

Maria Regina de Almeida Correia dos Santos

**SINTERIZAÇÃO REACTIVA
DO
TITANATO DE ALUMÍNIO**



Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro
UNIVERSIDADE DE AVEIRO

1994

SUMÁRIO

Este trabalho foi desenvolvido com o objectivo de caracterizar o efeito da adição de MgO na formação do titanato de alumínio por sinterização reactiva.

Numa primeira fase do trabalho foi estudado o tipo de formulação, ou seja a estequiometria, mais favorável para a introdução do MgO no seio do titanato de alumínio. Este estudo foi realizado com base na caracterização cristalográfica de composições com diferentes estequiometrias, a várias temperaturas, tendo-se definido qual a formulação que levava a obtenção duma conversão do titanato de alumínio mais elevada. A composição com MgO com estas características foi utilizada na fase seguinte deste trabalho.

Na segunda fase do estudo foram preparadas paralelamente duas composições, uma sem MgO e a outra com MgO para se poder analisar duma forma criteriosa a evolução dos mecanismos de formação em cada uma delas. Este estudo começou pela identificação das zonas de transformação ou reacção observáveis durante a sinterização reactiva das amostras, recorrendo-se para isso ao uso de técnicas de análise térmica, mais exactamente à análise térmica diferencial e à análise dilatométrica com velocidade de aquecimento constante.

Tendo-se definido as zonas temperatura onde ocorrem transformações, sujeitaram-se diferentes amostras dessas composições a sinterização reactiva até temperaturas que permitissem a caracterização das transformações em causa. Após essas sinterizações as amostras foram caracterizadas em termos cristalográficos e microestruturais para identificar e complementar a caracterização dos mecanismos de formação nas composições em estudo.

Durante este estudo foi observada a formação de uma solução sólida com formula geral $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$, na composição com MgO. Para caracterizar devidamente os mecanismos de formação dessa solução sólida foi feito um estudo cristalográfico mais detalhado, tendo sido determinados os seus parâmetros de rede a diferentes temperaturas.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the effect of MgO additions on the reaction sintering of aluminium titanate.

To define the right composition to use several samples with different stoichiometries were sintered at several temperatures, between 1350° and 1500 °C.

The best composition has been used to study the mechanism of the reaction sintering process of aluminium titanate with and without MgO addition.

In this part of the study diferencial thermal analisis and dilatometric analisis with constant rate of heating were used to identify the temperatures at which reactions or transformations occurred. Using this information samples reaction sintered at selected temperatures were analysed by X ray diffraction and scanning electron microscope in an attempt to identify the mechanisms taking place .

It was found a solid solution with the general formula $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$, was been formed during the reaction sintering process. The exact formulation of the solid solution depends on the sintering temperature. The evolution of the composition of this solid solution was followed by establishing the evolution of its lattice parameters.

1. Introdução	1
2.1. Caracterização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	3
2.1.1. Condições de Equilíbrio do Sistema.....	3
2.1.2. Estrutura Cristalina do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	7
2.1.4. Caracterização do Fenómeno de Microfissuração	20
2.1.5. Formação do $\beta - \text{Al}_2\text{TiO}_5$	30
2.1.6. Decomposição Térmica do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	44
2.2. Caracterização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ com aditivos	49
2.2.1. Efeito dos aditivos na decomposição.....	49
2.2.2. Incorporação do MgO	61
3. Procedimento experimental.....	67
3.1. Caracterização e síntese dos precursores	67
3.1.1. Precursores do titanato de alumínio.....	67
3.1.2. Síntese do MgTiO_3 pelo método de Pechini.....	72
3.1.2.1. Descrição do método de Pechini	72
3.1.2.1.1. Síntese do precursor de Magnésio.....	72
3.1.2.1.2. Síntese do precursor de Titânio	73
3.1.2.1.3. Preparação da resina e do MgTiO_3	74
3.1.3. Caracterização dos precursores e do pó de MgTiO_3	75
3.2. Síntese do titanato de alumínio	77
3.2.1. Elaboração das composições	77
3.2.2. Preparação das composições e síntese do titanato de alumínio	78
3.3. Caracterização das amostras	81
3.3.1. Ensaio dilatométrico	81
3.3.2. Calorimetria diferencial de varrimento	82
3.3.3. Caracterização microestrutural.....	83
3.3.3.1. Ensaio de difracção de raios-X.....	83
3.3.3.1.1. Caracterização das fases cristalográficas.....	83
3.3.3.1.2. Determinação dos parâmetros de rede.....	84
3.3.3.2. Determinação da densidade das amostras.....	85
3.3.3.3. Microscopia.....	85
4. Análise e discussão dos resultados	86
4.1. Escolha da composição.....	86
4.1.1. Composições estequiométricas	86
4.1.2. Composições considerando a substituição de Al por Mg.....	89

4.1.3. Composições considerando a substituição de Al por Mg e Ti	90
4.2. Efeito do MgO na decomposição térmica e na síntese do β - Al_2TiO_5	92
4.2.1. Decomposição térmica.....	92
4.2.2. Síntese por sinterização reactiva	95
4.2.2.1. Zonas de reacção	96
4.2.2.2. Evolução cristalográfica e microestrutural.....	107
4.2.2.2.1. Titanato de alumínio sem aditivo.....	108
4.2.2.2.2. Titanato de alumínio com MgO.....	117
4.3. Mecanismo de formação e evolução da solução sólida MgTi ₂ O ₅ :Al ₂ TiO ₅ no titanato de alumínio com adição de MgO	130
5. Conclusões	139
Bibliografia	140

1. Introdução

O desenvolvimento científico e tecnológico é em grande parte condicionado pelas características exigidas aos diferentes tipos de materiais em serviço. O conhecimento dos diferentes factores microestruturais que condicionam uma determinada propriedade do material permite, por um lado, um controlo mais preciso das suas características, e, por outro, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades substancialmente melhoradas.

O titanato de alumínio é um material bastante promissor a nível de futuras aplicações, uma vez que apresenta coeficientes de expansão térmica muito baixos e elevada resistência ao choque térmico.

Estas características, estão correlacionadas com determinadas propriedades do titanato de alumínio que são também, elas próprias, responsáveis pelo insucesso em termos de aplicações que até hoje se tem verificado.

A estrutura do titanato de alumínio, do tipo da pseudobrookite, dá origem a uma forte anisotropia nos coeficientes de expansão térmica em relação aos diferentes eixos cristalográficos. Esta forte anisotropia vai implicar que, quando o material é sujeito a tratamentos térmicos, se criem tensões internas muito fortes que levam à microfissuração do material.

A microfissuração é, na realidade, a grande responsável pela elevada resistência ao choque térmico apresentada por este material, tendo, no entanto, a agravante de provocar uma diminuição substancial da sua resistência mecânica.

Outro factor que condiciona as aplicações do titanato de alumínio relaciona-se com a sua instabilidade numa faixa térmica que vai aproximadamente dos 700° aos 1260°C. Nesta zona o titanato de alumínio decompõe-se nos respectivos óxidos.

A síntese é assim um passo muito crítico porque, para além de se pretender obter a conversão completa dos precursores, será necessário ter em conta factores de carácter microestrutural que poderão condicionar futuras aplicações deste material.

Uma forma de controlar os diversos fenómenos que ocorrem no titanato de alumínio será através da introdução de aditivos que podem ter diferentes funções, nomeadamente no controlo da decomposição ou numa melhoria das propriedades mecânicas. Os diferentes aditivos podem ser utilizados conjuntamente, com o intuito de controlar as características globais do material.

No entanto, a introdução destes aditivos deve ser muito bem caracterizada, pois poderá deteriorar as propriedades das quais se pretende tirar partido, obtendo-se um material menos interessante, em termos de aplicações tecnológicas.

Com este trabalho, pretende-se investigar o efeito da introdução de um determinado aditivo, o óxido de magnésio, durante a sinterização reactiva do titanato de alumínio, obtido a partir dos óxidos precursores respectivos.

A escolha do óxido de magnésio está relacionada com o facto deste composto ser um dos aditivos mais eficaz no controlo do fenómeno de decomposição térmica do titanato de alumínio, resultante do arrefecimento do material da temperatura de sinterização para a temperatura ambiente. Isto implica que seja um dos aditivos mais utilizados, sendo porém muitas vezes desprezado o seu efeito na síntese e na sinterização do titanato de alumínio. Por outro lado, os mecanismos que levam a que o óxido de magnésio seja eficaz no controlo da decomposição do titanato de alumínio ainda não foram bem esclarecidos, sendo pertinente o estudo nesta área.

2.1. Caracterização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

2.1.1. Condições de Equilíbrio do Sistema

Os primeiros estudos referenciados¹ no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ foram efectuados no início da década de 30, nomeadamente por Wartenburg e Reusch em 1932 e por Bunting em 1933.

Os resultados destes trabalhos são muito semelhantes, tendo ambos os autores definido a existência de apenas três fases em equilíbrio, Al_2O_3 , TiO_2 e Al_2TiO_5 , figura 2.1. A fase Al_2TiO_5 , resultante da reacção entre o TiO_2 e o Al_2O_3 , aparece para uma composição com 56 wt% Al_2O_3 , correspondente a 50 mol% Al_2O_3 .

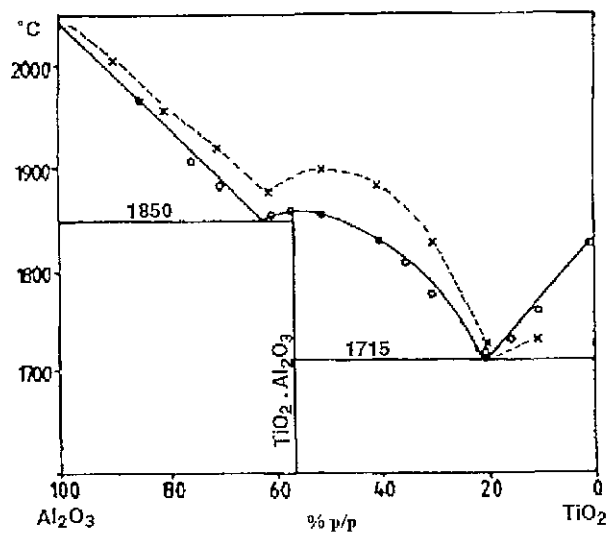


Figura 2.1 - Comparação dos diagramas de fases obtidos a partir dos dados de:
(x) - Wartenburg e Reusch; (O) - Bunting¹

Determinaram ainda a existência de dois eutéticos, um a 1715 °C para uma composição com cerca de 20 wt% Al_2O_3 , e outro a 1850 °C para uma outra composição com cerca de 62 wt% Al_2O_3 .

Além dos dois pontos eutéticos, observaram a existência dum ponto de fusão congruente a 1860 °C.

Posteriormente, na década de 50, Lang, Fillmore e Maxwell¹ retomaram o estudo deste sistema desenvolvendo o diagrama de fases de equilíbrio apresentado na figura 2.2.

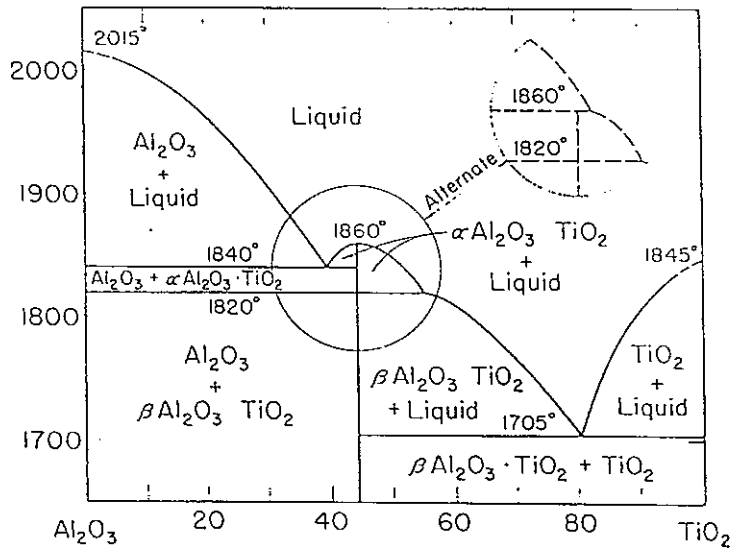


Figura 2.2 - Diagrama de fases proposto por Lang, Fillmore e Maxwell².

De uma forma genérica, o diagrama proposto por estes autores está de acordo com os diagramas anteriores, confirmando-se as características gerais deste sistema.

Uma das diferenças entre este diagrama e os anteriores reside no facto destes autores referenciam a existência duma quarta fase no diagrama de equilíbrio, ou seja, a existência de duas formas alotrópicas de Al₂TiO₅, α e β :

- A fase de alta temperatura, α -Al₂TiO₅, seria estável desde 1820 °C até ao ponto de fusão a 1860 ± 10 °C.

- A fase de baixa temperatura, β - Al_2TiO_5 , seria estável desde a temperatura ambiente até 750 °C e de 1300 °C até à temperatura de inversão a 1820 °C.

Contudo, a fase α - Al_2TiO_5 de alta temperatura, referida por estes autores, é praticamente impossível de obter à temperatura ambiente. Segundo Azimov et al.³, mesmo utilizando um processo de arrefecimento rápido, não é possível detectar a formação da fase α - Al_2TiO_5 a partir da fusão dos respectivos óxidos e este facto levou-os a pôr em causa a existência desta fase.

Por outro lado, a definição da zona de instabilidade do β - Al_2TiO_5 , entre os 750° e os 1300 °C, apresentada a primeira vez por Lang, Fillmore e Maxwell¹, apesar de não estar explicitamente representada no diagrama de fases proposto, é um facto de extrema importância no estabelecimento do diagrama geral de equilíbrio deste sistema. O estudo deste fenómeno foi amplamente desenvolvido por diversos autores e, devido à sua importância, será discutido de uma forma mais detalhada num item posterior.

Outro pormenor realçado neste diagrama diz respeito à possibilidade do ponto de fusão poder ser, quer congruente, quer incongruente. Segundo Lang et al.¹, as evidências levam a pressupôr a existência de um ponto de fusão congruente próximo da composição do Al_2TiO_5 . No entanto, as possibilidades de haver fusão incongruente ou de existirem soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$, não podem ser postas de lado.

Por outro lado, os estudos efectuados por Azimov et al.³, utilizando composições estequiométricas arrefecidas a velocidades muito elevadas, também parecem evidenciar que a fusão do β - Al_2TiO_5 é congruente.

O último estudo efectuado neste sistema de equilíbrio, foi feito no final dos anos 60, mais exactamente em 1968, por Goldberg¹, dando origem ao diagrama de fases apresentado na figura 2.3. Este diagrama é semelhante aos anteriores, estando já representada parte da zona de instabilidade do β - Al_2TiO_5 descrita por Lang et al.¹. A zona de estabilidade do β - Al_2TiO_5 aparece acima dos 1200 °C. No entanto, também Goldberg não conseguiu confirmar a existência das duas formas alotrópicas do Al_2TiO_5 descritas por Lang et al., sendo representada apenas uma única fase de Al_2TiO_5 .

Para além das alterações referidas, os estudos de Goldberg¹, efectuados numa gama de composições entre 60-66 mol% Al_2O_3 , permitiram definir a existência de duas novas fases ricas em alumina, denominadas de α' . Estas fases, segundo o autor, são

instáveis e decompõem-se imediatamente por arrefecimento segundo a seguinte reacção eutectoíde:

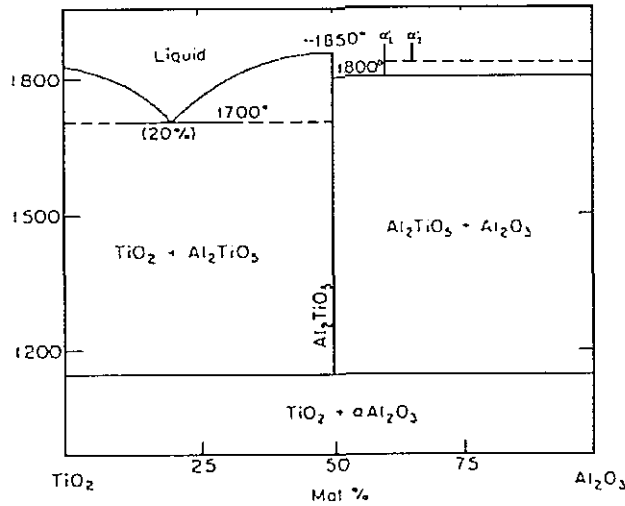


Figura 2.3 - Diagrama de equilibrio proposto por Goldberg⁴.

A determinação da composição exacta das fases α' por Difracção de Raios-X, torna-se difícil, sendo a existência destas fases comprovada por observações microestruturais.

Num estudo bastante recente, efectuado por Perera e Bowden⁵ em 1991, é também feita uma referência aos estudos de Goldberg, referindo-se a hipótese por ele proposta de poderem existir desvios estequiométricos na estrutura do Al₂TiO₅. Segundo Perera e Bowden, Goldberg demonstrou a existência de uma estrutura ortorrômbica do tipo:



com x variando entre $0.5 \leq x \leq 2.0$, denominada de AT' e a existência de uma estrutura monoclinica para $x < 0.5$.

Verificou ainda que adições crescentes de TiO_2 ao Al_2TiO_5 fazem aumentar gradualmente as dimensões da célula unitária do Al_2TiO_5 e concluiu que este facto se devia à substituição do Al^{3+} por Ti^{3+} . Além disso, constatou que as dimensões b e c aumentavam mais rapidamente que a a , o que demonstrava a existência de um certo grau de anisotropia. Este aumento da célula unitária seria de esperar uma vez que o raio iónico do Ti^{3+} é maior (0.81 Å) do que o do Al^{3+} (0.51 Å).

Em resumo, pode concluir-se que os diferentes diagramas de equilíbrio estão bem correlacionados, estando determinadas as características gerais que definem este sistema. A zona que ainda necessita de um estudo mais aprofundado é a de alta temperatura, pois subsistem algumas dúvidas, quer quanto às fases presentes, quer quanto às transformações que ocorrem e como ocorrem.

2.1.2. Estrutura Cristalina do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$

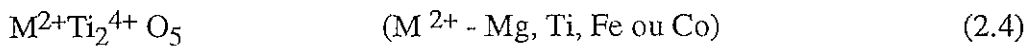
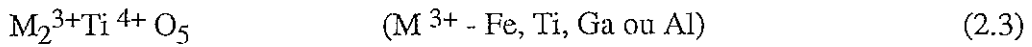
O primeiro estudo referenciado, respeitante à caracterização da estrutura cristalina do Al_2TiO_5 , foi efectuado por Austin e Schwartz¹ no início da década de 50. Estes autores concluíram que o Al_2TiO_5 cristalizava num sistema ortorrômbico, sendo a célula unitária ortorrômbica de bases-centradas, correspondente ao grupo espacial Cmc \bar{c} (considerando uma célula unitária C - faces centradas).

Calcularam os parâmetros de rede do Al_2TiO_5 , de acordo com a estrutura determinada, obtendo os valores dados na primeira linha da tabela 2.1.

Posteriormente, Morosin e Linch⁶ retomaram o estudo da estrutura cristalina do Al_2TiO_5 , com o objectivo de estabelecer uma correlação entre o grau de anisotropia estrutural e o coeficiente de expansão térmica.

Estes autores, correlacionaram estudos anteriores, relativos à estrutura do Al_2TiO_5 ^{1,6}, com os efectuados por Pauling⁶, respeitantes ao mineral denominado pseudobrookite, Fe_2TiO_5 . Concluíram que o Al_2TiO_5 era um dos muitos materiais isomorfos da pseudobrookite, considerando, claro, as diferenças nas posições atómicas.

Os materiais que cristalizam com este tipo de estrutura, denominada de pseudobrookite, podem ser descritos pelas seguintes fórmulas gerais:



Estabelecendo um paralelo entre o Al_2TiO_5 e os materiais com este tipo de estrutura, que cristalizam num sistema ortorrômbico, grupo espacial Bbmm (célula unitária B - faces centradas), com constantes de rede similares às do Al_2TiO_5 e quatro moléculas por célula unitária, obtiveram os seguintes parâmetros de rede apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Parâmetros de rede determinados para o Al_2TiO_5 .

Temperatura (°C)	Parâmetros de rede			Grupo Espacial	Referências
	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)		
	c_0 (Å) <td>a_0 (Å) <td>b_0 (Å) <td>CmCm BBmm</td> <td></td> </td></td>	a_0 (Å) <td>b_0 (Å) <td>CmCm BBmm</td> <td></td> </td>	b_0 (Å) <td>CmCm BBmm</td> <td></td>	CmCm BBmm	
25	3.557	9.436	9.648	CmCm	Austin e Schwartz ¹
25	3.591	9.429	9.636	BBmm	Morosin e Lynch ⁶
600	3.583	9.481	9.738		
25	3.5927	9.4270	9.6360	CmCm	Sarakauskas ⁷
600	3.5845	9.4880	9.7410		
25	3.5902	9.4312	9.6370	BBmm	Buessem e Lange ⁷
600	3.5845	9.4798	9.7530		
25	3.591	9.429	9.636	CmCm	Holcombe e Coffey ⁸

O grupo espacial, considerado por Morosin e Lynch⁶, Bbmm, é equivalente ao grupo espacial Cmcmm inicialmente proposto por Austin e Schwartz¹. Contudo, quando se pretendem fazer comparações, é necessário ter em atenção qual o sistema considerado, uma vez que sendo o referencial dos eixos diferente vai haver uma rotação dos valores de a_0 , b_0 e c_0 , de um sistema para o outro.

Para conseguirem definir a estrutura do Al_2TiO_5 Morosin e Lynch⁶ precisavam de determinar o local preferencial de posicionamento de cada um dos metais dentro da

estrutura, uma vez que os dados indicavam a existência de dois locais de metal diferentes, resultantes da combinação de octaedros distorcidos. No entanto, para conseguirem obter a correlação máxima entre os resultados, chegaram à conclusão que teriam de assumir a existência de uma desordem completa no posicionamento dos iões de Ti^{4+} e Al^{3+} .

Estabelecendo um paralelo de comparação entre os minerais isomorfos $FeTi_2O_5$ e Fe_2TiO_5 , em que os iões têm sítios preferenciais de localização, e o Al_2TiO_5 os autores concluíram que, em compostos sem electrões em orbitais d , como é o caso do Al_2TiO_5 , não é possível definir locais preferenciais para o posicionamento dos iões metálicos.

Estudaram ainda o efeito do aumento da temperatura na estrutura do Al_2TiO_5 , verificando que com o aumento de temperatura o poliedro de coordenação atómica torna-se mais regular, tendo determinado a 600 °C, os parâmetros de rede apresentados na tabela 2.1.

Buessem e Lange⁷, como complemento dum estudo sobre o desenvolvimento de tensões residuais em materiais anisotrópicos, determinaram e compilaram os parâmetros de rede do Al_2TiO_5 , a várias temperaturas. Na tabela 2.1, são apresentados conjuntamente os parâmetros de rede determinados por vários autores a temperaturas diferentes.

Comparando os resultados apresentados na tabela 2.1, conclui-se que existe uma boa correlação entre os valores determinados pelos diferentes autores. Segundo Buessem e Lange⁷, algumas das diferenças entre os valores determinados por ele e por Sarakauskas, cujo trabalho serviu como base de comparação para o estudo por ele efectuado, poderão mesmo ser explicadas pela existência de diferentes tensões residuais nas amostras. Estes dados demonstram que existe um aumento gradual nos parâmetros de rede com o aumento de temperatura, tendo essa variação uma amplitude superior nos eixos b_0 e c_0 , comparativamente a a_0 .

Na figura 2.4 pode visualizar-se a estrutura do Al_2TiO_5 , desenhada por Morosin e Lynch⁶. Em baixo estão representadas as direcções dos planos a e b. Os círculos de maiores dimensões representam os iões de oxigénio em dois planos distintos, sendo os círculos transparentes os oxigénios posicionados num plano correspondente a $c=0$, e os círculos a negro os oxigénios posicionados meio plano acima, $c=1/2$. Os círculos menores representam os sítios de localização dos iões metálicos, titânio e alumínio. O seu posicionamento em cada um dos planos, é representado com o mesmo tipo de notação usada para os iões de oxigénio.

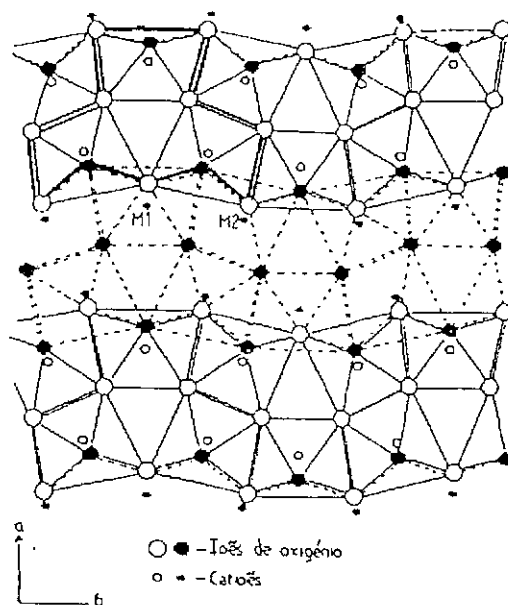


Figura 2.4 - Estrutura cristalina do Al_2TiO_5 desenhada por Morosin e Lynch ⁶.

Os poliedros representam octaedros distorcidos, relativamente ao eixo dos c , formados pelo oxigénio em torno dos locais de metal, Al^{3+} e Ti^{4+} . Cada um dos iões metálicos está rodeado por seis oxigénios, resultando numa configuração do tipo MeO_6 . Estes octaedros partilham arestas, como se pode ver pelas linhas duplas. As linhas tracejadas representam octaedros rodeando os sítios metálicos localizados a meio plano e as linhas a cheio representam os octaedros no nível 0. Um conjunto de três poliedros, ligados por partilha de vértice, formam uma unidade, mostrada a cheio. Estas unidades tri-octaedrais ligam-se formando cadeias contínuas, infinitas, na direcção do eixo c , que, por sua vez, estão fracamente ligadas umas às outras no plano ab .

Holcombe e Coffey⁸ usando os dados obtidos por Morosin e Lynch⁶ recalcularam as reflexões características do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ detectando algumas discrepâncias em relação às reflexões apresentadas na ficha 9-252⁹. Desta forma, revendo e considerando planos de difracção (hkl) mais correctos, propuseram um novo conjunto de reflexões, que foram catalogados na ficha 26-40⁹.

Ao relacionarem a estrutura do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ com a de outros minerais do tipo da pseudobrookite, consideraram, contudo, que o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ cristalizava no sistema ortorrômbico, no grupo espacial Cmcm (célula unitária C - faces centradas) como foi

proposto inicialmente por Austin e Schwartz¹ e não no grupo Bbmm (célula unitária B - faces centradas) proposto posteriormente por Morosin e Linch⁶.

Nesta perspectiva, Holcombe e Coffey⁸ consideraram o grupo espacial CmCm e apresentaram os valores de Morosin e Linch⁶ de acordo com esse grupo, como se pode verificar pela última linha da tabela 2.1.

Estudos recentes efectuados por Epicier et al.¹⁰, utilizando microscopia electrónica de alta resolução (HREM) para a caracterização estrutural do β -Al₂TiO₅, permitiram a obtenção de dados que apoiam o modelo proposto por Morosin e Lynch, considerando a existência de desordem no posicionamento dos iões metálicos na estrutura.

2.1.3. Anisotropia dos Coeficientes de Expansão Térmica

Um dos motivos que levou ao estudo dos materiais policristalinos baseados no titanato de alumínio foi o facto de, aparentemente, estes materiais apresentarem um coeficiente de expansão térmica muito reduzido. Alguns autores chegaram mesmo a pressupor que pudesse ser inferior ao da sílica fundida ($0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), como se pode visualizar na figura 2.5, onde é representada a variação do coeficiente de expansão térmico do titanato de alumínio comparativamente com o da sílica fundida.

No entanto, a evolução nos estudos relativos à expansão térmica do titanato de alumínio demonstrou que a sua variação não podia ser descrita de uma forma simples:

- Primeiro, porque o valor do coeficiente de expansão térmico, α , do titanato de alumínio depende da temperatura a que o material é ensaiado, verificando-se que aumentando a temperatura o valor do coeficiente de expansão térmico aumenta;

- Segundo, porque o coeficiente de expansão térmico no aquecimento, é diferente do coeficiente de expansão térmico no arrefecimento, apresentando a curva uma histerese com o sentido dos ponteiros de relógio. Esta característica pode ser visualizada na figura 2.5, onde a curva a cheio corresponde ao aquecimento e a curva a tracejado ao arrefecimento.

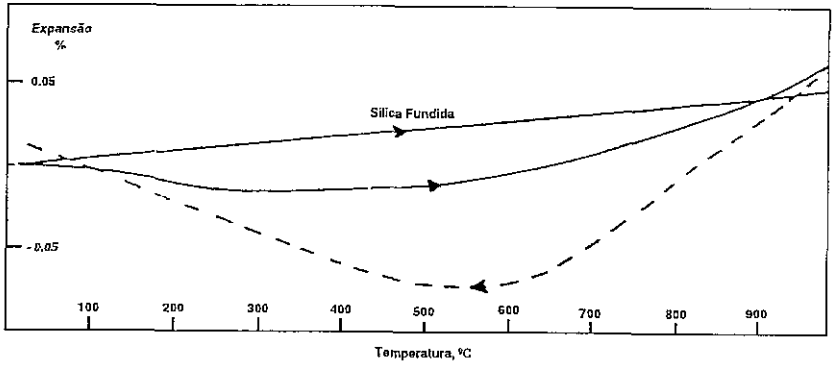


Figura 2.5 - Representação conjunta da variação do coeficiente de expansão térmico do titanato de alumínio e da sílica fundida¹¹.

Buessem et al.¹¹ realizaram um estudo com o objectivo de caracterizarem o comportamento da expansão térmica do titanato de alumínio. Numa das fases desse estudo, determinaram a variação do coeficiente de expansão térmico a diferentes temperaturas, figura 2.6, verificando que as curvas apresentavam histerese, com loops semelhantes, dependendo a área do loop da temperatura. Por outro lado, verificaram que o efeito de histerese era já visível a temperaturas relativamente baixas, tais como 400 °C.

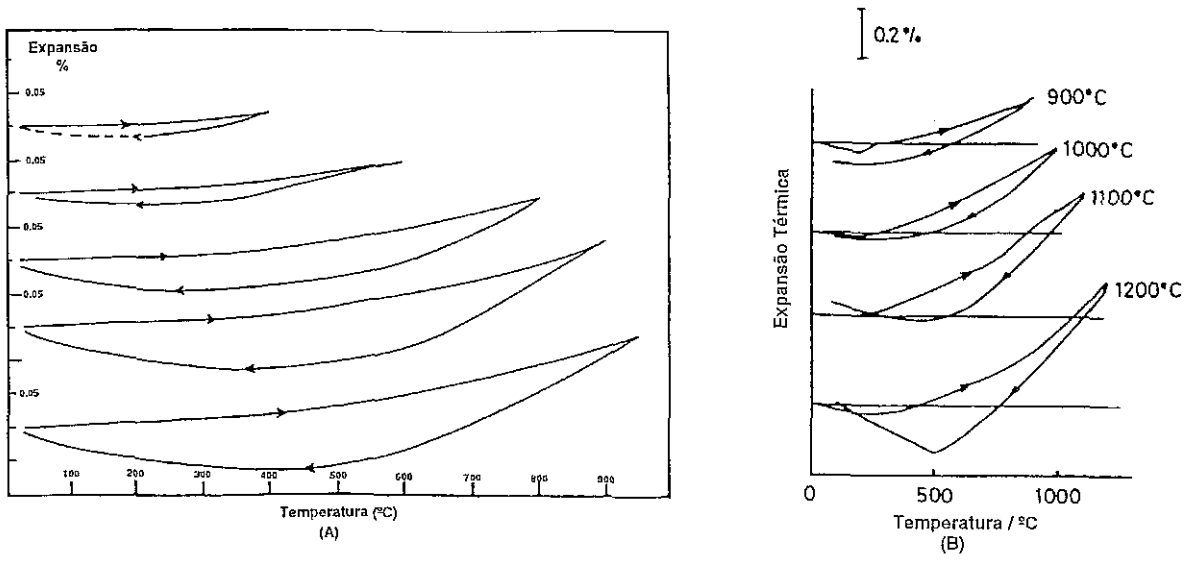


Figura 2.6 - Variação do coeficiente de expansão térmico do titanato de alumínio com a temperatura: (A) Buessem et al.¹¹; (B) Ohya et al.¹².

Inicialmente, Buessem et al.¹¹ avançaram a hipótese da histerese estar relacionada com uma alteração estrutural que estivesse a ocorrer a uma taxa relativamente lenta. No entanto, tendo chegado à conclusão que a histerese não podia estar relacionada com alterações estruturais, foram procurar a explicação para este tipo de comportamento à própria estrutura.

