

INFLUÊNCIA DE MgO E SiO₂ NAS CARACTERÍSTICAS DE CERÂMICAS À BASE DE Al₂TiO₅

¹Guedes-Silva, C.C., ²Carvalho, F.M.S., ¹Zaninelli, G., ¹Genova, L.A.

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN

²Instituto de Geociências - IGC/USP

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

cecilia.guedes@ipen.br

RESUMO

Cerâmicas de titanato de alumínio (Al₂TiO₅) são apreciadas por exibirem elevada resistência ao choque térmico decorrente de sua baixa condutividade térmica, baixo módulo de Young e principalmente, baixo coeficiente de expansão térmica. Entretanto, é difícil obter componentes densos de Al₂TiO₅ devido à anisotropia de expansão térmica e à suscetibilidade à dissociação de fase na faixa de temperatura entre 1000 e 1300°C. Esse trabalho visa avaliar o efeito de adições de SiO₂ and MgO na densificação, microestrutura e coeficiente de dilatação térmica de cerâmicas de titanato de alumínio. Amostras com diferentes teores de aditivos e sinterizadas a 1600°C por 1 h foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e dilatometria. Os resultados mostraram microestruturas com grãos equiaxiais de Al₂TiO₅ com teor residual de Al₂O₃. Além disso, estes aditivos interferiram na distribuição de tamanho de grãos, no coeficiente de dilatação térmica e na densificação do material.

Palavras-chave: Al₂TiO₅, sinterização, microestrutura, coeficiente de dilatação térmica.

INTRODUÇÃO

Corpos densos ou porosos de titanato de alumínio (Al_2TiO_5) são extremamente interessantes para aplicações de alta temperatura, em virtude do baixo coeficiente de expansão térmica, elevado ponto de fusão e alta resistência ao choque térmico dessas cerâmicas⁽¹⁾. Entretanto, suas aplicações industriais são limitadas pela forte expansão térmica anisotrópica que causa microtrincas nos contornos de grão do material, prejudicando as propriedades mecânicas. Além disso, durante o resfriamento, o titanato de alumínio tende a se decompor em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e rutilo na faixa de temperatura entre 900 e 1200°C⁽²⁾.

Uma forma de solucionar tais limitações e melhorar as propriedades dessas cerâmicas é por meio da utilização de alguns aditivos óxidos. Os aditivos tendem a agir como componentes ativos que podem reduzir a energia requerida para a sinterização através da formação de solução sólida, fases líquidas ou compostos derivados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ⁽³⁾.

Os aditivos podem ser classificados em três tipos. O primeiro deles, tais como SiO_2 , Li_2O e B_2O_3 , formaria compostos de baixo ponto de fusão, induzindo sinterização via fase líquida para auxiliar na densificação. O segundo tipo, como MgO , Fe_2O_3 e Cr_2O_3 , é caracterizado por aditivos que formam soluções sólidas devido à similaridade de tamanho com o cátion Al^{3+} . E o terceiro, como ZrO_2 , tende a formar outros compostos devido à baixa solubilidade do cátion do aditivo no titanato de alumínio⁽⁴⁾.

Dessa forma, esse trabalho visa avaliar o efeitos da adição de MgO e SiO_2 na densificação de titanato de alumínio obtido por misturas equimolares de Al_2O_3 e TiO_2 , através de comparações entre os valores de densidade, fases formadas, microestruturas e coeficientes de dilatação térmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados foram TiO_2 (rutilo), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO e SiO_2 . Primeiramente, os pós de 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.

As composições foram, então, preparadas conforme mostrado na Tabela 1, que em seguida foram moídas em moinho 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 em peneira.

Tabela 1: Composições estudadas para produção de Al_2TiO_5

Identificação	Razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$	% em peso de MgO	% em peso de SiO_2
AT-puro	1:1	-	-
AT25M	1:1	0,25	-
AT50M	1:1	0,5	-
AT100M	1:1	1	-
AT25S	1:1	-	0,25
AT50M	1:1	-	0,5
AT100S	1:1	-	1

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 densidade aparente (método de Arquimedes) e fases cristalinas por difração de raios X (Siemens D5000, radiação CuK_α), observando-se ainda superfícies de fratura em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30).

