

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA FORMAÇÃO DE TITANATO DE ALUMÍNIO

R. M. R. Pasotti, E. Fancio, L. G. Martinez, L. A. Genova
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP
CP: 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP, E-mail - lgenova@net.ipen.br

RESUMO

Amostras de titanato de alumínio foram obtidas por sinterização isotérmica de mistura equimolar de Al_2O_3 e TiO_2 em diferentes intervalos de tempo. A formação da fase Al_2TiO_5 , e o efeito da adição de óxido de silício na reação e densificação foram analisados. A avaliação quantitativa da formação de Al_2TiO_5 se deu através da técnica de refinamento de Rietveld e do método do padrão interno, que se mostraram adequados para tanto.

Palavras-chaves: titanato de alumínio, sinterização, análise quantitativa; refinamento de Rietveld

ABSTRACT

Samples of aluminum titanate were obtained under isothermal sintering condition in equimolar Al_2O_3 - TiO_2 powder mixtures at different soaking time intervals. The formation of Al_2TiO_5 and the effect of SiO_2 additive in the reaction and densification were analysed. Quantitative evaluation of Al_2TiO_5 was performed by the Rietveld method and by using an internal standard. Both methods were considered appropriated for the present purpose.

Key words: aluminum titanate, sintering, quantitative analysis, Rietveld method

INTRODUÇÃO

Titanato de alumínio é um material com elevado potencial para aplicações tecnológicas⁽¹⁾ por apresentar alto ponto de fusão aliado a baixos coeficientes de condutividade e expansão térmica, o que proporciona uma elevada resistência ao choque térmico. É obtido através da reação equimolar $\alpha-Al_2O_3 + TiO_2$ (rutilo) $\rightarrow \beta-Al_2TiO_5$, que é acompanhada de um aumento volumétrico de aproximadamente 11%⁽²⁾, já que os óxidos iniciais apresentam densidade teórica de 3,98 e 4,25 g/cm³ respectivamente, enquanto que a densidade teórica do titanato é de 3,70 g/cm³.

A baixa expansão térmica do policristal é resultado de uma alta anisotropia de expansão dos eixos cristalinos do Al_2TiO_5 ortorrômbico. Esta anisotropia, no entanto, é também responsável pelo surgimento de tensões térmicas suficientemente altas para que a microestrutura resultante do titanato de alumínio apresente microtrincas e com isso o material apresente baixa resistência mecânica, limitando sua aplicação. Duas maneiras de se contornar este problema vêm sendo implementadas: busca-se diminuir ao máximo o tamanho médio de grãos de titanato, de modo a se reduzir a tensão térmica, e com isso evitar ou minimizar a ocorrência de microtrincas^(3,4), ou aproveita-se destas características formulando-se compostos nos quais as mesmas sejam benéficas⁽⁵⁻⁷⁾. A segunda iniciativa vem se mostrando mais viável, já que dificilmente se sinteriza titanato de alumínio com tamanho médio de grãos tão

pequenos quanto o necessário para se evitar a formação de microtrincas⁽⁸⁾ (menores que 2 μ m).

Outro problema apresentado na obtenção de corpos de titanato de alumínio é a sua decomposição em $\alpha-Al_2O_3$ e rutilo na faixa de temperatura entre 700 °C e 1300 °C. Esta decomposição, no entanto é evitada com a introdução de determinados óxidos⁽⁹⁾ em solução sólida que estabilizam a fase $\beta-Al_2TiO_5$, como é o caso do MgO e do SiO_2 .

O presente trabalho é parte de um estudo mais amplo que se pretende desenvolver quanto à obtenção de corpos a base de Al_2TiO_5 , e tem por objetivo apresentar o efeito da adição de sílica na formação do titanato de alumínio e na densificação do material em condições isotérmicas de sinterização. Além disso, para a análise quantitativa da fase Al_2TiO_5 formada, comparou-se resultados obtidos por dois métodos que utilizam a difração de raios-X: o método de refinamento de Rietveld e o método do padrão interno.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Misturas equimolares de óxidos de alumínio e de titânio (rutilo) de elevada pureza, foram moídas por 15 horas em moinho de bolas, utilizando-se esferas de alta alumina como meios de moagem. Adicionou-se às misturas 0,5 % em peso de polietileno glicol, e em uma delas foi adicionado 1% em peso de SiO_2 . Após secagem e peneiramento, corpos de prova cilíndricos

(Φ10 x 8 mm) foram conformados por compactação isostática a 200 MPa, atingindo-se 54% da densidade teórica da mistura. Em forno tubular previamente aquecido a 1500 °C, amostras foram rapidamente introduzidas, levando menos que 15 segundos para atingir a zona quente, e nesta permanecendo por tempos que variaram entre 5 e 210 minutos. Decorrido o tempo estipulado foram retiradas com a mesma velocidade e resfriadas ao ar.