Segundo os autores, em termos estruturais, a única característica que poderia ser responsável por este tipo de comportamento seria a existência de anisotropia dos coeficientes de expansão lineares.

Para comprovarem esta hipótese, usaram uma técnica denominada de retroreflexão de raios-X, a partir da qual determinaram os parâmetros de rede do titanato de alumínio a várias temperaturas. A partir desses dados calcularam os coeficientes de expansão, para as diferentes direcções cristalográficas, obtendo a 1000 °C os valores apresentados na primeira linha da tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Coeficientes de expansão térmica do Al₂TiO₅.

Gama de Temperatura	Coeficientes de expansão térmica			Grupo Espacial	Referências
	α_a (K ⁻¹)	α_b (K ⁻¹)	α_c (K ⁻¹)		
	α_c (K ⁻¹)	α_a (K ⁻¹)	α_b (K ⁻¹)	CmCm	
				BBmm	
(T _a -1000 °C)	-2.6×10 ⁻⁶	+11.8×10 ⁻⁶	+19.4×10 ⁻⁶	BBmm	Buessem et al. ¹¹
T _{ambiente} (°C)	-1.4×10 ⁻⁶	+9.8×10 ⁻⁶	+20.6×10 ⁻⁶	BBmm	Morosin e Lynch ⁶
(20-520 °C)	-2.9×10 ⁻⁶	+10.3×10 ⁻⁶	+20.1×10 ⁻⁶	CmCm	Bayer ¹³
(20-1020 °C)	-3.0×10 ⁻⁶	+11.8×10 ⁻⁶	+21.8×10 ⁻⁶		

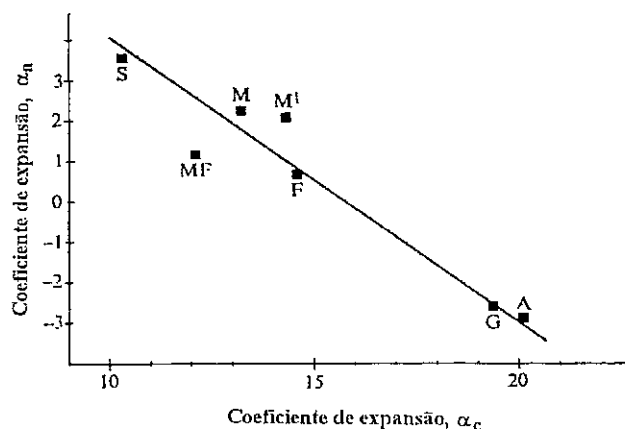
Nesta tabela 2.2 estão compilados os coeficientes de expansão térmica do titanato de alumínio, calculados por diferentes autores. Os valores são apresentados em função do grupo espacial que o respectivo autor considerou para o cálculo, por forma a tornar os resultados comparáveis.

Estes valores demonstram, de uma forma inequívoca, que existe uma forte anisotropia na expansão térmica, que, segundo Buessem et al.¹¹, é preponderante para a compreensão da histerese de expansão térmica e de outros fenómenos peculiares dos materiais de titanato de alumínio.

Trabalhos posteriores^{6,13} permitiram, não só, fundamentar a existência de uma forte anisotropia de expansão térmica do titanato de alumínio, mas também, constatar que este tipo de comportamento é característico de materiais anisotrópicos.

Segundo Bayer¹³ a expansão térmica pode ser qualitativamente relacionada com características estruturais, tendo verificado que o grau de anisotropia de expansão, depende, principalmente, do arranjo atómico dos compostos e da microestrutura do cerâmico em causa. No caso dos materiais do tipo da pseudobrookite, este autor, concluiu que a expansão era sempre maior na direcção das cadeias duplas dos octaedros altamente distorcidos, MeO_6 e TiO_6 [α_c (grupo espacial - Cmc m)] e menor na direcção correspondente à altura do octaedro [α_a (Cmc m)].

Dos materiais do tipo da pseudobrookite estudados por Bayer, o titanato de alumínio é o que apresenta o maior grau de anisotropia, como se pode ver na figura 2.7. Os diferentes graus de anisotropia destes materiais são perceptíveis na dependência inversamente linear entre o coeficiente de expansão correspondente à direcção da altura do octaedro, α_a , e o coeficiente correspondente à direcção das cadeias duplas, α_c .



S- Sc_2TiO_5 ; MF- MgFeTaO_5 ; M- MgTi_2O_5 ; M^I- $\text{MgTi}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_5$; F- Fe_2TiO_5 ; G- Ga_2TiO_5 ; A- Al_2TiO_5 .

Figura 2.7 - Relação entre a expansão térmica linear, de compostos do tipo da pseudobrookite, na direcção dos eixos a e c ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (20-520 $^\circ\text{C}$))¹³.

Segundo Buessem et al.¹¹, durante o arrefecimento esta forte anisotropia dá origem a um sistema de tensões internas extremamente complexo. Quando se começa a arrefecer o corpo cerâmico, após a fabricação, este comporta-se como se fosse isotrópico, com um coeficiente de expansão aproximadamente igual ao valor médio dos três coeficientes, 9.5×10^{-6} .

$$\alpha = (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c) / 3 \approx 9.5 \times 10^{-6} \quad (2.5)$$

Desta forma, nas direcções com elevada contracção vão gerar-se tensões tractivas, que tentam contrariar essa contracção. Nas direcções com baixa contracção geram-se tensões compressivas que tentam incrementar a contracção.

Quando as tensões excedem a resistência interna do material, começam a aparecer microfissuras. Estas microfissuras localizam-se preferencialmente em direcções normais às de elevada expansão, onde se desenvolvem as tensões tractivas, extremamente críticas para os materiais frágeis. Ocorrendo microfissuração, as tensões anulam-se, começando gradualmente a ficar predominante o menor valor do coeficiente de expansão térmica. Assim, este deixa de ser dado pela média dos três valores, para passar a ser essencialmente dado pelo valor, correspondente à direcção de menor expansão, ou seja, a direcção da altura do octaedro.

A histerese de expansão térmica é uma consequência, quer do fenómeno de microfissuração, que ocorre durante o arrefecimento, quer do facto desse fenómeno ser reversível, havendo recombinação das microfissuras quando o corpo é novamente aquecido. No reaquecimento, a expansão térmica começa por reflectir a influência do menor coeficiente, mas à medida que a temperatura vai subindo, vão-se dando recombinações das microfissuras que, segundo Buessem et al.¹¹, podem ocorrer mesmo a temperaturas relativamente baixas, da ordem dos 300-400 °C. Consequentemente, o valor da expansão térmica começa a aumentar à medida que os coeficientes superiores passam a dominar.

Com o decorrer do aquecimento, a partir dum certo ponto, deixa, também, de se verificar o domínio dos coeficientes superiores, uma vez que o evoluir da recombinação das microfissuras provoca uma contracção elástica, começando a reconstruir-se o antigo padrão de tensões internas.

Morosin e Lynch⁶, resumidamente, definiram a variação da expansão térmica a partir do momento em que começa a ocorrer a recombinação de microfissuras, como resultado dos seguintes efeitos:

1. - Material cerâmico re combinado expande à taxa média do monocristal;
2. - Material cerâmico re combinando-se, a qualquer temperatura, sofre uma contracção elástica;
3. - Material cerâmico não re combinado expande sob a influência do menor coeficiente de expansão linear.

Com base na estrutura do titanato de alumínio, estes autores, conseguiram explicar como podia ocorrer a recombinação das microfissuras. Constataram que se tratava de uma pequena alteração estrutural, passando os iões metálicos superficiais, existentes em lados opostos de uma microfissura, de uma configuração tetraédrica, para uma configuração octaédrica. Esta alteração é possível para qualquer um dos iões metálicos do titanato de alumínio.

Segundo os autores, o facto desta alteração estrutural ser relativamente simples de ocorrer, está na origem da elevada resistência ao choque térmico apresentada pelo titanato de alumínio, fazendo com que a propagação das fracturas seja reduzida.

Através duma experiência elucidativa Tkachenko et al.¹⁴ evidenciaram a correlacção entre as características referidas. Impregnaram uma amostra de titanato de alumínio com cloreto de sódio e sujeitaram-na a um ciclo térmico, tendo verificado que:

- Por um lado, o coeficiente de expansão térmico da amostra aumentava ($10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), aproximando-se do coeficiente dado pela média dos três coeficientes lineares e;
- Por outro lado, a curva de expansão não apresentava a forma duma histerese.

Verificaram ainda que estas alterações no comportamento eram reversíveis, pois, lavando a amostra com água destilada para retirar o cloreto de sódio e sujeitando-a de novo a um ciclo térmico, o coeficiente de expansão diminui ($1.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e observa-se a histerese na curva de expansão térmica. Desta forma, concluíram que o cloreto de sódio penetrava nas microfissuras activas bloqueando-as, evitando a sua recombinação durante o aquecimento, sendo o coeficiente de expansão determinado o coeficiente verdadeiro do cerâmico, sem a influência do fenómeno de microfissuração.

A teoria da recombinação das microfissuras é, também, apoiada pelo facto de a resistência mecânica e o módulo de Young aumentarem com a temperatura, facto que Buessem et al.¹¹ referiu e Ohya et al.¹² confirmou através dos resultados apresentados nas figuras 2.8 e 2.9, onde se pode verificar que, quer a resistência mecânica, quer o módulo de Young, apresentam valores mais elevados a temperaturas da ordem dos 1000° a 1100°C do que à temperatura ambiente.

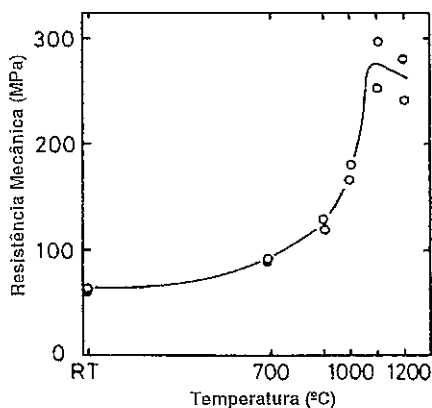


Figura 2.8 - Resistência mecânica do titanato de alumínio em função da temperatura¹².

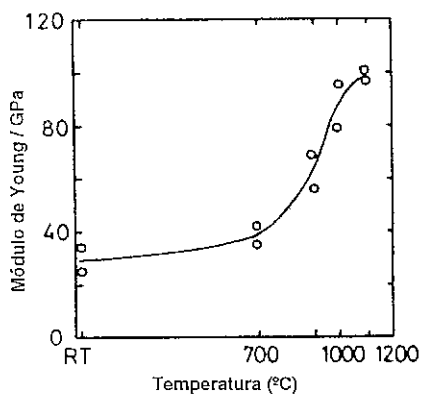


Figura 2.9 - Módulo de Young do titanato de alumínio em função da temperatura¹².

Na continuidade do estudo do comportamento do titanato de alumínio, Buessem e Lange⁷ desenvolveram um modelo matemático para estimar a distribuição de tensões desenvolvidas devido à anisotropia de expansão térmica.

Após terem discutido as limitações que os modelos existentes apresentavam para uma situação do tipo da do titanato de alumínio, propuseram uma nova abordagem ao problema considerando para o cálculo três condições:

i) A geometria média dos grãos no seio da matriz podia ser representada por um empacotamento de grãos hexagonais regulares, figura 2.10, onde a expansão térmica da estrutura formada pelas linhas que unem os centros de gravidade de todos os grãos, linhas X-X, corresponde ao valor médio da expansão térmica do corpo, dado pela equação (2.5).

ii) As tensões numa determinada fronteira de grão eram determinadas predominantemente pelas propriedades dos dois grãos ligados através dessa fronteira de grão. Os grãos envolventes poderão provocar mais ou menos distúrbios ao estado de tensões original, mas, no conjunto, os desvios totais acabam por ser simétricos, donde as tensões calculadas a partir desta condição acabam por representar o comportamento médio.

iii) As fronteiras de grão seriam, em média, perpendiculares às linhas X-X da figura 2.10.

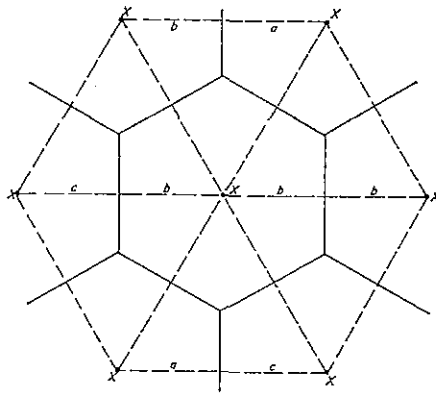


Figura 2.10 - Representação da geometria dos grãos de acordo com o modelo proposto por Buessem e Lange⁷.

A partir destas condições Buessem e Lange⁷ estabeleceram que as tensões normais existentes na fronteira, entre dois grãos, seria dada pela seguinte equação:

$$\sigma_n^{1,2} = [(\alpha_1^n + \alpha_2^n)/2 - \alpha] E \Delta T \quad (2.6)$$

onde α_1^n e α_2^n são as componentes normais dos coeficientes de expansão dos grãos 1 e 2 respectivamente, α é o coeficiente de expansão do corpo policristalino isotrópico, E é o módulo de elasticidade e ΔT é a diferença de temperatura imposta.

A partir destas condições, também é possível determinar as tensões paralelas. No entanto, as tensões paralelas, por muito elevadas que sejam, segundo o autor, não

justificam por si só a separação da fronteira de grão, podendo, após dar-se uma falha por cisalhamento, formar-se uma nova fronteira, por um sistema de deslocamentos em degrau ou em parafuso, com resistência similar à fronteira anterior.

Para se poder explicar a histerese de expansão térmica, observada no titanato de alumínio, só é necessário ter em conta o efeito das tensões normais, tensões dominantes responsáveis pela formação e recombinação das microfissuras.

Quando o material é arrefecido, após a sinterização, verifica-se que as primeiras microfissuras só começam a aparecer cerca de 300 °C abaixo da temperatura de sinterização. A partir desse ponto, o corpo apresenta dois coeficientes de expansão, um no arrefecimento e o outro no aquecimento. A diferença entre os dois coeficientes será a deformação elástica libertada, que, no arrefecimento, leva à formação de microfissuras, ou reciprocamente, a deformação elástica armazenada, que, por aquecimento, dá origem a forças superficiais de atracção, tensões elásticas, que levam à recombinação das microfissuras. Essas forças de atracção decrescem com a terceira potência da distância, podendo ser descritas pela equação de DeBoer-Hamaker¹:

$$F = A/6\pi \cdot 1/d^3 \quad (2.7)$$

onde d é a distância entre dois planos paralelos e $A/6\pi$ é uma constante com valor entre 0.02 e 0.4.

A magnitude destas forças atractivas, função da largura da fissura, de acordo com a equação anterior, dependerá da diferença de temperatura envolvida, da seguinte forma:

$$d = l_0 (\Delta\alpha) \Delta T \quad (2.8)$$

onde l_0 é o comprimento dos pares de ligação.

Segundo Thomas e Stevens¹ o modelo das tensões normais proposto por Buessem e Lange⁷ é uma modificação do modelo das tensões "cruzadas" de Laszlo. Baseando-se no modelo modificado, Buessem e Lange estudaram o efeito do início da microfissuração na distribuição estatística destas tensões normais. Deste modo, verificaram que, após a formação de algumas microfissuras, o coeficiente de expansão médio começa a diminuir, o que leva a um aumento de tensão nas ligações não quebradas,

produzindo cada vez mais microfissuras, e que leva o coeficiente de expansão médio a diminuir ainda mais, conduzindo a um processo regenerativo de formação de microfissuras.

Por outro lado, a existência das forças atractivas que levam à recombinação das microfissuras dá origem a um efeito regenerativo inverso. À medida que as recombinações aumentam, a tensão nas ligações não quebradas induz mais recombinações reduzindo a barreira que as forças atractivas têm que vencer.

A formação de microfissuras devido à anisotropia de expansão térmica é um fenómeno bastante comum nos materiais não cúbicos, e particularmente nos materiais do tipo da pseudobrookite. Este tipo de materiais para além de apresentarem histerese na expansão térmica, apresentam, também, histerese noutras propriedades tais como na resistência mecânica, no módulo de elasticidade e na difusividade térmica¹⁵.

Contudo, devido ao elevado grau de anisotropia do titanato de alumínio, a microfissuração induzida vai condicionar quase todas as propriedades deste material, conferindo-lhe características muito particulares, podendo, por exemplo, ser aplicado com sucesso em condições que envolvam severos choques térmicos, desde que não seja sujeito a tensões mecânicas significativas.

2.1.4. Caracterização do Fenómeno de Microfissuração

Os factos apresentados até este ponto permitem constatar que o comportamento do titanato de alumínio é influenciado pelo facto da microestrutura ser extremamente microfissurada, tendo sido discutidas as características estruturais que estão na origem deste tipo de microestrutura.

Nesta discussão fez-se referência a um critério de tensões, modelo das tensões normais, desenvolvido por Buessem e Lange⁷, que permite estimar as tensões internas causadas pela anisotropia de expansão térmica, podendo avaliar-se o seu efeito na resistência do material quando se aplica uma determinada tensão. Os cálculos de tensões, resultantes de *critérios de tensão*, levam a uma e à mesma conclusão de que a amplitude das tensões intercrystalinas não deve depender do tamanho de grão. Contudo, é um facto bem fundamentado^{16,17,15,18,19} que o tamanho de grão tem influência no grau de microfissuração do material.

Kuszyk e Bradt¹⁶ estudaram o efeito do tamanho de grão nas propriedades do titanato de magnésio, $MgTi_2O_5$, material do tipo da pseudobrookite cujo comportamento deve ser idêntico ao do titanato de alumínio, tendo verificado que a partir de um determinado tamanho de grão existe uma transição abrupta nas propriedades do material. Para tamanhos de grão inferiores aos da zona de transição referida as propriedades do material correspondem às de um corpo íntegro, sem microfissuras, mas para valores superiores, as propriedades alteram-se, passando o material a apresentar as características dum corpo microfissurado.

Segundo estes autores, o tamanho de grão não deverá afectar a amplitude das microtensões, excepto talvez para grãos ultrafinos. No entanto, para explicarem este tipo de efeito do tamanho de grão sobre a formação de microfissuras julgaram ser necessário considerar adicionalmente ao *critério de tensões* intercrystalinas um *critério energético*. A introdução deste critério baseou-se no facto, reconhecido, de que, para se explicar a formação e a propagação de fracturas devem ser considerados, conjuntamente, factores de tensão e factores energéticos, podendo aplicar-se este mesmo tipo de abordagem na formação de microfissuras em cerâmicos com anisotropia de expansão térmica.

De acordo com este tipo de critério, durante o arrefecimento de um material policristalino não-cúbico, desenvolvem-se microtensões que são acompanhadas por campos de deformação, sendo armazenada energia de deformação elástica, energia esta que pode ser descrita por uma função volúmica. Arrefecendo suficientemente o material para que se inicie a formação de microfissuras, parte da energia de deformação elástica armazenada é convertida em energia superficial de fractura que é, por sua vez, uma função da área.

Então, o critério para a formação de microfissuras, caso se considere que existem sempre sítios potenciais para a sua formação e tensões suficientemente elevadas, baseia-se no facto de ser necessário que haja uma libertação de energia de deformação elástica suficiente para que se possam formar as superfícies de fractura das microfissuras.

Em termos matemáticos, estes conceitos traduzem-se na seguinte expressão:

$$\text{Energia} = - (SE) G^3 + \gamma_f G^2 \quad (2.9)$$

em que (SE) é o valor médio da energia de deformação elástica por unidade de volume, (γ_f) é o valor médio da energia superficial de fractura por unidade de área e G é o tamanho de grão.

Diferenciando a equação (2.9) em ordem ao tamanho de grão, assumindo que (SE) e γ_f não são função do tamanho de grão e igualando a zero obtém-se a seguinte equação:

$$G_{cr} = 2 \gamma_f / 3 (SE) \quad (2.10)$$

correspondendo o G_{cr} ao tamanho de grão crítico, para que haja a formação de microfissuras, baseado num critério energético.

Kuszyk e Bradt¹⁶ admitiram que num corpo policristalino a situação deve ser bem mais complexa do que a descrita pela equação (2.9). No entanto, a forma final da relação deduzida, baseada no facto da energia de deformação elástica ser uma função volúmica e a energia superficial de fractura ser uma função da área, não deverá ser influenciada pela complexidade do sistema, devendo ser do tipo da equação (2.10).

A partir deste estudo foi possível concluir que a microfissuração, que ocorre devido à existência de tensões internas não é controlada pela amplitude dessas tensões, mas sim pela energia de deformação elástica interna necessária para que haja a formação de microfissuras, ou seja, o critério energético transforma a condição de formação numa condição necessária, mas não suficiente. Este facto, levou à compreensão do efeito do tamanho de grão sobre as propriedades do material, permitindo estabelecer uma relação entre o tamanho de grão e o estado de integridade microestrutural do corpo cerâmico.

Seguindo a mesma linha de estudo de Kuszyk e Bradt¹⁶, Cleveland e Bradt¹⁷, caracterizaram o efeito do tamanho de grão na resistência mecânica e no módulo de elasticidade de outros materiais do tipo da pseudobrookite, o $FeTi_2O_5$ e o Al_2TiO_5 , comparando esses resultados com os obtidos para o $MgTi_2O_5$ no estudo efectuado por Kuszyk e Bradt¹⁶.

A compilação desses resultados é apresentada nas figuras 2.11 e 2.12, verificando-se que o $FeTi_2O_5$ apresenta um comportamento semelhante ao do $MgTi_2O_5$, havendo uma transição nas propriedades para um determinado tamanho de grão. Por sua vez, no Al_2TiO_5 , dentro da gama de tamanhos de grão testados, não se observam

alterações significativas, apresentando sempre valores reduzidos, quer de resistência mecânica, quer de módulo de elasticidade, E.

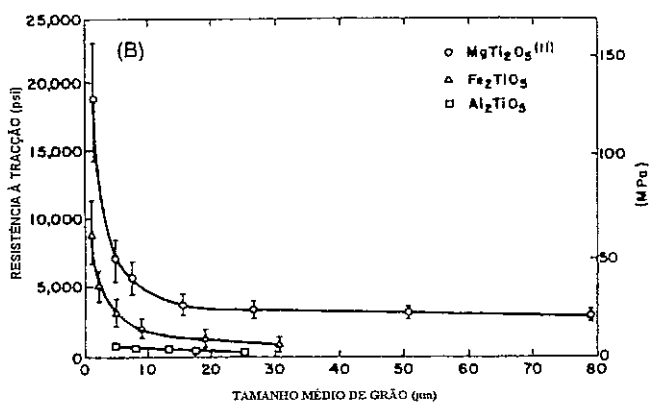


Figura 2.11 - Variação da resistência mecânica com o tamanho de grão¹⁷.

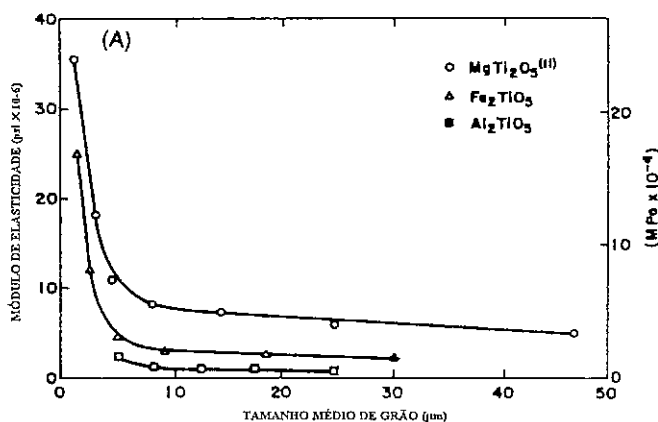


Figura 2.12 - Variação do módulo de elasticidade com o tamanho de grão¹⁷.

Para além da informação genérica respeitante às características específicas, o posicionamento relativo das curvas, nas figuras 2.11 e 2.12, reflecte, segundo os autores,

o efeito do grau de anisotropia máximo, $\Delta\alpha_{\max}$, de cada um dos materiais de uma forma inequívoca.

Esse efeito é notório na amplitude dos valores das propriedades determinadas, para um dado tamanho de grão, verificando-se que diminui à medida que o grau de anisotropia aumenta.

Contudo, a informação mais relevante obtida a partir desta análise comparativa, teve origem no facto de se verificar que o grau de anisotropia máximo afecta o tamanho de grão de transição, sendo este mais reduzido para materiais com um grau de anisotropia superior.

Perante estes dados, Cleveland e Bradt¹⁷, baseando-se no critério energético proposto por Kuszyk e Bradt¹⁶, procuraram, a partir do desenvolvimento mais detalhado da componente de tensão do termo da energia de deformação elástica da equação (2.9), chegar a uma nova equação que permitisse prever o efeito do grau de anisotropia sobre o tamanho de grão de transição.

O desenvolvimento detalhado da componente de tensão do termo da energia de deformação elástica, permitiu-lhes chegar à seguinte equação:

$$G_{cr} = [14.4 \gamma_f / E (\Delta\alpha_{\max})^2 (\Delta T)^2] \quad (2.11)$$

Esta equação relaciona o tamanho de grão crítico, G_{cr} , com o inverso do quadrado do valor máximo da anisotropia de expansão térmica, $\Delta\alpha_{\max}$, correspondente a $(\alpha_{\max} - \alpha_{\min})$, sendo E o módulo de elasticidade e ΔT a diferença de temperatura, dada por $T_0 - T_{am}$, em que T_0 é a temperatura à qual as tensões internas deixam de se conseguir libertar e T_{am} a temperatura ambiente.

O tamanho de grão crítico está relacionado com a região de transição do material, ou seja, deve corresponder ao tamanho de grão de transição dum material sem microfissuras para um material mais ou menos severamente microfissurado, que pode ser determinado por extrapolação linear das duas regiões rectas das curvas das figuras 2.11 e 2.12. Os valores de tamanho de grão de transição, obtidos a partir dessa extrapolação linear, apresentam uma boa correlação com os dados estimados a partir da equação (2.11), apoiando o desenvolvimento feito.

A partir da equação (2.11) é, então, possível estimar o tamanho de grão de transição, função do $(\Delta\alpha_{\max})^{-2}$, estando representadas na figura 2.13 os valores estimados para os materiais estudados por Kuszyk, Bradt¹⁶ e Cleveland¹⁷.

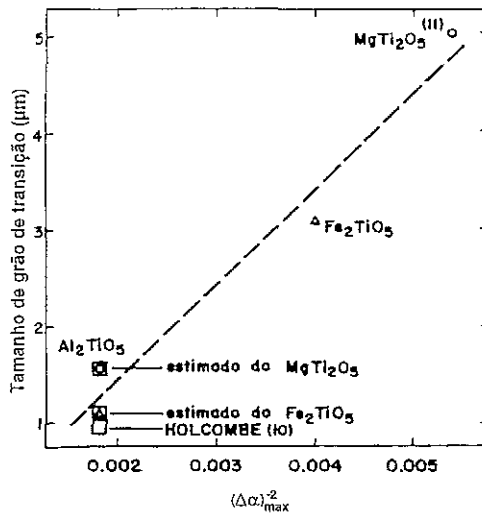


Figura 2.13 - Estimativa do tamanho de grão de transição¹⁷.

Como se pode verificar, os valores estimados para o titanato de alumínio indicam para o tamanho de grão de transição cerca de 1 a 2 μm , valor este substancialmente inferior ao testado por Cleveland e Bradt¹⁷, razão pela qual não é possível observar a zona de transição neste material.

Baseados em estudos anteriores efectuados por Morrow et al. e Holcombe, que conformando os pós por outros métodos obtiveram tamanhos de grão mais finos, Cleveland e Bradt¹⁷ comprovaram a existência de uma zona de transição entre 1 e 2 μm para o titanato de alumínio, apoiando a previsão teórica que haviam feito tendo por base um critério energético.

Bradt et al.^{16,17} estabeleceram, desta forma, os conceitos base do critério energético, que adicionalmente ao critério de tensões, permite explicar o efeito do tamanho de grão sobre a microfissuração de materiais que apresentam anisotropia de expansão térmica. Estudos posteriores basearam-se neste critério para explicar outras características de materiais com anisotropia de expansão.

Um desses estudos foi elaborado por Case et al.¹⁵ com o intuito de conseguir correlacionar a temperatura de início de microfissuração com o tamanho de grão do material.

Para o efeito, basearam-se na equação (2.11) e consideraram que a variação de temperatura em causa, ΔT , que no estudo de Bradt et al.¹⁷ correspondia a $T_0 - T_{am}$, passava a ser dada por $T_0 - T_{MB}$, onde T_{MB} corresponde à temperatura a que começa a microfissuração.

Rearranjando a equação (2.11) e considerando a gama de temperaturas definida desta forma obtiveram a seguinte equação:

$$[T_0 - T_{MB}] = \left[\frac{14.4 \gamma_f}{E (\Delta\alpha_{max})^2} \right]^{1/2} \times \left[\frac{1}{G} \right]^{1/2} = C \times \left[\frac{1}{G} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

sendo C uma constante que depende dos parâmetros do material e da geometria de grão da amostra. O tamanho de grão deixa de ser o tamanho crítico, para passar a ser o tamanho de grão da amostra que se pretende estudar.

Rearranjando a equação (2.12) obtém-se:

$$T_{MB} = - C \times \left[\frac{1}{G} \right]^{1/2} + T_0 \quad (2.13)$$

equação esta, que permite prever a existência duma relação linear entre T_{MB} e $[1/G]^{1/2}$, considerando, claro, que T_0 é independente do tamanho de grão.

Para comprovarem a existência de uma relação linear com as características definidas, Case et al.¹⁵ tiveram de inferir a T_{MB} a partir de propriedades relevantes dos materiais, apresentadas por outros autores, tendo utilizado, neste caso, dados relativos à variação da difusividade térmica e do módulo de elasticidade.

Como já foi comprovado, abaixo do tamanho de grão crítico as curvas de aquecimento e arrefecimento são lineares, não havendo microfissuração e não se podendo, portanto, definir uma T_{MB} . Por sua vez, acima do tamanho de grão crítico as curvas apresentam histerese, denotando a existência de microfissuração. Nesta circunstância, a

T_{MB} é definida, a partir da curva de arrefecimento, como sendo a temperatura a partir da qual a curva se afasta da linearidade.

Representando graficamente a T_{MB} em função de $[1/G]^{1/2}$, para diferentes materiais, os autores comprovaram a existência duma relação linear entre estes parâmetros, conforme era previsto a partir da equação (2.13). Verificaram, ainda, que extrapolando a recta para a temperatura ambiente, o ponto de intercepção correspondia ao valor do tamanho de grão crítico previsto para o material.

Este facto permitiu a Case et al.¹⁵ concluir que este tipo de representação podia ser utilizada para estimar de uma forma bastante expedita o tamanho de grão crítico, sem ser necessário calcular qualquer outro tipo de parâmetros específicos do material em causa. Do ponto de vista tecnológico, este tipo de informação pode tornar-se muito importante para definir e controlar as propriedades de um material, com anisotropia de expansão térmica. Este método pode ainda tornar-se mais simples de aplicar se os valores de temperatura de início de microfissuração, T_{MB} , forem obtidos mediante a utilização de uma técnica de medição da taxa de emissões acústicas, durante o ciclo térmico.

A técnica de medição de emissões acústicas referida, foi descrita por Wright²⁰, tendo sido apresentada como uma forma de determinar a gama de temperaturas onde ocorre microfissuração.

Relacionando a forma da curva de expansão térmica com a taxa de emissões acústicas, verificaram que, durante o arrefecimento, quando a curva se afasta da linearidade, devido à expansão do material, começam a detectar-se emissões acústicas. Essas emissões acústicas correspondem ao início da microfissuração do material, que ocorre numa gama relativamente estreita de temperaturas, inferior a 200 °C.

Ohya et al.¹⁸ utilizaram o método proposto por Case et al.¹⁵, baseado no critério energético descrito, para estudar a relação entre o tamanho de grão e a microfissuração das fronteiras de grão, do titanato de alumínio, tendo determinado o valor da temperatura de início da microfissuração, T_{MB} , pela técnica de medição da taxa de emissões acústicas.

Fizeram esse tipo de determinação da T_{MB} para um conjunto de amostras com diferentes tamanhos de grão, sinterizadas a duas temperaturas, 1400° e 1500 °C. Os resultados obtidos para o titanato de alumínio demonstraram que a temperatura de início da microfissuração dependia não só do tamanho de grão, mas também da temperatura de sinterização.

Representando os valores de T_{MB} , em função de $G^{-1/2}$, para o conjunto de amostras sinterizadas a 1500 °C, obtém-se uma relação linear, de acordo com o previsto pela equação (2.13), desenvolvida por Case et al.¹⁵.

