

## FORMAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO $Al_2TiO_5$ NA PRESENÇA DE $SiO_2$

C.C.Guedes-Silva<sup>1</sup>, F.M.S.Carvalho<sup>2</sup>, L.A.Genova<sup>1</sup>

<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

*Misturas equimolares dos óxidos de alumínio e de titânio, com adição de  $SiO_2$  de até 1% em peso, foram preparadas com o objetivo de avaliar o efeito deste aditivo na formação e estabilização de titanato de alumínio. Amostras foram submetidas a tratamentos isotérmicos a 1250, 1300 ou 1400°C por 1 hora, seguido de resfriamento rápido em água. Após cada tratamento térmico, a microestrutura das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e as fases formadas, quantificadas por refinamentos de Rietveld de dados coletados por difração de raios X. Constatou-se que para todas as temperaturas de tratamento empregadas, quanto maior o teor de  $SiO_2$  adicionado, maior a quantidade de  $Al_2TiO_5$ .*

Palavras-chave: titanato de alumínio, sílica, método de Rietveld.

### INTRODUÇÃO

Titanato de alumínio é um material que exibe propriedades interessantes para aplicações estruturais, tais como mobílias de fornos, moldes para fusão de alumínio e blindagem em reatores de fusão nuclear (1). Dentre essas propriedades, destacam-se o baixo coeficiente de expansão térmica, alto ponto de fusão, baixa

condutividade térmica e alta resistência à corrosão (2,3). No entanto, problemas associados à formação de microtrincas durante o resfriamento e à decomposição eutetóide em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (rutilo) restringem significativamente seu campo de aplicação (4,5).

As referentes limitações são comumente superadas pela utilização de aditivos óxidos que podem minimizar a tendência de decomposição, além de influenciar no desenvolvimento microestrutural da cerâmica, reduzindo a formação de microtrincas nos contornos de grão e, portanto, melhorando as propriedades mecânicas (6). Esses aditivos agem de diferentes formas, mas de um modo geral, modificam a energia livre do sistema favorecendo a estabilização de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Óxidos de silício, de lítio e de berílio, por exemplo, tendem a induzir a formação de fase líquida durante o tratamento térmico, em virtude dos compostos de baixo ponto de fusão que são gerados. Outros aditivos, como  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cujos cátions formadores apresentam similaridade com o cátion  $\text{Al}^{3+}$ , promovem a formação de soluções sólidas; enquanto óxidos com baixa solubilidade com o titanato de alumínio, como é o caso do  $\text{ZrO}_2$ , tendem a formar outros compostos, mas sem a presença de fase líquida (7).

Esse trabalho visa avaliar a influência da adição de  $\text{SiO}_2$  em misturas equimolares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  na estabilização de titanato de alumínio, avaliando a formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  e o desenvolvimento microestrutural do material submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados foram  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . 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 de forma a reduzir o tamanho de partículas e aumentar a área de superfície específica.

As composições, preparadas conforme mostrado na Tabela 1, foram moídas em moinho atritor a 250 rpm por 2 horas, utilizando vaso, haste e esferas de alumina e álcool isopropílico como meio líquido. A secagem foi realizada em rotoevaporador

à temperatura de 90°C e a compactação em forma de pastilhas foi feita por prensagem uniaxial (50 MPa) e isostática a frio (200 MPa).

Tabela 1: Composições estudadas para produção de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$

Identificação	Razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$	% em peso de $\text{SiO}_2$
AT-puro	1:1	-
AT25S	1:1	0,25
AT50S	1:1	0,5
AT100S	1:1	1

Amostras na forma de pastilhas foram submetidas a tratamento isotérmico ao ar, em forno tubular, sendo rapidamente introduzidas na zona quente do forno previamente estabilizados nas temperaturas de 1250, 1300 e 1400°C, sendo mantidas por uma hora nestas temperaturas. Após este tempo as amostras foram também rapidamente retiradas do forno, resfriadas bruscamente em água e secas em estufas a 110°C por 24 horas.

