

## Influência da razão molar de alumina e titânia na formação de titanato de alumínio

Guedes -Silva, C.C.(1), Carvalho, F.M.S.(2), Ferreira, T.S.(1); Genova, L.A.(1)

<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

A formação da fase tialita ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) foi investigada em composições com diferentes razões molares de alumina e titânia (0,8, 0,9, 1,0, 1,1 e 1,2) contendo 1 % em peso de magnésia. As amostras sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  por 1 hora tiveram a microestrutura analisada por microscopia eletrônica de varredura e as fases quantificadas por refinamentos de Rietveld de dados coletados por difração de raios X. Os resultados mostraram que a formação da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foi favorecida para as composições com excesso de titânia. Cerâmicas com 99,5% de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foram obtidas para a mistura com razão de molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  igual a 0,8.

Palavras-chave: titanato de alumínio, método de Rietveld, não-equimolar

### INTRODUÇÃO

Cerâmicas de titanato de alumínio (tialita) apresentam grande potencial para aplicações em altas temperaturas, devido ao seu baixo módulo de elasticidade associado ao baixo coeficiente de expansão térmica ( $\sim 1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão ( $\sim 1860^\circ\text{C}$ ) e alta resistência ao choque térmico (1-4).

A estrutura cristalina da fase tialita, isomorfa à do mineral pseudobrookita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), promove a anisotropia da expansão térmica linear ao longo dos principais eixos cristalográficos, resultando nas excelentes propriedades térmicas citadas (5,6). Isso porque a cela unitária ortorrômbica de base centrada tem expansão térmica negativa ou muito baixa na direção *a* e muito alta nas direções *b* e *c*, o que leva a uma redução do coeficiente de dilatação térmica resultante (7,8).

Tal comportamento anisotrópico, entretanto, provoca o surgimento de tensões mecânicas microestruturais, favorecendo a formação de microtrincas no material e conduzindo à degradação da resistência mecânica. Ao mesmo tempo, há evidências de que o titanato de alumínio tende a se decompor em alumina e rutilo por meio de uma transformação eutetóide (7).

Dessa forma, tem se buscado obter cerâmicas formadas por grãos pequenos que provocam menores tensões estruturais, reduzindo a população de microtrincas da fase  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ , que pode ser estabilizada pela utilização de aditivos.

Esse trabalho visa investigar o efeito da variação da razão molar entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  na formação de  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  e no desenvolvimento microestrutural deste material, obtido por reação em estado sólido, contendo 1 % em peso de  $\text{MgO}$ .

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como materiais de partida, foram utilizados  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ . Os pós de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram moídos separadamente em moinho de bolas durante 16 horas

Composições formadas por misturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , em diferentes razões molares (Tabela 1), e contendo 1% em peso de  $\text{MgO}$  foram preparadas a partir dos pós previamente moídos. A moagem das composições foi realizada

em moinho tipo atritor a 250 rpm por 2 horas, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. As composições foram secas em rotoevaporador à temperatura de 90 °C e, em seguida, desaglomeradas e compactadas na forma de pastilhas ( $\phi$ 12x 8mm). por prensagem uniaxial (50MPa) e isostática a frio (200MPa).

Tabela 1: Composições estudadas para produção de  $Al_2TiO_5$ .

Razão molar de $Al_2O_3/TiO_2$	% em peso de MgO
0,8	1
0,9	1
1,0	1
1,1	1
1,2	1

Em seguida estas amostras foram sinterizadas a 1600°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à densidade aparente pelo método de Arquimedes e quanto à microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (microscópio Philips XL30) e difração de raios X (difratômetro de raios X Siemens D5000, radiação  $CuK_{\alpha}$ ). Para a determinação da quantidade da fase  $\beta-Al_2TiO_5$  formada em função da variação molar de  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ , utilizou-se refinamentos de Rietveld dos dados coletados por difração de Raios X, por meio do programa de computador Topas Academic versão 5.0 (9).

## RESULTADOS

A Figura 1 ilustra um gráfico representativo, mostrando o padrão observado da amostra sinterizada com razão equimolar de  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ , seu

padrão calculado e a curva de diferença após o refinamento de Rietveld. A curva de diferença evidencia o bom ajuste dos parâmetros refinados (fatores de escala, deslocamento da amostra, coeficientes de *background*, parâmetros de rede, fatores de deslocamento atômico, orientação preferencial pelos harmônicos esféricos e o perfil foi ajustado pelos parâmetros fundamentais).