Na figura 2.14 estão representados os valores determinados por Ohya et al.¹⁸, para o titanato de alumínio, obtendo-se, por extrapolação da curva para a temperatura ambiente, um valor de tamanho crítico de grão de aproximadamente 1.4 μm . Este valor está dentro da gama de tamanho de grão críticos, previstas por Cleveland e Bradt¹⁷ para o titanato de alumínio.

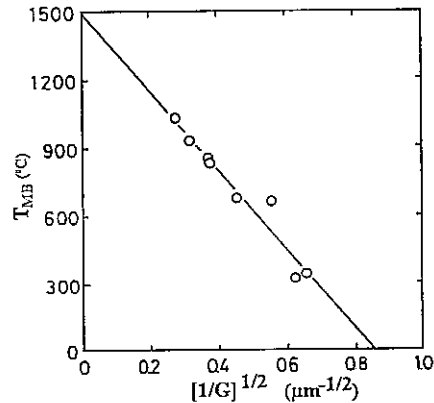


Figura 2.14 - Representação de T_{MB} em função de $[1/G]^{1/2}$ para o Al_2TiO_5 ¹⁸.

Por outro lado, verificaram que extrapolando o valor de $G^{-1/2}$ para zero, ou seja considerando o tamanho de grão a tender para infinito, o valor da temperatura de início da microfissuração, T_{MB} , igualava-se ao valor de temperatura à qual as tensões internas deixam de se conseguir libertar, T_0 .

Utilizando este tipo de extrapolação, os autores constataram que, no caso do titanato de alumínio, a temperatura à qual as tensões internas deixam de se conseguir libertar, T_0 , coincide com a temperatura de sinterização do material, T_S , 1500 °C. Este facto permitiu-lhes concluir que, no caso do titanato de alumínio, dificilmente haverá relaxação de tensões durante o arrefecimento, começando a desenvolver-se tensões internas assim que se começa a descer a temperatura do material.

Normalmente, para outros materiais anisotrópicos a temperatura até onde ocorre relaxação de tensões é dada por um valor fixo, T_0 , inferior ao da temperatura de

sinterização. Nestas circunstâncias o tamanho de grão crítico estimado é dado por um valor fixo. No entanto, no caso do titanato de alumínio isto não se verifica, uma vez que não há relaxação de tensões abaixo da temperatura de sinterização, ou seja, abaixo de 1500 °C. Desta forma, a tamanho de grão crítico do titanato de alumínio não será dado por um valor fixo, como para os outros materiais, mas estará dependente da temperatura de sinterização.

Baseando-se no critério energético atrás descrito, Ohya et al.¹⁸ rearranjaram a equação (2.11), de forma a obterem uma relação que permitisse estimar o tamanho crítico de grão, para uma determinada temperatura de sinterização, T_S , obtendo a seguinte equação:

$$G_{cr} = K (\Delta T)^{-2} \quad (2.14)$$

sendo, também, K uma constante que dependente dos parâmetros do material e da geometria dos grão da amostra e ΔT , passa a corresponder a $T_S - T_{MB}$, ou seja, é dado pela diferença entre a temperatura de sinterização e a temperatura a que se inicia a microfissuração.

Representando os valores de G_{cr} em função de (ΔT) , obtiveram uma relação linear com um declive de -2, como se pode verificar na figura 2.15.

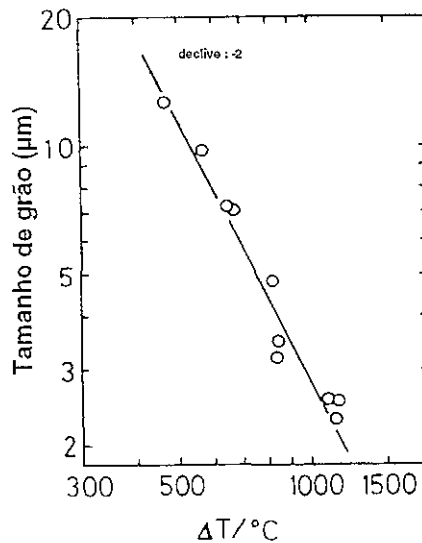


Figura 2.15 - Representação de G_{cr} em função de (ΔT) para o Al_2TiO_5 ¹⁸.

A partir deste tipo de representação é possível estimar o tamanho de grão crítico, do titanato de alumínio, para uma determinada temperatura de sinterização, $T_S < T_0$ conhecendo-se o valor da T_{MB} . Por outro lado, a partir da informação contida neste gráfico, é possível concluir que ao utilizar temperaturas de sinterização mais baixas aumenta o valor do tamanho de grão crítico.

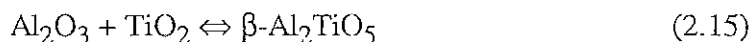
Em resumo, verifica-se que as diferentes abordagens apresentadas para explicar o efeito do tamanho de grão sobre a microfissuração, baseiam-se todas no desenvolvimento de um critério energético que deve ser considerado adicionalmente ao critério de tensões para explicar a formação de microfissuras.

Este critério energético transforma a condição de formação de microfissuras baseada no critério de tensões numa condição necessária, mas não suficiente, tendo sido definido um valor crítico de tamanho de grão a partir do qual a energia de deformação elástica passa a ser suficiente para que se formem as superfícies das microfissuras.

Para tamanhos de grão inferiores ao valor crítico, as propriedades do corpo correspondem às de um material íntegro, com boas propriedades mecânicas e um coeficiente de expansão térmica próximo do valor correspondente à média dos coeficientes lineares. Para tamanhos de grão com valor superior ao crítico alteram-se as propriedades, passando o material a apresentar um comportamento característico de um corpo com microfissuração, deteriorando-se as propriedades mecânicas e diminuindo o coeficiente de expansão térmica do corpo cerâmico.

2.1.5. Formação do β - Al_2TiO_5

A fase β - Al_2TiO_5 , denominada de tialite, forma-se em atmosferas oxidantes, aproximadamente entre os 1260° e os 1280 °C ^{21,22}, a partir dos óxidos precursores, Al_2O_3 e TiO_2 , ou de misturas que dão origem a esses óxidos, obtendo-se o seguinte equilíbrio:



A temperatura mínima de formação de β - Al_2TiO_5 , corresponde ao limite superior da zona de instabilidade, ou seja, à temperatura de decomposição eutectoíde²³. Este valor,

contudo, continua a ser um ponto de discussão entre diferentes autores, discussão essa, que será abordada durante a caracterização do fenómeno de decomposição.

Segundo Hennicke e Lingenberg²¹, de acordo com cálculos termodinâmicos, a formação de titanato de alumínio deveria ser possível em toda a gama de temperaturas até ao ponto de fusão, como se pode constatar a partir dos dados termodinâmicos representados nas curvas 1 e 2 da figura 2.16.

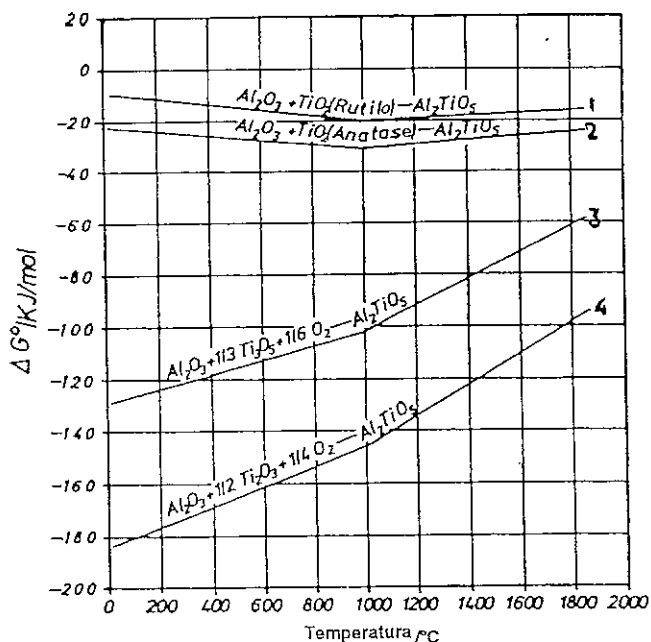


Figura 2.16 - Energias livres de formação do titanato de alumínio a partir de diferentes materiais²³.

Apesar de verificarem que em termos termodinâmicos, seria possível dar-se a formação do titanato de alumínio, chegaram à conclusão que não era de esperar a conversão dos óxidos precursores a baixas temperatura, dado que a reacção (2.15) é endotérmica e ocorre puramente no estado sólido.

Para estudarem o processo de formação do titanato de alumínio optaram por utilizar a análise dilatométrica, baseando-se no facto de a reacção de formação (2.15) envolver uma elevada variação volúmica, cerca de 10%. Esta variação volúmica é devida à diferença de densidade entre o β -Al₂TiO₅, tialite - 3.68 g/cm³ e os óxidos precursores, Al₂O₃, corundum - 4.25 g/cm³ e o TiO₂, nas formas de rutilo - 3.90 g/cm³ e anatase - 3.99 g/cm³, respectivamente. A análise dilatométrica foi complementada com difracção de raios-X e análise microscópica.

Derivando a variação de comprimento, l , medida por análise dilatométrica em ordem ao tempo obtiveram a curva representada na figura 2.17-a).

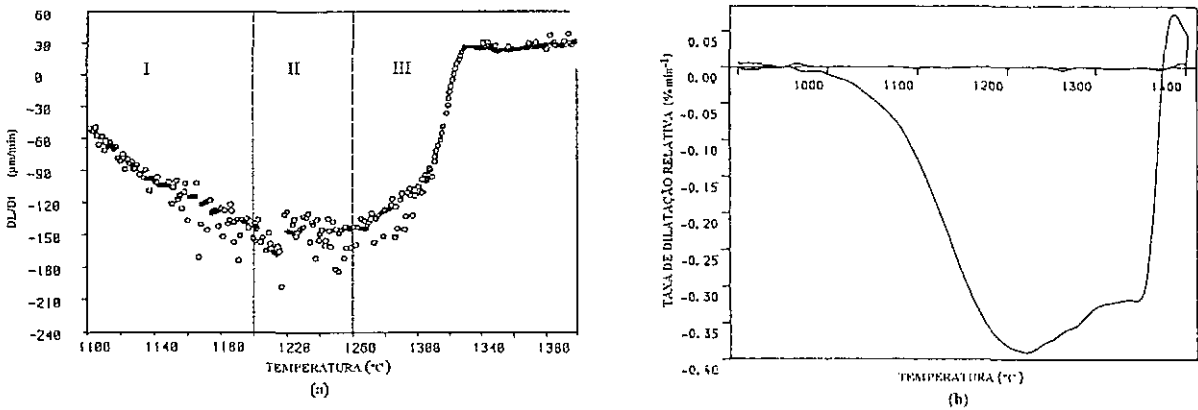


Figura 2.17 - Derivada em ordem ao tempo de curvas de retracção do titanato de alumínio. a) Hennicke e Lingenberg²³; b) Thomas e Stevens²⁴.

Na zona I, até cerca de 1200°, a velocidade de retracção aumenta o que deve ser atribuído à densificação do compacto sem reacção detectável.

Na zona II, entre 1200° e 1260 °C, ou seja, para temperaturas inferiores à prevista para que se inicie a reacção, existe uma região onde a taxa de retracção é aproximadamente constante e, nesta gama, já é detectável a presença de núcleos de tialite, correspondendo, portanto, a uma zona de nucleação.

Na zona III, a redução de velocidade de retracção é atribuída ao crescimento dos núcleos formados, acompanhada pela expansão volúmica proveniente da reacção.

Em estudos posteriores, Thomas e Stevens^{24,25}, utilizaram uma abordagem semelhante para estudarem o fenómeno de formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, tendo obtido curvas com características similares, como se pode verificar a partir da figura 2.17-b).

Como complemento à informação obtida, tendo por base a figura 2.17-a), estes autores determinaram que a zona associada a uma densificação da matriz fina dos precursores, Al_2O_3 e TiO_2 , começa a notar-se logo a partir dos 1050 °C e prolonga-se até

aos 1300 °C observando, contudo, uma redução da velocidade de densificação a partir dos 1150 °C.

Na generalidade, o traçado das curvas é idêntico, observando-se o mesmo tipo de transformações à medida que a temperatura aumenta. Neste caso, a reacção de formação inicia-se por volta dos 1300 °C.

O facto de haver ligeiras diferenças no desenvolvimento das curvas dilatométricas permitiu-lhes concluir que a forma destas, ou seja, o início e a evolução da reacção de formação dependem das características dos pós, com particular destaque para a forte influência da sua reactividade.

Posteriormente, Freudenberg e Mocellin^{22,26,27} dedicaram-se, também, ao estudo sistemático dos fenómenos de formação do β -Al₂TiO₅, tentando definir não só os diferentes mecanismos de formação, como também os processos de transporte de material predominantes e/ou controlantes de cada um desses mecanismos.

Com esse objectivo, planearam vários conjuntos de experiências, utilizando misturas estequiométricas de Al₂O₃ e TiO₂. Para cada um desses conjuntos, escolheram misturas de pós com características distintas e perfeitamente controladas, de forma a evidenciar determinados mecanismos de formação.

Num primeiro estudo²², começaram por utilizar misturas estequiométricas de pós bastante finos, processando-os numa gama de temperaturas estreita, imediatamente acima da zona prevista para o início da reacção de formação do β -Al₂TiO₅, ou seja, por volta dos 1300 °C.

Para essa gama de temperaturas, os autores estimaram que a energia livre para a formação do β -Al₂TiO₅ seria reduzida e logo a cinética da reacção tornar-se-ia lenta facilitando o estudo dos mecanismos de formação.

Nesta condições, o desenvolvimento microestrutural e a cinética da reacção levaram-nos a concluir que existiam duas etapas diferentes na reacção de formação. Uma estaria associada a um estágio inicial rápido, correspondente a uma fase de nucleação e crescimento e a outra a um estágio final, bastante mais lento, correspondente à eliminação do Al₂O₃ e TiO₂ remanescentes:

A) Nucleação e Crescimento.

Em termos microestruturais, observaram a nucleação e o crescimento de células isoladas de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, no seio de uma matriz porosa de Al_2O_3 e TiO_2 por reagir. As células de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ apresentam uma forma paralelepipedica, contendo poros e inclusões de Al_2O_3 e TiO_2 .

A medida que essas células crescem vão começando a contactar umas com as outras. O seu crescimento acaba quando o volume da amostra é totalmente ocupado, correspondente à formação de cerca de 60% de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. Os óxidos remanescentes encontram-se, essencialmente, sob a forma de inclusões no seio do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, encontrando-se, no entanto, uma determinada fracção de TiO_2 nas fronteiras das células.

B) Eliminação das inclusões.

Dado que todo o volume da amostra se encontra ocupado com as células de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ a reacção tem que progredir a partir da difusão em volume, no sentido de se eliminarem as inclusões presas no seio das células devido ao rápido crescimento inicial. Por esta razão o estágio final torna-se bastante mais lento.

Para descreverem a cinética do estágio inicial, os autores aplicaram um modelo de nucleação e crescimento do tipo de Avrami. A forma geral da equação cinética de Avrami é dada por:

$$\beta(t) = 1 - \exp(-k t^m) \tag{2.16}$$

onde β representa a fracção volúmica de material reagido e k e m são constantes.

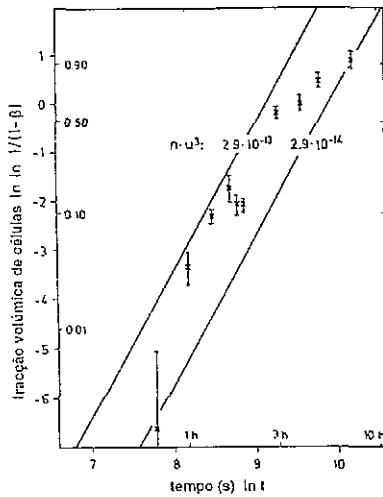


Figura 2.18 - Curva cinética de Avrami aplicada à formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ²².

Calculando a fracção ponderal de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ a partir de dados de difracção de raios-X, construíram a recta da figura 2.18, determinando a partir da regressão linear dos dados experimentais um valor de $m = 2.8$ e um valor de $k = 2.28 \times 10^{-12}$.

Com base nos dados experimentais, é possível concluir que se torna aceitável utilizar um modelo do tipo de Avrami para descrever a nucleação e o crescimento das células de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, considerando a formação de n núcleos para um tempo $t = 0$ a crescerem com uma velocidade média isotrópica. A velocidade média isotrópica de crescimento determinada é, neste caso, de $\sim(3.2 \pm 0.7) \times 10^{-9}$ m/s a 1575 K.

Tendo verificado que sob condições de baixa força motriz química não podia haver nem nucleação heterogénea nas interfaces de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, nem nucleação homogénea, nas partículas de Al_2O_3 , ou nas de TiO_2 , chegaram à conclusão que essa nucleação teria de ocorrer em locais de fácil nucleação. A natureza desse locais não foi perfeitamente identificada tendo sido associada à presença de impurezas que, ou por fazerem variar a energia de deformação local e/ou por formarem soluções sólidas, permitiriam uma nucleação mais fácil.

Por outro lado, constataram que à medida que o crescimento das células evolui se forma uma camada rica em TiO_2 que envolve o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. A presença dessa camada implica que, para que a reacção possa prosseguir, terá de haver o transporte de espécies reagentes através da camada de TiO_2 , nomeadamente o transporte de alumínio.

Este facto poderia levar a pensar que a difusão do alumínio através da camada de TiO_2 seria o mecanismo controlante do crescimento das células de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. No entanto, devido às taxas elevadas de crescimento, os autores concluíram que, no início da etapa de crescimento, os grãos de TiO_2 são uma via bastante rápida para a difusão do alumínio. As interfaces também podem funcionar como uma outra via alternativa de difusão rápida do alumínio, uma vez que as taxas de difusão por qualquer um destes mecanismos são consistentes com a taxa de crescimento determinada.

A elevada mobilidade do alumínio no TiO_2 é responsável pelo crescimento rápido durante o primeiro estágio, contrastando com a maior lentidão do segundo estágio, motivada pela baixa mobilidade dos reagentes no $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Num trabalho posterior²⁶, utilizaram da mesma forma misturas estequiométricas de Al_2O_3 e TiO_2 , mas agora com tamanhos de grão mais grosseiros. Este tipo de situação

dificulta a nucleação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, pois a variação da energia de deformação, devido ao aumento do tamanho de grão, vai fazer diminuir a força motriz global.

Nestas novas condições de equilíbrio Freudenberg e Mocellin²⁶ concluíram que o desenvolvimento da reacção de formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ dependia da temperatura de sinterização das amostras, identificando-se dois mecanismos de nucleação diferentes com dois regimes de crescimento distintos.

Para temperaturas baixas, de uma forma similar ao observado para as misturas de pós finos, existem dois estágios de formação. No primeiro, começa a formar-se o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ num número limitado de sítios discretos de crescimento, não identificáveis, localizados na ou perto da superfície dos aglomerados. Esses núcleos de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, crescem de uma maneira irregular para o interior dos aglomerados de TiO_2 .

A reacção prossegue a uma velocidade elevada até se formar uma camada contínua de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ entre o Al_2O_3 e TiO_2 . A partir desse ponto passa-se ao segundo estágio, que é substancialmente mais lento, uma vez que a reacção só pode continuar mediante o transporte de um ou mais reagentes através da camada de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

A existência de dois estágios de reacção a baixas temperaturas, $\leq 1360\text{ }^\circ\text{C}$, é evidenciada pela forma das curvas cinéticas de Avrami relativa à reacção global, apresentadas na figura 2.19.

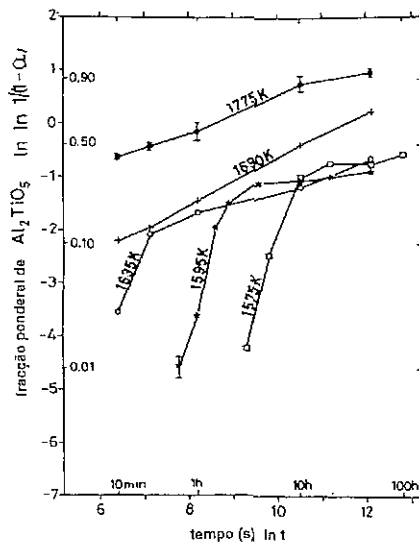


Figura 2.19 - Curvas cinéticas de Avrami para diferentes temperaturas²⁶.

Por outro lado, as curvas isotérmicas relativas a temperaturas elevadas só apresentam uma zona linear. Os declives das rectas de alta temperatura demonstram que a cinética da reacção é lenta, aproximando-se da cinética do segundo estágio das reacções de baixa temperatura.

Paralelamente, a partir de observações microestruturais verifica-se que, para temperaturas elevadas, devido à elevada força motriz química, há uma nucleação quasi-instantânea, desenvolvendo-se rapidamente uma camada de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ao longo das interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Após a formação quasi-instantânea dessa camada a via de transporte deverá ser similar à do estágio final da reacção a baixas temperaturas.

Esta constatação está coerente com a tendência demonstrada nas curvas cinéticas das amostras de alta temperatura, verificando-se que, após a nucleação quasi-instantânea, que não se torna perceptível devido a rapidez com que ocorre, entra-se no referido regime lento idêntico ao do segundo estágio de baixas temperaturas.

Perante toda a informação recolhida a partir destes trabalhos Freudenberg e Mocellin²⁶ tentaram caracterizar de uma maneira sistemática os vários regimes definidos, demonstrando quais os mecanismos de transporte envolvidos. Essa caracterização foi subdividida em três regimes, de acordo com a evolução da reacção de formação:

1) Fenómeno de nucleação.

De acordo com o demonstrado, à medida que a temperatura de sinterização aumenta os mecanismos de nucleação vão-se alterando. Passam, do caso extremo do regime de baixas temperaturas, de nucleação num número limitado de sítios, indefinidos, de fácil nucleação, para o outro extremo, correspondente ao regime de temperaturas elevadas, em que as interfaces de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ são quasi-instantaneamente cobertas por $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

A alteração do mecanismo de nucleação pode ser explicada pelo aumento da energia de deformação armazenada dada a elevada diferença de volume entre a fase formada e as fases precursoras.

Baseando-se num modelo demonstrado por Davidge et al., Freudenberg e Mocellin²⁶ estimaram as energias de deformação por volume de núcleos para os diferentes tipos de mecanismos de nucleação possíveis para o sistema.

De acordo com este modelo, a nucleação e o crescimento de uma inclusão sólida numa matriz sólida envolve uma determinada energia de deformação devida à mudança de volume molar.

Considerando a formação de inclusão esférica, de acordo com um modelo elástico linear isotrópico, Davidge²⁶ demonstrou que a energia de deformação total, por volume de núcleo, seria dada por:

$$\Delta G^{\text{Vol. Def.}} = \varepsilon^2 \left[\frac{\frac{3/2}{(1 + \nu_M) + \frac{(1 - \nu_i)}{E_i}}}{2E_M} \right] \quad (2.17)$$

Sendo E_M e ν_M as constantes elásticas isotrópicas da matriz e E_i e ν_i as da inclusão. ε é a expansão linear média da inclusão sem tensões que por sua vez será dada pela expressão:

$$\varepsilon = \left[\left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (2.18)$$

Como se pode verificar a expansão linear média depende da razão entre o volume molar da inclusão e o volume molar da matriz consumida nessa formação.

Na prática verifica-se que os valores de energia de deformação tornam-se proibitivos assim que ε exceder valores de ≈ 0.02 , devido à rigidez da matriz e da inclusão.

A partir do cálculo do valor da energia de deformação para cada um dos mecanismos de transporte possíveis, chegaram à conclusão que o mecanismo de nucleação e crescimento energeticamente mais favorável seria a formação por difusão em volume no TiO_2 , com contradifusão dos catiões, obtendo-se, neste caso, um valor de $\Delta G^{\text{Vol. Def.}} = 60 \pm 30 \text{ MJ/m}^3$. O valor de energia determinado pode, ainda, baixar devido à relaxação de tensões locais via deformação plástica.

Este tipo de dedução, apesar de ter sido abordado de uma forma muito simplificada, permitiu evidenciar o efeito da energia de deformação sobre o mecanismo de nucleação a temperatura elevadas, definindo-se, inclusivé, o mecanismo de nucleação mais provável.

2) Regime de crescimento rápido.

A dificuldade de nucleação a temperaturas baixas permite o aparecimento deste estágio de crescimento.

Considerando o tipo de microestrutura apresentada pelo $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ após a nucleação, tanto nos pós finos, como nos pós grosseiro, verifica-se que para que a reacção de formação se mantenha é necessário que haja transporte de alumínio. O alumínio difunde-se a partir da interface metaestável $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para a interface $\text{TiO}_2/\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, interfaces estas definidas com base na microestrutura das amostras.

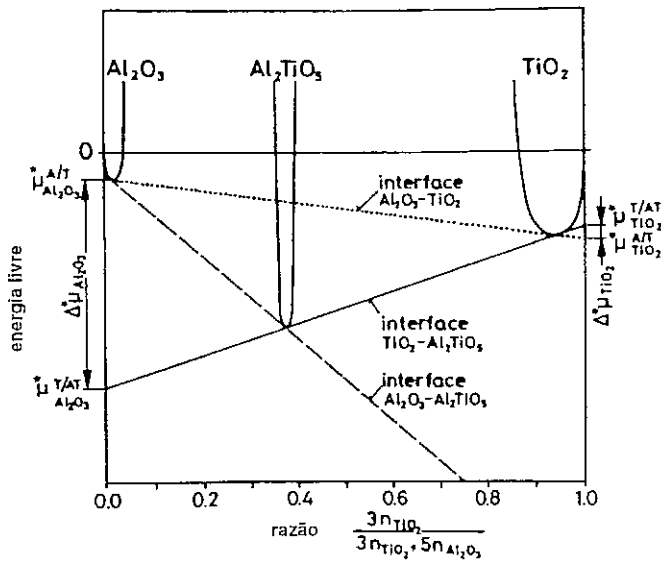
Esse transporte não pode ocorrer via fase gasosa, porque a pressão de vapor do alumínio, para as gamas de temperaturas em causa, é baixa e também não pode ocorrer através do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, pois a velocidade de transporte observada é cerca de três vezes superior à velocidade de transporte através deste. Então, de acordo com o que já se tinha constatado no estudo anterior, o transporte de alumínio deverá dar-se por difusão em volume no TiO_2 .

Na figura 2.20 representa-se a variação qualitativa da energia livre, determinada a partir da velocidade experimental de difusão nas interfaces, em função do diagrama de composição para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Observa-se nesta figura a existência de dois potenciais químicos diferentes ao longo do TiO_2 , o $\Delta\mu^*_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ responsável pelo transporte do alumínio para o lado do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, e o $\Delta\mu^*_{\text{TiO}_2}$ responsável pelo transporte do titânio na direcção do Al_2O_3 .

Uma vez que a difusão do TiO_2 em fase gasosa é excluída, a existência destes dois potenciais químicos resulta na formação de pares de difusão, de forma a que se mantenha a electroneutralidade da rede. Somente duas espécies iónicas permitem essa electroneutralidade, a difusão de O^{2-} em paralelo com o Al^{3+} , ou a contradifusão de catiões. No entanto, considerando a difusão em paralelo os valores de energia de deformação tornam-se muito elevados, de acordo com o que atrás foi apresentado relativamente ao efeito da energia de deformação. Por outro lado, o mecanismo de contradifusão de catiões é consistente com as considerações feitas relativamente a esse mesmo efeito da energia de deformação, mantendo-se essa energia na gama dos 30 a 90 MJ/m^3 .

A conjugação de todos estes factos, levou os autores a concluir que este regime funciona dentro de uma configuração, que denominaram de pares metaestáveis,

constituída pela seguinte sequência $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta configuração é possível devido ao impedimento da nucleação na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Nesta situação, como já tinha sido constatado anteriormente, o TiO_2 tem uma função dupla, como reagente e como meio de difusão rápida do alumínio.



n - nº de átomos de cada composto

Figura 2.20 - Energia livre qualitativa versus diagrama de composição para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ²⁶.

3) Regime de crescimento lento.

Neste regime, de acordo com as observações efectuadas, as velocidades de crescimento tornam-se significativamente mais lentas.

Para que possa continuar a formar-se o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, Freudenberg e Mocellin²⁶ consideraram ser necessário ter em conta dois tipos de transporte. O transporte de um ou mais reagentes através da camada de produto que separa o Al_2O_3 do TiO_2 e o transporte de titânio a partir da superfície livre, para o local de crescimento do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Como já foi referido o transporte em volume no $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ é um mecanismo bastante lento, que é observado para todas as gamas de temperatura, levando ao aparecimento dos pares de difusão termodinamicamente estáveis com a seguinte configuração $\text{TiO}_2/\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Considerando que o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, neste tipo de configuração, forma uma camada contínua que impede o transporte em fase gasosa, então, as espécies reagentes terão de se

difundir em volume. Esta difusão em volume pode processar-se mediante o transporte de pares de espécies distintos. No entanto, as condições que envolvem a formação de β - Al_2TiO_5 levaram Freudenberg e Mocellin²⁶ a concluir que a contradifusão de cátions seria o mecanismo mais favorável.

Por outro lado, verifica-se que essa camada contínua de β - Al_2TiO_5 se forma preferencialmente à volta do Al_2O_3 , podendo o TiO_2 estar afastado da zona de reacção. Isto implica que, paralelamente ao transporte em volume dos reagentes através da camada de β - Al_2TiO_5 , deva ser considerado o transporte do titânio dos grãos de TiO_2 para a zona de reacção. Devido à configuração do sistema o mecanismo de transporte de titânio mais provável é o de fase gasosa, por evaporação-condensação.

No entanto, o facto de as taxas de crescimento da camada de produto serem superiores às previstas, caso se considerasse somente o transporte de titânio por fase gasosa, levou os autores a concluir que teria de haver um mecanismo alternativo para o transporte de titânio a estas temperaturas. Experiências complementares, permitiram evidenciar que a difusão superficial do titânio no β - Al_2TiO_5 poderia funcionar como uma importante via alternativa de difusão.

Os resultados de experiências com pares de reacção, constituídos por monocristais macroscópicos planos de Al_2O_3 e TiO_2 , foram descritos num outro trabalho apresentado por Freudenberg e Mocellin²⁷.

A utilização deste tipo de configuração para o estudo da formação do β - Al_2TiO_5 pode não corresponder a uma ampliação simples do que se passa nos compactos de pós, pois o mecanismo de reacção pode, por exemplo, ser afectado pela orientação dos monocristais, mas permite evidenciar e fundamentar alguns pormenores da reacção de formação já definidos.

Um pormenor realçado neste tipo de configuração foi a importância do passo inicial de dissolução do Al_2O_3 no TiO_2 , quando a reacção se processa com monocristais em configurações estáveis do tipo TiO_2/β - $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. No entanto, em compactos de pós este efeito é praticamente desprezável, devido ao reduzido tamanho das partículas do pó comparativamente com o tamanho dos monocristais.

Estas experiências permitiram, ainda, determinar que a formação do β - Al_2TiO_5 segue uma lei parabólica de crescimento, obtendo-se uma velocidade de crescimento de $16 \cdot 10^{-16} \pm 1$ m/s a 1690K. Este valor é comparável ao determinado para os pós, de $16 \cdot 10^{-15.5} \pm 1$

m/s. A semelhança entre estes dois valores indica que o transporte através do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ é o passo controlante em ambas as situações, ou seja, o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ funciona como barreira à difusão.

Calculando os valores da velocidade de crescimento para diferentes temperaturas e construindo uma curva de Arrhenius com base nos valores destas constantes, determinaram uma energia de activação aparente do processo de 700 kJ/mol.

Estes estudos sistemáticos de caracterização do fenómeno de formação, permitiram a Freudenberg e Mocellin^{22,26,27} compreender e definir muitos dos mecanismos envolvidos na formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, sendo, ainda, necessário estudar melhor alguns pormenores menos claros.

Para completar a descrição dos estudos efectuados por Freudenberg e Mocellin^{22,26,27} falta referir que, tal como Hennicke e Lingenberg²¹, também estes autores constataram que grande parte da densificação das amostras ocorria antes de se iniciar a reacção de formação, parando pouco depois de esta reacção começar. Por outro lado, verificaram que a sinterização do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ só era detectada para temperatura iguais ou superiores a 1650K.

A questão da formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ foi também abordada por Wolhfromm et al.²⁸ num estudo efectuado recentemente.

Neste trabalho processaram amostras constituídas por multicamadas alternadas de Al_2O_3 e TiO_2 , mediante a utilização de um processo de enchimento. As interfaces entre as camadas consecutivas de Al_2O_3 e TiO_2 obtidas por este tipo de processamento ficam bastante homogéneas.

