

## EFEITO DA PRÉ-FORMAÇÃO DE FASE NA DENSIFICAÇÃO E MICROESTRUTURA DO TITANATO DE ALUMÍNIO

<sup>1</sup>Guedes e Silva, C.C., <sup>2</sup>Carvalho, F.M.S., <sup>1</sup>Zaninelli, G., <sup>1</sup>Gênova, L.A.

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN

<sup>2</sup>Instituto de Geociências - IGC/USP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo - SP, Brazil, 05508-000

cecilia.guedes@ipen.br

### RESUMO

*Cerâmicas à base de titanato de alumínio são apreciadas em várias aplicações industriais devido ao baixo coeficiente de expansão térmica e elevada resistência ao choque térmico. Entretanto, essas cerâmicas são suscetíveis à dissociação da fase entre 1100 e 1300°C, com deterioração de suas propriedades. Nesse estudo, avaliou-se o efeito da pré-formação da fase  $Al_2TiO_5$ , obtida com a calcinação e moagem de misturas equimolares de  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ , contendo  $MgO$  e  $SiO_2$ , aditivos que promovem a estabilização do  $Al_2TiO_5$ . Amostras compactadas dos pós calcinados e não-calcinados foram avaliadas quanto à densificação, fases formadas, tamanho e forma de grãos, por dilatométrica, tratamento de sinterização, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Pode-se relacionar o efeito da pré-formação do  $Al_2TiO_5$  com as propriedades e características obtidas.*

Palavras-chave: titanato de alumínio, calcinação,  $MgO$  e  $SiO_2$

## INTRODUÇÃO

O titanato de alumínio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) é um excelente material refratário e resistente ao choque térmico em virtude de seu relativamente baixo coeficiente de expansão térmica e elevado ponto de fusão. Essas propriedades juntamente com sua inércia química e alta resistência elétrica tornam esse material atraente para utilização em temperaturas elevadas, tais como componentes de motores de combustão interna, matrizes de fusão de alumínio e também como blindagem em reatores nucleares de fusão<sup>(1)</sup>. No entanto, as características estruturais do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , similares àquelas do mineral  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (pseudobrookita), implicam em uma forte expansão térmica anisotrópica com consequentes tensões térmicas localizadas<sup>(2)</sup>. A pseudobrookita tem uma estrutura que cristaliza no grupo espacial ortorrômbico, na qual cada cátion  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$  é envolvido por seis íons de oxigênio, formando um octaedro de oxigênio distorcido. Esses octaedros formam cadeias fracamente ligadas umas às outras gerando uma estrutura que resulta justamente na anisotropia e tensões internas acima relatadas<sup>(3)</sup>.

Ao mesmo tempo, entretanto, que essas tensões térmicas geram microtrincas e fragilizam o material, elas conferem uma redução no coeficiente de expansão térmica e um aumento da resistência ao choque térmico<sup>(2)</sup>.

É importante notar que o  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  é uma fase estável apenas em temperaturas acima de  $1280^\circ\text{C}$ , sofrendo uma decomposição eutetóide em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (rutilo) entre  $900$  e  $1280^\circ\text{C}$ . Abaixo de  $900^\circ\text{C}$ , entretanto, o fenômeno de decomposição é muito lento, mas não pode ser negligenciado. Há uma concordância que a máxima taxa de decomposição ocorre a  $1100^\circ\text{C}$  e que partículas de alumina residuais podem agir como sítios para nucleação preferencial para a decomposição. Além disso, há relatos de que a instabilidade térmica pode ser minimizada ou inibida pelo uso de vários aditivos estabilizantes, tais como  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ <sup>(4)</sup>, que tendem a mudar o mecanismo de formação do titanato, facilitando a nucleação da nova fase<sup>(5)</sup>.

De fato, o mecanismo de formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ainda apresenta controvérsias, mas a presença de fases transicionais produzidas durante o processamento parece ser um fator a ser considerado<sup>(6)</sup>. Nesse trabalho, estudou-se a influência da pré-formação da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  por meio da calcinação prévia dos pós de misturas

equimolares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , com adições de 0,5 % em peso de  $\text{MgO}$  e 0,5 % em peso de  $\text{SiO}_2$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados foram  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ . Primeiramente, os pós de  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram moídos separadamente em moinho de bolas durante 16 horas de forma a reduzir o tamanho de partículas e aumentar a área de superfície específica.