As amostras sinterizadas isotermicamente por diferentes tempos foram analisadas na forma de pós, em difratômetro de raios X (Rigaku D-Max 2000), com radiação de cobre K_{α} , 40 KV, 30 mA, com monocromador de grafite. Os espectros foram medidos com 2θ variando entre 15° e 85°, por contagem de tempo fixo (step scan) com passo de 0,02°, tempo de 4 segundos e fendas de divergência, recepção e espalhamento de 1/2°, 0,3 mm, e 1/2° respectivamente. Uma fração das amostras moídas foi misturada com 50% em massa de silício, para análise quantitativa pelo método do padrão interno, como descrito na literatura^[2]. Além disso os corpos obtidos tiveram medidas suas densidades aparentes pelo método de Arquimedes, e analisadas suas superfícies de fratura em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL-30).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os valores de densidade aparente obtidos para as amostras pura (TAp) e com aditivo (TAs), reagidas nos diferentes tempos (5, 20, 60 e 210 minutos) são apresentados na tabela I, juntamente com os valores de fração em peso de Al_2TiO_5 formado, obtidos pelo método do padrão interno e pelo método de refinamento de Rietveld, cujos detalhes serão apresentados posteriormente. Na figura 1 são apresentadas as curvas relacionando o tempo de reação com os valores de densidade aparente obtidos. Observa-se que nas condições experimentais utilizadas, o titanato de alumínio, sem a presença do aditivo, apresenta pequena densificação no início do processo, experimentando posteriormente uma redução em sua densidade. A amostra contendo sílica, por sua vez, apresenta elevada densificação no início, com uma leve redução com o transcorrer do processo. Ao analisarmos estes dados, em conjunto com os obtidos para a fração em peso do Al_2TiO_5 formado, figura 2, observa-se que a queda experimentalada pelos valores de densidade, que se dá entre 5 e 20 minutos de reação, coincide para a amostra pura, com o intervalo de tempo em que esta apresenta alta taxa de formação do titanato de alumínio. Sendo este uma fase menos densa, provoca um aumento volumétrico do material. Tem-se então que os processos de formação de Al_2TiO_5 e de densificação são concorrentes. A presença da sílica ao mesmo tempo em que favorece a formação do titanato no início da reação, promove uma elevada densificação do material, de forma a compensar o aumento volumétrico acarretado. Este comportamento sugere a formação de uma fase líquida, que ao mesmo tempo em que promove novos

mecanismos de densificação, atua de maneira a aumentar a difusividade entre as espécies atômicas e/ou como sítio nucleante, proporcionando assim maior fração de Al_2TiO_5 formado na etapa inicial.

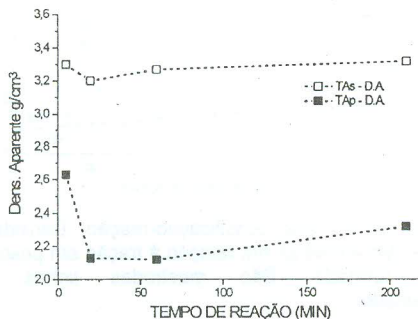


Figura 1 - Variação da densidade com o tempo de reação.

Tabela I - Fração em massa de Al_2TiO_5 formado e densidade aparente em relação ao tempo de reação

amostra	% em peso Al_2TiO_5		D.A. (g/cm³)
	Rietveld	p. interno	
TAp - 5	22.67	10.18	2.63
TAp - 20	88.91	67.28	2.13
TAp - 60	91.85	86.80	2.12
TAp - 210	95.53	95.20	2.32
TAs - 5	63.21	46.03	3.30
TAs - 20	81.86	73.53	3.20
TAs - 60	88.23	79.68	3.27
TAs - 210	96.01	92.93	3.32

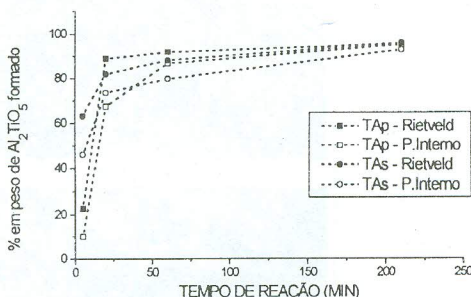


Figura 2 - Fração em peso do Al_2TiO_5 formado com relação ao tempo de reação, obtidas por refinamento de Rietveld e pelo método do padrão interno.