Ao utilizarem este processamento os autores pretendiam simular a geometria utilizada nos monocristais planos de Al_2O_3 e TiO_2 , evitando algumas das possíveis interferências inerentes ao efeito da orientação cristalina, oriunda de configurações baseadas em monocristais.

De forma semelhante, verificaram que a densificação dos precursores se iniciava a temperaturas inferiores às de formação, começando por densificar primeiro as camadas de TiO_2 , por volta dos 1200 °C e em seguida as de Al_2O_3 , cerca dos 1300 °C.

Tal como Freudenberg e Mocellin^{22,26,27}, Wollfromm et al.²⁸ constataram que a baixas temperaturas, por volta dos 1300 °C, ocorre a nucleação do β -Al₂TiO₅ em alguns pontos discretos, localizados na ou próximo das interfaces do TiO₂, que crescem de uma maneira irregular para o interior da camada de TiO₂. Aumentando a temperatura, o número de grãos que se formam aumenta.

Prolongando o tempo de tratamento térmico verificaram que os grãos de β -Al₂TiO₅, uma vez formados e bem desenvolvidos no seio da camada de TiO₂, penetravam também na camada de Al₂O₃.

Este tipo de comportamento, semelhante ao observado em compactos de pós grosseiros, levou-os a concluir que a nucleação a baixas temperaturas é dificultada, sendo necessário ultrapassar um determinado nível de energia de deformação para que a nucleação seja extensa.

Por outro lado, concluíram que o facto do β -Al₂TiO₅ crescer mais facilmente na camada de TiO₂, apesar de a camada de Al₂O₃ ser mais porosa, teria de estar relacionada não tanto com uma questão de minimização da energia de deformação, mas mais com um problema de transporte de massa necessário para manter esse crescimento.

Miao et al.²⁹, baseando-se no facto de a formação do β -Al₂TiO₅ envolver processos de nucleação e crescimento resolveram estudar o efeito da adição de "grãos semente" de β -Al₂TiO₅ na formação do próprio β -Al₂TiO₅.

Este procedimento permitiu-lhes concluir que a presença desses grãos acelera a cinética da reacção de formação do β -Al₂TiO₅, no estado sólido, a partir dos óxidos precursores.

Os grão semente introduzidos actuam como sítios adicionais de fácil nucleação, aumentando a densidade de núcleos formados. Uma vez que o crescimento dos grãos de β -Al₂TiO₅ ocorre até que estes entrem em contacto com os grãos vizinhos, então, o aumento do número de núcleos vai fazer com que o tamanho de grão do material se torne mais reduzido. Esta redução do tamanho de grão facilita o processo de eliminação das inclusões de óxidos e dos poros presos durante o regime de crescimento rápido.

Na globalidade, a adição de grãos semente leva a um aumento da densidade final do β -Al₂TiO₅ e permite refinar a microestrutura do material, levando a uma diminuição do tamanho de grão e da porosidade do material.

O tema da formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ainda está longe de ser esgotado. Contudo, a compilação dos diferentes estudos permitiu evidenciar que se trata de uma reacção puramente de estado sólido, envolvendo estados clássicos de nucleação e crescimento, controlados por difusão de diferentes espécies, quer através da fase produto, quer através de outras fases do sistema.

2.1.6. Decomposição Térmica do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$

Como já se tinha tido a oportunidade de referir na secção 2.1, Lang, Fillmore e Maxwell¹ foram os responsáveis pela descoberta da zona de instabilidade do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, tendo determinado que esta se situaria entre os 750° e os 1300 °C.

No entanto, continua a existir uma certa polémica quanto à definição do limite superior da zona de instabilidade, correspondente à temperatura de decomposição eutéctóide. Esta temperatura de decomposição eutéctóide coincide com a temperatura mínima de início da formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. A correspondência entre estes dois fenómenos é compreensível atendendo ao facto de se ter chegado à conclusão que os processos opostos de formação e decomposição, descritos pela equação (2.15), se encontram em equilíbrio dinâmico. Na gama de temperaturas referentes à zona de instabilidade este equilíbrio é deslocado no sentido da decomposição.

Alguns autores²³ sugeriram mesmo que o campo de estabilidade do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ só deveria existir para temperaturas superiores às do limite de instabilidade. Para temperaturas inferiores a 750 °C o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ permaneceria num estado metaestável.

Tarasovskii e Lukin³⁰, utilizaram a figura 2.21, elaborada por Kameyama e Yamaguchi, para evidenciar o efeito conjunto da temperatura e do tempo de sinterização, sobre o grau de decomposição do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Como se pode verificar a partir da figura 2.21, para temperaturas entre 850° e 1200 °C o grau de decomposição aumenta com o tempo de sinterização. Para temperaturas iguais ou superiores a 1250 °C observa-se um fenómeno inverso, ou seja, há a formação de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Thomas e Stevens³¹ e Hennicke e Lingenberg²³ compilaram alguns dos valores referenciados por diversos autores para o limite superior da zona de instabilidade,

observando-se que estes valores se situam numa gama vasta, entre 1000° e 1380 °C, estando, no entanto, a maioria deles perto dos 1250 °C.

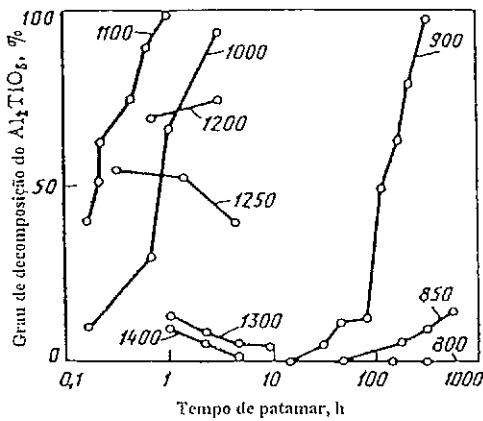


Figura 2.21 - Influência da temperatura e do tempo de sinterização sobre o grau de decomposição do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ³⁰.

Kato et al.³², durante o estudo que lhes permitiu definir a temperatura de decomposição referenciada, constataram que com taxas de aquecimento elevadas e tempos de síntese curtos, isto é, 1 min, era possível detectar $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ para temperaturas da ordem dos 1250 °C. No entanto, se para a mesma temperatura, o tempo de patamar fosse prolongado para uma hora o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ desaparecia, indicando que a cristalização primária observada teria um carácter metaestável.

A reacção só entrava em equilíbrio entre os 1279° e os 1281 °C, o que os levou a concluir que a temperatura de decomposição teria de ser dada, tal com foi referenciado, pelo valor de 1280 ± 1 °C.

Mais importante do que a discussão relativa ao posicionamento do limite superior da zona de instabilidade, ou do limite inferior da zona de formação é a compreensão dos mecanismos que estão na origem dessa decomposição.

Na sequência do estudo de formação²¹, Hennicke e Lingenberg estudaram, também, o fenómeno de decomposição²³, tentando, da mesma forma, encontrar uma explicação com bases termodinâmicas.

Como se teve a oportunidade de verificar durante o estudo de formação, a partir dos dados termodinâmicos, representados nas curvas 1 e 2 da figura 2.16, verifica-se que o mínimo de entalpia livre, que costuma estar associado à zona de estabilidade máxima, se

localiza a 1000 °C. Este ponto encontra-se no seio da zona de instabilidade do titanato de alumínio, havendo uma contradição aparente entre os resultados termodinâmicos e o comportamento do material.

Segundo os autores, esta contradição aparente pode ser explicada pela existência de um mecanismo de decomposição alternativo à decomposição nos óxidos precursores.

Tendo constatado que o fenómeno de decomposição, ao contrário do de formação, ocorre mediante um mecanismo de nucleação homogénea, coerente ou parcialmente coerente, chegaram à conclusão que o mecanismo de decomposição mais provável seria mediante a formação de uma fase metaestável intermédia.

Por outro lado, o facto de ter sido demonstrada a existência de uma série contínua de soluções sólidas entre a anosovite, Ti_2TiO_5 e a tialite, $\beta-Al_2TiO_5$ a 1150 °C, levou-os a pôr a hipótese dessa fase metaestável poder ser a anosovite, apesar de, como se pode verificar a partir da figura 2.16, aparentemente ser termodinamicamente impossível a decomposição da tialite nos subóxidos de TiO_2 .

Posto isto, propuseram a existência do seguinte equilíbrio para explicar a decomposição do $\beta-Al_2TiO_5$:



As implicações microestruturais que este mecanismo acarreta, nomeadamente o aparecimento de partículas de Al_2O_3 e de porosidade intercrystalina, devido à formação duma fase gasosa, O_2 , são coerentes com as observações microestruturais apresentadas.

Apesar do mecanismo descrito ser o mais provável, os resultados experimentais não permitiram eliminar a segunda hipótese, posta pelos autores, para explicar o fenómeno de decomposição. A hipótese alternativa, referida mas não testada, correspondia à possibilidade da decomposição se poder dar, não a partir da formação de uma fase metaestável, mas a partir de um mecanismo de dissociação sub-liquidus.

Kameyama e Yamaguchi citados por Thomas e Stevens³¹, fizeram uma abordagem ao mecanismo de decomposição semelhante à utilizada por Freudenberg e Mocellin^{22,26,27}, relativamente ao fenómeno de formação. Kameyama e Yamaguchi constataram, como se pode verificar através da figura 2.21, que a taxa de decomposição máxima era observada a 1100 °C.

A forma sigmoideal das curvas de decomposição obtidas, indica que a cinética, tal como para a formação, pode ser descrita pela equação de Avrami, equação (2.16), que rearranjada aparece na seguinte forma:

$$\ln(1-\alpha) = -k t^m \quad (2.20)$$

Neste caso, α corresponde à fracção volúmica de material decomposto e k e m são as constantes relativas e este mecanismo.

Com base neste trabalho, Kameyama e Yamaguchi³¹ concluíram que o fenómeno de nucleação tinha um papel dominante durante a decomposição.

Kato et al. citados também por Thomas e Stevens³¹ fizeram um estudo idêntico, caracterizando a influência de diferentes condições de processamento sobre o mecanismo de decomposição. Os resultados obtidos levaram-nos a concluir que a decomposição se processava por um mecanismo de nucleação e crescimento.

Tal como Kameyama e Yamaguchi³¹, Kato et al.³¹ utilizaram a equação de Avrami para descrever a cinética do mecanismo de decomposição, tendo determinado o valor do índice de Avrami, correspondente à constante m da equação (2.20), em diferentes situações. Nos estágios iniciais de decomposição rápida o m assume o valor de 2, em seguida o m passa para 3. Quando a amostra é sujeita a um tempo de sinterização prolongado o m toma o valor 4.

Este tipo de comportamento levou-os a deduzir que as tensões compressivas nas fronteiras de grão, devido à anisotropia de expansão térmica, aumentavam a taxa de nucleação e levavam à saturação local da nucleação.

O valor de $m=2$ e $m=3$ aparecem quando há nucleação seguida de crescimento tridimensional em condições de saturação-local. Por outro lado, o valor de $m=4$ corresponde ao crescimento tridimensional com uma taxa de nucleação constante e baixa, devido ao patamar, que permite a libertação de algumas tensões compressivas da fronteira de grão.

Num segundo trabalho, Kato et al. citados ainda por Thomas e Stevens³¹, utilizando amostras em pó, aprofundaram o estudo cinético do processo de decomposição. Verificaram que entre os 1000° e os 1200 °C as isotérmicas de decomposição apresentavam forma sigmoideal, que constataram ser dependente da temperatura e do

tamanho de grão. Considerando a condição de nucleação num único grão, deduziram equações cinéticas adaptadas às duas regiões de decomposição observadas.

Existe uma zona inicial correspondente a um período de aceleração do processo de decomposição, cuja cinética pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\alpha = \left(\frac{1}{k\tau}\right) \times [k t - (1 - e^{-k t})] \tag{2.21}$$

Esta região é seguida por um período de desaceleração do processo, sendo, neste caso, a cinética descrita por uma outra equação:

$$\ln (1 - \alpha) = \ln \left[\left(\frac{1}{k\tau}\right) \times (e^{-k t} - 1) \right] - k t \tag{2.22}$$

em que τ é o tempo médio que vai desde que a decomposição se inicia até que se completa num determinado grão.

Na figura 2.22 pode visualizar-se, de uma forma esquemática as diferentes regiões de decomposição.

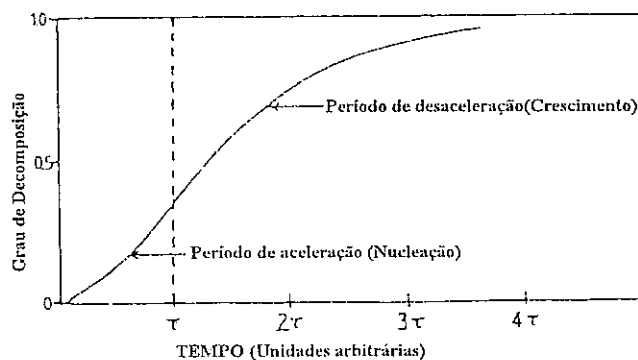


Figura 2.22 - Representação esquemática das regiões de decomposição³¹.

Kato et al.³¹ comprovaram que as equações (2.21) e (2.22) estavam de acordo com os resultados experimentais obtidos para as amostras de pós.

A elaboração de curvas de Arrhenius permitiu verificar que o valor de k se tornava máximo a 1100 °C. Por outro lado, constataram que a taxa de crescimento constante, definida como $1/\tau$, dependia de uma forma linear do tamanho de grão.

Para concluir o trabalho Kato et al.³¹ determinaram as energias de activação correspondentes a cada um dos regimes descritos, obtendo respectivamente 150 kcal/mol e 57 kcal/mol para a nucleação e para o crescimento. Segundo os autores, o valor elevado de energia de activação para a nucleação deve-se à existência de tensões nas fronteiras de grão que vão interferir com o processo de nucleação.

Como se pode depreender a partir dos factos apresentados neste capítulo, β - Al_2TiO_5 é instável numa determinada gama de temperaturas, cujos limites podem variar ligeiramente em função das características dos pós e das condições de processamento utilizadas.

Esta decomposição processa-se mediante um mecanismo de nucleação e crescimento. Foi ainda proposto que a decomposição pudesse ocorrer através da formação de uma fase metaestável intermédia, que termodinamicamente fosse mais estável que o próprio β - Al_2TiO_5 , na gama de temperaturas da zona de instabilidade.

A existência desta zona de instabilidade limita o campo de aplicações do β - Al_2TiO_5 , uma vez que o material não pode ser utilizado em situações em que haja a possibilidade de a temperatura de trabalho atingir a referida zona. Neste caso, ao fim de um determinado período de tempo o material decompor-se-ia, perdendo as características. Para reduzir a decomposição térmica é usual a introdução de aditivos sobre o que nos debruçaremos na secção seguinte.

2.2. Caracterização do sistema Al_2O_3 - TiO_2 com aditivos

2.2.1. Efeito dos aditivos na decomposição

Os aditivos podem ser utilizados para controlar não só a decomposição térmica, mas também outras propriedades, como por exemplo a resistência mecânica ou o

coeficiente de expansão térmica. Grande parte das vezes um determinado aditivo actua mesmo simultaneamente sobre várias características do material.

O facto de ser necessário controlar diversos parâmetros do β - Al_2TiO_5 promoveu o estudo do efeito de diferentes tipos de aditivos, que numa forma genérica podem ser classificados dentro de três grupos distintos³¹.

Num primeiro grupo, são englobados os aditivos que podem dar origem a compostos com baixos pontos de fusão, permitindo o desenvolvimento da sinterização em fase líquida que promove a densificação. Neste grupo podem ser inseridos compostos como o Li_2O , o B_2O_3 e o SiO_2 .

Num segundo grupo, aparecem os aditivos que promovem a formação de soluções sólidas. A formação destas soluções sólidas poderá ser favorecida pela existência de semelhanças estruturais entre o β - Al_2TiO_5 e a fase correspondente ao aditivo, e/ou ainda, pela proximidade dos raios iónicos do catião de substituição e de um dos catiões da estrutura base. Nesta situação aparecem materiais como o MgO , o Fe_2O_3 ou o Cr_2O_3 .

Por último, consideram-se os aditivos que apresentam baixa solubilidade no β - Al_2TiO_5 . Um exemplo deste último tipo de aditivos será o ZrO_2 .

O facto de os vários grupos de aditivos interagirem de maneira distinta com a estrutura do titanato condiciona a eficácia que cada um deles tem sobre o controlo das diferentes características do material.

Segundo Jung et al.³³ a decomposição do β - Al_2TiO_5 poderá ser controlada mediante dois tipos de mecanismos distintos.

O primeiro corresponderá à estabilização termodinâmica do material mediante a formação de soluções sólidas. A formação destas soluções sólidas vai incrementar a entropia do sistema diminuindo a temperatura de decomposição para valores suficientemente baixos tais que é possível a inibição cinética da decomposição.

Uma outra forma de promover a estabilização do material será através da formação de fases secundárias nas fronteiras de grão do β - Al_2TiO_5 . Estas fases vão funcionar como barreiras de difusão à reacção de decomposição.



No entanto, as observações globais parecem demonstrar que os aditivos que promovem a formação de soluções sólidas são os mais eficazes no controlo da estabilidade do β - Al_2TiO_5 ³⁴.

Num trabalho realizado em 1981, Kolomeitsev et al.³⁴ caracterizaram o efeito da adição de MgO e uralite a misturas estequiométricas de Al_2O_3 e TiO_2 .

Com base nesse estudo, chegaram à conclusão que a introdução destes aditivos promove a aceleração do processo de formação. Por outro lado, determinaram que a resistência do material à decomposição se tornava cerca de três a quatro vezes superior à do material puro.

Observaram ainda que a introdução de Al_2O_3 em teores superiores ao da relação estequiométrica dava origem a um aumento da velocidade de decomposição do β - Al_2TiO_5 .

Kato et al. citados por Thomas e Stevens³¹, na continuidade do estudo de caracterização do fenómeno de decomposição, dedicaram também alguma atenção ao efeito dos aditivos.

Para abordarem a questão começaram por estudar a possibilidade do β - Al_2TiO_5 formar soluções sólidas com outros materiais do tipo da pseudobrookite e o efeito da introdução de cátions de substituição.

Na figura 2.23 é sumariada a influência dos aditivos estudados sobre o fenómeno de decomposição, para uma temperatura de 1120 °C.

A partir deste trabalho chegaram à conclusão que a formação de soluções sólidas ternárias com o MgTi_2O_5 e o Fe_2TiO_5 melhora a estabilidade do sistema, especialmente quando a quantidade de Fe^{3+} aumenta. No entanto, para teores mais elevados de Fe^{3+} o material obtido é muito sensível a atmosferas redutoras.

Babayan et al. citados por Tarasovskii e Lukin³⁰, comprovaram esta sensibilidade ao estado da atmosfera. Estes autores concluíram que em atmosferas redutoras o Fe_2O_3 não funcionava como estabilizante. Nestas condições o Fe_2O_3 chega mesmo a contribuir para que ocorra a decomposição eutéctóide, ou em termos mais gerais impede a formação do titanato de alumínio.

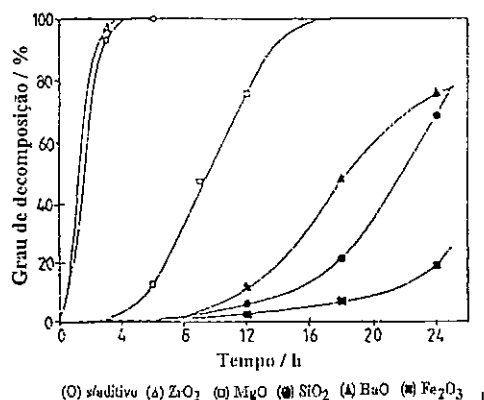


Figura 2.23 - Efeito dos aditivos sobre a decomposição do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ a $1120\text{ }^\circ\text{C}$ ³¹.

Tilloca³⁵ também estudou o efeito da substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} sobre a estabilidade do sistema. Corroborando o que Kato et al.³¹ tinham constatado para os sistemas ternários, verificou que no caso da formação de soluções sólidas binárias, com estequiometria $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{TiO}_5$ para $0 < x < 0.2$, a estabilidade a longo termo aumentava. Por outro lado, verificou que quer o coeficiente de expansão térmica, quer as propriedades mecânicas do material obtido nestas condições se mantinham idênticas às do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ sem aditivos.

Para além das soluções sólidas ternárias Kato et al.³¹ caracterizaram ainda a formação de soluções sólidas binárias entre o Al_2TiO_5 e o MgTi_2O_5 verificando que neste sistema havia uma redução na decomposição, mas que a estabilidade a longo termo não parecia aumentar de forma significativa.

Complementarmente, estudaram também o efeito da substituição do ião de titânio por iões tetravalentes como o Zr^{4+} e o Si^{4+} . Verificaram que, no caso do Si^{4+} , bastava somente uma pequena quantidade deste material para melhorar significativamente a estabilidade do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

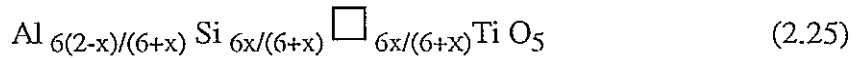
Com base nestas observações, os autores concluíram que dos diferentes tipos de sistemas analisados o que apresenta melhores características, ou seja, permanece estável durante 16 dias a $1120\text{ }^\circ\text{C}$, é dado pela seguinte composição pseudo ternária:

$$0.8 [\text{Al}_2\text{TiO}_5] - 0.1 [\text{MgTi}_2\text{O}_5] - 0.1 [\text{MgTiSiO}_5] \quad (2.23)$$

Segundo os autores o aumento da estabilidade deste tipo de solução sólida pode ser atribuído ao efeito conjunto das duas espécies catiónicas de substituição que dão origem a uma redução no grau de distorção da estrutura cristalina.

Byrne et al.³⁶ estudando o efeito da introdução de zircão ($ZrSiO_4$), talco (aluminossilicato de magnésio), argila (aluminossilicato) e magnésio, ou de conjuntos binários destes materiais, chegaram à conclusão que os mais eficazes no controlo da decomposição eram aqueles que conduziam à incorporação conjunta de magnésio e silício.

Num outro trabalho Ishitsuka et al.³⁷ caracterizaram o efeito da introdução de magnésio, silício e zircónio em solução sólida, como uma via possível para a estabilização do titanato de alumínio. Começaram por calcular os limites de solubilidade da cada um dos elementos no β - Al_2TiO_5 , tendo definido a formação das seguintes soluções sólidas:



Os limites de solubilidade determinados, correspondentes aos valores de X máximos para os quais só se forma a solução sólida, evidenciaram que o magnésio apresenta uma gama de solubilidade completa no titanato de alumínio, $0 \leq X \leq 1$. Por outro lado, o silício e o zircónio apresentam limites de solubilidade mais restritos de 0.1 e 0.05 respectivamente.

Na figura 2.24-(A), são apresentados os resultados do estudo de estabilidade dessas soluções sólidas a 1100 °C, correspondente à zona onde a taxa de decomposição é mais elevada.

Como se pode verificar a partir da figura 2.24-(A) a incorporação do zircónio em solução sólida tem pouca influência sobre o fenómeno de decomposição. Ao contrário, a introdução quer de silício, quer de magnésio em solução sólida é bastante eficaz na redução do grau de decomposição. Isto permite concluir que, quer a substituição de um ião de Al por um ião de Si com a formação duma lacuna de Al, quer a substituição de dois iões de Al por um ião de Mg e outro de Ti, respectivamente, são eficazes no aumento da estabilidade da solução sólida.

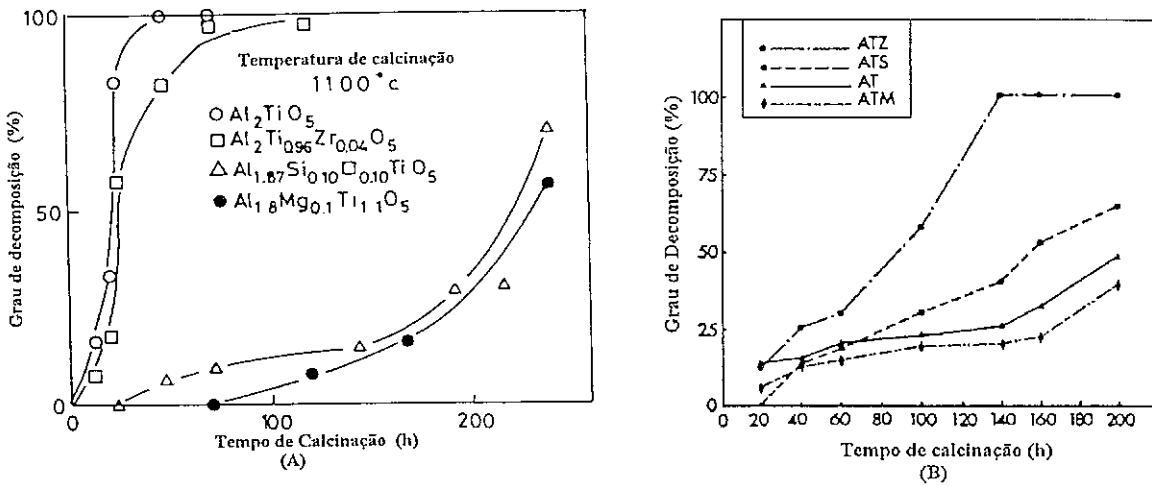


Figura 2.24 - Caracterização da estabilidade das diferentes soluções sólidas a 1100°C. (A) Ishitsuka et al.³⁷; (B) Demaestri et al.³⁸.

Para além da composição com 10 mol% MgO, foi ainda caracterizado o comportamento de outras soluções sólidas com teores crescentes do referido elemento. Esta caracterização permitiu a Ishitsuka et al. concluir que em soluções sólidas com teores iguais ou superiores a 20 mol% o grau de decomposição do material torna-se bastante reduzido, como se pode verificar a a partir da figura 2.25.

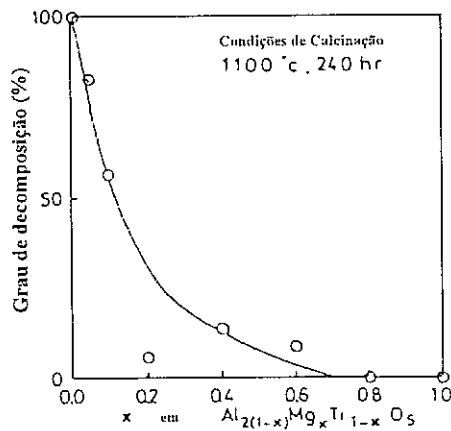


Figura 2.25 - Relação entre o grau de decomposição e a fracção de magnésio da solução sólida³⁷.

De forma a poderem compreender que tipo de mecanismos poderiam estar envolvidos na decomposição das soluções sólidas com silício e zircónio, Ishitsuka et al.³⁷, representaram os dados relativos à taxa de decomposição destas amostras em função do tempo, de acordo com a equação (2.20). Com base nessa representação, determinaram os índices de Avrami para as diferentes composições tendo obtido um valor de $m = 2$ para o Al_2TiO_5 sem aditivos e para a solução sólida com zircónio e um valor de $m = 1$ para a solução sólida com silício.

Estabelecendo um paralelo entre a interpretação de Kato et al.³¹ para o material puro e os resultados obtidos para as soluções sólidas, Ishitsuka et al.³⁷ concluíram que os valores de $m = 1$ e 2 indicam a existência de um mecanismo de nucleação de uma nova fase, com a condição de saturação local, respectivamente nas fronteiras de grão e nas arestas. Esta nucleação será seguida de crescimento a uma velocidade radial constante.

Num trabalho recente, publicado por Jung et al.³³, estes autores refutaram a hipótese de o silício poder formar soluções sólidas com o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, de acordo com o proposto por Ishitsuka et al.³⁷.

Segundo puderam constatar as ligeiras mudanças nos parâmetros de rede do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ não são suficientes para provar que o silício entra em solução sólida.

A partir dos resultados obtidos conseguiram demonstrar que a adição do silício promove a formação preferencial de fases secundárias à base de mulite. Segundo os autores determinaram, esta segunda fase à base de mulite é que apresentará as características de uma solução sólida, uma vez que permite a incorporação de uma pequena fracção de titânio em solução sólida.

Esta fase fica dispersa no seio do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, aumentando a estabilidade, não por um mecanismo de diminuição da temperatura de decomposição, como seria de esperar devido a formação de soluções sólidas, mas mediante um processo de inibição da reacção de decomposição, devido à presença desta fase dispersa na matriz.

Demaestri et al.³⁸, num trabalho posterior caracterizaram, de uma forma bastante similar à utilizada por Ishitsuka et al.³⁷, o efeito dos mesmos elementos, magnésio, silício e zircónio, sobre a estabilização do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

A diferença entre este estudo e o efectuado por Ishitsuka et al.³⁷ reside na fracção de aditivos utilizada e na ausência de compensação de carga. Por outras palavras,

os aditivos foram adicionados a misturas estequiométricas de Al_2O_3 e TiO_2 . O teor de aditivos introduzidos nas composições analisadas foi de 2 %p/p para o MgO (ATM), e o ZrO_2 (ATZ), e de 8 %p/p no caso do SiO_2 (ATS). Outro ponto que distingue os dois trabalhos prende-se com o facto de o teor de silício adicionado à composição estudada ser substancialmente superior ao da composição estudada por Ishitsuka et al.³⁷.

Na figura 2.24-(B) são apresentados os resultados do estudo de estabilidade destas composições a 1100 °C, referindo-se a sigla AT ao $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ sem aditivos.

Verifica-se que dos três elementos estudados o único que melhora a estabilidade do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ é o MgO . Inclusivamente, nestas condições, os outros aditivos parecem mesmo promover o fenómeno de decomposição.

Comparando os resultados obtidos em condições distintas constata-se que o procedimento de compensar a introdução de iões de substituição na composição parece ser benéfico para a melhoria da estabilidade dos materiais.

Considerando a estequiometria proposta por Ishitsuka et al.³⁷, a não-compensação leva a que a fracção relativa de alumina, das composições elaboradas por Demaestri et al.³⁸, seja superior tanto para o material com magnésio como para o material com silício, havendo um excesso de Al_2O_3 em relação à estequiometria. Na solução sólida com magnésio, para além do excesso de Al_2O_3 , essa não compensação leva a que esta composição tenha um défice de titânio em relação à solução sólida considerada no trabalho de Ishitsuka et al..

Estas observações parecem estar de acordo com o que Tarasovskii e Lukin³⁰ citaram, referindo que, amostras com excesso de Al_2O_3 levam à decomposição mais rápida, do que amostras estequiométricas e que o excesso de TiO_2 parece ter tendência a reduzir a decomposição.

Kajiwara³⁹ num estudo relativo ao efeito dos aditivos sobre as propriedades do titanato de alumínio, fez menção a um outro aditivo que também actua como estabilizante. Segundo este autor, a adição de cerca de 3 %p/p de MgF_2 a misturas estequiométricas de Al_2O_3 e TiO_2 torna o material estável, uma vez que sujeitando-o a uma temperatura de 1100 °C durante 24 horas não se decompõe. No entanto, não foi feita qualquer referência quanto à estabilidade a longo termo deste tipo de material.

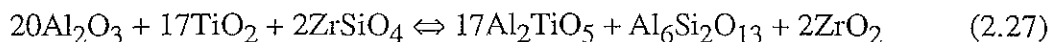
Um outro campo também explorado com o intuito de se obterem novos materiais à base de Al_2TiO_5 com melhor estabilidade, é o da síntese de compósitos cerâmico-cerâmico.

Um dos trabalhos publicados neste tema foi elaborado por Yano et al.^{40,41,42} tendo caracterizado o comportamento de diferentes materiais compósitos à base de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ - mulite.

Para além de outras propriedades, Yano et al.^{40,41,42} estudaram a estabilidade deste tipo de materiais compósitos, sujeitando-os a calcinações por períodos de 5 a 15 horas a uma temperatura de 1190 °C. Verificaram que, utilizando este procedimento, as características dos materiais estudados, tais como o coeficiente de expansão térmica e a resistência mecânica, não variavam significativamente, levando-os a concluir que a adição de mulite aumentava a estabilidade do material.

Num trabalho publicado em 1988, Pena et al.⁴³ apresentaram também um estudo no âmbito dos materiais compósitos, mas referente a um outro tipo de sistema baseado em misturas ternárias de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ - mulite - ZrO_2 .

O material estudado foi obtido por sinterização reactiva de misturas de Al_2O_3 , TiO_2 e ZrSiO_4 de acordo com o equilíbrio dado pela seguinte expressão:



Procedendo à caracterização da estabilidade deste tipo de materiais, mediante o estudo da variação do grau de decomposição em função do tempo de calcinação a 1100 °C, determinaram que havia uma melhoria significativa de estabilidade e das propriedades mecânicas em relação ao material puro.