Após a secagem, as amostras foram fraturadas e, parte delas, observadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30). A outra parte foi pulverizada e submetida à análise por difração de raios X em um equipamento Siemens/Brucker (modelo D5000) equipado com tubo de cobre e detector de cintilação, na faixa entre 15 a 100 ( $^\circ 2\theta$ ), com um passo 0,02( $^\circ 2\theta$ ) e 5s/passos. Análises quantitativas das fases foram realizadas pelo método de Rietveld utilizando o programa de computador Topas Academic (8) usando os parâmetros fundamentais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X (Figuras 1 a 3) mostram a evolução da formação da fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  em função do teor de sílica adicionado e da temperatura de tratamento isotérmico. A partir dessas figuras, nota-se a presença de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$

(rutilo), em todas as amostras, evidenciando que a reação entre os pós iniciais foi incompleta.

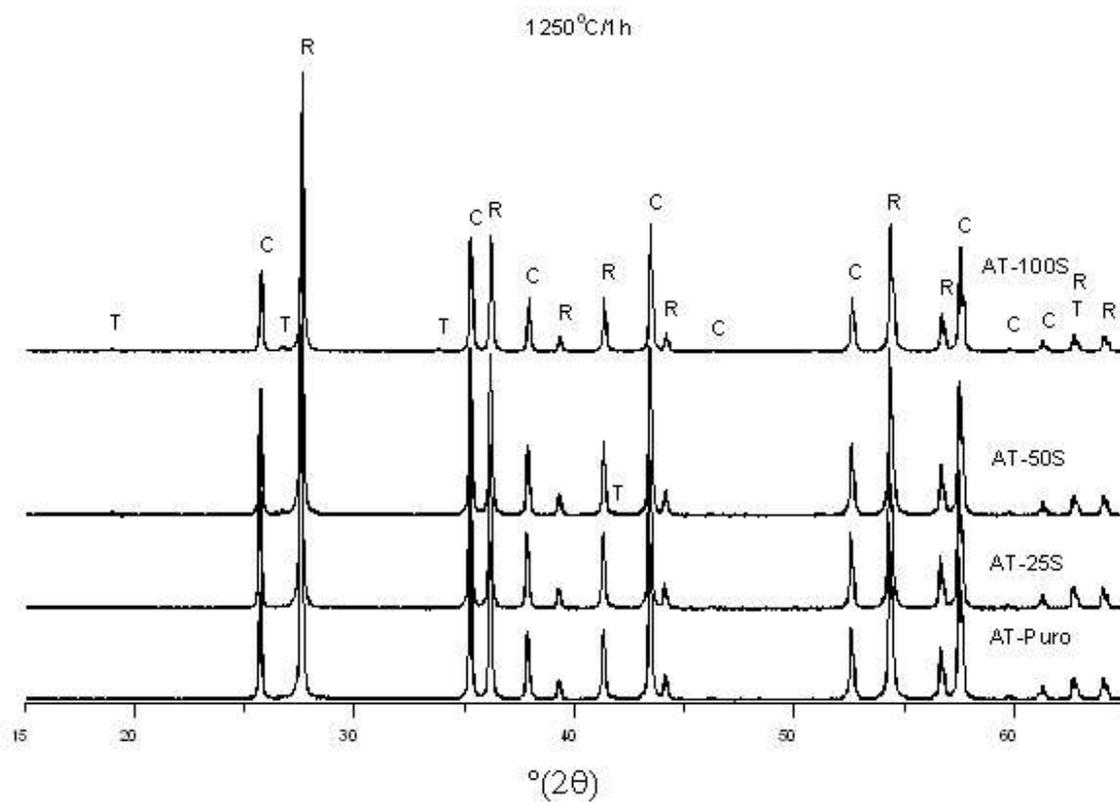


Figura 1: Difrátogramas de raios X das amostras tratadas a 1250°C por 1 hora. T é  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , C é  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e R é  $\text{TiO}_2$  (rutilo).