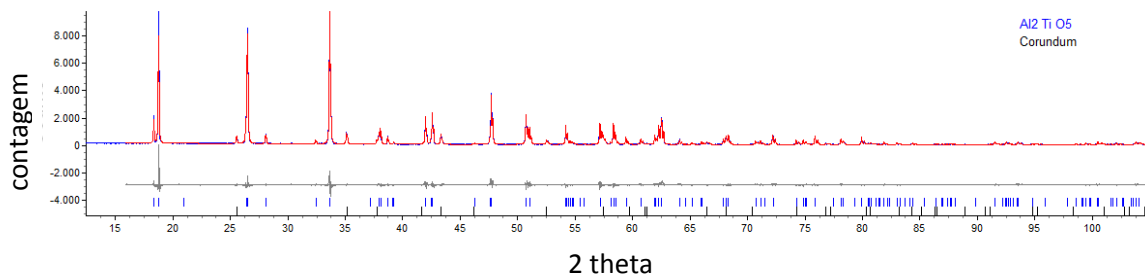


Figura 1: Difratoformas de raios X da amostra sinterizada com razão equimolar de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ . A linha cheia representa o padrão calculado, a linha a tracejada representa o padrão observado e a diferença entre o padrão observado e o calculado é mostrada na linha abaixo do padrão de difração.

A Tabela 2 mostra a evolução dos refinamentos através dos valores dos índices estatísticos de confiabilidade (Rwp, GOF e DW-d) (10), bem como as quantidades das fases  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 2: Resultados dos refinamentos de Rietveld.

Razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	RWP	GOF	DW-d	% em peso de $\text{Al}_2\text{TiO}_5$	% em peso de $\text{Al}_2\text{O}_3$
0,8	13,97	2,15	1,22	99,53±0,012	0,47±0,012
0,9	13,51	2,05	0,76	95,02±0,025	4,98±0,025
1,0	12,85	1,88	0,91	91,10±0,032	8,90±0,032
1,1	11,72	1,79	1,03	87,46±0,025	12,54±0,025
1,2	11,46	1,78	0,94	83,95±0,029	16,05±0,029

As quantidades das fases determinadas pelo refinamento de Rietveld mostrados na Tabela 2 e Figura 2 demonstram que a formação de  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  é favorecida conforme o teor de  $\text{TiO}_2$  é aumentado na composição inicial. Teores de 99,5% de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foram obtidas para a mistura com razão de molar  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  igual a 0,8.

O resultado indica que, durante a reação em estado sólido para formação do titanato de alumínio, o  $\text{TiO}_2$  é consumido preferencialmente em comparação com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esse fato foi comprovado pelas análises quantitativas que detectaram apenas a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (coríndon) como fase residual da reação (Tabela 2).

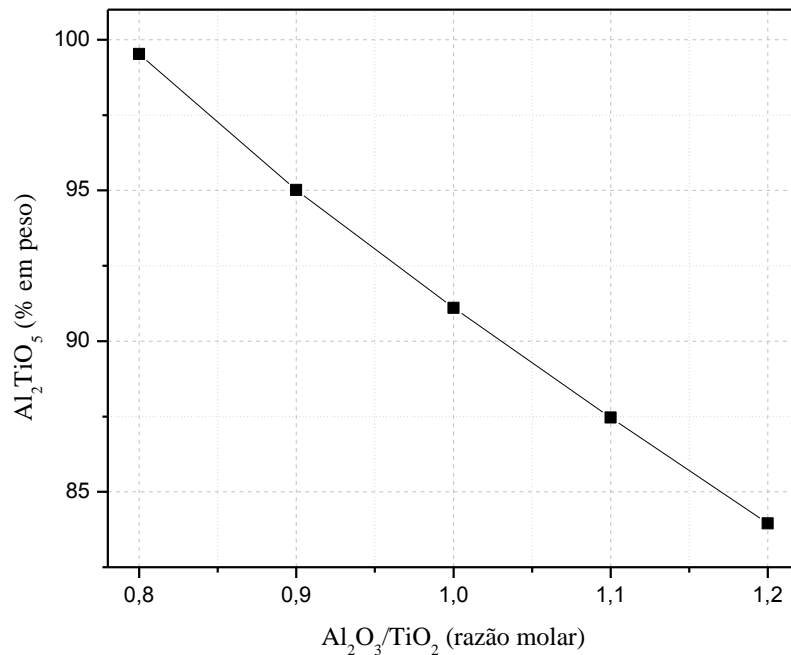


Figura 1: Quantidade de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  em função da razão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ .

A variação da razão molar dos óxidos iniciais influenciou também a microestrutura final dos materiais sinterizados (Figura 2). Maiores teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição resultaram na formação de grãos de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  equiaxiais e de menor tamanho médio, provavelmente em virtude das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  residuais terem agido como sítios de nucleação da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Conforme já mencionado anteriormente, a formação de cerâmicas de titanato de alumínio

com grãos pequenos (juntamente com a estabilização de fase) é de extrema importância para aplicação desses materiais, por melhorar suas propriedades termo-mecânicas.