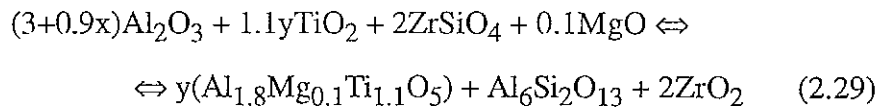
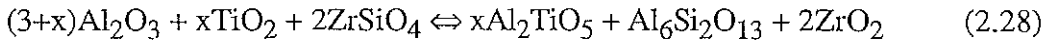
Comparando os resultados obtidos para este material com os dos materiais estudados por Ishitsuka et al.³⁷ concluíram que, em termos de estabilidade, o comportamento deste material compósito à base de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (80 %p/p) - mulite - ZrO_2 se situa entre o das soluções sólidas com ZrO_2 e SiO_2 , respectivamente.

Num trabalho posterior, Wohlfromm, Moya e Pena⁴⁴, retomaram esta linha de estudo, evoluindo no sentido de obter um material com maior estabilidade e propriedades mecânicas ainda mais atractivas.

Utilizando a mesma via de processamento, sinterização reactiva, sintetizaram dois conjuntos de materiais com características distintas.

O primeiro conjunto, no qual se enquadra o sistema estudado por Pena et al.⁴³, baseia-se em misturas ternárias de β - Al_2TiO_5 - mulite - ZrO_2 com diferentes teores de Al_2TiO_5 . O segundo conjunto é em tudo semelhante ao primeiro, excepto no pormenor de ter sido adicionado a cada uma das composições cerca de 2 %p/p de MgO .

Estas composições foram elaboradas com base nos seguintes equilíbrios:

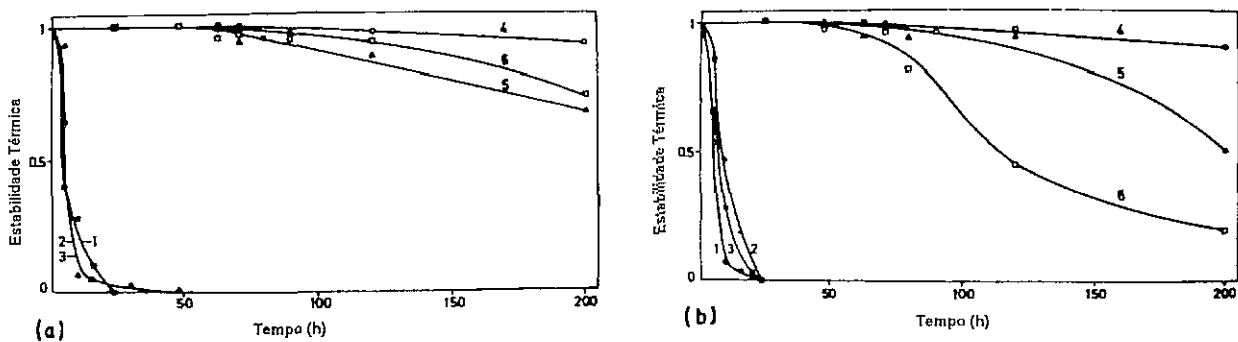


As amostras obtidas de acordo com o equilíbrio dado pela equação (2.28) foram integradas na série AT, que inclui as amostras AT80 e AT90. Foi preparada ainda uma terceira amostra correspondente à sinterização reactiva do Al_2O_3 e do TiO_2 sem qualquer aditivo, como referência, que foi denominada de AT100. Por sua vez, os materiais com MgO , obtidos a partir do equilíbrio dado pela equação (2.29), foram denominados de MAT80, MAT90 e MAT100.

Na figura 2.26 são apresentados, de uma forma gráfica, os resultados do estudo da estabilidade das diferentes amostras a 1150 °C. A figura 2.26-(a) apresenta os resultados das amostras sinterizadas previamente a 1450 °C durante duas horas, e a figura 2.26-(b) corresponde às amostras processadas a 1500 °C durante uma hora.

Como se pode verificar a partir dos resultados apresentados, a estabilidade das séries sem MgO é muito reduzida. A adição do ZrSiO_4 não parece influenciar a estabilidade das amostras.

Baseando-se no facto do SiO_2 ser um agente estabilizante bastante efectivo, o reduzido efeito do ZrSiO_4 , segundo os autores, só poderia ser explicado se o SiO_2 introduzido a partir da decomposição deste elemento não formasse solução sólida com o Al_2TiO_5 . Este facto permitiu aos autores concluir que se formava a mulite.



(1)AT100, (2) AT90, (3) AT80, (4) MAT100, (5) MAT90, (6) MAT80

Figura 2.26 - Caracterização da estabilidade das diferentes amostras sinterizadas em condições distintas. (a) 1450 °C/2h. (b) 1500 °C/1h⁴⁴.

No entanto, apesar de se verificar que ocorre a formação de mulite, a justificação anterior poderá não ser a mais adequada uma vez que, tal como Jung et al.³³ tinham concluído anteriormente, o SiO₂ poderá mesmo promover a estabilização sem formar necessariamente soluções sólidas com o Al₂TiO₅.

Tal como tinham previsto, Wohlfrohm et al.⁴⁴ comprovaram que as amostras dopadas com MgO eram muito mais estáveis do que as congéneres sem o MgO, concluindo que este entrava em solução sólida no Al₂TiO₅, permitindo a estabilização do compósito.

De tudo isto, os autores puderam concluir que o MgO é efectivo na estabilização do Al₂TiO₅ não só em amostras monofásicas como também na presença de outras fases como a mulite e/ou o ZrO₂, quando são seleccionadas as condições de sinterização adequadas.

Um outro facto realçado neste trabalho foi a forte influência que a temperatura de sinterização parece ter sobre a estabilidade, como se pode verificar a partir da comparação das figuras 2.26 (a) e (b). As amostras multifásicas com MgO são menos estáveis quando sinterizadas a temperatura superior.

Segundo os autores o facto da estabilidade diminuir deve-se à formação de uma quantidade apreciável de fase vítrea que pode dissolver parte do MgO, diminuindo a sua fracção na solução sólida.

Num trabalho posterior, Wohlfrohm et al.⁴⁵ estudaram com mais detalhe a fase vítrea formada nas fronteiras e nas junções dos grãos, caracterizando a composição desta fase nos diferentes materiais, por espectrometria de energia dispersiva.

Este procedimento permitiu confirmar que a fase vítrea era rica em silício e continha uma certa fracção de magnésio, apoiando a hipótese de que na presença de fase vítrea nem todo o MgO entra em solução sólida, não podendo desta forma contribuir para o aumento da estabilidade do material.

Os estudos efectuados por microscopia electrónica de transmissão, TEM, permitiu-lhes ainda detectar a existência de uma elevada densidade de partículas submicrométricas, essencialmente de Al₂O₃, no seio dos grãos de titanato. Segundo os autores, a presença destas inclusões pode ser explicada pela incorporação de pequenas fracções de Ti⁴⁺ no titanato, formando-se uma solução sólida do tipo da apresentada em seguida, que leva à exsolução de Al₂O₃:



No entanto, estas inclusões também poderão ser somente meras partículas de Al₂O₃ por reagir, que tenham ficado retidas no seio do titanato.

Contudo, ainda o mais importante é o facto destas inclusões poderem funcionar como centros de nucleação para que ocorra a decomposição do Al₂TiO₅, influenciando a estabilidade do titanato. Na realidade, existem algumas evidências de que, nestes materiais a decomposição começa no interior dos grãos e não nas fronteiras de grão como foi referenciado em trabalhos anteriores.

Como se pode verificar a partir da análise dos diferentes trabalhos desenvolvidos sobre este assunto, ainda não se conseguiu estabelecer com muita clareza quais os mecanismos envolvidos na decomposição do β-Al₂TiO₅ e de que forma os diferentes aditivos influenciam esse processo.

Não obstante esse facto, consensualmente, parece ser um dado adquirido que o magnésio é o aditivo mais eficaz no controlo do fenómeno da decomposição,

especialmente se actuar em conjunto com o silício promovendo a formação de soluções sólidas ternárias, ou de compósitos cerâmico-cerâmico.

2.2.2. Incorporação do MgO

Como se pode constatar a partir da informação disponível até ao momento, o efeito estabilizador do MgO deve-se à formação de uma solução sólida cuja fórmula, de acordo com Ishitsuka et al.³⁷, é dada pela equação (2.24) que é equivalente a:

$$(1-x) \text{Al}_2\text{TiO}_5 \cdot x \text{MgTi}_2\text{O}_5 \quad (2.31)$$

Esta equação traduz a existência da referida gama completa de soluções sólidas entre o Al_2TiO_5 e o MgTi_2O_5 , tal como se pode verificar através do diagrama de equilíbrio apresentado na figura 2.27.

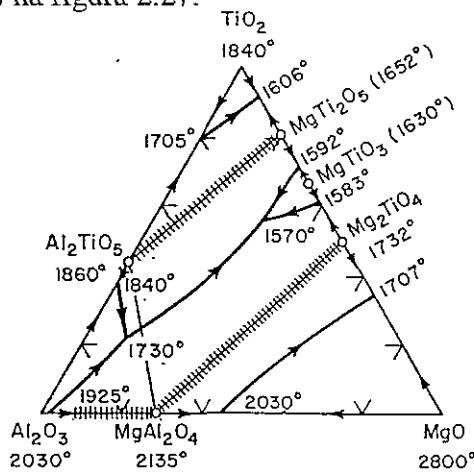


Figura 2.27 - Diagrama ternário do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ⁴⁶.

No entanto, ainda não foi bem esclarecida a razão pela qual a solução sólida com o MgO é mais estável do que as soluções sólidas formadas entre o titanato e os restantes aditivos.

Uma explicação dada na literatura⁴⁵ refere que a maior eficiência do Mg^{2+} se deve ao facto deste ião, cujo raio iónico é 0.66Å, ao entrar em solução sólida de acordo com o equilíbrio:



levar à redução da distorção dos octaedros de oxigénio da estrutura, causada pela grande diferença entre o raio iónico do Al^{3+} , 0.51Å, e o raio iónico do Ti^{4+} , 0.68Å.

Contudo, Epicier et al.¹⁰, através de microscopia electrónica de alta resolução, HREM, não conseguiram provar a existência de um mecanismo deste tipo. Através desta técnica, verificaram que a estrutura da solução sólida com magnésio parece ser idêntica, em termos de posições atómicas, à do material puro, existindo de igual forma uma desordem no posicionamento dos iões metálicos na estrutura.

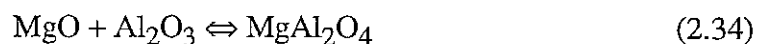
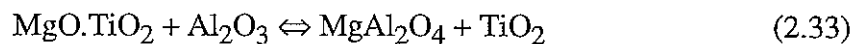
Por outro lado, alguns autores^{12,23} acham que a instabilidade térmica do titanato de alumínio pode estar relacionada com uma deficiência estequiométrica da subrede de oxigénios. No entanto, também não conseguiram provar que a decomposição dependia da pressão parcial de oxigénio, no caso do material puro, podendo ser especulado se o MgO poderá afectar o nível de defeitos de oxigénio.

Lianmeng, Maoli e Lixin⁴⁷ caracterizaram o mecanismo de formação de soluções sólidas com magnésio, tendo constatado que este era ligeiramente distinto do mecanismo de formação do titanato de alumínio sem aditivos.

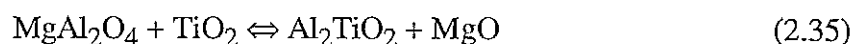
Segundo estes autores, a formação do titanato no sistema $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$ é precedida pelo aparecimento de determinadas fases intermédias que têm como consequência a diminuição da temperatura de formação da solução sólida.

No início desta sequência de reacções aparece o MgTiO_3 , que começa a ser detectado por volta dos 800 °C.

Logo em seguida, por volta dos 850 °C, começa a formar-se uma segunda fase de espinela, MgAl_2O_4 , verificando-se que o MgTiO_3 , funciona como precursor, a par com os restantes óxidos presentes no sistema, ocorrendo simultaneamente as reacções:



Por último, cerca dos 1100 °C, começa a formar-se o titanato, com base numa terceira reacção dada pelo equilíbrio:



Pela variação dos parâmetros de rede, verifica-se que, em simultâneo com esta reacção, o magnésio e o titânio vão-se difundir na fase de titanato recém formada, dando origem ao aparecimento das soluções sólidas descritas pela equação (2.24), obtidas a partir do equilíbrio de defeitos dado pela seguinte equação:



Por sua vez, a solução sólida formada mediante o desenrolar das reacções (2.35) e (2.36) em simultâneo vai, ela própria, funcionar como núcleo de reacção acelerando efectivamente a sinterização do sistema $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$.

Num trabalho bastante recente, publicado em 1994 por Buscaglia et al.⁴⁸ foi também caracterizado o efeito da introdução de MgO sobre o processo de formação de soluções sólidas de titanato de alumínio.

Neste trabalho os autores utilizaram amostras estequiométricas de Al_2O_3 e TiO_2 às quais adicionaram 2 %p/p MgO. Por outras palavras, não foi feita qualquer compensação catiónica devido à introdução do aditivo, havendo um excesso de alumínio e uma deficiência em titânio em relação à estequiometria, prevista pela equação (2.24), para a solução sólida.

Tal como Lianmeng et al.⁴⁷, verificaram que abaixo de 1100 °C se formava a fase de espinela. No entanto, como não conseguiram detectar a formação de nenhuma fase de titanato de magnésio a estas temperaturas, consideraram que, neste sistema, a formação da espinela ocorreria somente de acordo com a reacção (2.34).

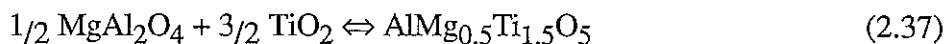
Segundo Buscaglia et al.⁴⁸ a energia livre padrão envolvida na formação de qualquer uma das fases de titanato de magnésio a estas temperaturas é menos negativa do que a envolvida na reacção de formação da espinela.

Estes dados podem não entrar em contradição com os do trabalho anterior, uma vez que a fase de MgTiO_3 detectada se forma a temperaturas inferiores às da espinela e decompõe-se, de acordo com o equilíbrio (2.33), a partir do momento em que a formação da espinela passa a ser mais favorável.

Por outro lado, verificaram que a partir dos 1200 °C começavam a ser detectadas as referidas soluções sólidas. Segundo puderam constatar, no início a solução sólida formada é mais rica em magnésio, valor de x da equação (2.24) superior, tornando-se mais

baixo o valor de x à medida que a temperatura vai aumentando. Esta variação do valor de x está relacionada com a quantidade de MgO que é necessário ter em solução sólida para que o titanato se mantenha estável.

Baseando-se nas energias livres envolvidas nos processos de formação e decomposição os autores provaram que a temperaturas mais baixas seria necessário uma maior quantidade de MgO para estabilizar o titanato. Desta forma, a reacção de formação inicial deverá ocorrer entre os 1150° e os 1200 °C, de acordo com a seguinte equação:



À medida que a temperatura vai aumentando a fracção de MgO na solução sólida vai diminuindo por reacção com o excesso de Al_2O_3 e TiO_2 presente.

Em termos de variação de volume, a formação da solução sólida é mais favorável do que a formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ puro uma vez que, este processo só envolve um aumento de 7 a 8 %, em oposição ao valor de 10 a 11% correspondente ao $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Fazendo um balanço da energia livre total envolvida na nucleação, os autores chegaram também à conclusão que os cristais formados inicialmente actuam como sítios preferenciais para que haja mais nucleação e crescimento.

O processo de caracterização da formação das diferentes fases efectuado por Buscaglia et al.⁴⁸ envolveu ainda o estudo da evolução das reacções e da sinterização. Neste estudo os autores, utilizando dados obtidos a partir de análises dilatométricas, caracterizaram a variação da densidade e da taxa de densificação, calculada na forma de derivada da densidade em ordem ao tempo, durante a sinterização reactiva das amostras.

Na figura 2.28 são apresentados os resultados desse trabalho, correspondentes a variação da densidade e da taxa de densificação em função da temperatura, para uma amostra sem aditivos e para outra amostra com 2 %p/p MgO.

De acordo com estes resultados os autores definiram a existência de três processos consecutivos relacionados com os seguintes mecanismos:

- a) Zona de contracção inicial, relativa à densificação da mistura dos óxidos precursores;
- b) Zona de expansão, devido à formação do titanato de alumínio;
- c) Segunda zona de contracção, relativa à sinterização do titanato de alumínio.

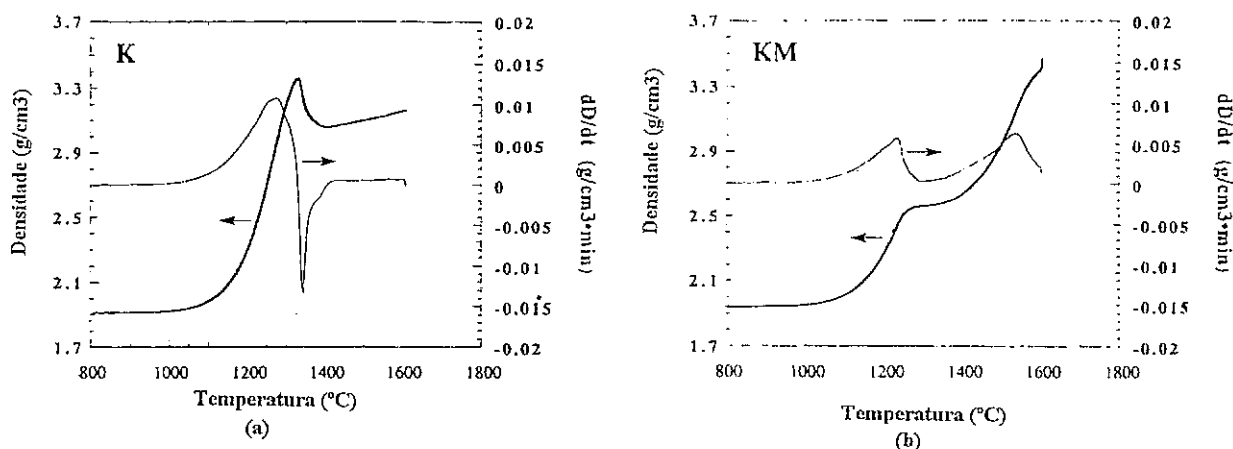


Figura 2.28 - (a) Material sem aditivos, K; (b) Material com 2 %p/p MgO, KM⁴⁸.

Segundo os autores, o posicionamento do máximo da curva de densidade corresponde ao ponto onde a expansão devida à formação do titanato de alumínio se sobrepõe ao efeito da densificação da matriz.

Como se pode constatar por observação da figura 2.28-(a), na amostra sem aditivos existem dois mínimos nas curvas. Estes dois pontos mínimos podem ser correlacionados com a existência de dois mecanismos de reacção diferentes. O primeiro, localizado por volta dos 1345 °C, corresponderá a um processo de nucleação e crescimento. O segundo, ocorrendo por volta dos 1385 °C, estará relacionado com a conversão das inclusões de óxidos presas no interior dos grão de titanato.

A taxa de densificação do titanato de alumínio sem aditivos é muito reduzida, constatando-se que a densidade final estará essencialmente relacionada com a densidade inicial e com a sinterização dos óxidos da matriz.

A adição da MgO, como já foi referido, altera o processo de formação tendo, segundo os autores, dois efeitos que são bem visíveis no gráfico 2.28-(b):

- Diminui a temperatura de formação do titanato reduzindo a densificação da mistura dos óxidos precursores;
- Elimina o processo de expansão relativo à formação e diminui a temperatura de início de sinterização do titanato.

A formação da solução sólida dá-se a temperatura mais baixa, mas a uma taxa mais reduzida do que a observada para o material sem aditivos, iniciando-se a sua densificação por volta dos 1300 °C.

Num artigo posterior os mesmos autores⁴⁹ estudaram o efeito da introdução de aluminas com diferentes características sobre a formação do titanato de alumínio com e sem aditivos. As curvas relativas às diferentes amostras apresentam comportamentos bastante distintos entre si.

A análise destes resultados, permitiu aos autores concluir que o nível e a natureza das impurezas presentes nas diferentes aluminas determina a microestrutura final do material, mediante o controlo do número de sítios de fácil nucleação. Quanto mais pura for a alumina, maior será o tamanho de grão do material após sinterização. Para além de influenciar a microestrutura, também afecta a cinética da reacção de formação e em particular a quantidade de inclusões de óxidos por reagir.

Como se pode verificar após a apresentação e discussão dos diferentes trabalhos desenvolvidos relativo ao tema em estudo verifica-se que ainda existem muitas questões, tais como a própria incorporação do MgO, que precisam de ser analisadas com maior detalhe.

Esse facto, motivou o desenvolvimento do presente trabalho, versando o tema da caracterização do efeito da introdução de óxido de magnésio sobre a formação do titanato de alumínio.

3. Procedimento experimental

Neste capítulo pretende-se caracterizar de uma forma sumária as propriedades dos pós precursores e descrever o trabalho experimental desenvolvido.

A descrição do trabalho experimental incluirá, não só o processo de preparação e de síntese do titanato de alumínio puro e com adições de MgO, como também as técnicas analíticas utilizadas.

3.1. Caracterização e síntese dos precursores

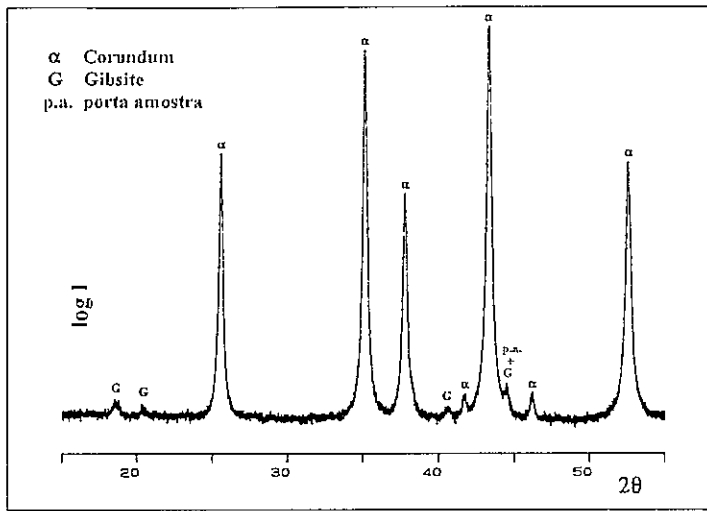
3.1.1. Precursores do titanato de alumínio

Para a síntese do titanato de alumínio e das soluções sólidas respectivas foram seleccionados três precursores com elevada pureza e tamanho de grão reduzido.

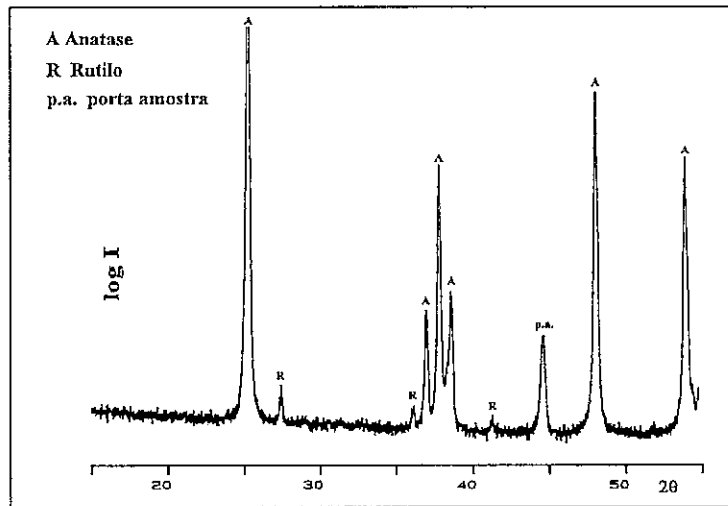
Na tabela 3.1 indica-se o tipo e a fracção percentual de contaminantes dos pós de TiO_2 e MgO, de acordo com as referências dadas pelos respectivos fornecedores. A alumina utilizada é dos laboratórios da Alcoa, referência XA-139SG, obtida por via química e de elevado grau de pureza. Não foram, contudo, conseguidas informações mais específicas sobre a composição química deste reagente.

Tabela 3.1 - Caracterização sumária dos pós efectuada pelos fornecedores.

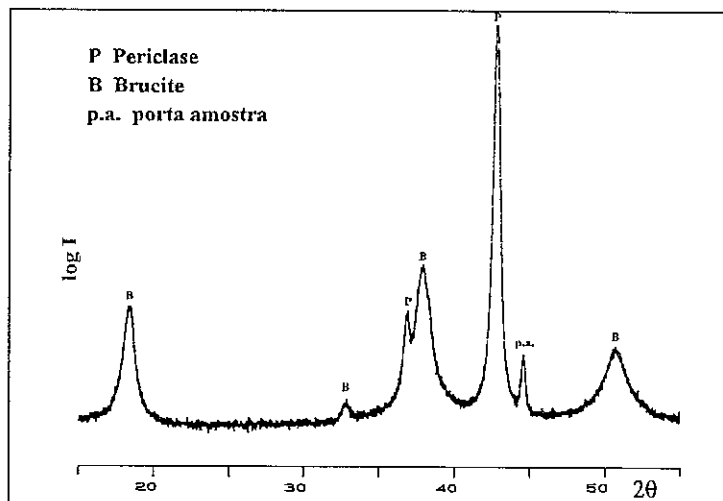
Elementos	Pureza	Cl	SO ₄	Pb	Fe	Zn	Ca	Ba/Sr(Ba)	As	Perda Rubro
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TiO ₂ (LAB) Merck	99	-	<0.05	<0.003	<0.005	-	-	-	<0.0005	-
MgO (p.a.) Fluka	>97	<0.01	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.02	<0.005	-	<3%



(a) Alumina



(b) Titânia



(c) Magnésia

Figura 3.1 - Espectros de DRX dos precursores.

Nas figuras 3.1 (a), (b) e (c) são apresentados os espectros, obtidos por difracção de raios-X, DRX, de cada um dos pós precursores. Para se conseguir identificar os componentes minoritários presentes, procedeu-se a uma logaritmicização das escalas de intensidades, evidenciando-se assim os picos de menor intensidade. Na tabela 3.2 estão compiladas as informações estruturais resultantes deste tipo de caracterização.

Tabela 3.2 - Compilação dos dados resultantes da caracterização cristalográfica.

	Fase	Fórmula	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)			Ficha
				a ₀	b ₀	c ₀	ICDD ⁹
Alumina	Corundum	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Trigonal	4.758	=a ₀	12.991	10-173
	Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínica	8.641	5.070	9.719	12-460
Titânia	Anatase	TiO_2	Tetragonal	3.7852	=a ₀	9.5139	21-1272
	Rutilo	TiO_2	Tetragonal	4.5933	=a ₀	2.9592	21-1276
Magnésia	Periclase	MgO	Cúbica	4.213	=a ₀	=a ₀	4-829
	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hexagonal(Trigonal)	4.147	=a ₀	4.769	7-239

Com base na fig. 3.1 (a), verifica-se que a alumina aparece essencialmente sob a forma cristalográfica de corundum, com as características estruturais mais relevantes dadas na tabela 3.2. Além desta fase é ainda possível detectar a existência de traços de gibbsite, oriunda provavelmente do processo de síntese utilizado para a obtenção desta alumina.

A partir da fig. 3.1 (b) constata-se que a titânia se encontra basicamente na forma de anatase, sendo, contudo, ainda possível detectar a presença de vestígios de titânia na forma de rutilo.

Finalmente, no caso do pó precursor de magnésia, correspondente à fig. 3.1 (c), detecta-se como fase maioritária o MgO, periclase, e vestígios de hidróxido, brucite. O aparecimento deste hidróxido de magnésio deve-se, muito provavelmente, à hidratação do óxido de magnésio.

Com o intuito de se poder avaliar a reactividade dos pós precursores dos óxidos base do titanato de alumínio, a alumina e a titânia, foi ainda determinada a área superficial específica, S_w , por adsorção gasosa de N_2 , segundo o método de BET, a densidade real com um picnómetro de He e a distribuição granulométrica por sedimentação, associado a uma técnica óptica de medição da densidade de partículas em suspensão, por absorção de raios-X.

A partir da densidade do pó e do valor da área superficial específica é, ainda, possível determinar o diâmetro esférico equivalente, G_{BET} , com base na seguinte eq.:

$$G_{BET} = 6/(S_w * d_t) \quad (3.1)$$

Tabela 3.3 - Características físicas dos pós.

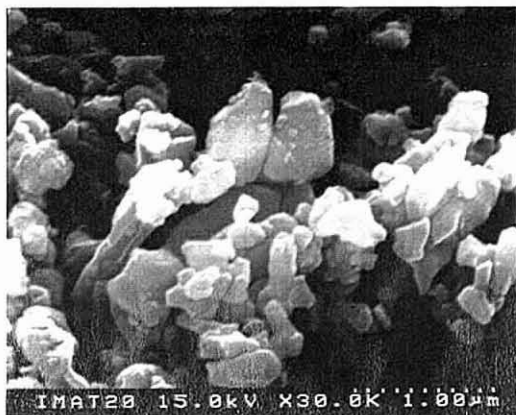
	Fase	Densidade	Densidade	$S_{w,BET}$	G_{BET}	Distribuição de	
		teórica ⁵⁰	real do pó			tamanhos de grão	
		(gcm^{-3})	(gcm^{-3})	(m^2g^{-1})	(μm)	99.5% (<)	50% (<)
$\alpha-Al_2O_3$	Corundum	3.9869±0.0011	3.908±0.001	8	0.19	40 μm	0.47 μm
	Gibbsite	2.441±0.001					
TiO_2	Anatase	3.893±0.005	3.920±0.002	8	0.19	25 μm	0.45 μm
	Rutilo	4.2453±0.0017					
MgO	Periclase	3.5837±0.0013	2.903±0.003	-	-	-	-
	Brucite	2.368±0.006					

Como se pode constatar a densidade real do pó afasta-se ligeiramente do valor da densidade teórica da fase maioritária, reflectindo em cada um dos casos a influência da presença das fases minoritárias detectadas por DRX. Este facto, levou a que alternativamente ao valor da densidade teórica, fosse utilizado o valor da densidade real no cálculo do diâmetro esférico equivalente.

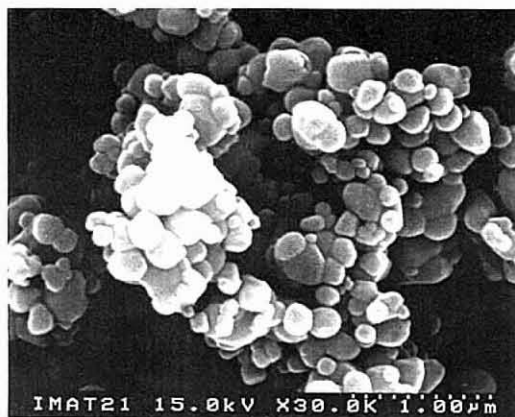
Com base neste resultados, pode concluir-se que ambos os materiais apresentam distribuições de tamanho de grão reduzidas e elevada área superficial específica, o que contribui para o aumento da reactividade dos pós.

Observando os pós, através de microscopia electrónica de varrimento, SEM, verifica-se, como se pode constatar a partir das fig. 3.2 (a) e (b), que o pó de alumina é constituído por partículas com aspecto facetado, com uma distribuição de tamanhos de grão razoavelmente larga, que segundo se pode observar parecem variar entre os 60 nm e os 600 nm. No caso do pó de titânia, as partículas já são mais arredondadas e a distribuição de tamanhos de grão parece ser muito mais estreita, variando aproximadamente entre os 60 nm e os 400 nm. O pó de titânia parece ter tendência para formar pequenos aglomerados de partículas como se pode observar na fig.3.2 (b).

Apesar de não ter sido possível obter fotografias do pó de magnésia, devido ao pó se apresentar muito aglomerado e ao facto de ter uma grande fracção de material na forma de hidróxido, foi contudo efectuada uma caracterização visual desse pó. A partir dessa caracterização verificou-se que este é constituído por aglomerados de grandes dimensões, que podem chegar a atingir os 300 μm . No entanto, os grão que fazem parte desses aglomerados têm dimensões bastante reduzidas.



(a)



(b)

Figura 3.2 - Morfologia das partículas dos pós de (a) Al₂O₃ e (b) TiO₂.

3.1.2. Síntese do MgTiO₃ pelo método de Pechini

Como se poderá constatar durante o decorrer da apresentação do trabalho, numa das fases do estudo da formação do titanato de alumínio com adição de magnésia detectou-se a formação dum titanato de magnésio na forma cristalográfica de geikielite, MgTiO₃, ficha 6-494⁹.