O tamanho médio de partículas/aglomerados foi determinado para cada insumo, após a moagem em moinho de bolas, por meio de espalhamento de laser (Cilas 1064); enquanto as áreas de superfície específica foram determinadas pela técnica de BET (Quantachrome Nova 1000). Na Figura 1 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de partículas e as áreas de superfície específica dos pós empregados neste estudo.

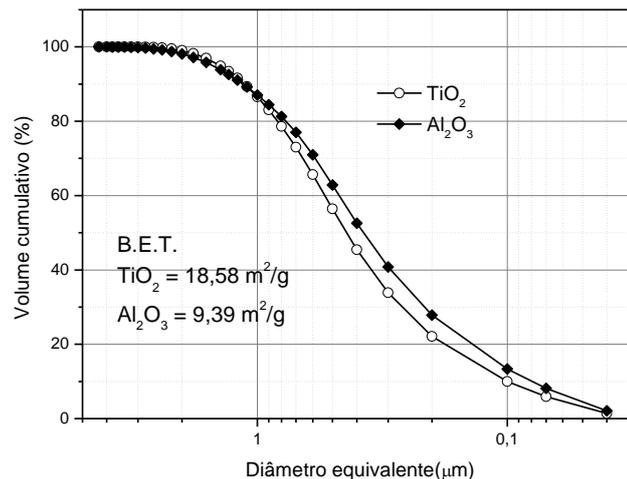


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica dos insumos moídos.

Os pós de alumina e rutilo previamente moídos foram utilizados para a preparação das três misturas utilizadas neste estudo: apenas a mistura equimolar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (AT-puro), esta mesma composição com a adição de 0,5% em peso de

MgO (AT-50M), e a mesma composição com a adição de 0,5% em peso de SiO<sub>2</sub> (AT-50S). As misturas foram preparadas em moinho de alta energia tipo atritor a 250 rpm por 2 horas, utilizando vaso, haste e esferas de alumina, e álcool isopropílico como meio líquido. As composições foram secas em rotoevaporador à temperatura de 90 °C e, em seguida, desaglomeradas.

Parte das composições AT-50M e AT-50S foram calcinadas a 1300 °C por 30 minutos, visando-se a formação parcial de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, ou possíveis fases intermediárias. As composições calcinadas, denominadas de AT-50MC e AT-50SC foram posteriormente moídas em moinho atritor a 350 rpm por 5 horas, também utilizando vaso, haste e esferas de alumina e álcool isopropílico como meio líquido. A secagem também foi realizada por meio de rotoevaporador na temperatura de 90°C.

As composições calcinadas e não-calcinadas foram compactadas na forma de pastilhas, por prensagem uniaxial (50MPa) e isostática a frio (200MPa).

Amostras destas composições foram sinterizadas a 1600°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Após a sinterização, determinou-se a retração, densidade aparente (método de Arquimedes) e fases cristalinas por difração de raios X (Siemens D5000, radiação CuK<sub>α</sub>), observando-se ainda superfícies de fratura em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30).

Amostras destas composições foram também sinterizadas em dilatômetro (Netzsch DIL 402 E/7), podendo-se avaliar as respectivas curvas de densificação.

## RESULTADOS

A análise dos difratogramas de raios X dos pós das amostras AT-50MC e AT-50SC (Figura 2) mostram que o tratamento térmico de calcinação realizado a 1300°C por 30 minutos resultou na formação e estabilização da fase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Entretanto, observa-se ainda a presença das fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (rutilo) como consequência da reação incompleta de formação do Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, e/ou da possível decomposição parcial da fase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> durante o resfriamento, em temperaturas abaixo da eutetóide.