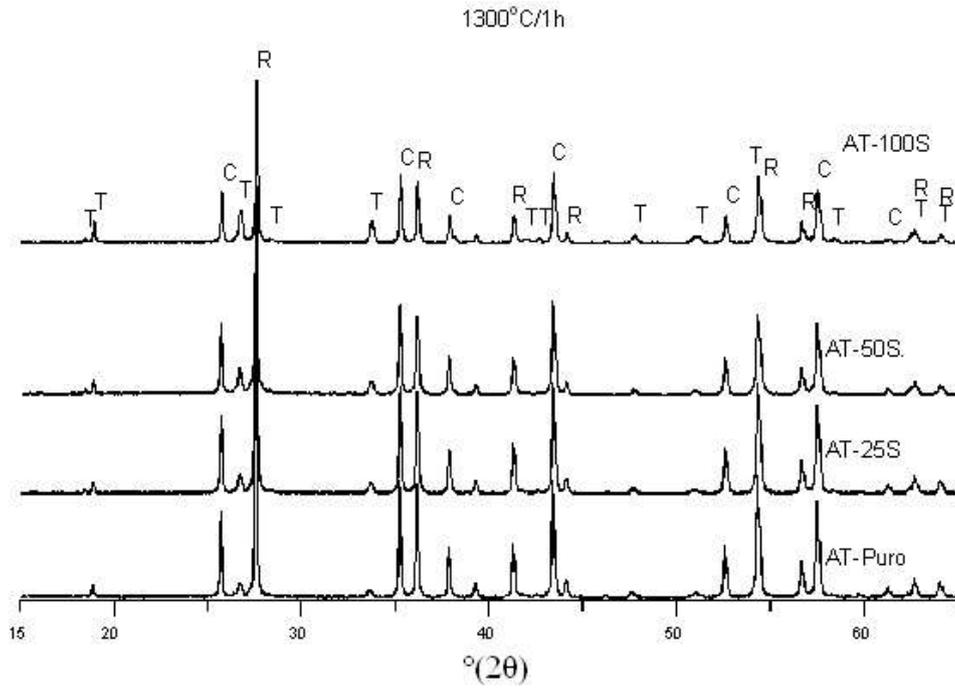


Figura 2: Difratoigramas de raios X das amostras tratadas a 1300°C por 1 hora. T é  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , C é  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e R é  $\text{TiO}_2$  (rutilo).

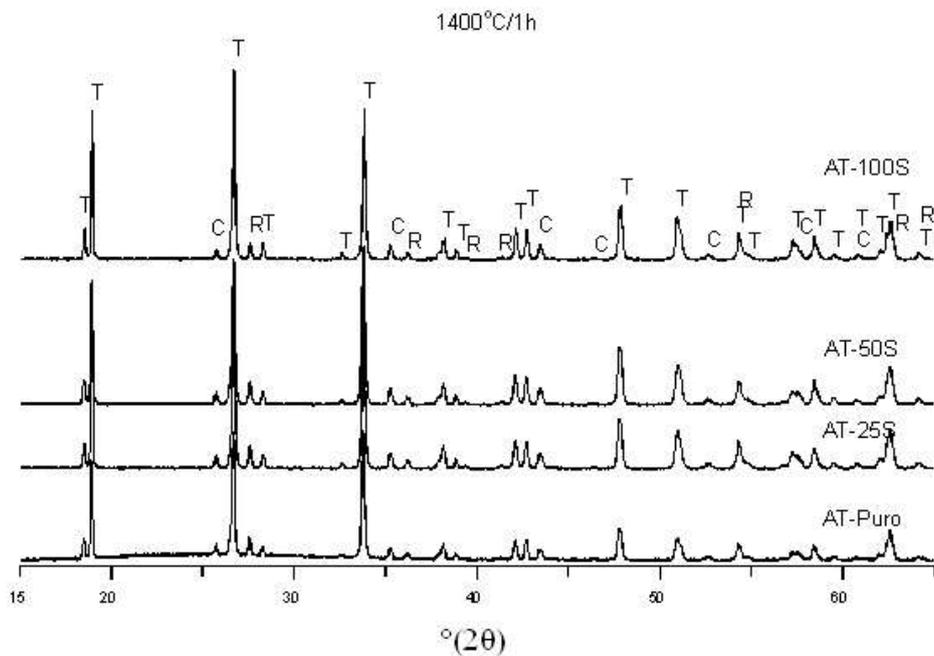


Figura 3: Difratoigramas de raios X das amostras tratadas a 1400°C por 1 hora. T é  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , C é  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e R é  $\text{TiO}_2$  (rutilo).