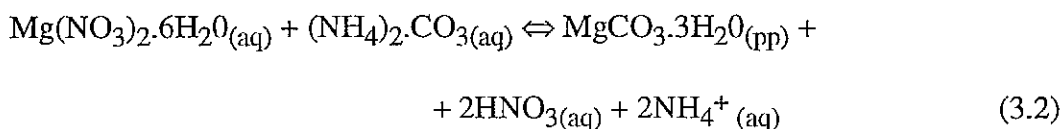
Pelo método de Pechini é possível sintetizar, por via química, um pó bastante puro de MgTiO₃ com as características referidas. Por essa razão, utilizou-se este método para sintetizar o referido pó, que posteriormente foi utilizado como precursor em experiências que complementam o estudo da formação do titanato de alumínio.

3.1.2.1. Descrição do método de Pechini

A síntese do MgTiO₃ processa-se em três etapas distintas, correspondendo duas delas à síntese prévia de precursores de magnésio e titânio, respectivamente, e a última à síntese do pó de MgTiO₃⁵¹.

3.1.2.1.1. Síntese do precursor de Magnésio

Nesta primeira fase do processo é sintetizado o carbonato de magnésio trihidratado, MgCO₃.3H₂O, por método de precipitação em meio aquoso, partindo-se de carbonato de amónio e de nitrato de magnésio hexahidratado, de acordo com o seguinte equilíbrio:



Para se obter o precipitado com as características pretendidas é necessário dissolver perfeitamente, em água destilada, cada um dos reagentes em separado. Em seguida as duas soluções são misturadas, muito lentamente, uma na outra deixando-se ficar em repouso, durante 24 horas, a solução obtida. Após esse tempo de espera a solução é filtrada, lavando-se muito bem o precipitado recolhido no filtro.

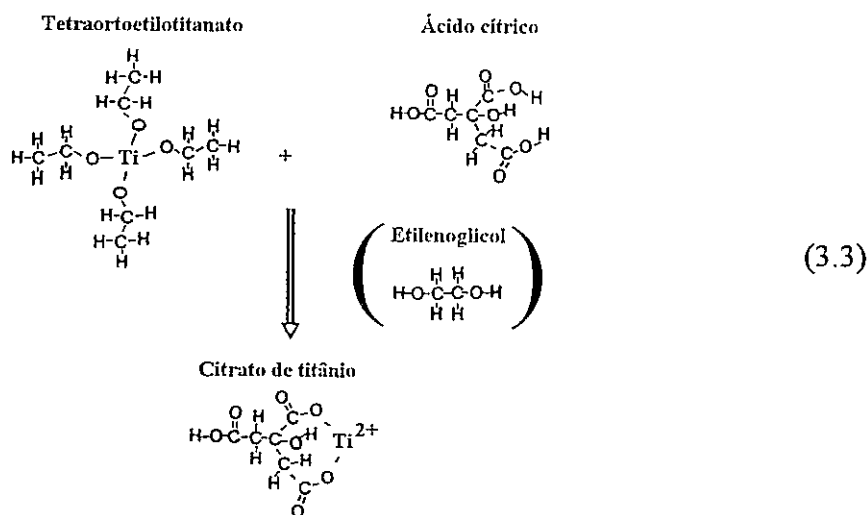
O filtrado é seco a 110 °C, durante cerca de 1 hora, de forma a obter-se o composto pretendido. Para se comprovar que houve a formação do $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ o precipitado é analisado por DRX, devendo o difractograma obtido apresentar somente os picos da forma cristalográfica correspondente a este composto, ficha 20-669⁹.

No caso de se determinar a existência de um composto com um grau de hidratação superior deve continuar-se o processo de secagem, agora por períodos de tempo mais curtos, até ser obter o composto com o grau de hidratação pretendido.

3.1.2.1.2. Síntese do precursor de Titânio

A preparação deste precursor é substancialmente mais complexa que a anterior e baseia-se no facto de alguns ácidos orgânicos α -hidroxicarboxílicos, neste caso específico o ácido cítrico, terem a capacidade de formar quelatos ácidos polibásicos com diversos catiões^{52,53}.

A formação do precursor de titânio corresponderá então a um processo de síntese de um citrato de titânio a partir do tetraetiloortotitanato (TEOT) e de ácido cítrico, tendo como meio de solução etilenoglicol, de acordo com a seguinte reacção.



Um destes reagentes, o TEOT, é bastante higroscópico podendo, muito simplesmente, alterar-se durante o tempo de mistura, inviabilizando todo o processo de síntese deste precursor.

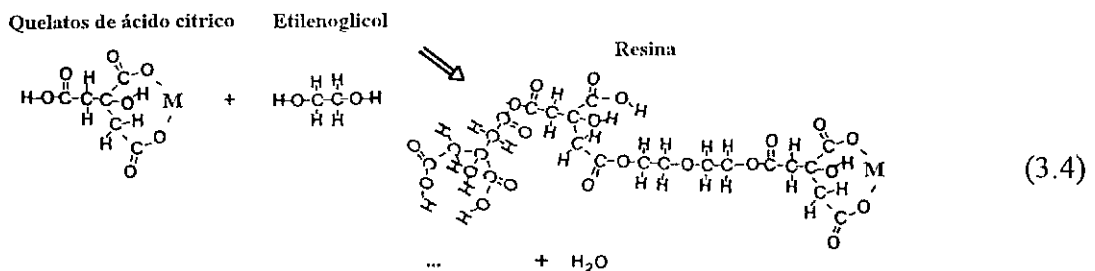
O processo de síntese começa pela adição do TEOT ao etilenoglicol que se encontra a 60 °C, sob agitação vigorosa, subindo-se a temperatura da solução, para 110°C, após a junção do TEOT, o que leva à alteração das características da solução, que adquire uma cor branca leitosa. Em seguida, adiciona-se a esta solução o ácido cítrico que ao reagir vai, de novo, dar origem a uma alteração das características da solução que se torna transparente adquirindo um tom amarelo, sinal de que houve a formação do citrato de titânio.

Esta solução é mantida sob agitação vigorosa a 110 °C, durante o tempo necessário para que a reacção se complete, isto é, cerca de uma hora. Após esse período de tempo, o recipiente onde a solução se encontra é tapado e colocado dentro de uma estufa a 120 °C, durante cerca de três horas, obtendo-se um líquido bastante viscoso que será utilizado como precursor do TiO₂. Para isso, basta apenas determinar gravimetricamente a fracção de TiO₂ (g/ml) em solução.

3.1.2.1.3. Preparação da resina e do MgTiO₃

Na presença de um álcool polihidroxiado, neste caso o etilenoglicol, e com aquecimento, os quelatos poliesterificam formando um polímero vítreo, resina polimérica sólida, que mantém os catiões homogeneamente distribuídos^{52,53}.

Isto significa que adicionando o precursor de magnésio à solução do citrato de titânio em etilenoglicol e aquecendo-se vai ocorrer uma reacção de poliesterificação do tipo da representada pela equação seguinte, onde o M corresponderá aos iões de Mg e Ti.



Na prática, os precursores, devidamente balanceados, são misturados a quente, 80 °C, adicionando-se à solução com titânio, o carbonato de magnésio e um pouco de ácido nítrico, HNO₃, para ajudar o carbonato a decompor-se. Após a homogeneização da solução adiciona-se um certo volume de água destilada, obtendo-se uma resina. Esta

resina é, em seguida, sujeita a um processo gradual de secagem que se inicia a 120 °C e termina aos 260 °C. Durante a secagem a resina expande fortemente, ficando com o aspecto de uma espuma sólida, de cor castanha.

Por último, o material é desagregado e sinterizado a 600 °C, durante 3 horas, obtendo-se um pó totalmente branco. Este pó é controlado, por DRX, para se comprovar a formação do $MgTiO_3$ com a forma cristalográfica pretendida.

3.1.3. Caracterização dos precursores e do pó de $MgTiO_3$

Na tabela 3.4 são apresentadas as características dos diferentes precursores utilizados na síntese do $MgTiO_3$, de acordo com as referências dadas pelos respectivos fornecedores.

Na figura 3.3 pode observar-se o resultado da caracterização do pó obtido com o processo de síntese descrito.

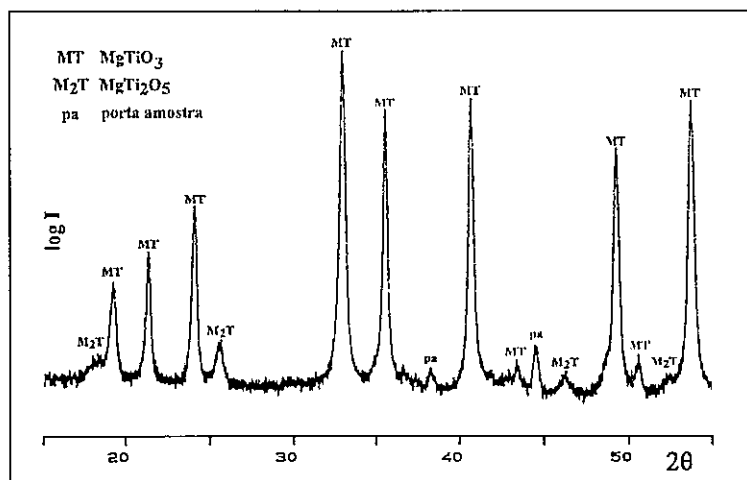


Figura 3.3 - Diffractograma do $MgTiO_3$.

Como se pode verificar a partir dos resultados de DRX o material obtido é constituído essencialmente por $MgTiO_3$. No entanto, representando a escala de

intensidades na forma logaritmica, ainda é possível determinar vestígios da presença de outro titanato de magnésio, o $MgTi_2O_5$, ficha 35-792⁹.

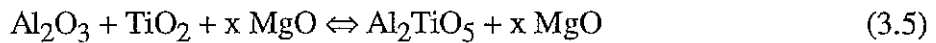
Tabela 3.4 - Caracterização sumária dos precursores do $MgTiO_3$.

	Carbonato de amónio	Nitrato de magnésio hexahidratado	Etilenoglicol	Ácido cítrico	Tetraetilo ortotitanato
	$(NH_4 \cdot HCO_3 \cdot NH_2 \cdot COONH_4)$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_2H_6O_2$	$C(OH)(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$	$(C_2H_5O)_4Ti$
	BDH(AnalaR)	Merck(p.a.)	Merck(p.a.)	BDH(AnalaR)	Merck(p.sint.)
Teor mínimo	95.3 %	99.0 %	99.5 %	99.7 %	(em Ti) 95 %
Cl (%)	0.00005	<0.001	<0.00002	0.005	-
SO ₄ (%)	0.001	<0.002	-	0.002	-
PO ₄ (%)	0.0005	<0.0005	-	0.00005	-
SiO ₂ (%)	0.0005	-	-	-	-
Fe (%)	0.00005	<0.0005	<0.00005	0.0002	-
Pb (%)	0.00005	<0.0005	-	0.0001	-
K (%)	0.0005	<0.0005	-	-	-
Na (%)	0.001	<0.0005	-	-	-
Mg (%)	0.0005	-	-	0.0005	-
Ca (%)	0.001	<0.005	-	0.002	-
Cu (%)	0.00005	-	-	0.00005	-
As (%)	-	<0.0001	-	0.00001	-
Ba/Sr(%)	-	<0.002	-	-	-
Mn (%)	-	<0.0005	-	-	-
Ni (%)	-	-	-	0.0001	-

3.2. Síntese do titanato de alumínio

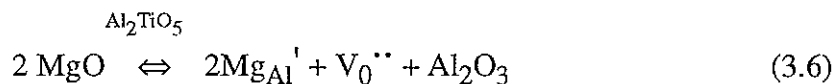
3.2.1. Elaboração das composições

Foram preparados três conjuntos de composições. No primeiro conjunto foram englobadas as denominadas composições estequiométricas que, tal como o nome indica, integram um grupo de três composições com diferentes fracções de MgO, mas com uma fracção molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ constante e igual a um, descrita pelo seguinte equilíbrio:



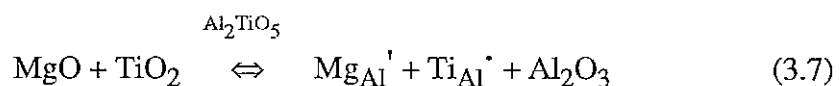
Este conjunto corresponde às três primeiras composições referenciadas na tabela 3.4, designadas em conformidade de composições estequiométricas.

No segundo conjunto de composições foram englobadas as amostras com uma fracção aproximadamente constante de MgO de cerca de 2.5 %p/p, mas em que varia a relação entre a fracção de alumina e a fracção de MgO. Estas composições foram elaboradas partindo de pressuposto de que ao introduzir-se o MgO na composição das amostras este vai entrar nas rede do titanato por substituição de iões de alumínio, de acordo com o seguinte equilíbrio de defeitos:



Considerando a existência do equilíbrio 3.6 foram elaboradas duas composições, uma considerando que somente metade do MgO introduzido entra na rede do titanato e a outra considerando que a totalidade de MgO introduzido entra nessa mesma rede. Nestas condições obteve-se um novo conjunto de composições correspondentes às duas composições intermédias da tabela 3.5, considerando a substituição de alumínio por magnésio.

O terceiro e último conjunto foi elaborado com base na estequiometria prevista por Ishitsuka et al.³⁷ dada pela eq. (2.24). Em termos de defeitos, este tipo de estequiometria deverá ser descrita existência do seguinte equilíbrio:



Tal como para as composições estequiométricas foram preparadas, neste caso, duas composições, uma com 2.5 %p/p e outra com 5 %p/p de MgO, considerando a substituição de Al por Mg e Ti.

Tabela 3.5 - Composições base preparadas.

Referência	[%p/p MgO]	Fórmula Respectiva	Tipo de composição
(1:1) 0 %p/p MgO	0	Al_2TiO_5	Estequiométrica
(1:1) + 2.5 %p/p MgO	2.50	$Al_{2.1157}Mg_{0.1157}TiO_5$	
(1:1) + 5 %p/p MgO	5.00	$Al_{2.2374}Mg_{0.2374}TiO_5$	
1/2 Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	2.54	$Al_{1.9422}Mg_{0.1157}TiO_5$	Substituição de Al por Mg
1Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	2.58	$Al_{1.8843}Mg_{0.1157}TiO_5$	
Mgx 2.5 %p/p MgO	2.50	$Al_{1.7718}Mg_{0.1141}Ti_{1.1141}O_5$	Substituição de Al por Mg e Ti
Mgx 5 %p/p MgO	5.00	$Al_{1.5384}Mg_{0.2308}Ti_{1.2308}O_5$	

3.2.2. Preparação das composições e síntese do titanato de alumínio

A homogeneização das composições anteriores foi efectuada por agitação mecânica dos pós precursores, em via húmida. Para isso, os pós precursores são introduzidos, juntamente com esferas de alumina, em recipientes de PVC adicionando-se ao conjunto um determinado volume de água destilada. Estes recipientes são colocados num agitador mecânico durante uma hora com uma vibração constante.

Para se poder formular correctamente as composições com MgO foi determinada a perda ao rubro do MgO utilizado como reagente, devido ao facto da fracção de hidróxido de magnésio presente neste ser significativa, figura 3.1 (c).

Após a homogeneização a suspensão é transferida para uma cápsula de porcelana, sendo adicionado um ligante como auxiliar de prensagem, o PVA (polivinilalcool). A opção pelo PVA como ligante foi feita com base num estudo prévio sobre a optimização das condições de prensagem do titanato de alumínio⁵⁴. De acordo com esse estudo adicionou-se um volume de solução de ligante (a 3 %p/p) de forma a que seja introduzida uma fracção ponderal de 3 %, tendo por base o peso de material seco.

Finalmente, a suspensão é seca em banho-maria a 110 °C e desagregada com a ajuda de um pilão de ágata.

A confoimação das amostras é efectuada por prensagem uniaxial (prensa Herzog), tendo-se preparado pastilhas cilíndricas com dois diâmetros 20 mm e 10 mm. Utilizou-se uma pressão de prensagem de 200 MPa durante 2 minutos, já que no estudo referido atrás obtiveram-se densidades em verde mais elevadas nessas condições.

Na tabela 3.6 apresentam-se os valores de densidade dos compactos, medidos por imersão em mercúrio, após prensagem.

Tabela 3.6 - Caracterização dos compactos e dos pós.

Composição	Densidade em verde (gcm ⁻³)	S _w .BET (m ² g ⁻¹)
(1:1) 0 %p/p MgO	2.36	8.732
(1:1) + 2.5 %p/p MgO	2.19	-
(1:1) + 5 %p/p MgO	2.15	-
1/2 Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	2.32	-
1Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	2.33	-
Mgx 2.5 %p/p MgO	2.36	-
Mgx 5 %p/p MgO	2.31	13.075

Para além dos valores de densidade dos compactos apresentam-se também os valores de área superficial específica de duas composições, uma com e a outra sem MgO.

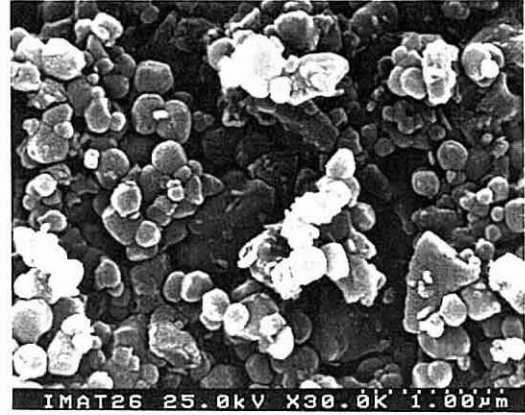
Como se pode verificar os pós com MgO apresentam uma área superficial específica mais elevada, o que poderá influenciar quer as condições de processamento quer as condições de sinterização.

Nas figuras 3.4 (a) e (b) pode observar-se a morfologia dos compactos prensados das mesmas composições. Não parecem existir diferenças morfológicas notórias, notando-se contudo uma pequena diferença na distribuição de tamanhos de partícula, que parece ser mais homogénea na amostra com MgO.

Após a conformação das pastilhas, segue-se o processo de síntese do titanato de alumínio efectuado por sinterização reactiva dos pós precursores.



(a) (1:1) 0 %p/p MgO



(b) Mgx 5 %p/p MgO

Figura 3.4 - Morfologia dos compactos prensados (a) sem MgO, (b) com MgO.

Todas as sinterizações foram efectuadas num forno tubular com tubo em refractário aluminoso e resistência em "Super Kanthal", configuração esta que permite a obtenção de uma temperatura máxima de 1710 °C, junto das resistências de aquecimento. Está equipado com uma unidade de controlo térmico, marca Eurotherm, com controlo PID (proporcional, integrativo e derivativo) e com dois termopares independentes, em Pt/Pt13%Rd, um de controlo posicionado junto das resistências e outro de medida colocado sob a zona da amostra.

Com base nos estudos de formação referenciados^{21,22,23,26}, foram escolhidas três temperaturas de sinterização diferentes 1350°, 1400° e 1500 °C. Estas sinterizações foram efectuadas utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura seleccionada, onde é feito um patamar de uma hora, deixando-se em seguida arrefecer as amostras até à temperatura ambiente no interior do forno.

Posteriormente, para estudar a evolução microestrutural do processo de formação do titanato de alumínio no sistema com magnésia foram sinterizadas amostras a diferentes temperaturas, definidas a partir dos resultados da análise dilatométrica e da análise térmica diferencial. Para evitar algumas das possíveis transformações que podem ocorrer durante o arrefecimento, o aquecimento é feito utilizando a mesma velocidade,

10°C/min, mas após a etapa de uma hora de patamar, é feito um arrefecimento extremamente rápido da amostra, "quenching". Este tipo de arrefecimento é conseguido mediante a descida do tubo refractário de suporte da amostra, que se encontra na zona quente, retirando-o do forno e transferindo rapidamente a amostra colocada no cimo desse refractário para uma superfície metálica mantida à temperatura ambiente, de forma a que haja um arrefecimento forçado da amostra.

3.3. Caracterização das amostras

3.3.1. Ensaio dilatométricos

Os ensaios dilatométricos foram efectuados num dilatómetro vertical, LINSEIS-L70/2000, com uma célula dilatométrica em alumina, ligado a um sistema de aquisição directa de dados por intermédio de um microcomputador com programas de tratamento específico. O forno do dilatómetro está equipado com uma resistência de aquecimento em Super Kanthal que permite trabalhar até a uma temperatura máxima de 1800 °C. O controlo de temperatura do forno e da amostra é feito através de dois termopares de medida referenciados como sendo do tipo EL18. O termopar de controlo de temperatura está ligado a um controlador PID, com um amplificador de medida LINSEIS.

Os ensaios dilatométricos foram efectuados utilizando uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento constante de 5 °C/min, tendo-se prolongado o ensaio até cerca dos 1550 °C.

Os ficheiros com os resultados da análise dilatométrica, corrigidos a partir da análise em branco e do coeficiente de expansão da alumina, foram convertidos com a ajuda do programa específico de aquisição de dados de forma a poderem ser tratados numa folha de cálculo, neste caso Excel versão 4.0 em ambiente "Windows" da Microsoft.

Os gráficos obtidos com base nos resultados da análise dilatométrica foram construídos a partir do tratamento dos dados corrigidos mediante a utilização das equações apresentadas na tabela seguinte, sendo l a retracção do compacto, l_0 o comprimento inicial, ρ a densidade relativa e ρ_0 a densidade relativa inicial.

Tabela 3.7 - Equações usadas no tratamento dos dados de dilatométrica.

Equação	Notas	Nº
$Y = \frac{(l_0 - l)}{l_0} = \frac{dl}{l_0}$	Retracção	(3.8)
$\rho = \frac{\rho_0}{(1-Y)^3}$	Densidade	(3.9)
$\rho_0 = \rho(1-Y)^3$		(3.10)
$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\rho_0}{(1-Y)^4} \frac{dy}{dt}$	Densificação	(3.11)

3.3.2. Calorimetria diferencial de varrimento

O princípio de funcionamento deste tipo de análise térmica assenta no facto bem reconhecido de que a maioria dos materiais quando sujeitos a ciclos térmicos sofrem reacções que podem ocorrer com absorção ou libertação de calor, ou seja, dão-se reacções endotérmicas ou exotérmicas.

Aquecendo simultaneamente a amostra e um material inerte, que funciona como padrão, detectam-se, por diferença de temperatura, as reacções que ocorrem entre a amostra e o padrão.

O equipamento utilizado para a realização deste tipo de ensaio, Netzsch, modelo DSC 404, é constituído por um forno tubular vertical com um elemento de aquecimento em Pt10Rd%/Pt, adaptado para trabalhar numa gama de temperaturas que vai desde a ambiente até aos 1500 °C. O controlo do equipamento é feito por intermédio de um microcomputador configurado com programas específicos para realizarem não só o controlo mas também a aquisição e o tratamento dos dados.

As amostras foram colocadas em porta-amostras de alumina que encaixam no topo de uma vareta especial construída de forma a que os termopares de PtRd10%/Pt entrem em contacto perfeito com o referido porta-amostra.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, DSC, foram efectuados com uma velocidade de aquecimento e arrefecimento constante de 10 °C/min, tendo-se prolongado o ensaio até uma temperatura de 1500 °C.

3.3.3. Caracterização microestrutural

3.3.3.1. Ensaios de difracção de raios-X

3.3.3.1.1. Caracterização das fases cristalográficas

Este tipo de caracterização foi utilizado como base para o estudo de formação do titanato de alumínio.

Neste estudo utilizou-se um equipamento de difracção de raios-X, Philips, com um sistema de controlo e aquisição de dados comandado por um microprocessador inserido numa unidade referenciada como PW1710. Esta unidade está ligada a um microcomputador equipado com um programa específico que recebe e trata os dados adquiridos.

O difractómetro está equipado com uma fenda de dispersão automática, que permite um controlo automático da abertura da saída do feixe de raios-X, gerado na ampola e que vai incidir sobre a amostra, permitindo a análise a partir de 1.2 °2θ. Tem, ainda, um monocromador de grafite entre a amostra e o cintilador que aumenta a resolução dos espectros, com base numa melhoria do sinal que chega ao referido cintilador, uma vez que permite eliminar parte da radiação proveniente de efeitos de fluorescência de raios-X, que podem ocorrer em paralelo com a difracção. Os raios-X são produzidos numa ampola com filamento de cobre, BF, aplicando uma tensão de 40KV e uma corrente de 30mA.

Após a sinterização reactiva das amostras as pastilhas são moídas num almofariz de ágata, obtendo-se um pó que é analisado através da difracção de raios-X.

A análise das amostras preparadas para este estudo foi efectuada com uma velocidade de goniómetro de 0.5 °2θ/min, utilizando um "step" de 0.01 °2θ, numa gama de 10 a 80 °2θ. Da gama estudada foram seleccionadas zonas representativas mais restritas que permitem demonstrar com mais clareza os fenómenos que ocorrem.

Uma vez que se pretende estudar com um certo detalhe as transformações que ocorrem durante a formação do titanato de alumínio com ou sem MgO, é importante identificar com clareza todas as fases cristalográficas presentes em qualquer das amostras e, muito especialmente, os componentes minoritários, uma vez que estes podem ser cruciais para a compreensão do tipo de fenómenos intermédios que podem alterar a cinética de formação. Para evidenciar a presença dessas fases minoritárias os espectros de difracção de raios-X, difractogramas, foram todos analisados e apresentados com a escala de intensidade na forma logarítmica.

3.3.3.1.2. Determinação dos parâmetros de rede

Para se fazer a determinação dos parâmetros de rede utilizou-se um outro equipamento de difracção de raios-X, Rigaku, com uma geometria idêntica ao difractómetro anterior, mas com um programa específico com maior potencialidade de tratamento dos dados adquiridos.

Os ensaios foram efectuados com uma velocidade de $1^\circ 2\theta/\text{min}$, e um "step" de $0.01^\circ 2\theta$, fazendo-se um varrimento dos 4 aos $80^\circ 2\theta$.

A partir dos picos identificados com base nos espectros de difracção obtidos é possível utilizar um programa de cálculo que determina os parâmetros de rede de uma determinada fase cristalográfica, existente na amostra, desde que seja conhecida a estrutura e os índices de Miller dos picos utilizados na determinação desses parâmetros de rede.

Este programa calcula os parâmetros de rede utilizando o método dos mínimos quadrados. Esse cálculo foi feito sem se aplicar nenhum dos filtros matemáticos disponíveis no programa, uma vez que se verificou que os resultados obtidos para uma amostra de referência com parâmetros de rede conhecidos apresentavam uma boa correlação.

3.3.3.2. Determinação da densidade das amostras

A determinação da densidade das amostras em verde e sinterizadas foi, como já referido na secção 3.1.1. deste capítulo, efectuada pelo método de Arquimedes, mediante a imersão em mercúrio.

Nas amostras onde foi efectuada análise dilatométrica, a densidade relativa, ρ , foi também, alternativamente, calculada utilizando as eq. (3.9) ou (3.10) da tabela 3.7, a partir dos valores de retracção linear dos compactos, considerando esta retracção linear e isotrópica e dos valores iniciais ou finais da densidade, determinada pelo método de Arquimedes. Este último processo permite a construção de curvas representando a variação de densidade com a temperatura, durante a sinterização, com base nos resultados da análise dilatométrica.

3.3.3.3. Microscopia

A caracterização das amostras foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento num microscópio Hitachi S-4100 de emissão de campo, equipado com um espectrómetro de energia dispersiva, Kevex, com uma janela polimérica, Quantum, que permite a detecção de elementos desde o boro ao urânio.

As superfícies de fractura das amostras analisadas foram coladas em porta-amostras com uma cola condutora de grafite e revestidas com uma película de Au/Pd. No caso dos pós utilizou-se fita-cola de dupla face para fixação dos pós aos porta-amostras, pintando-se cuidadosamente uma das zonas de interface entre a fita-cola e o porta-amostras com cola condutora para garantir o contacto entre a superfície do pós a revestir com Au/Pd e o porta-amostras que faz a ligação à terra.

O recobrimento com a película condutora de Au/Pd foi feito por "sputtering" num equipamento Polaron E5000, em atmosfera de argon, por aplicação de uma tensão de 1.2 kV e uma corrente de 12 mA, durante aproximadamente 90 segundos.

4. Análise e discussão dos resultados

Parte do estudo de síntese do Al_2TiO_5 com e sem MgO baseou-se na caracterização cristalográfica, por DRX, das fases formadas complementada por análise térmica diferencial, DSC, análise dilatométrica com velocidade de aquecimento constante e microscopia electrónica de varrimento, SEM.

Este esquema analítico permitiu não só seguir a evolução da formação e da sinterização do Al_2TiO_5 com o aumento da temperatura, como também determinar o efeito do MgO sobre o grau de conversão dos precursores.

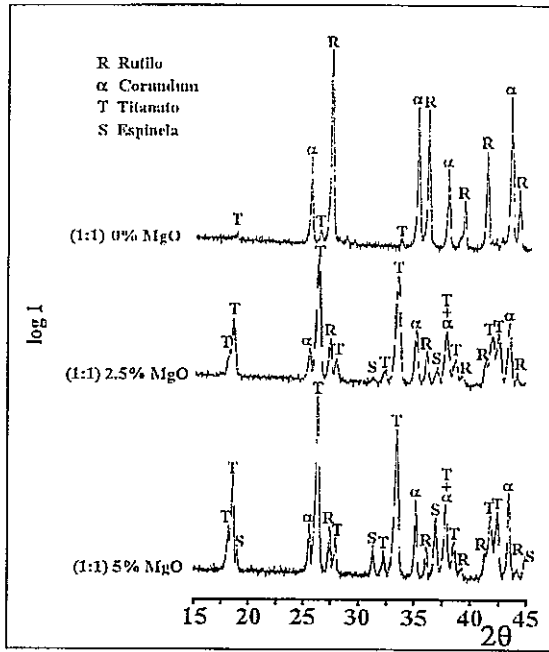
4.1. Escolha da composição

Nesta primeira fase do trabalho pretendeu-se otimizar a composição das amostras com adição de MgO de forma a atingir-se um máximo de conversão dos precursores em titanato de alumínio.

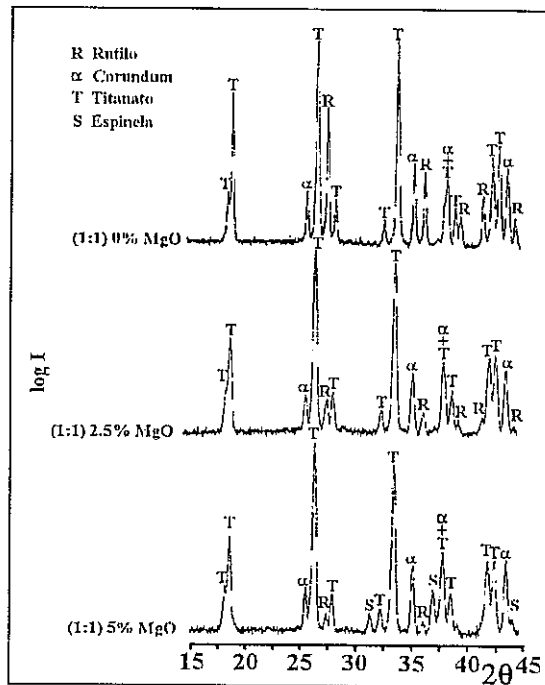
4.1.1. Composições estequiométricas

Nas figuras 4.1 (a) e (b) são apresentados os difractogramas das composições estequiométricas com diferentes fracções de MgO obtidas por sinterização reactiva, respectivamente a 1350° e 1400°C .

Em qualquer uma das três amostras sinterizadas a 1350°C , na figura 4.1 (a), é possível detectar a existência de α -alumina (Al_2O_3), rutilo (TiO_2) e tialite ($\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$), sendo porém as fracções relativas de cada uma das fases variável com o teor de MgO na composição inicial. Na amostra sem MgO os precursores aparecem como componentes maioritários, detectando-se somente vestígios de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. Nas amostras com MgO a situação inverte-se, isto é, o componente maioritário passa a ser o $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ e o grau de conversão dos precursores em titanato de alumínio aumenta com o aumento do teor de MgO .



(a) 1350° C



(b) 1400° C

Figura 4.1 - Difratogramas das composições estequiométricas.

Convém chamar a atenção para o pormenor de nas amostras com MgO não se detectar exactamente a fase de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, mas sim uma fase correspondente a formação de uma solução sólida entre o Al_2TiO_5 e o MgTi_2O_5 ⁵⁵, de acordo com a estequiometria prevista por Ishitsuka et al.³⁷.

Nas amostras com MgO existe ainda uma outra fase, o MgAl_2O_4 pertencente ao grupo estrutural das espinelas. Como seria de esperar, existe uma fracção superior desta fase na amostra com maior percentagem de MgO, detectando-se somente traços da sua existência na amostra com 2.5 %p/p de MgO.