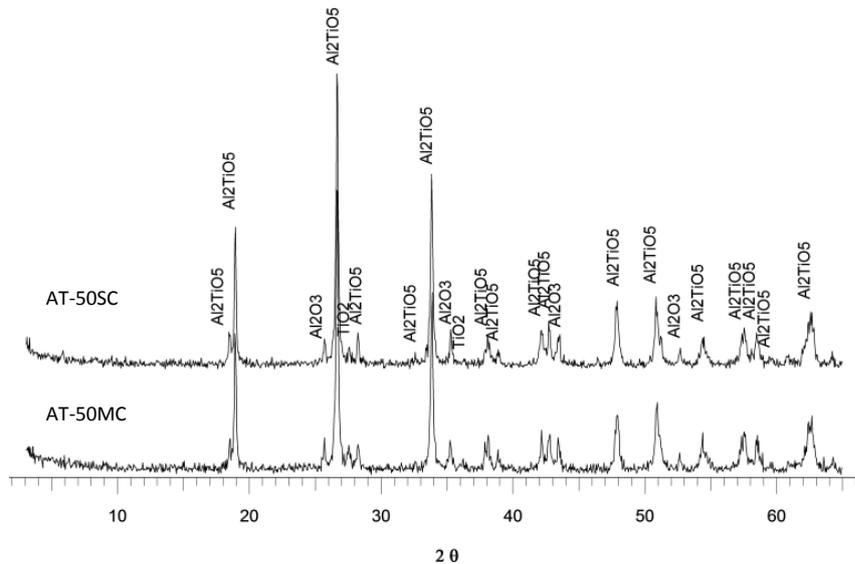


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras estudadas após calcinação a 1300°C por 0,5 hora.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios da densidade aparente e porosidade aparente (%) após sinterização de cada composição. Observa-se que as amostras contendo MgO (AT-50M) e SiO<sub>2</sub> (AT-50S) apresentam maiores valores de densidade aparente que aquela sem aditivo (AT-puro). No entanto o processo de calcinação e moagem dos pós (AT-50MC e AT-50SC) levou à formação de amostras mais densas.

Tal comportamento é atribuído justamente à presença da fase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> no pó de partida, decorrente do tratamento térmico, como identificado na figura 2. Considerando que a fase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> apresenta menor densidade real que os óxidos precursores (3,40 g/cm<sup>3</sup> para o Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, 3,98 g/cm<sup>3</sup> para a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 4,26 g/cm<sup>3</sup> para o TiO<sub>2</sub>), a reação de formação do titanato provoca uma expansão do material, que compete com a densificação promovida pela sinterização (eliminação dos poros). Assim, as amostras AT-50SC e AT-50MC experimentaram grande parte desta expansão durante a calcinação dos pós, justificando a preponderante densificação dos corpos de prova compactados e queimados que não tiveram a competição dos fenômenos.

Tabela 1: Densidade das amostras após sinterização a 1600 por 1 hora

Identificação	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade aparente (%)
AT-puro	3,40 ± 0,01	5,07 ± 0,11
AT-50M	3,43 ± 0,01	5,29 ± 0,12
AT-50S	3,40 ± 0,01	4,79 ± 0,10
AT-50MC	3,45 ± 0,01	5,32 ± 0,04
AT-50SC	3,51 ± 0,01	3,97 ± 0,10

Portanto, ao se analisar os valores de densidade aparente para cerâmicas à base de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , devem-se considerar as fases presentes, pois valores absolutos maiores de densidade aparente não significam necessariamente amostras com menor porosidade. Em trabalho futuro, será calculada, por método de Rietveld, a quantidade das fases presentes nas amostras, permitindo assim uma análise mais detalhada dos fenômenos de densificação versus expansão durante o processo de formação do titanato de alumínio.

As curvas de retração linear obtidas em dilatômetro, mostradas na figura 3, contribuem para o entendimento do processo. Estas curvas sugerem uma coerência com os dados da tabela 1, já que as amostras obtidas a partir dos pós calcinados experimentaram retração superior às demais amostras estudadas. A curva da amostra AT-50MC apresenta, durante o aquecimento a aproximadamente 1300 °C, uma interrupção em seu processo de densificação, para logo a seguir retomá-lo. Esta interrupção deve estar relacionada com a formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ainda não formada na calcinação do pó, ou seja, há uma competição momentânea entre a densificação que vinha ocorrendo e a expansão pela formação de fase ainda não concluída. Esta perturbação na curva de retração linear não foi observada para as demais curvas, apesar de ocorrer formação do titanato de alumínio durante o tratamento térmico das outras composições.