Exceto para as amostras sem aditivo (AT-puro) e com 0,25% em peso de sílica (AT-25S) tratadas a 1250°C por 1 hora, constatou-se que a formação de  $Al_2TiO_5$  foi obtida em todas as composições e temperaturas de tratamento, mas foi significativamente mais pronunciada quando as amostras foram tratadas a 1400°C por 1 hora.

Cálculos das quantidades das fases pelo refinamento de Rietveld são mostrados na Tabela 2 e confirmam que a quantidade da fase  $Al_2TiO_5$  formada durante os tratamentos térmicos depende do teor de sílica adicionado e da temperatura do tratamento isotérmico.

Tabela 2: Quantidades das fases (% peso) calculadas pelo refinamento de Rietveld. Todos os ajustes atingiram valores de GOF < 1,5 e D-W > 1.

Composição	$Al_2TiO_5$	$Al_2O_3$	$TiO_2$
1250°C/1h			
AT-PURO	0	60,92	39,08
AT-25S	0	60,48	39,52
AT-50S	2,76	58,62	38,63
AT-100S	3,37	59,00	38,62
1300°C/1h			
AT-PURO	5,91	56,98	37,21
AT-25S	12,17	52,63	35,20
AT-50S	16,34	51,39	32,27
AT-100S	22,26	47,45	30,29
1400°C/1h			
AT-PURO	85,94	10,57	3,50
AT-25S	83,50	12,49	4,01
AT-50S	83,40	12,44	4,16
AT-100S	85,75	11,43	2,82

Nas amostras tratadas a 1300°C por 1 hora, observa-se que a quantidade de  $Al_2TiO_5$  aumentou proporcionalmente com o teor de sílica adicionado (Figura 4, curva azul). Esse comportamento, entretanto, não foi reproduzido nos demais

tratamentos térmicos. Enquanto no tratamento realizado a 1250°C por 1 hora (Figura 4, curva vermelha), a temperatura não foi suficiente para favorecer a reação de formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  com os teores de sílica utilizados, a 1400°C, a quantidade de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  formada foi superior a 83 % em peso em todas as amostras. Nesse último caso, a quantidade de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  se manteve independente do teor de aditivo (Figura 4, curva verde), em virtude da elevada temperatura de tratamento térmico.

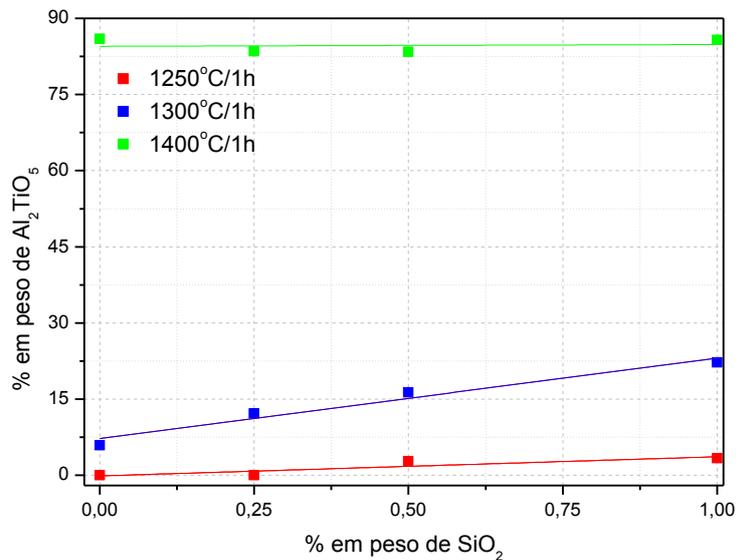


Figura 4: Variação do teor de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  em função do teor de sílica e da temperatura de tratamento térmico.

A Figura 5 ilustra um dos gráficos após refinamento pelo método de Rietveld, mostrando o bom ajuste dos parâmetros de interesse, o que está de acordo com os valores obtidos para os índices GOF e D-W.