Os coeficientes de expansão térmica foram obtidos na faixa de temperatura entre 200 e 1000°C, por meio de análises em dilatômetro (Netzsch DIL 402 E/7).

RESULTADOS

A Fig. 1 mostra os dados de densidade das amostras com diferentes teores de MgO e SiO₂. A partir dessa figura, é possível notar que adições de MgO resultaram em aumento de densidade mesmo em pequenas quantidades. Entretanto, as adições de SiO₂ se tornaram eficientes apenas quando o teor de 1% em peso foi utilizado, sendo que as quantidades de 0,25 e 0,5 % em peso prejudicaram o processo de densificação do titanato de alumínio.

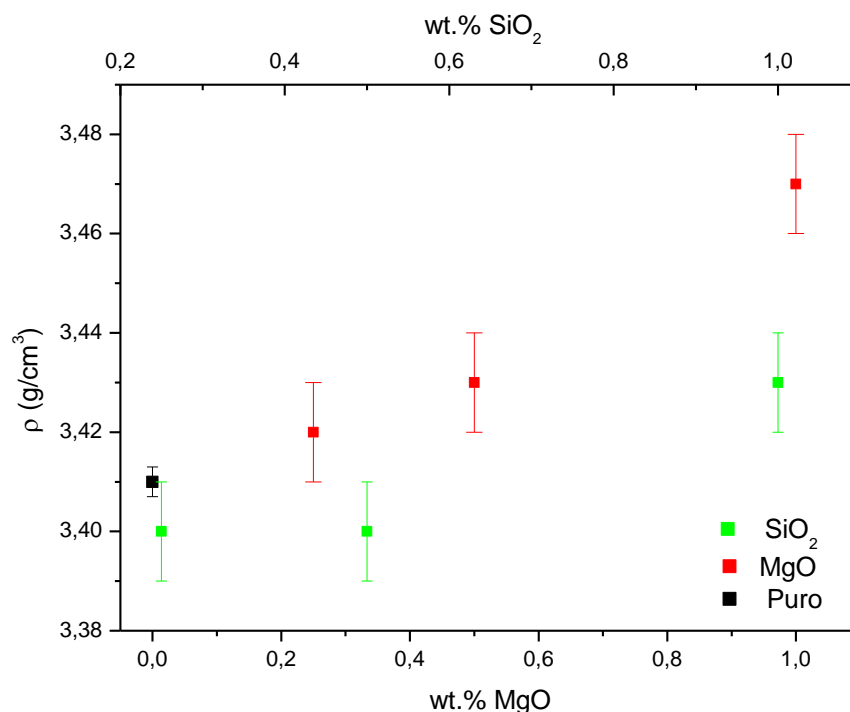


Figura 1: Densidade das amostras estudadas após sinterização a 1600°C / 1 hora.

A análise dos difratogramas de raios X (Figura 2) mostra que os aditivos utilizados resultaram na formação e estabilização da fase Al₂TiO₅. Entretanto, observa-se ainda a presença da fase Al₂O₃ como consequência da reação incompleta de formação do Al₂TiO₅, e/ou da possível decomposição parcial da fase Al₂TiO₅ durante o resfriamento, em temperaturas abaixo da eutetóide.