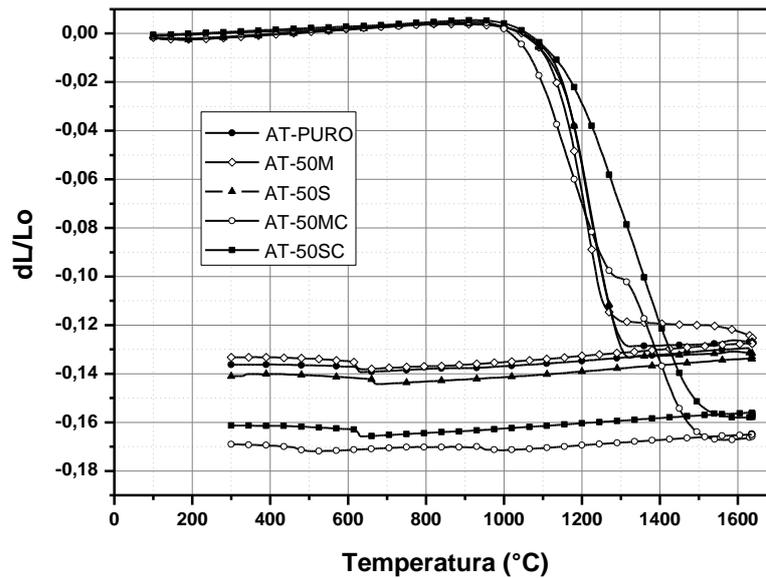


Figura 3: Curvas de retração linear das amostras estudadas, obtidas em dilatômetro.

Outro detalhe observado nas curvas de dilatometria está relacionado com o resfriamento. Observa-se uma pequena expansão dos materiais entre 680 e 620 °C para todas as amostras, com exceção da AT-50MC, que possivelmente experimenta uma expansão mais moderada ao redor de 980 °C. Durante o resfriamento, há a possibilidade de decomposição parcial do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Isto explica os picos de alumina nos difratogramas de raios X das amostras sinterizadas (figura 4), apesar de não ser detectado nenhum pico remanescente de  $\text{TiO}_2$ .

A referida decomposição provoca o surgimento de tensões internas no material, pois além da transformação de fases, há expressiva diferença de coeficiente de expansão térmica entre as mesmas. Por outro lado, a estrutura cristalina do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  apresenta expressiva anisotropia de coeficiente de expansão térmica, criando, durante o resfriamento, um sistema complexo de tensões internas localizadas, que podem exceder a resistência à fratura intrínseca do material. Assim, estas tensões podem provocar o surgimento de microfissuras, responsáveis pela pequena expansão linear detectada no dilatômetro<sup>(7)</sup>.

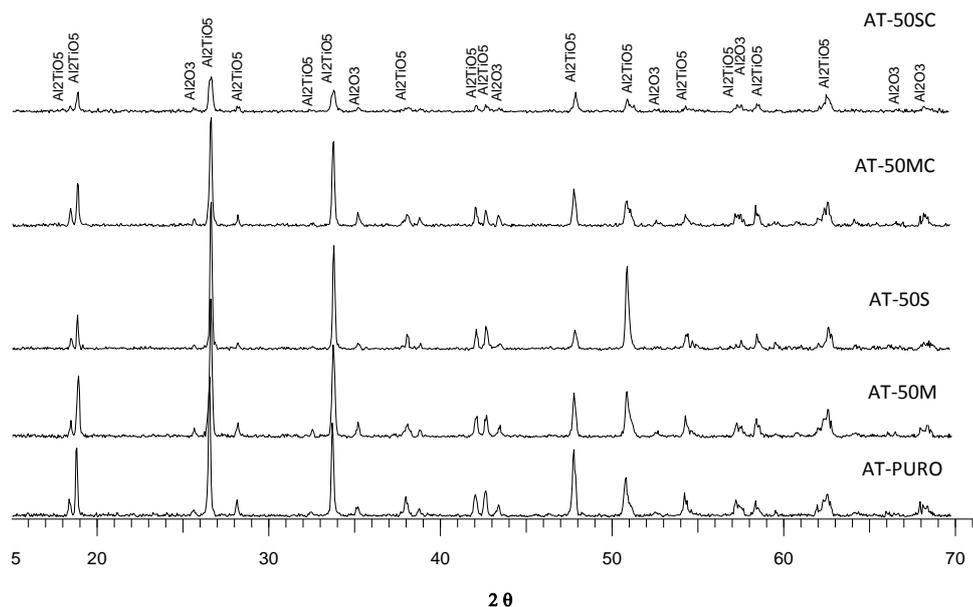
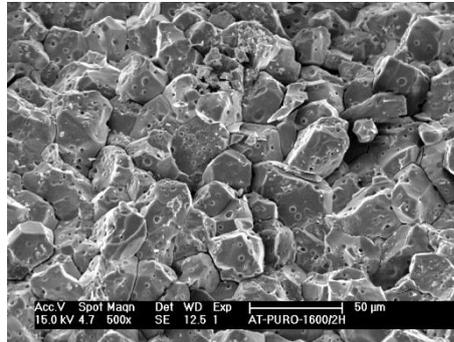


Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras estudadas após sinterização a 1600°C por 1 hora.

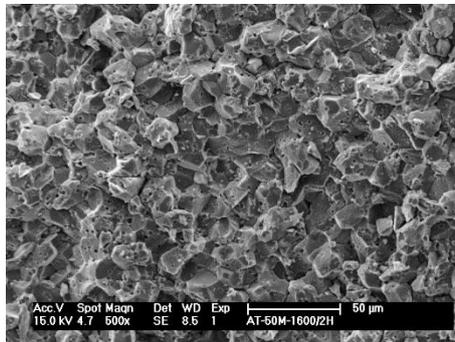
Por outro lado, os difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas mostraram que houve a formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , mas há ainda uma quantidade residual de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , provavelmente devido à decomposição do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  durante o processo de sinterização, na etapa de resfriamento. Esses resultados foram semelhantes para todas as amostras estudadas, indicando que o tipo e/ou quantidade dos aditivos utilizados ( $\text{MgO}$  ou  $\text{SiO}_2$ ), bem como a calcinação prévia dos pós não influenciaram significativamente o processo de estabilização do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

Na figura 5 são apresentadas micrografias de superfícies fraturadas das composições estudadas. Por meio dessa figura, constata-se que a adição  $\text{MgO}$  promove uma considerável inibição do crescimento de grãos do titanato de alumínio, fenômeno não observado com a adição  $\text{SiO}_2$ . Este fato sugere que o  $\text{MgO}$  é mais eficiente na estabilização da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  e, conseqüentemente, na redução das microtrincas. Isto porque a estabilização da fase e a formação de microtrincas estão relacionadas com o tamanho de grãos: abaixo de um determinado tamanho crítico de grãos, a fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  se torna estável à temperatura ambiente, e também abaixo de um determinado tamanho crítico de grãos (que não necessariamente é o mesmo)

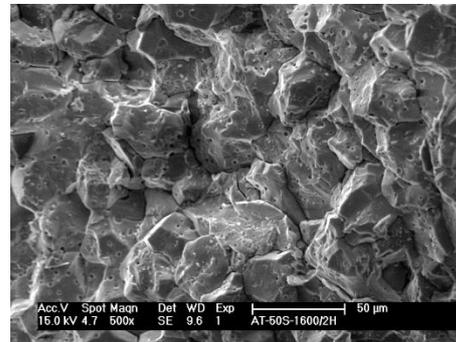
as tensões provocadas durante o resfriamento se tornam insuficientes para a formação das microtrincas.



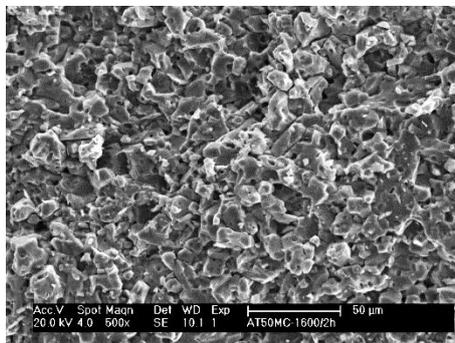
a



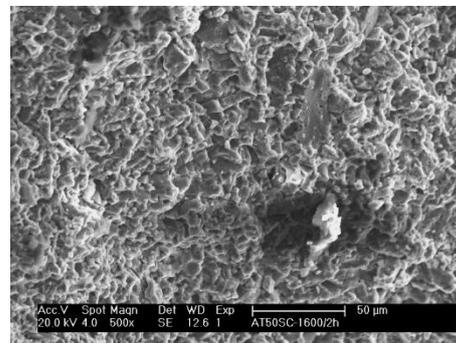
b



c



d



e

Figura 5: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras fraturadas de titanato de alumínio. (a) AT-PURO, (b) AT-50M, (c) AT-50S, (d) AT-50MC e (e) AT-50SC.