A análise da superfície de fratura das amostras está de acordo com os resultados obtidos por DRX. As micrografias das amostras tratadas a 1250°C por 1 hora (Figura 6) mostram uma microestrutura característica da mistura das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , não sendo possível observar grãos de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , cuja presença é nítida nas amostras tratadas a 1300°C e 1400°C por 1 hora (Figuras 7 e 8).

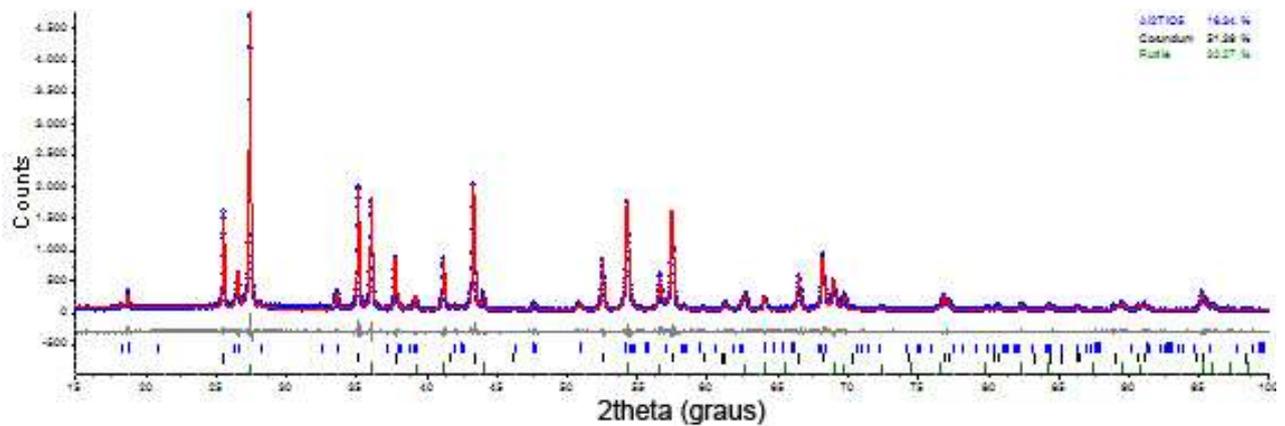


Figura 5: Gráfico dos resultados do refinamento de Rietveld da amostra AT-Puro tratada a 1300°C/1h. A linha contínua representa o padrão calculado, a linha pontilhada representa o padrão observado e a diferença entre o padrão observado e o calculado está na linha abaixo do difratograma. GOF=1,354 e D-W=1,169.