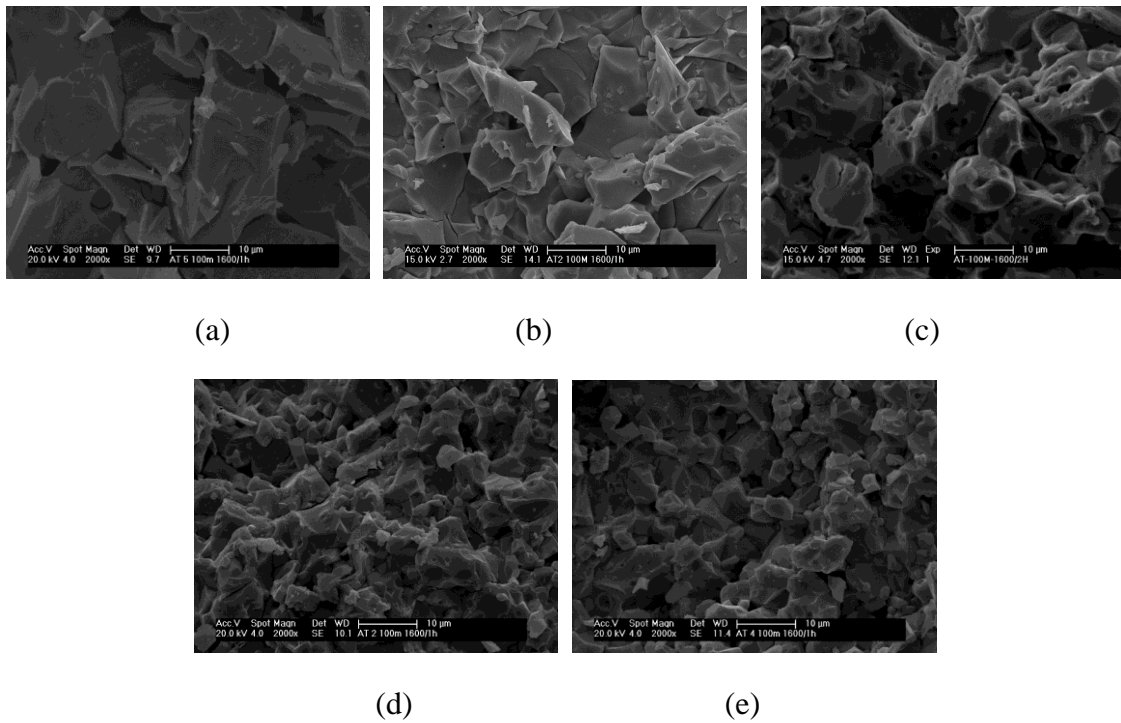


Figura 2: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1600°C por 1 hora. (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 0,8$ , (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 0,9$ , (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 1,0$ , (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 1,1$ , (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 1,2$ .

Os valores de densidade e porosidade aparente das amostras sinterizadas são mostrados na Tabela 3. A partir dessa tabela, nota-se que o excesso de  $\text{TiO}_2$  nas composições iniciais conduziram a menores valores de densidade relativa (%DT) e maiores valores da porosidade aparente. Esse fato se deve, provavelmente, ao favorecimento da formação da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  quando se utiliza maiores quantidades de  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 3: Densidade ( $\rho$ ), densidade relativa (%DT) e porosidade aparente das amostras (P)

Razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	%DT	P (%)
0,8	$3,43 \pm 0,00$	95,76	$6,40 \pm 0,16$
0,9	$3,45 \pm 0,01$	95,89	$6,46 \pm 0,15$
1,0	$3,46 \pm 0,01$	95,78	$5,16 \pm 0,16$
1,1	$3,52 \pm 0,01$	97,08	$5,27 \pm 0,20$
1,2	$3,55 \pm 0,01$	97,56	$4,72 \pm 0,09$

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a variação da razão molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  nas composições iniciais de amostras sinterizadas contendo 1 % em peso de MgO levaram a alterações nas quantidades de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  formadas, bem como na microestrutura final, densidade e porosidade aparente.

Elevadas quantidades de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  foram favorecidas quando composições não-equimolares com excesso de  $\text{TiO}_2$  foram utilizadas. Tal comportamento levou à redução dos valores de densidade e aumento dos valores de porosidade aparente das amostras sinterizadas. No entanto, maiores teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promoveram o desenvolvimento de uma microestrutura caracterizada por grãos pequenos e equiaxiais de titanato de alumínio.

## 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) ATHENA, T. A comparison study of tialite ceramics doped with various oxide materials and tialite-mullite composites: microstructural, thermal and mechanical properties. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 335-348, 2005.
- (3) OKAMURA, H.; BARRINGER, E.A.; BOWEN, H.K. Preparation and sintering of monosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, p. C22-C24, 1986.
- (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) 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.
- (6) THOMAS, H.A.J.; STEVENS, R. Aluminium titanate – A literature review. Part 1: Microcracking phenomena. **Br. Ceram. Trans.**, v. J.88, p. 144-151, 1989.
- (7) BAYER, J. Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite- type compounds, Me<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. **J. Less-Common Metals**, v. 24, p. 129-138, 1971.
- (8) ZABICKY, J.; KIMMEL, G.; YAARAN, J.; ZEVIN, L. Thermal anisotropy of tialite by powder XRD. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 675-678, 1995.
- (9) TOPAS-Academic version 5. Brisbane, Australia. Coelho Software, 2012. Disponível em: <<http://www.topas-academic.net/>>. Acesso em: 17 Abr. 2013.
- (10) TOBY, B.H. R. Factors in Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 21, p. 67-70, 2006.