As amostras obtidas a partir dos pós previamente calcinados e moídos apresentaram microestruturas mais homogêneas, com grãos mais finos que, juntamente com a maior densificação, fornecem fortes evidências de que têm maior resistência mecânica e maior estabilidade da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Esta redução no tamanho dos grãos é bem mais acentuada no caso das composições contendo  $\text{SiO}_2$ .

## CONCLUSÕES

O tratamento de calcinação e moagem dos pós revelaram maiores valores de retração linear que os materiais não calcinados, sendo esses resultados atribuídos à formação prévia da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  durante a calcinação a  $1300^\circ\text{C}$ . O efeito deste tratamento também foi notado nas micrografias das amostras fraturadas, com uma significativa redução do tamanho dos grãos de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , o que deve favorecer as propriedades mecânicas térmicas do material.

Comparando-se o efeito dos aditivos  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ , observou-se que o  $\text{MgO}$  inibiu o crescimento de grãos de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  quando da reação de formação da fase concomitante com a sinterização.

A formação da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foi atingida para todas as amostras estudadas, mas ocorreu decomposição parcial da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  na provável faixa de temperatura entre  $620$  e  $660^\circ\text{C}$ , detectada por difratometria de raios X e dilatometria. A expansão observada por meio dos estudos dilatométricos foi atribuída não só a decomposição do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , mas também à anisotropia de coeficiente de expansão térmica do material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Sobhani, M.; Rezaie, H.R.; Naghizadeh, R. Sol-gel synthesis of aluminum titanate ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) nano-particles. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 206, p. 282-285, 2008.

- (2) Skala, R.D.; Li, D.; Low, I.M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminum titanate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 67-75, 2009.
- (3) Naghizadeh, R.; Rizaie, H.R.; Golestani-fard, F. The influence of composition, cooling rate and atmosphere on the syntesis and termal stability of aluminum titanate. **Mater. Sci. and Eng. B**, v. 157, p. 20-25, 2009.
- (4) Low, I.M.; Oo,Z.; O' Connor, B.H. Effect of atmospheres on the thermal stability of aluminium titanate. **Physica B**, v. 385-386, p. 502-504, 2006.
- (5) Buscaglia, V. Nanni, P.; Battilana, G.; Aliprandi, G.; Carry, C. Reaction sintering of aluminium titanate: II – Effect of diferente alumina powders. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 13, p. 419-425, 1994.
- (6) Korim, T. effect of  $Mg^{2+}$ - and  $Fe^{2+}$ - ions on formation mechanism of aluminium titanate. **Ceram. Int.**, v. 35, p. 1671-1675, 2009.
- (7) Thomas, A.A.J.; Stevens, R. Aluminium Titanate – A literature review. Part 1: Microcracking Phenomena. **Ceram. Trans. J.**, v. 88, p. 144-151, 1989.

## **EFFECT OF PREVIOUS PHASE FORMATION ON DENSIFICATION AND MICROSTRUCTURE OF ALUMINUM TITANATE**

### **ABSTRACT**

Aluminum titanate based ceramics are potential candidates for many industrial applications mainly due to their low coefficient of thermal expansion and high thermal shock resistance. However, these ceramics are susceptible to phase dissociation in temperature range between 1100 and 1300°C, with consequent deterioration of properties. In this paper, it was assessed the effect of previous formation of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , obtained by calcination and subsequent grinding of equimolar mixtures of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , containing  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$ , additives which promote  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  stabilization. Compacted samples from calcinated and non-calcinated powders were evaluated considering densification, formed crystalline phases, as well as grains size and morphology, by means of dilatometer studies, sintering treatments, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The effect of previous formation of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  was associated with the properties and obtained features.

Key-words: Aluminum titanate, calcination,  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$