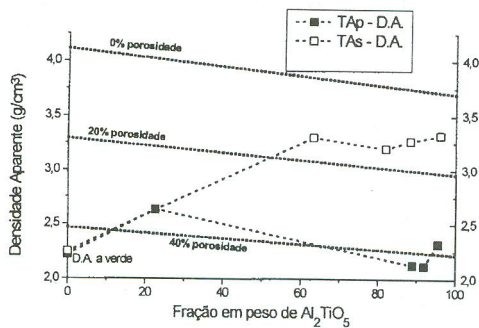


Figura 3 - Trajetória densificação-reação. Densidade aparente das amostras em relação à fração em peso do Al_2TiO_5 formado. São mostradas linhas de isoporosidade.

Com relação ainda à figura 2, observa-se que a formação de Al_2TiO_5 , na temperatura utilizada, apresenta dois diferentes estágios de reação. Inicialmente há uma rápida formação desta fase, até aproximadamente 70% de fração em peso, e a partir daí o processo continua de uma forma bastante lenta. Freudenberg e Mocellin^{7,2,10} explicaram este fenômeno com o auxílio de análise microestrutural e considerações termodinâmicas, demonstrando que para a temperatura empregada neste experimento, 1500 °C, a nucleação de Al_2TiO_5 no interior da fase TiO_2 é favorecida energeticamente, proporcionando o estágio rápido de formação do Al_2TiO_5 no início da reação. Com o crescimento dos grãos de titanato de alumínio ocorre uma separação entre as partículas de Al_2O_3 e TiO_2 , de

modo que uma posterior formação ou crescimento da fase titanato é dificultada pelo aumento da distância entre os óxidos reagentes, o que leva ao estágio lento de reação.

Quanto aos dois métodos empregados para a análise quantitativa, observa-se (figura 2) que as curvas apresentam similaridade de comportamento, com uma relevante diferença entre os valores obtidos para o início da reação, mas que se aproximam conforme cresce a fração em massa de Al_2TiO_5 formada. Deve-se ressaltar que estes valores estão relacionados a apenas uma amostra de cada composição por tempo de reação, de modo que para estudos posteriores deverão ser analisadas várias amostras para cada condição, aumentando a confiabilidade dos resultados.

A figura 3 apresenta uma forma adequada para se observar a relação entre a densidade aparente e a fração em peso do Al_2TiO_5 , formado independentemente do tempo de reação. As linhas de isoporosidade permitem uma visualização mais precisa dos fenômenos descrito anteriormente.

Na figura 4 são apresentadas micrografias de superfície de fratura das amostras pura e com sílica, após 5 minutos de reação (TAp1 e TAs1) e 210 minutos (TAp4 e TAs4). Não se apresenta neste trabalho um estudo mais aprofundado quanto à análise microestrutural, podendo-se no entanto constatar, particularmente pela comparação entre as amostras reagidas por mais tempo, a maior densidade das amostras com 1% de sílica, que apresentam uma distribuição mais regular de tamanhos de grãos.

Pretende-se em continuidade a este trabalho, estudar outros parâmetros de sinterização e aditivos, dando-se maior ênfase na caracterização microestrutural e termo-mecânica do produto final.