Aumentando a temperatura de sinterização para 1400 °C, figura 4.1 (b) verifica-se que na amostra sem MgO o titanato de alumínio passa a ser o componente maioritário, apesar da fracção relativa dos componentes precursores ser ainda significativa. Nas amostras com MgO não se nota um aumento muito significativo da fracção relativa de titanato de alumínio com o aumento da temperatura de sinterização para 1400 °C mas observa-se uma redução da fracção relativa de precursores presentes, em especial da fracção de rutilo. A presença da espinela, só é detectada na amostra com 5 %p/p MgO. A formação desta espinela será analisada com mais pormenor na discussão dos mecanismos de formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Estes resultados permitem concluir que a introdução do MgO contribui para que haja um aumento da fracção relativa de titanato que é significativo a 1350 °C. Este tipo de comportamento poderá ser explicado por dois efeitos distintos:

(i) - A introdução do MgO pode promover a reacção de formação, quer por permitir que se inicie a temperaturas mais baixas, alargando a zona de reacção, quer por dar origem a um aumento da taxa de formação;

(ii)- Devido ao seu efeito estabilizante a introdução do MgO vai evitar que haja a decomposição do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ durante o arrefecimento.

A correlação observada na figura 4.1 (a) entre o teor de MgO na amostra e a fracção relativa de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ formado a 1350 °C, não é como referido tão directa a 1400 °C. Considerando o possível efeito (i) da adição de MgO este tipo de comportamento pode estar relacionado com os mecanismos que envolvem a formação do $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, que ocorre por nucleação e crescimento^{22,26,27}.

Segundo os resultados de Freudenberg e Mocellin²⁶, na figura 2.19, a temperatura de 1350 °C é relativamente próxima da temperatura de início de formação do titanato de alumínio, correspondente à zona onde a nucleação ocorrerá em locais de fácil

nucleação, alguns dos quais poderão ser fornecidos pela introdução do MgO. Neste caso, quanto maior for a quantidade de MgO introduzida mais locais de fácil nucleação existirão. Esta fase será seguida pelo crescimento dos núcleos a uma velocidade constante e lenta^{22,26,27}.

A temperaturas próximas de 1400 °C é de esperar a nucleação quasi-instantanea dos núcleos de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ na generalidade da amostra, de acordo com os resultados de Freudenberg e Mocellin²⁶ na figura 2.19 e conseqüentemente a fracção relativa de tialite deverá ser semelhante nas três amostras.

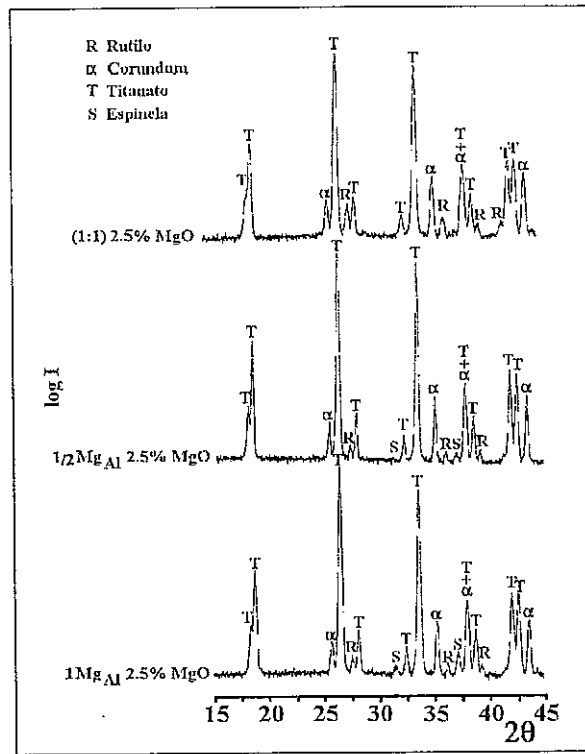
Um outro pormenor evidenciado no espectro 4.1-(b), é a acentuada diminuição da fracção de rutilo com o aumento do teor em MgO da composição. Esta redução pode ser explicada pela entrada do titânio, em conjunto com o MgO, na rede do titanato de alumínio para formar a solução sólida, de modo a haver compensação de cargas como foi sugerido por Ishitsuka et al.³⁷, equação (2.24). A ligeira redução da fracção de alumina da amostra sem MgO para as amostras com MgO pode ser explicada, por um lado devido à deficiência da rede do titanato de alumínio em alumina segundo o equilíbrio proposto por Ishitsuka et al.³⁷ e por outro lado devido à formação duma pequena fracção de espinela, sendo, no conjunto, o consumo de alumina reduzido.

4.1.2. Composições considerando a substituição de Al por Mg

Neste conjunto de composições pretende-se analisar qual o efeito da compensação total ou parcial da introdução do MgO por Al_2O_3 supondo que o equilíbrio de defeitos é descrito pela equação (3.6), ou seja que o Mg^{2+} vai ocupar os lugares do Al^{3+} na rede.

A escolha duma fracção aproximadamente constante de 2.5 %p/p de MgO e da temperatura de sinterização de 1400 °C foi efectuada tendo em conta os resultados obtidos para o grupo de amostras estequiométricas. A partir desses resultados verificou-se que esta amostra é a que, na globalidade, se encontra mais próxima dos objectivos pretendidos, uma vez que apresenta uma fracção elevada de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, uma fracção reduzida de precursores e não é detectada a presença da espinela.

Na figura 4.2 apresentam-se os difractogramas das amostras preparadas de acordo com as condições descritas.



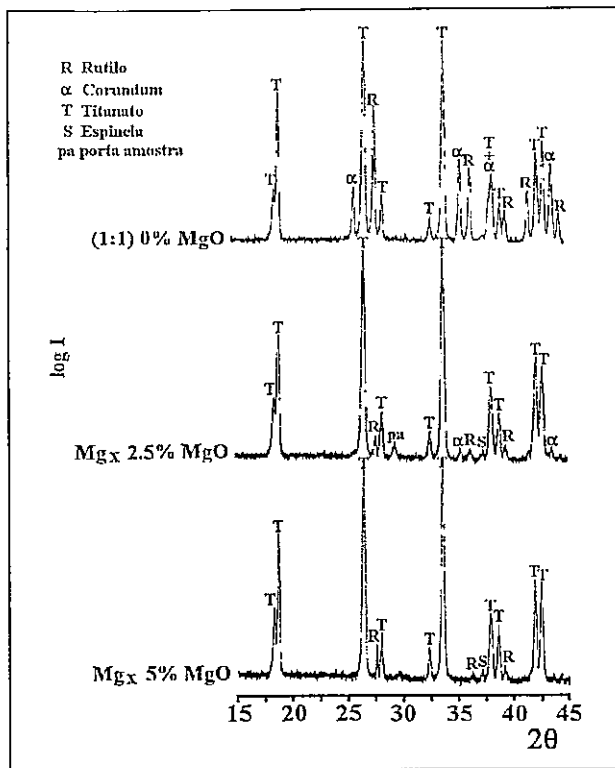
1400 °C

Figura 4.2 - Difractogramas das composições considerando a substituição de Al por Mg.

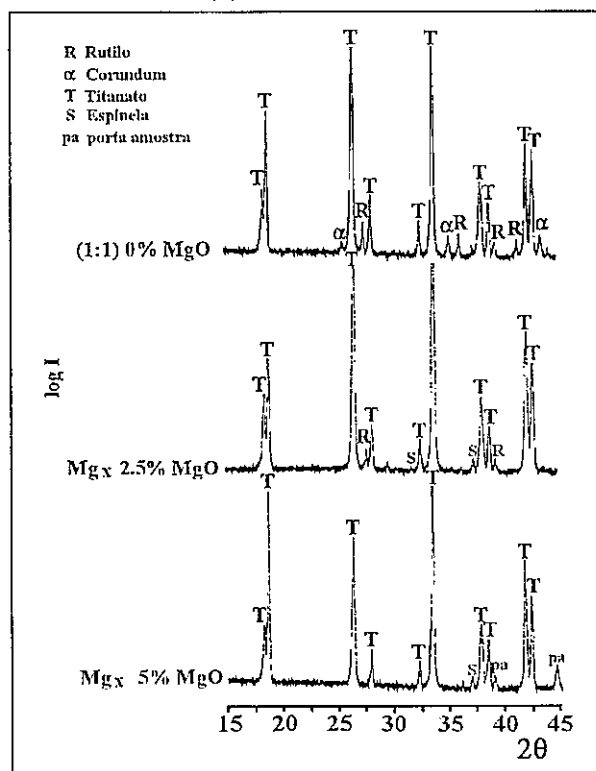
Analisando os resultados obtidos para este grupo de amostras verifica-se que a compensação parcial ou total do MgO por Al_2O_3 leva a um ligeiro aumento da fracção de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ em ambas as amostras relativamente à amostra sem compensação e a uma redução também equivalente da fracção de rutilo nas duas composições. Contudo, detectam-se vestígios de espinela, que são mais nítidos na amostra com compensação total, 1Mg_{Al} .

4.1.3. Composições considerando a substituição de Al por Mg e Ti

Na figura 4.3 (a) e (b) são apresentados os difratogramas das amostras englobadas neste grupo de composições, obtidas por sinterização reactiva a 1400 °C e a 1500 °C respectivamente.



(a) 1400 °C



(b) 1500 °C

Figura 4.3 - Composições considerando a substituição de Al por Mg e Ti.

Analisando os resultados obtidos para a amostra sinterizada a 1400 °C, figura 4.3 (a), constata-se que a fracção relativa de precursores presentes nas duas composições com MgO diminui em relação à amostra sem MgO. Na amostra com 2.5 %p/p MgO ainda é possível detectar vestígios dos dois óxidos precursores, enquanto que na amostra com 5 %p/p MgO só se detectam traços da presença da espinela e de rutilo.

Procedendo-se à sinterização reactiva a uma temperatura superior, 1500 °C, verifica-se na figura 4.3 (b) que existe uma evolução na reacção de formação do titanato de alumínio em todas as composições com redução da fracção de precursores, relativamente à sinterização a 1400 °C na figura 4.3 (a). Na amostra com 2.5 %p/p MgO só se detectam vestígios da presença de rutilo e de espinela, enquanto que na amostra com 5 %p/p MgO para além da solução sólida, só poderão eventualmente existir traços da presença de espinela.

O tipo de compensação catiónica aqui considerado parece com efeito ser o adequado para a introdução do MgO na rede, quando se comparam os difractogramas para 2.5 %p/p de MgO com compensação total sinterizadas a 1400 °C na figura 4.3 (a), com os difractogramas das amostras, com o mesmo teor de MgO e sinterizadas à mesma temperatura, da amostra estequiométrica e com compensação parcial de MgO por Al₂O₃, apresentados na figura 4.2. Observa-se com efeito que a fracção de solução sólida de titanato de alumínio relativamente à fracção de precursores é superior para a amostra com compensação total, figura 4.3 (a). Ainda na figura 4.3 (b), nas amostras sinterizadas a 1500 °C e com compensação total de MgO obteve-se a síntese do titanato de alumínio praticamente livre de precursores e de segundas fases o que corrobora as constatações anteriores e, logo, o equilíbrio de defeitos na rede do titanato de alumínio com MgO descrito pela equação (2.24), tal como proposto por Ishitsuka et al.³⁷.

4.2. Efeito do MgO na decomposição térmica e na síntese do β -Al₂TiO₅

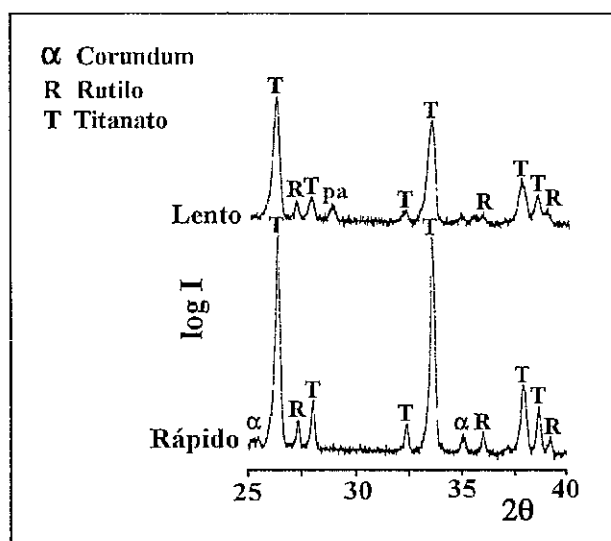
4.2.1. Decomposição térmica

Tendo sido demonstrado¹ que o β -Al₂TiO₅ é instável numa gama de temperaturas entre aproximadamente os 750° e os 1250 °C, é de esperar que ocorra a decomposição de uma determinada fracção de titanato de alumínio durante o

arrefecimento efectuado às taxas usuais, entre os 5° e os 10 °C/min, após a sinterização reactiva.

A utilização de um ciclo de arrefecimento bastante rápido, efectuado de acordo com o descrito no procedimento experimental, poderá minimizar, senão impedir, o desenvolvimento do fenómeno de decomposição térmica durante o arrefecimento, uma vez que, tal como foi determinado por Hennieke e Lingenberg²³, este ocorre mediante um mecanismo de nucleação homogénea, coerente ou parcialmente coerente. Este procedimento levará o titanato a permanecer num estado metaestável, permitindo distinguir com mais clareza os efeitos do MgO na formação e na decomposição térmica.

Neste estudo utilizaram-se duas composições uma sem e a outra com adição de MgO. No caso da composição sem MgO, (1:1) 0%MgO, sinterizaram-se as amostras a 1500 °C, apresentando-se na figura 4.4 os difractogramas respectivos em amostras sem e com arrefecimento rápido.



1500 °C

Figura 4.4 - Composição sem MgO, (1:1) 0% MgO.

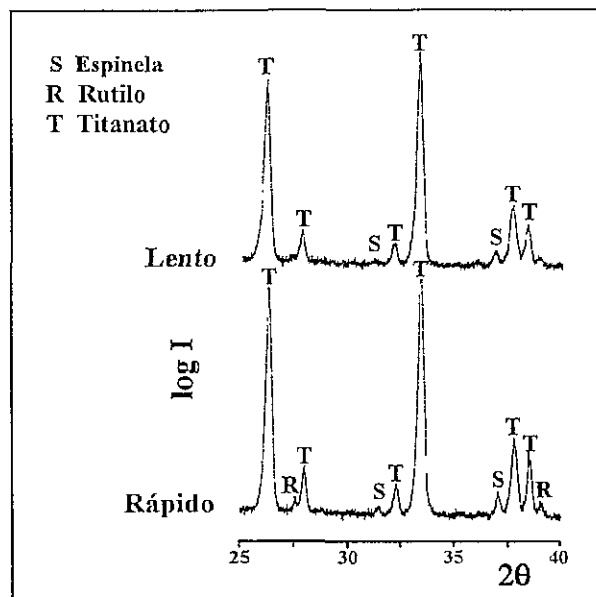


Figura 4.5 - Composição com MgO, Mgx 5 %p/p MgO, a 1400 °C.

Para se efectuar o mesmo tipo de caracterização nas amostra com MgO foi escolhida a composição com teor superior de MgO, Mgx 5 %p/p MgO e, neste caso, esse efeito foi estudado utilizando uma temperatura de sinterização de 1400 °C, para a qual, nas amostras com MgO, a conversão em titanato de alumínio é elevada. Os resultados dessa composição são apresentados na figura 4.5.

Analisando os resultados obtidos para a amostra sem MgO, figura 4.4, verifica-se que a utilização de uma taxa de arrefecimento rápida leva a um aumento da intensidade dos picos relativos ao titanato comparativamente à amostra arrefecida naturalmente.

O aumento da intensidade dos picos referentes ao titanato de alumínio, ou seja, o aumento da fracção de $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ devido a utilização de uma taxa de arrefecimento rápida está de acordo com o previsto, uma vez que é dificultado o desenvolvimento do fenómeno de decomposição térmica.

Na amostra com MgO, Mgx 5 %p/p MgO, a 1400 °C, figura 4.5, a utilização de arrefecimento rápido não altera significativamente a fracção de titanato de alumínio da amostra relativamente à de espinela. A adição do MgO à composição tornou-a mais estável não devendo por isso ser afectada pelo ciclo de arrefecimento imposto como é observado noutros estudos^{31,37,38,44}.

Por outro lado, são perceptíveis pequenas variações, não muito significativas, na fracção de rutilo em ambas as composições, figuras 4.4 e 4.5, verificando-se que para as amostras arrefecidas rapidamente a fracção relativa deste componente parece ser mais elevada do que no caso das amostras arrefecidas a uma taxa normal.

No caso da amostra com MgO, o componente maioritário, a solução sólida, não parece ser significativamente influenciado pela utilização de um ciclo de arrefecimento rápido, o que vem reforçar o facto do MgO introduzido estar a actuar de acordo com o que seria esperado, isto é, estabilizando o titanato de alumínio.

Comparando as curvas de arrefecimento rápido das amostras com e sem MgO observa-se que o efeito do MgO é muito importante na síntese do titanato de alumínio, sendo a conversão mais elevada na amostra com aditivo e observando-se paralelamente a formação de fase secundárias, neste caso da espinela. Este tipo de constatação, levou a que a linha de estudo seguida fosse orientada de forma a que o conhecimento relativo ao papel do MgO na formação do titanato de alumínio pudesse melhorar.

4.2.2. Síntese por sinterização reactiva

Para se poder definir a sequência de reacções de formação do titanato de alumínio preparado por sinterização reactiva e estudar o efeito do MgO na síntese daquele composto, recorreu-se à calorimetria diferencial e à dilatometria com velocidade de aquecimento constante, juntamente com a análise por DRX nas diversas composições ensaiadas.

Este estudo foi depois complementado duma forma sistemática com a caracterização cristalográfica por DRX e microestrutural por observação em SEM de duas composições distintas, uma sem aditivo e a outra referente à Mgx 5 %p/p MgO. A escolha desta última composição deve-se, por um lado, ao facto de se encontrar dentro do grupo de composições para as quais se obteve os melhores resultados, em termos de formulação de composição, e por outro lado, à fracção superior de MgO o que torna as alterações na formação da solução sólida, nomeadamente no tipo de reacções intermédias durante o período inicial da formação, mais significativas.

4.2.2.1. Zonas de reacção

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 são representadas as curvas obtidas por DSC das diferentes composições, apresentando-se cada um dos diferentes conjuntos de composições em separado.

Observa-se que as curvas das diferentes composições apresentam alguns picos bem definidos mas também algumas inflexões cuja identificação como zona de transformação é dificultada pelos desvios da linha de base. Neste caso, a identificação das zonas de inflexão como zonas de transformação endotérmica ou exotérmica foi feita por análise comparativa das diversas curvas.

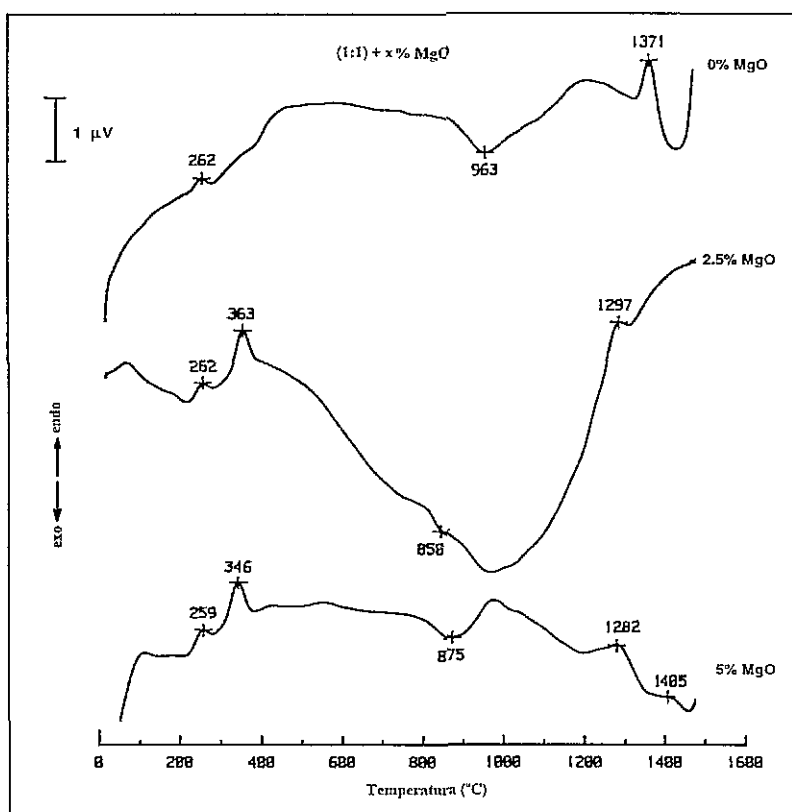


Figura 4.6 - DSC das composições estequiométricas.

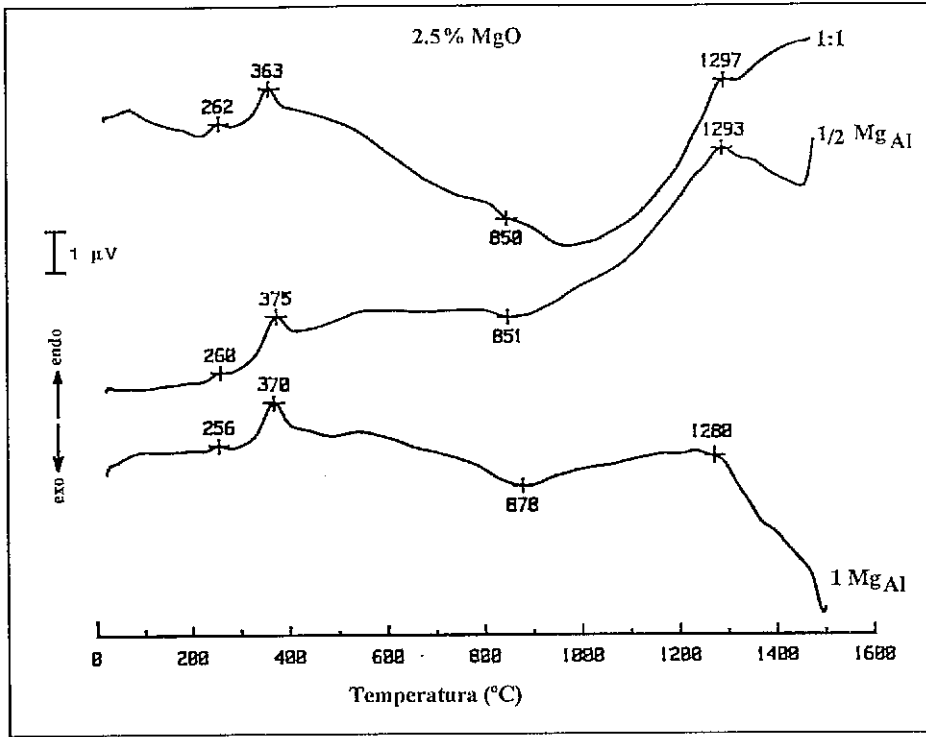


Figura 4.7 - DSC das composições considerando a substituição de Al por Mg.

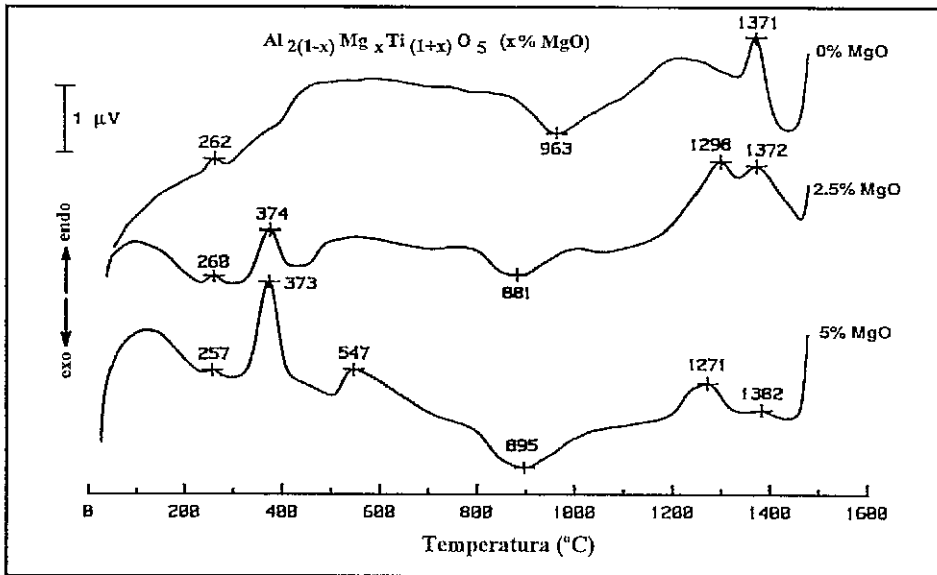


Figura 4.8 - DSC das composições com compensação catiônica completa.

Na tabela 4.1 e seguindo o critério referido, define-se o tipo de transformação, endotérmica ou exotérmica, e a temperatura de pico da respectiva transformação.

Tabela 4.1 - Transformações observadas nas composições estequiométricas.

Composição	Temperatura (°C)					
	Endo	Endo	Endo	Exo	Endo	Endo
(1:1) sem MgO	262	-	-	963	1371	
(1:1) + 2.5 %p/p MgO	262	363	-	850	1297	
(1:1) + 5 %p/p MgO	259	346	-	875	1282	1405
1/2 Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	260	375	-	851	1293	
1 Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	256	370	-	878	1280	
Mgx 2.5 %p/p MgO	260	374	-	881	1298	1372
Mgx 5 %p/p MgO	257	373	547	895	1271	1382

Os primeiros dois picos endotérmicos na tabela 4.1, um localizado entre os 256° e os 262 °C e o outro entre os 346° e os 375 °C, estão relacionados respectivamente com as condições de processamento e com as características dos pós. O primeiro, observado em todas as composições, corresponde ao início da decomposição do ligante, PVA confirmado com base num DSC do ligante puro. O segundo, observado somente nas composições com MgO, está relacionado com a decomposição da brucite, ou seja, com a transformação do hidróxido de magnésio no respectivo óxido⁵⁰.

Os outros picos observados a temperaturas superiores já poderão ser originados por transformações relacionadas com a formação do titanato de alumínio ou da solução sólida.

O primeiro pico observado logo após estas duas transformações é perceptível com alguma clareza somente na amostra com 5 %p/p MgO com compensação catiónica completa, figura 4.8, e aparece por volta dos 550 °C. Corresponde a uma transformação endotérmica sendo o pico mal definido, podendo, eventualmente, na curva referente à amostra com 2.5 %p/p MgO, figura 4.8, também já haver indícios da formação dum pico nessa mesma zona. Igualmente na amostra com 5 %p/p MgO da composição

estequiométrica, na figura 4.6, assim como nas amostras com $1/2 \text{ Mg}_{\text{Al}}$ e 1 Mg_{Al} da figura 4.7, observa-se uma ligeira perturbação próximo desta temperatura mas que é insuficientemente definida para se identificar como pico.

A segunda transformação ou reacção também é mal definida e ocorre numa gama alargada de temperaturas, pois corresponde a um pico exotérmico alargado e de baixa intensidade. Na amostra sem MgO esse pico aparece aproximadamente a $960 \text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que nas amostras com MgO o mesmo tipo de pico aparece para temperaturas inferiores à temperatura observada na amostra sem MgO. Se se tratar de mesmo tipo de transformação tanto nas amostras com como na amostra sem MgO, então a introdução de MgO na composição desloca a transformação para temperaturas mais baixas. Por outro lado, nas amostras com MgO, não parece existir uma dependência clara entre a composição e o posicionamento dessa transformação.

As últimas transformações, do tipo endotérmicas, pela gama de temperaturas em que ocorrem nas diferentes composições, deverão corresponder à formação do titanato de alumínio^{47,48}. Verifica-se que nas amostras com MgO essa transformação inicia-se a temperaturas inferiores à do titanato de alumínio sem MgO, o que está de acordo com os resultados obtidos com base na caracterização cristalográfica das amostras, na secção 4.1, e com os resultados referidos por diferentes autores^{47,48}.

O pico correspondente à formação do titanato de alumínio puro, na amostra sem MgO, tem uma definição superior às das outras composições, sendo mais estreito e mais intenso. Esta característica poderá significar que, apesar da reacção de formação do titanato de alumínio se iniciar a temperaturas mais elevadas, a velocidade a que ocorre a estas temperaturas é bastante elevada, com nucleação quasi-instantânea como foi referido por Freudenberg e Mocellin^{22,26,27}. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos por difracção de raios-X, para as amostras sinterizadas a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, onde se verifica que a fracção de titanato é semelhante para as amostras com e sem MgO, respectivamente nas figuras 4.1 (b) e 4.3 (a).

No entanto, ao contrário do observado nas amostras com MgO, antes do pico hipoteticamente correspondente à formação do titanato de alumínio existe uma inflexão inicial na curva, observável a partir dos $1230 \text{ }^\circ\text{C}$, podendo essa inflexão ser devida a um fenómeno do tipo do referenciado por Freudenberg e Mocellin²² em pós finos sinterizados a baixas temperaturas onde era observado o aparecimento de alguns núcleos, em locais de fácil nucleação, ou seja, essa inflexão estaria relacionada com o mecanismo de nucleação

pouco extensa, a temperaturas ligeiramente inferiores àquelas em que a formação do titanato de alumínio ocorre por nucleação quasi-instantânea²⁶, e onde é observado um pico bem definido no DSC.

Os picos, observados nos DSC a aproximadamente 1280 °C deverão, em todas as composições com MgO, analogamente estar relacionados com a formação ou evolução da solução sólida.

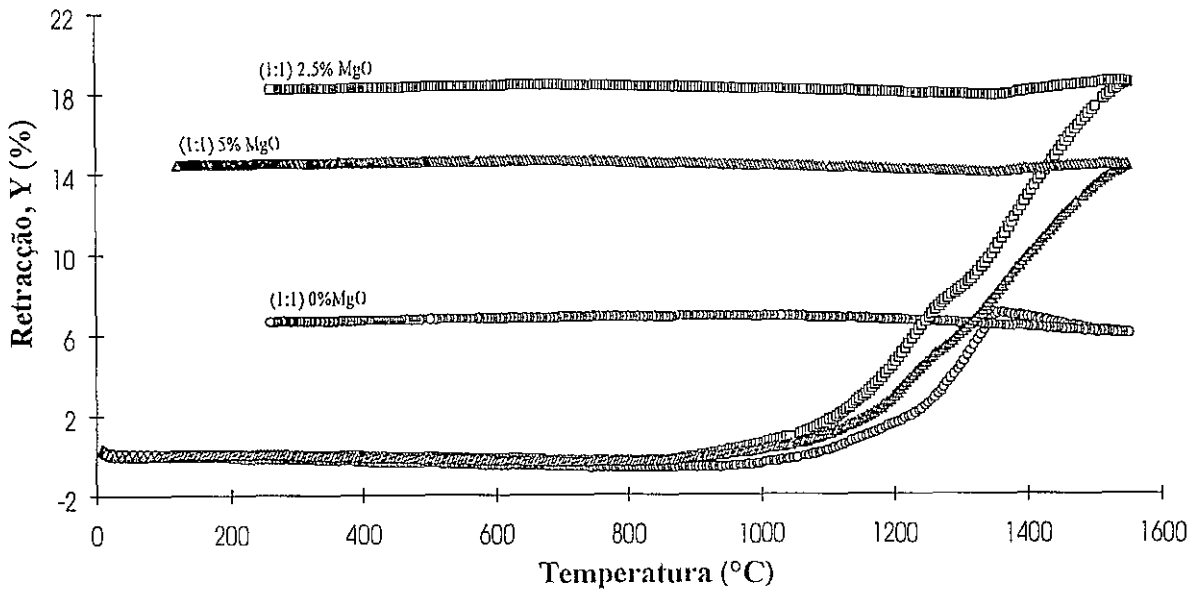
A observação dos dois picos em algumas das composições com MgO e a menor definição de qualquer um destes picos relativamente ao observado a 1371 °C na composição sem MgO, parece indicar que o mecanismo de formação da solução sólida de titanato de alumínio deverá obedecer a uma sequência de reacções mais complexa do que a do titanato de alumínio puro, que ocorrerá, eventualmente, numa gama de temperaturas mais alargada.

Para complementar a caracterização das diferentes composições analisar-se-ão seguidamente os resultados obtidos por análises dilatométrica. De acordo com Hennicke e Lingenberg^{21,23} a análise dilatométrica deverá ser mais sensível do que a análise térmica diferencial às transformações que ocorrem durante a formação do titanato de alumínio, devido à grande variação de volume envolvida na formação desta fase, cerca de 10 % em volume.