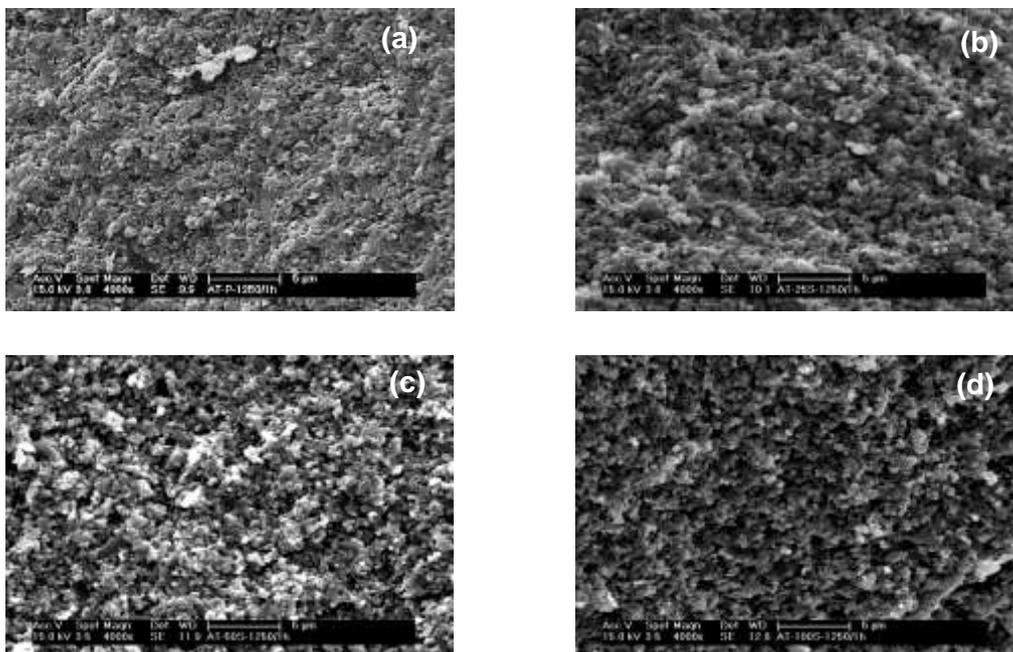


Figura 6: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras tratadas termicamente a 1250°C por 1 hora. (a) AT-PURO, (b) AT-25S, (c) AT-50S e (d) AT-100S.

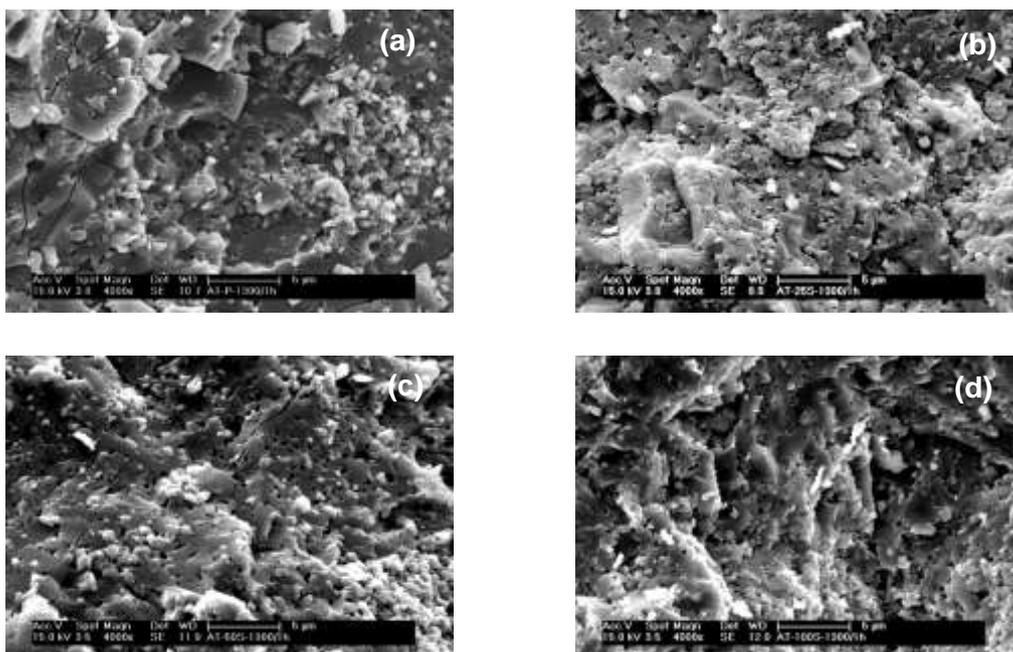


Figura 7: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras tratadas termicamente a 1300°C por 1 hora. (a) AT-PURO, (b) AT-25S, (c) AT-50S e (d) AT-100S.