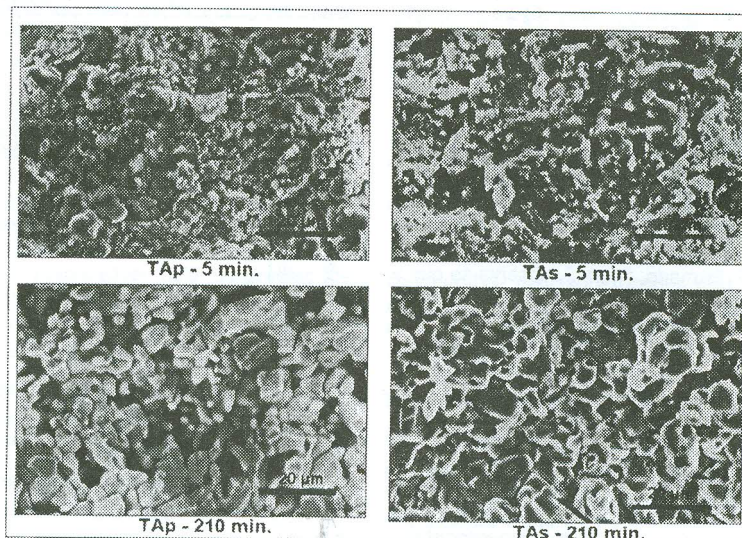


Figura 4 - Superfícies de fratura das amostras pura (TAp) e dopada com SiO_2 (TAs) em diferentes tempos de reação

CONCLUSÕES

A adição de 1% de SiO_2 no titanato de alumínio contribuiu sensivelmente para a sua densificação, além de acelerar a formação desta fase no início da reação entre Al_2O_3 e TiO_2 a 1500 °C. Esta contribuição para a densificação suprime o efeito de aumento volumétrico causado pela reação de formação do Al_2TiO_5 . Sugere-se a formação de fase líquida para explicar o fenômeno.

A formação do Al_2TiO_5 , nas condições empregadas, se deu em dois estágios de reação: inicialmente tem-se uma alta taxa de formação de titanato, até aproximadamente 70% em massa; posterior a isso o aumento da fração em massa do titanato formado se dá em taxas bem menores.

Os métodos de análise quantitativa empregados, refinamento de Rietveld e método do padrão interno, mostraram-se convergentes para maiores frações de titanato formado, apresentando discrepância relevante entre os valores obtidos no início da reação de formação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos pelas discussões e sugestões quanto a análise quantitativa pelo método de refinamento de Rietveld.

1. REFERÊNCIAS

- THOMAS, H. A. J.; STEVENS, R. Aluminium Titanate - A Literature Review. Part 1: Microcracking Phenomena. Br. Ceram. Trans. J. V. 88, p144-151, 1989.
- FREUDENBERG, B.; MOCELLIN, A. Aluminum Titanate formation by Solid-State Reaction of Fine Al_2O_3 and TiO_2 Powders. J. Am. Ceram. Soc. V. 70, n. 1, p. 33-38, 1987.
- GAŠIĆ, M.; ONDRACEK, G.; STAMENKOVIC, I.; Densification of Highly Reactive Aluminium Titanate. in: POWDERS EMERGING MATERIALS BY ADVANCED PROCESSING, Ed. W.A. Kaysser, J. Weber-Bock; KFA Julich, 1989, p.125-134.
- VASUDEVAN, A. K.; MANI, T.V.; DAMODARAN, A.D., WARRIER, K. G. K.; Dependence of Aluminium Titanate Formation on Precursor Characteristics. J. Mat. Sci. Lett., V. 14, p. 1317-1320, 1995.
- MORISHITA, H.; KATO, Z.; UEMATSU, K.; et. all; Development of Aluminium Titanate - Mullite Composite having High Thermal Shock Resistance. J. Am. Ceram. Soc., V. 69, n. 10, C-226--C-227, 1986.
- HASSELMAN, D. P. H.; DONALDSON, K.Y.; Effect of Thermal History on the Thermal Diffusivity and Thermal Expansion of an Alumina - Aluminium Titanate Composite. J. Am. Ceram. Soc., V. 76, n. 9, p. 2180-84, 1993.
- BARTOLOMÉ, J. F.; REQUENA, J.; MOYA, J.S.; LI, M.; GUIU, F.; Cyclic Fadigue Crack Growth

Resistance of Al_2O_3 - Al_2TiO_5 Composites. Acta Mater., V. 44, n. 4, p. 1361-70, 1996.

- OHYA, Y.; NAKAGAWA, Z.; Grain-Boundary Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminum Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., V. 70, n. 8, C-184--C-186, 1987.
- KATO, E.; DAIMON, K.; TAKAHASHI, J. Decomposition Temperature of β - Al_2TiO_5 . J. Am. Ceram. Soc. V. 63, n. 5-6, p.355-356, 1980.
- ISHITZUKA, M.; SATO, T.; SHIMADA, M. Synthesis and thermal stability of Aluminum Titanate solid Solution. J. Am. Ceram. Soc. V. 70, n. 2, p. 69-71, 1987.