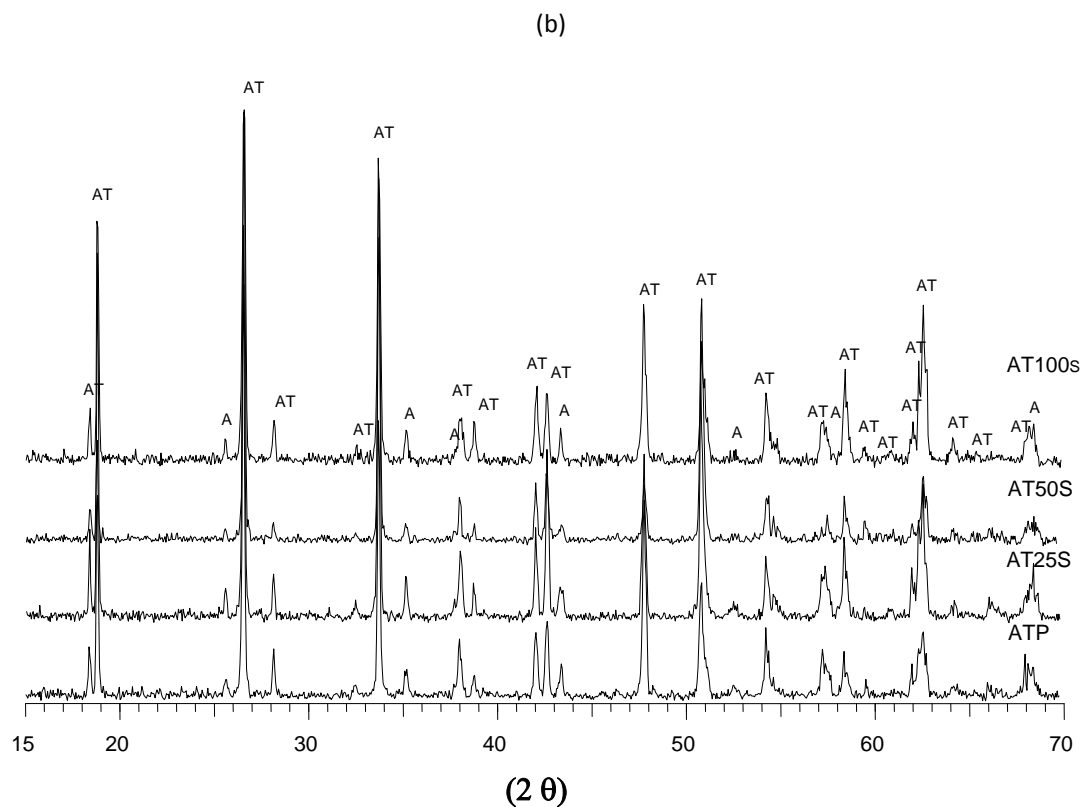
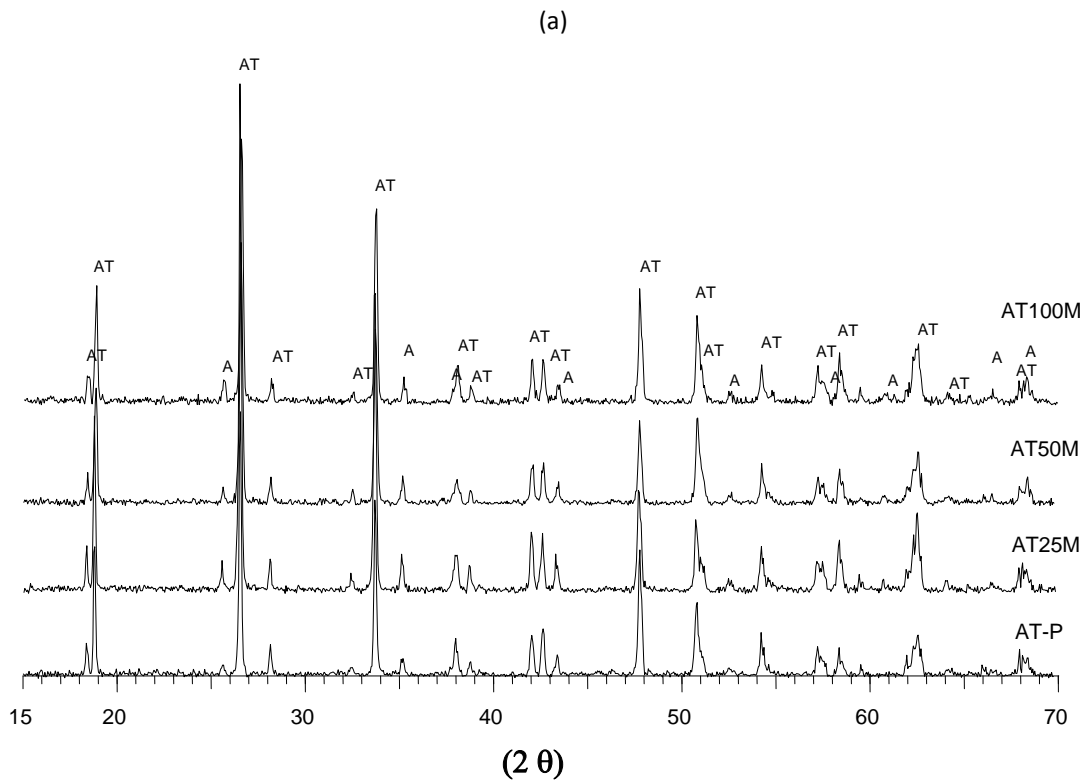


Figura 2: Difratoformas de raios X das amostras estudadas sinterização a 1600°C por 1 hora.

