al<sub>3</sub>Ti con la estructura estable tetragonal D0<sub>22</sub>. La formación de esta fase se ha reportado a temperaturas entre 470 y 600 °C [7]. En la presente investigación la formación de dicha fase se identifica con el pico exotérmico medido por DSC a 450 °C, si bien en el polvo tratado a 400 °C se detecta su presencia, pues dicha transformación comienza con anterioridad al mencionado máximo.

En el polvo tratado a 500 °C se ha observado por XRD que la fase Al<sub>3</sub>Ti-L1<sub>2</sub> formada a 250 °C ha desaparecido, que los picos correspondientes al Al<sub>3</sub>Ti-D0<sub>22</sub> aumentan su intensidad y que permanece sin cambios importantes la fase Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>. En consecuencia, el pico con el máximo situado a unos 450 °C podría deberse a la aparición de la fase D0<sub>22</sub> del Al<sub>3</sub>Ti, bien a partir de aluminio y titanio elementales, bien a partir de la fase Al<sub>3</sub>Ti-L1<sub>2</sub>.

Por último, en el polvo tratado a 625 °C sólo se encuentra presente la fase Al<sub>3</sub>Ti-D0<sub>22</sub>. Según lo anterior, la estructura metaestable Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>, cuyo pico de formación se ha situado a 350 °C, se transformará en la forma estable del intermetálico Al-Ti por debajo de 625 °C. Además, el proceso exotérmico situado alrededor de los 575 °C podría estar relacionado con la recrystalización o el crecimiento de grano de la aleación. Aplicando el método de Rietveld<sup>[8]</sup> a los diagramas XRD se ha comprobado que el crecimiento del tamaño de cristalita del aluminio en el polvo Al-10Ti es pequeño hasta temperaturas de desgasificación de 500 °C (33 nm), pero muy apreciable a partir de 575 °C, alcanzándose 120 nm para el polvo tratado a 625 °C. Es decir, entretanto no se produzca la relajación de tensiones y la salida del titanio de la solución Al-Ti sobresaturada, no se producirá el fenómeno de recrystalización en la matriz de aluminio, lo que unido al crecimiento de las partículas de intermetálico, posibilitará el crecimiento de grano.

Por otra parte, a partir de 400 °C comienza a observarse mediante XRD la presencia de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, apareciendo con claridad para 500 °C. La influencia de la formación de esta fase sobre las curvas DSC del Al-10Ti debe solaparse con la aparición, alrededor de 450 °C, de la estructura Al<sub>3</sub>Ti-D0<sub>22</sub>.

De hecho, en la curva DSC del polvo de aluminio aparece un máximo a 470 °C, que se atribuye a la formación de dicho carburo.

El máximo presente en la curva del aluminio, situado a unos 390 °C, podría corresponder a la formación de la fase Al-Fe, identificada mediante microscopía TEM como Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, pero no detectada mediante XRD dada su escasa presencia (0,4 % en peso).

Tampoco ha podido detectarse mediante XRD la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bien por su pequeña cantidad o su carácter amorfo. No obstante, se ha identificado alúmina cristalina mediante TEM tras los procesos de consolidación de estos polvos.

La estructura de estos polvos tras el proceso de consolidación puede observarse en la figura 7. Se aprecia como la exposición prolongada a 650 °C durante la sinterización hace que, en algún caso, el tamaño de grano crezca considerablemente respecto a los valores antes mencionados.

#### 4. CONCLUSIONES

El aleado mecánico en un molino Attritor de polvos de aluminio y titanio produce para tiempos de molienda de 10 h una solución sólida de titanio en aluminio, donde la mayoría del titanio se encuentra disuelto. La solución sólida así obtenida sufre durante la exposición a elevada temperatura cambios en su microestructura que dan lugar a la estabilización de una fase Al<sub>3</sub>Ti-D0<sub>22</sub> junto a una

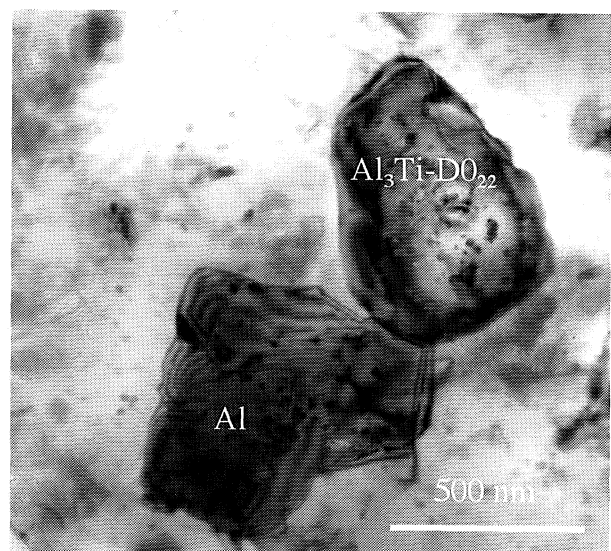


Figura 7. Microestructura de los polvos Al-10Ti después de consolidados.

Figure 7. Microstructure of Al-10Ti powders after consolidation.

matriz de aluminio, además de otras fases minoritarias. Los tamaños de cristalita medidos se encuentran en torno a los 100-200 nm, si bien el proceso de consolidación mediante sinterización produce un crecimiento apreciable de los mismos.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la C.I.C.Y.T., Madrid, por la financiación de este trabajo dentro del proyecto TRA99-0525.

### REFERENCIAS

- [1] J.S. BENJAMIN, *Met. Trans. A1* (1970) 2.943-2.951.
- [2] R.F. SINGER, W.C. OLIVER y W.D. NIX, *Met. Trans. A* 11 (1980) 1.895-1.901.
- [3] F.H. FROES Y C. SURYANARAYANA, *Metal Powder Report* 49 (1994) 14-18.
- [4] J. CINTAS, J.A. RODRÍGUEZ, J.M. GALLARDO y E.J. HERRERA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 370-375.
- [5] E.J. HERRERA, J.M. GALLARDO y J.A. RODRÍGUEZ, *Proc. 1998 PM World Congr.*, Vol. 1, Granada, España, 1998, EPMA, Shrewsbury, Inglaterra, pp. 317-322.
- [6] J.A. RODRÍGUEZ, J.M. GALLARDO y E.J. HERRERA, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3.535-3.539.
- [7] L. GOUXIAN, L. ZHICAO y W. ERDE, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 901-904.
- [8] H.M. RIETVELD, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.