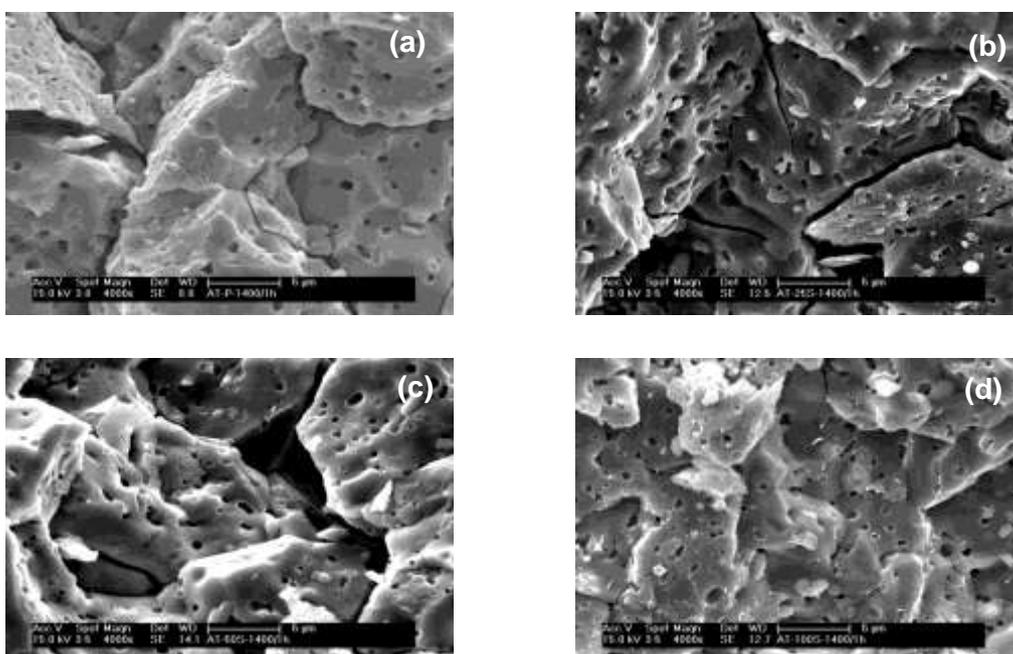


Figura 8: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras tratadas termicamente a 1400°C por 1 hora. (a) AT-PURO, (b) AT-25S, (c) AT-50S e (d) AT-100S.

Com base na Figura 8, observa-se que a adição de sílica resultou em redução do tamanho médio dos grãos de titanato de alumínio. Esse comportamento é mais claro quando se compara a microestrutura da amostra sem aditivos (Figura 8a) com a daquela com 1 % em peso de sílica (Figura 8d).

## CONCLUSÕES

A presença de sílica nas composições equimolares de alumina e titânia possibilitou a formação e estabilização do titanato de alumínio. Esse aditivo exerceu influência quando as amostras foram tratadas a 1300°C por 1 hora. Nesse caso, maiores teores de sílica representaram aumento significativo na formação do titanato de alumínio.

Para as amostras tratadas a 1250°C por 1 hora, a formação da fase em questão foi irrelevante, sendo possível ser detectada apenas quando teores de sílica de 0,5 e 1 % em peso foram adicionados.

O tratamento térmico realizado com o patamar de 1400°C por 1 hora resultou em quantidades de titanato de alumínio relativamente altas (acima de 83 % em peso). No entanto, a quantidade de titanato de alumínio se manteve praticamente constante em relação ao teor de aditivo utilizado, não sendo possível observar a influência da presença de sílica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Sobhani, M.; Rezaie, H.R.; Naghizadeh, R. Sol-gel synthesis of aluminum titanate ( $Al_2TiO_5$ ) 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) 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.
- (5) Rezaie, H.R.; Naghizadeh, R.; Farrokhnia, S. Arabi, S.; Sobhari, M. The effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on tialite formation. **Ceram. Inter.**, v. 35, p. 679-684, 2009.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) TOPAS-Academic version 5. Brisbane, Australia. Coelho Software, 2012  
Disponível em: <<http://www.topas-academic.net/>>. Acesso em: 17 Abr. 2013.

## FORMATION AND STABILIZATION OF $Al_2TiO_5$ IN THE PRESENCE OF $SiO_2$

### ABSTRACT

*Equimolar mixture powders of  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  with additions of up to 1 wt%  $SiO_2$  were prepared in order to evaluate the formation and stabilization of aluminum titanate. Samples were subjected to isothermal treatments at 1250, 1300 or 1400°C for 1 hour, followed by rapid cooling in water. After each heat treatment, the microstructure of the samples was analyzed by scanning electron microscopy, and the phases formed, quantified by Rietveld refinements of data collected by X-ray diffraction. It was found that the amount of  $Al_2TiO_5$  has a tendency to increase with the used  $SiO_2$  contents and heat treatment temperatures.*

Keywords: aluminum titanate, silica, Rietveld method.