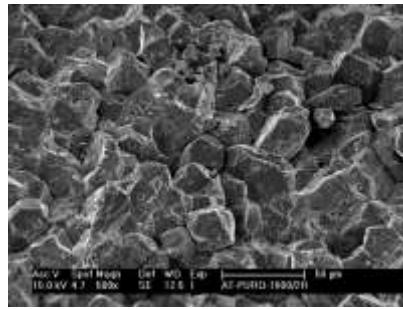
Embora não tenha sido verificada a presença de nenhuma fase além de Al_2O_3 e Al_2TiO_5 nas amostras sinterizadas (Fig. 2), sabe-se que uma fase transicional é normalmente gerada quando o sistema de óxidos Al_2O_3 - TiO_2 - MgO é submetido a tratamento térmico^(5,6). Dessa forma, os maiores valores de densidade atingidos pelas amostras contendo MgO podem estar associados à formação de uma fase transicional que favorece a etapa de nucleação de Al_2TiO_5 , reduzindo sua temperatura de formação. Essa redução na temperatura de formação foi inclusive constatada por resultados de análise térmica diferencial realizada nas composições após a moagem, relatados em trabalho prévio⁽⁷⁾.

Por outro lado, adições de sílica não foram eficientes para favorecer a densificação do material, provavelmente pela quantidade de fase líquida formada durante a sinterização das amostras AT-25S e AT-50S não ter sido suficiente para promover reduções significativas na temperatura de formação do Al_2TiO_5 . De fato, o atraso em tal temperatura foi também previamente observado⁽⁷⁾.

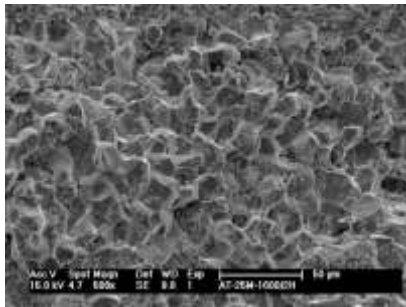
O favorecimento da etapa de nucleação na presença de MgO também parece ter conduzido à inibição do crescimento dos grãos do Al_2TiO_5 , como pode ser notado pelas micrografias das superfícies fraturadas das amostras (Fig. 3). E mais uma vez, não foi observada alteração na microestrutura das amostras contendo SiO_2 em comparação com àquela de titanato de alumínio puro.

Conforme mencionado anteriormente, um material contendo grãos menores de Al_2TiO_5 são mais adequados para as aplicações demandadas, por resultarem em melhores propriedades mecânicas. Assim, a utilização de MgO como aditivo é mais promissora para o desenvolvimento de cerâmicas de titanato de alumínio, considerando as quantidades de 0,25, 0,5 e 1% em aqui empregadas.

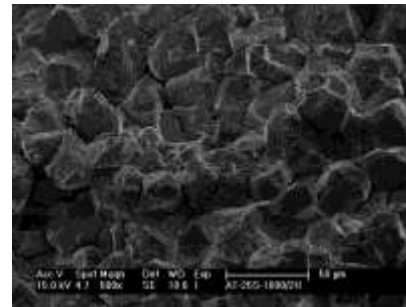
A Fig. 4 mostra as curvas de expansão térmica das amostras, caracterizadas por uma grande histerese que varia em função do tipo e quantidades de aditivos utilizados. Esse fenômeno pode ser explicado em termos de recuperação e reabertura da microestrutura⁽⁸⁾. Durante o aquecimento, há a formação de microtrincas devido à anisotropia de expansão térmica dos cristais individuais de Al_2TiO_5 , sendo a contração linear observada durante o resfriamento consequência do fechamento das trincas, que se abrem novamente a partir de uma dada temperatura que varia em função da composição do material⁽⁹⁾.



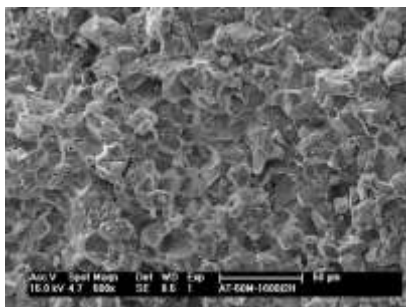
(a)



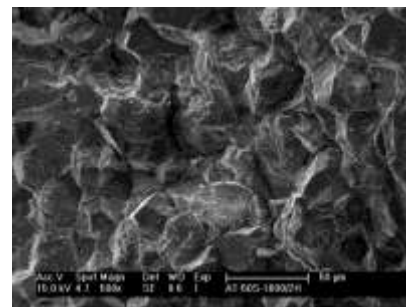
(b)



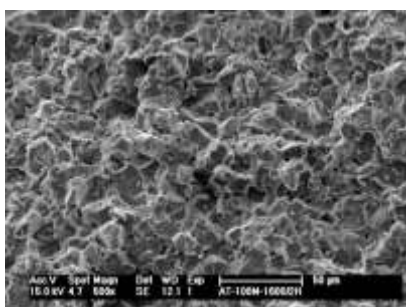
(c)



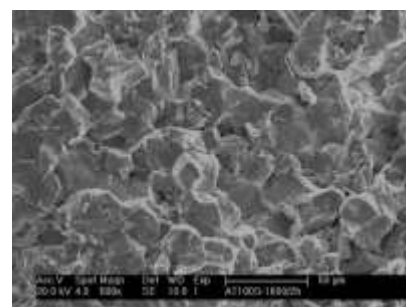
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras fraturadas de titanato de alumínio. (a) AT-PURO, (b) AT-25M, (c) AT-25S, (d) AT-50M, (e) AT-50S, (f) AT-100M e (g) AT-100S.

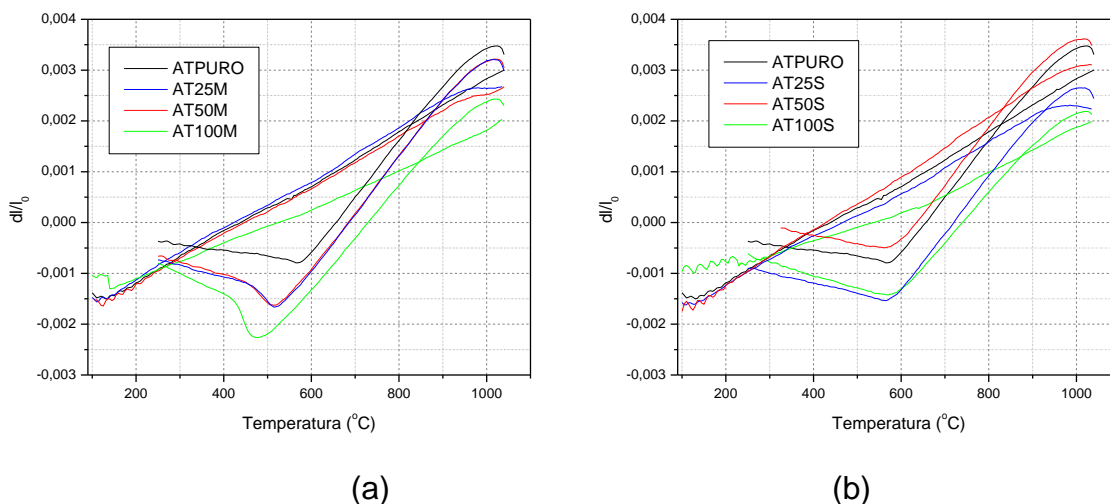


Figura 4: Curvas de expansão térmica.

Com base na Tabela 2 é possível notar os baixos valores de coeficiente de expansão térmica dos materiais estudados, quando comparados com aqueles encontrados para a alumina que variam de 8 a $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (4). De um modo geral, os aditivos utilizados geraram uma redução no coeficiente de expansão térmica, em relação ao material puro, com exceção da amostra AT50M que gerou um resultado oposto, com o maior valor de α .

Tabela 2: Coeficiente de expansão térmica (α) das amostras para a faixa de temperatura de 200 a 1000°C (coeficiente de correlação igual a 1,0).

Identificação	α [$(10^{-6})^\circ\text{K}^{-1}$]
AT-puro	4,96
AT25M	4,90
AT50M	4,80
AT100M	3,63
AT25S	4,61
AT50S	5,50
AT100S	3,41

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que adições de MgO se mostrou eficiente na densificação do titanato de alumínio, além de ter resultado na redução do tamanho médio de grãos do material e nos seus valores de coeficiente de expansão térmica

A adição de SiO₂, entretanto, foi satisfatória para a densificação apenas quando o teor de 1% em peso foi utilizada. A presença desse óxido não alterou o tamanho médio dos grãos de Al₂TiO₅, embora tenha resultado em redução nos valores de α , quando 0,25 e 0,5 % peso foram adicionados ao material de partida.

Para todas as composições, constatou-se a formação de Al₂TiO₅ e curvas de expansão térmica caracterizadas por uma grande histerese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Sobhani, M.; Rezaie, H.R.; Naghizadeh, R. Sol-gel synthesis of aluminum titanate (Al₂TiO₅) nano-particles. **J. Mater. Proc. Tech.**, v. 206, p. 282-285, 2008.
- (2) Rezaie, H.R.; Naghizadeh, R.; Farrokhnia, S. Arabi, S.; Sobhari, M. The effect of Fe₂O₃ additives on tialite formation. **Ceram. Inter.**, v. 35, p. 679-684, 2009.
- (3) Jiang, L.; Chen, X.; Han, G.; Meng, Y. Effect of additives on properties of aluminum titanate ceramics. **Trans. Nonferr. Met. Soc. Chin.**, v. 21, p. 1574-1579, 2011.

- (4) Thomas, A.A.J.; Stevens, R. Aluminium Titanate – A literature review. Part 2: Engineering properties and thermal stability. **Br. Ceram. Trans. J.**, v. 88, p. 184-190, 1989.
- (5) Korim, T. effect of Mg^{2+} - and Fe^{2+} - ions on formation mechanism of aluminium titanate. **Ceram. Int.**, v. 35, p. 1671-1675, 2009.
- (6) Buscaglia, V.; Nanni, P.; Battilana, G.; Aliprandi, G.; Carry, C. Reaction sintering of aluminium titanate: I – Effect of MgO addition. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 13, p. 411-417, 1994.
- (7) Guedes-Silva, C.C.; Rocha, M.R.; Carvalho, F.M.S.; Genova, L.A. Efeito de adições de MgO e SiO_2 no comportamento térmico de titanato de alumínio. In VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão. **Anais do VIII CBRATEC**. 2012.
- (8) Kim, H.C.; Lee, K.S.; Kweon, O.S.; Aneziris, C.G.; Kim, I.J. Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics and high temperature. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 1431-1434, 2007.
- (9) Ohya, Y.; Nakagawa, Z. Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminum titanate ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, p. C184-C1861, 1987.

INFLUENCE OF MgO AND SiO₂ IN SINTERING BEHAVIOR OF Al₂TiO₅ CERAMICS

ABSTRACT

Aluminum titanate based ceramics (Al₂TiO₅) are very appreciated by exhibiting high thermal shock resistance owing to their low thermal conductivity, low Young's modulus and low coefficient of thermal expansion. However, it is very difficult to obtain dense components of Al₂TiO₅ due to anisotropy of thermal expansion and susceptibility to phase dissociation in temperature range between 1000 and 1300°C. In this paper, the effect of SiO₂ and MgO additions are evaluated considering densification, microstructure and thermal expansion coefficient of aluminum titanate ceramics. Samples with different contents of additives and sintered at 1600°C for 1 h were analyzed by X ray powder diffraction, scanning electron microscopy and dilatometry. The results showed that the sintered materials are formed by equiaxial grains of Al₂TiO₅ with residual content of Al₂O₃. Moreover, these additives changed the grains size distribution, the coefficient of thermal expansion and the densification of materials.

Key-words: Al₂TiO₅, sintering, microstructure, coefficient of thermal expansion.