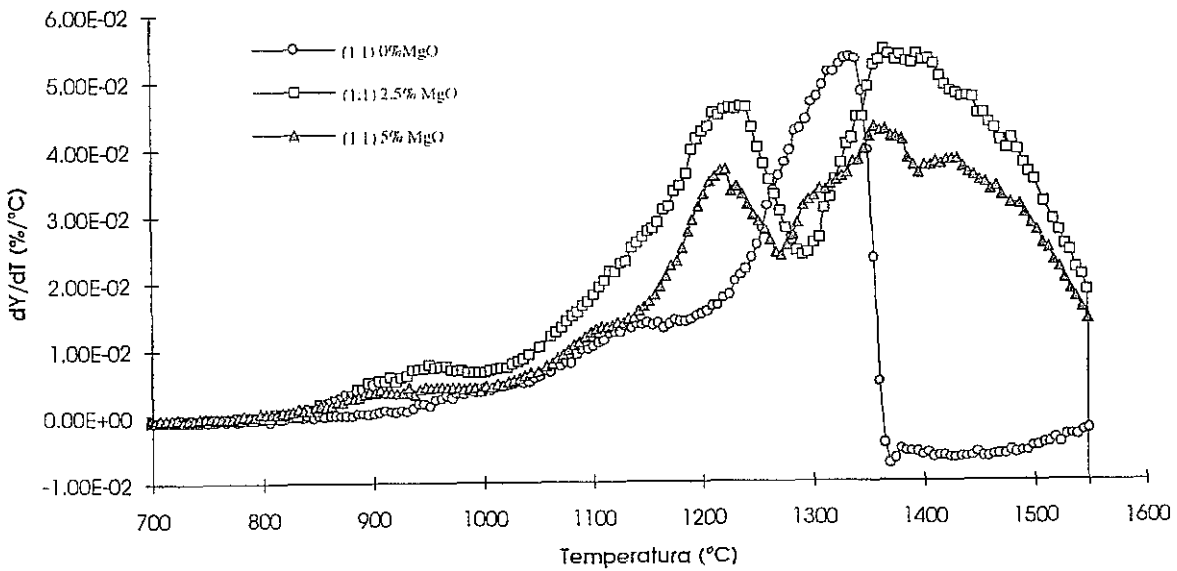
Nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11 são representadas a retracção durante o aquecimento e o arrefecimento e a derivada da retracção em ordem à temperatura durante o aquecimento, obtidas a partir da análise dilatométrica das diferentes composições.

Observando as curvas de retracção e as respectivas derivadas pode constatar-se que as curvas derivadas são substancialmente mais sensíveis do que as curvas integrais, no que diz respeito a perturbações na retracção e por isso, mais adequadas para análise.

As inflexões observadas na taxa de retracção podem ser devidas a diferentes tipos de transformações, nomeadamente à sinterização diferencial em compactos com aglomeração ou com heterogeneidades⁵⁷, a mudanças de fase ou ao desenrolar de reacções que podem não só reduzir o processo de densificação devido ao efeito de Kirkendall⁵⁸.

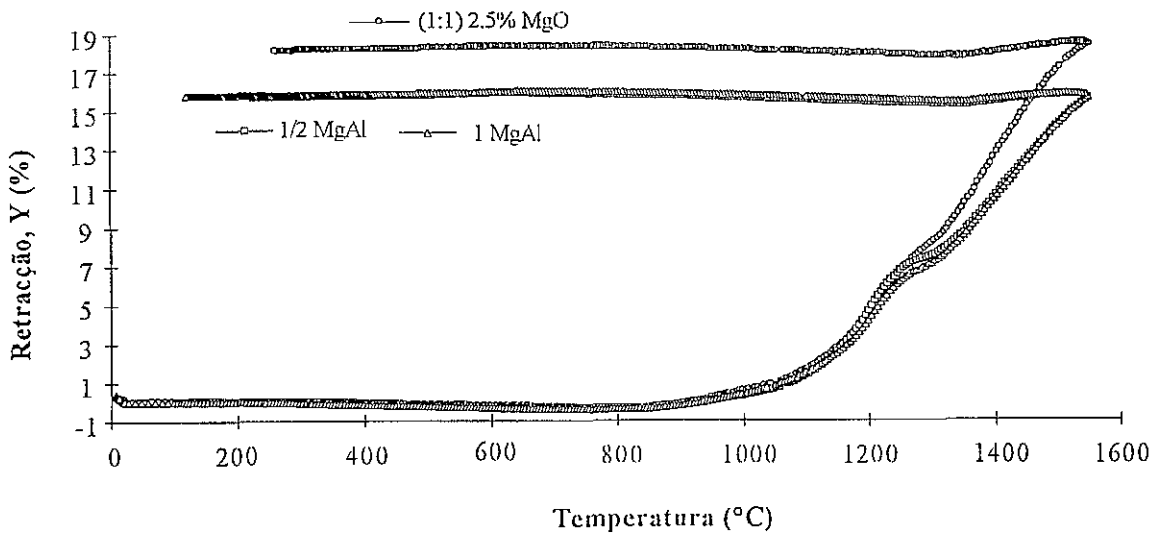


(a) Retracção

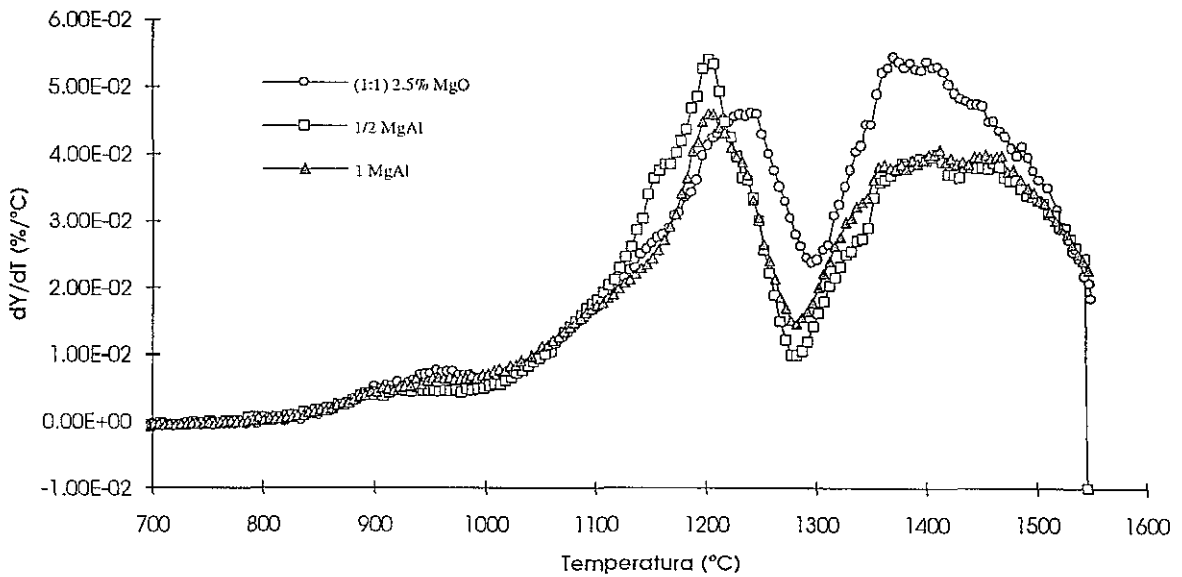


(b) Derivada da retracção em ordem à temperatura.

Figura 4.9 - Resultados da análise dilatométrica das composições estequiométricas.

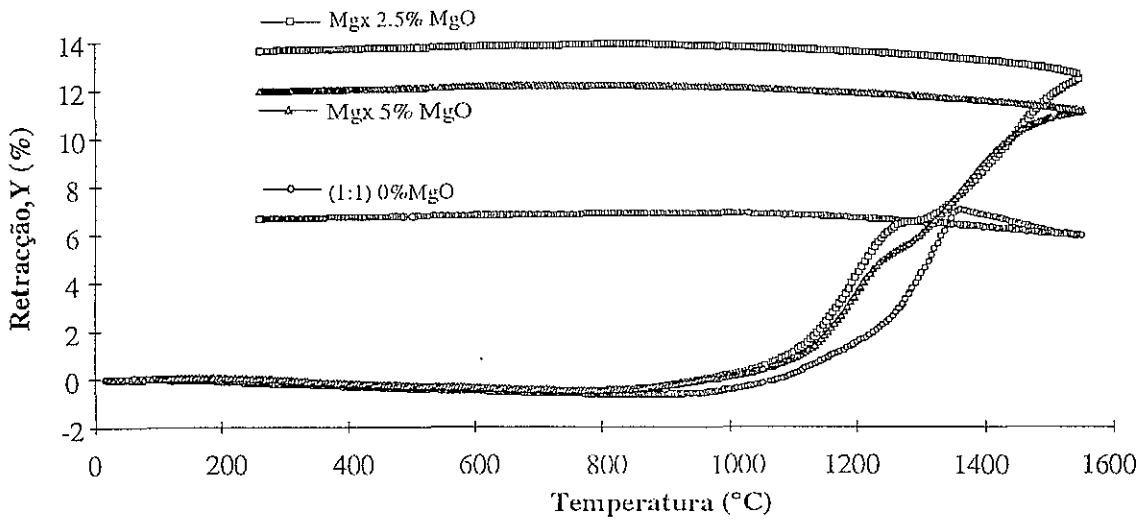


(a) Retracção.

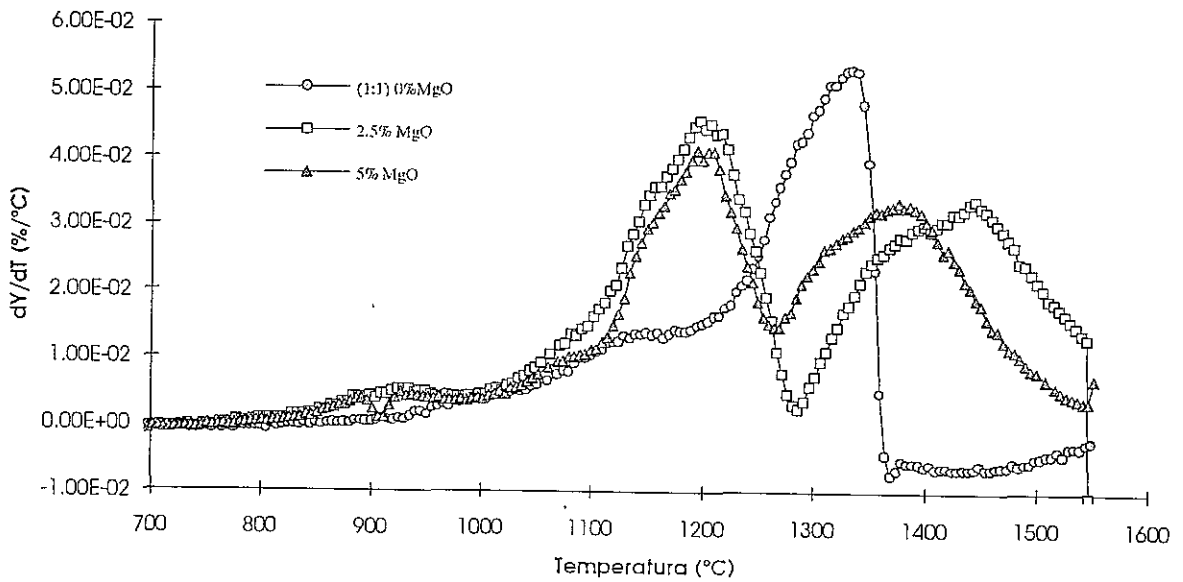


(b) Derivada da retracção em ordem à temperatura.

Figura 4.10 - Resultados da análise dilatométrica das composições considerando a substituição de Al por Mg.



(a) Retracção.



(b) Derivada da retracção em ordem à temperatura.

Figura 4.11 - Resultados da análise dilatométrica das composições com compensação catiónica completa.

Como se pode verificar a partir dos resultados apresentados nas figuras 4.9 (a), 4.10 (a) e 4.11 (a) o valor de retracção total das amostras com MgO varia aproximadamente entre os 12% e os 18 % ao contrário do observado na amostra sem MgO em que o valor de retracção total se situa por volta dos 7%, ou seja, é substancialmente inferior ao das amostra com MgO.

Por outro lado, a partir das derivadas destas curvas, figuras 4.9 (b), 4.10 (b) e 4.11 (b), constata-se que apesar da taxa de retracção começar a aumentar em todas as amostras por volta dos 800 °C nas amostras com MgO numa fase inicial esse aumento é superior ao observado para a amostra sem MgO. As curvas apresentam diversas perturbações até 1200 °C que podem ser devidas, como já foi referido a uma densificação diferencial do compacto com heterogeneidades, a mudanças de fase e a reacções.

Para a amostra sem MgO como se pode verificar com mais detalhe na figuras 4.9 (b) e 4.11 (b), a taxa de retracção começa a aumentar por volta dos 800 °C, temperatura esta que, de acordo com os diferentes estudos de síntese, se situa abaixo da temperatura de formação do titanato de alumínio, podendo ser relacionada com o início da densificação dos óxidos precursores^{23,24,48}.

As perturbações observáveis na curva durante este período poderão ser devidas a uma homogeneização insuficiente dos compactos favorecendo a densificação diferencial dos óxidos da matriz, nomeadamente do TiO_2 que segundo Wohlfromm et al.²⁸ a 1200 °C poderá já ter densificado substancialmente, enquanto que a alumina ainda pode estar atrasada no processo de densificação. Esta primeira zona prolonga-se até cerca dos 1330 °C.

A partir desta temperatura a taxa de retracção diminui drasticamente até cerca dos 1370 °C, chegando mesmo a haver uma ligeira expansão da amostra. Esta diminuição da velocidade de retracção deverá ser atribuída à reacção de formação do titanato de alumínio, que, como foi referido²³, ocorre com uma elevada variação de volume, podendo sobrepor-se ao efeito da densificação dos óxidos da matriz.

A diminuição brusca da velocidade de retracção, indica que a partir desta temperatura a reacção de formação do titanato ocorre a uma velocidade elevada, tal como se sugeriu anteriormente pela boa definição do pico observado por DSC nesta gama de temperaturas.

Estabelecendo um paralelo de comparação entre as curvas de DSC e as taxas de retracção verifica-se que existe uma boa correlação entre os resultados obtidos a partir destas duas técnicas. Quando é observada uma alteração da taxa de retracção devido a alguma transformação a temperatura onde se inicia essa alteração não corresponderá exactamente à temperatura de pico no DSC, mas ao início da formação desse pico. Posto isto, como se pode verificar a partir da figura 4.9 (b), para a amostra sem MgO, a diminuição da velocidade de retracção observada a partir dos 1330 °C coincide com a temperatura onde o pico de DSC se começa a formar, figura 4.6, donde corresponderão à mesma transformação.

A análise dos resultados obtidos a partir da análise dilatométrica das diferentes composições foi feita globalmente porque as amostras com MgO entre si, salvaguardando pequenas flutuações experimentais, apresentam todas comportamento muito semelhante.

A forma das curvas derivadas das amostras com MgO é semelhante para qualquer uma das composições mas distinta da amostra sem aditivo, figuras 4.9 (b), 4.10 (b) e 4.11 (b), apresentando dois máximos, ao contrário do observado na amostra sem MgO onde existe um só máximo.

Comparando o traçado das curvas com e sem MgO, figura 4.9 (b) e 4.11 (b), é possível constatar que, nas amostras com MgO, entre os 800° e os 1000 °C, existem algumas perturbações que, neste caso, poderão ser explicadas não só pela densificação diferencial dos óxidos da matriz, como também poderão ser devidas a reacções intermédias na formação da solução sólida.

A zona onde a taxa de retracção é crescente prolonga-se até por volta dos 1200 °C, ponto onde se começa a observar uma diminuição dessa velocidade. Contudo, essa diminuição, para além de ocorrer a temperaturas inferiores às da amostra sem aditivo, não é tão marcada como a observada nessa amostra.

Essa diminuição da taxa de retracção entre os 1200° aos 1270 °C, figuras 4.9 (b), 4.10 (b) e 4.11 (b) poderá ser explicada pelo desenrolar duma reacção, diminuindo a velocidade não só devido ao efeito de Kirkendall, mas podendo também diminuir devido a uma variação de volume das fases envolvidas na reacção. Por outras palavras esta inflexão poderá estar relacionada com a formação ou evolução da solução sólida, uma vez que aparece na mesma gama de temperaturas em que se observam os picos de DSC, figuras 4.6, 4.7 e 4.8.

A partir dos 1270 °C a velocidade de retracção volta a aumentar até cerca de 1400 °C, reduzindo-se depois gradualmente, mas sem se anular até às temperaturas limites das dilatometrias, isto é, aproximadamente 1550 °C.

Nas amostras com MgO o segundo pico observado na velocidade de retracção, figuras 4.9 (b), 4.10 (b) e 4.11 (b), aparece na mesma gama de temperaturas onde são observados os últimos picos endotérmicos nos ensaios de DSC, figuras 4.6, 4.7 e 4.8, e poderá corresponder à continuação da formação de solução sólida de titanato de alumínio. Neste caso, não se observa, porém, a redução brusca e a expansão observada nas amostras sem MgO o que poderá indicar que a reacção de formação da solução sólida, nesta zona já é muito menos extensa do que no titanato de alumínio sem MgO.

Para complementar os resultados das análise dilatométrica foi ainda determinada a densidade destas amostras, sendo os resultados apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Caracterização dos compactos utilizados na análise dilatométrica.

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade em verde		Densidade final		Densidade relativa ρ/ρ_t (%)
		ρ_0 (gcm ⁻³)		ρ (gcm ⁻³)		
		Medida	Calculada [eq. (3.10)]	Medida	Calculada [eq. (3.9)]	
(1:1) 0 %p/p MgO	1552	2.4	2.4	2.8	2.9	77
(1:1) + 2.5 %p/p MgO	1550	-	1.8	3.2	-	86
(1:1) + 5 %p/p MgO	1550	-	1.9	3.1	-	84
1/2 Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	1548	-	2.2	3.7	-	97
1 Mg _{Al} 2.5 %p/p MgO	1549	-	2.0	3.4	-	92
Mgx 2.5 %p/p MgO	1547	2.4	-	-	3.6	97
Mgx 5 %p/p MgO	1553	2.3	2.2	3.2	3.3	88

No caso da amostra sem MgO e da amostra com composição Mg_x 5 %p/p MgO a densidade em verde foi determinada paralelamente pelo método de Arquimedes e por

cálculo, utilizando a equação (3.10) da tabela 3.7, partindo dos valores da densidade final e da retracção dos compactos. Com base neste procedimento verificou-se que a correlação entre os resultados experimentais e calculados era elevada. Os valores de densidade em verde nas restantes amostras foram determinados utilizando a referida equação.

Considerando que à temperatura de sinterização, temperaturas >1500 °C, as amostras são constituídas quase só por titanato de alumínio ou solução sólida, o valor da densidade teórica, $\rho_t=3.7$ gcm⁻³, do titanato de alumínio pode ser utilizado, de igual forma, para calcular a densidade relativa das composições sem e com MgO, sem que se cometam erros significativos, uma vez que a densidade teórica da soluções sólidas do sistema $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$ é praticamente constante em toda a gama⁵⁵, sendo aproximadamente igual a 3.65 no extremo oposto, correspondente ao $MgTi_2O_5$ puro.

Tal como já observado para o valor total de retracção atingida à temperatura máxima de sinterização a densidade relativa após sinterização das amostras com MgO é bastante superior à da amostra sem MgO. A variação de densidade relativa nas amostras com MgO reflecte não só a variação de densidade em verde nas mesmas amostras como, possivelmente também, a variação da sequência das transformações com a composição.

Em resumo desta secção, com o conjunto de dados apresentados, verifica-se que a adição de MgO ao titanato de alumínio, com o intuito de se conseguir a sua estabilização, pode alterar significativamente os mecanismos de formação, assim como o grau de densificação atingido à mesma temperatura.

4.2.2.2. Evolução cristalográfica e microestrutural

A evolução cristalográfica e microestrutural durante a sinterização reactiva do titanato de alumínio foi seguida analisando por DRX e SEM amostras sujeitas a um tratamento térmico com velocidade de aquecimento constante de 10 °C/min até uma determinada temperatura com um patamar de uma hora a essa temperatura e arrefecimento brusco até à temperatura ambiente.

Com este tipo de tratamento térmico pretendeu-se desenvolver as reacções que ocorrem a uma dada temperatura e congelar a microestrutura da amostra naquele ponto.

As temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas com base nas inflexões das curvas de DSC e análise dilatométrica apresentadas na secção anterior.

4.2.2.2.1. Titanato de alumínio sem aditivo

Na figura 4.12 representa-se a densidade relativa e a velocidade de densificação do titanato de alumínio sem aditivo calculadas a partir da curva de retracção apresentada na figura 4.11 utilizando as equações (3.9) e (3.11) da tabela 3.7. Na mesma figura estão representados os valores experimentais de densidade relativa nas amostras preparadas para análise microestrutural.

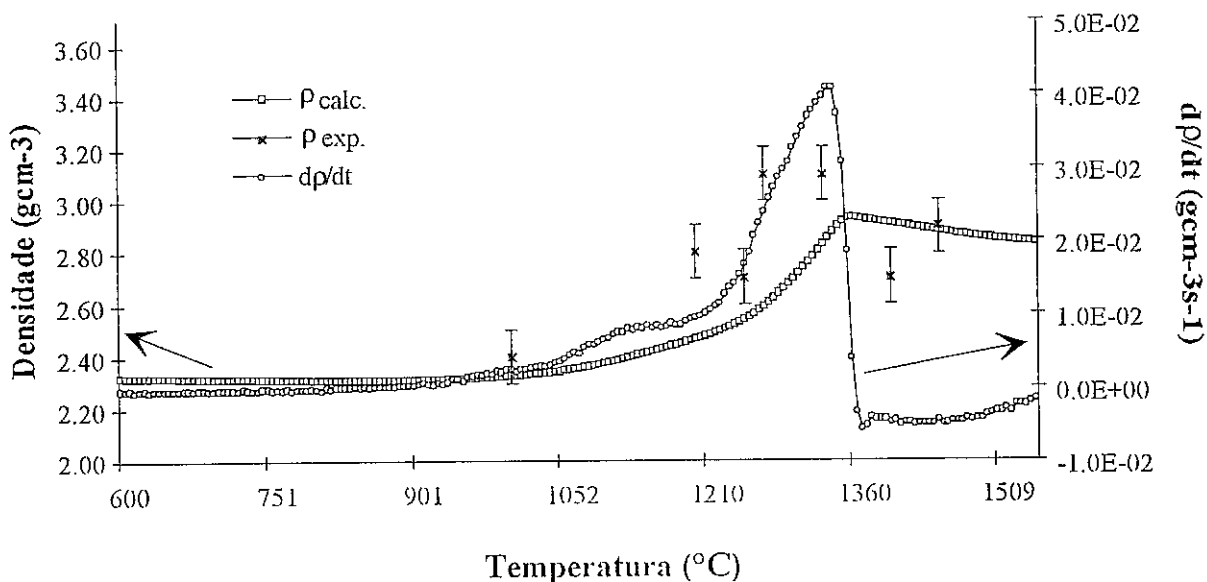


Figura 4.12 - Representação da densidade, calculada e medida e da taxa de densificação do compacto sem aditivo.

Observa-se que, dentro do erro experimental, os valores da densidade das amostras para análise microestrutural são concordantes com a variação de densidade em

função da temperatura calculada a partir da análise dilatométrica, assumindo-se retracção isotrópica, com excepção dos pontos correspondentes à zona de velocidade de densificação máxima.

O afastamento observado nesta zona é provavelmente uma consequência da diferença de tratamentos térmicos. Efectivamente, e salvaguardando a diferença na velocidade de aquecimento, o efeito do patamar de 1 hora à temperatura de sinterização nas amostras para observação microestrutural deverá reflectir-se em desvios de densificação que serão sobretudo importantes quando a velocidade de densificação for elevada.

Na figura 4.13 são apresentados os difractogramas das amostras sinterizadas às diferentes temperaturas. É possível observar uma determinada evolução nas transformações que ocorrem durante a sinterização reactiva do titanato de alumínio puro. Por sua vez, na figura 4.14 pode observar-se a evolução da microestrutura com a temperatura, feita com base na observação de superfícies de fractura das mesmas amostras por microscopia electrónica de varrimento.

Analisando os resultados apresentados na figura 4.13 verifica-se que a 1000 °C, ou seja, para uma temperatura onde a taxa de retracção ainda é diminuta só se detecta a presença dos óxidos precursores, aparecendo o TiO_2 na forma de anatase e de rutilo. O rutilo é um polimorfo do TiO_2 com menor volume molecular, e por essa razão estável a alta temperatura. Com o aumento de temperatura a anatase transforma-se em rutilo e essa transformação é muito lenta para temperaturas inferiores a 600 °C, aumentando significativamente a velocidade de transformação a partir desta temperatura⁵⁵.

Observando as microestruturas apresentadas na figura 4.14, verifica-se que, da amostra em verde para a amostra sinterizada a 1000 °C não parece haver grande evolução microestrutural, não se notando densificação apreciável da matriz relativamente ao material cru, em consequência da velocidade de densificação ser ainda muito reduzida àquela temperatura, figura 4.12.

Dos 1000° para os 1200 °C continua a dar-se a transformação do TiO_2 de anatase para rutilo estando a transformação completa a 1250 °C, figura 4.13.

Nesta gama de temperaturas observa-se também um aumento significativo da taxa de densificação, figura 4.12, facto este atribuído à densificação dos óxidos da matriz., uma vez que não é detectada a presença de qualquer outra fase.

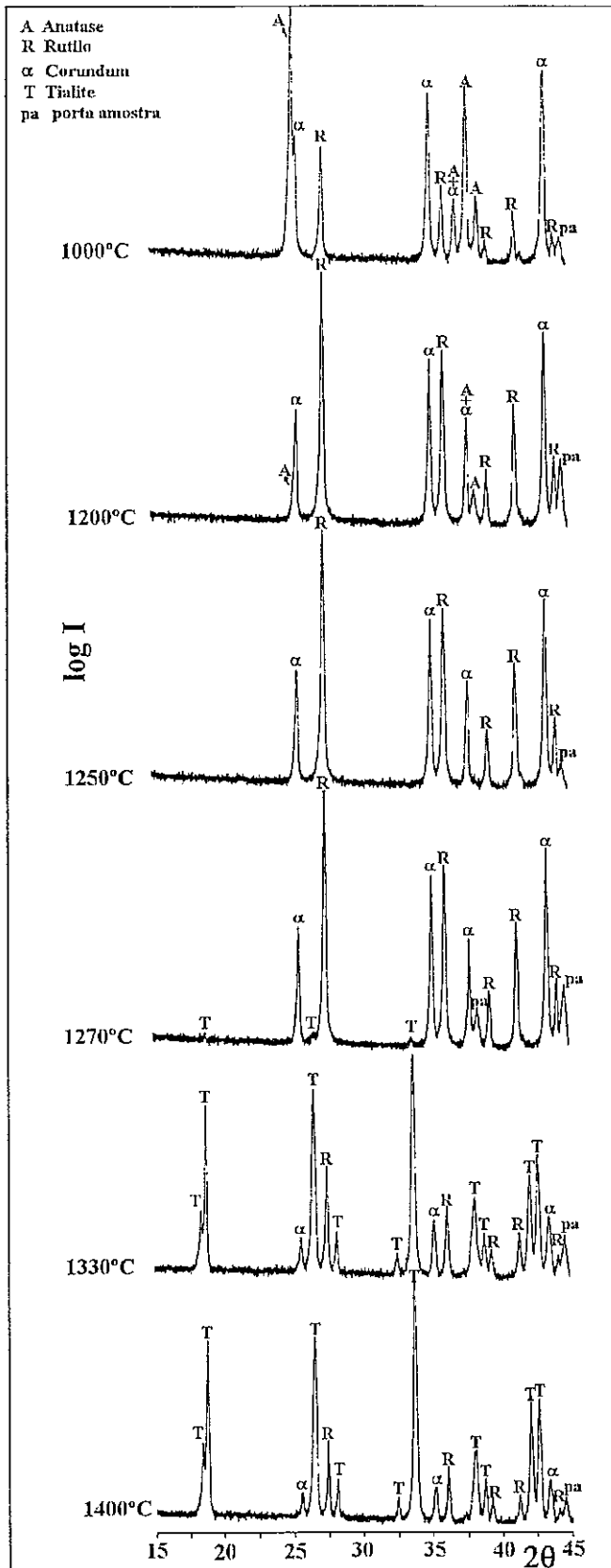
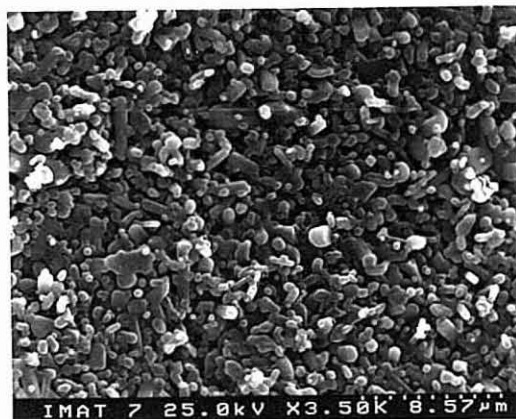


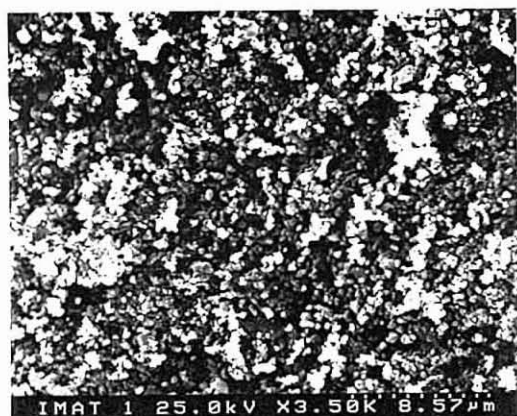
Figura 4.13 - Difractogramas referentes à composição sem MgO.



(a) Em verde



(e) 1270 °C



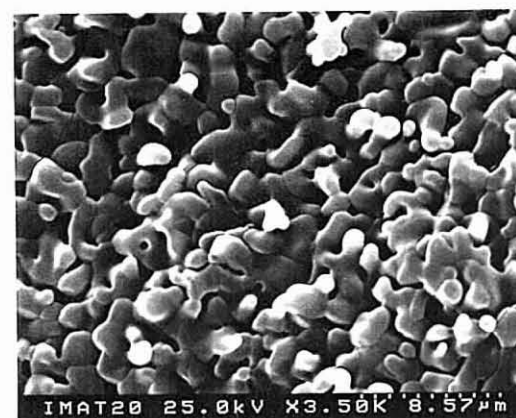
(b) 1000 °C



(f) 1330 °C



(c) 1200 °C



(g) 1400 °C



(d) 1250 °C



(h) 1450 °C

Figura 4.14 - Evolução da microestrutura para a composição sem MgO.

Em termos de microestrutura, dos 1000° para os 1200 °C, figuras 4.14 (b) e (c), observa-se uma evolução da matriz fina inicial, sendo a densificação acompanhada dum ligeiro aumento do tamanho médio de grão, figuras 4.15 (a) e (b). Este crescimento de grão leva ao desaparecimento dos grãos mais finos tal como é previsto para o mecanismo de crescimento de grão do estágio inicial proposto por Greskovich e Lay⁵⁹.

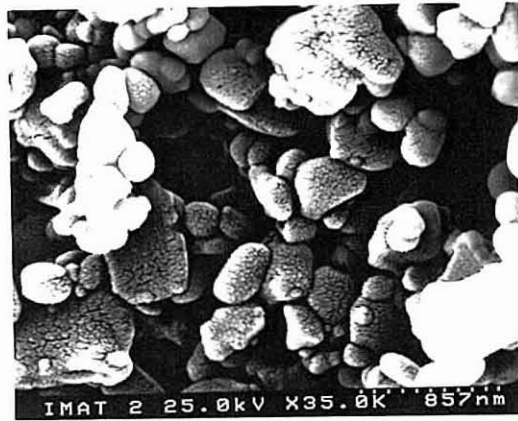
Em resumo, pode dizer-se que a conversão do TiO₂ para a forma de rutilo completa-se antes de ser detectado qualquer indício da formação do titanato de alumínio e ocorre em paralelo com o início da densificação dos óxidos da matriz.

A 1270 °C, temperatura imediatamente antes da zona onde é observada a forte redução da taxa de retracção, figura 4.12, começam a detectar-se os primeiros indícios de formação do titanato de alumínio, figura 4.13.

Observando a microestrutura desta amostra, figura 4.14 (e), constata-se que a densificação da matriz continuou a evoluir lentamente sendo acompanhada dum ligeiro crescimento de grão, como se pode verificar a partir da figura 4.15 (c). Não se observa qualquer tipo de formação microestrutural passível de ser identificada como núcleo de tialite. No entanto, a utilização de superfícies de fractura para observação em SEM dificulta a contrastação das fases devido à topografia da superfície. Adicionalmente a nucleação a estas temperaturas é, como já referido, ainda pouco extensa.

A 1330 °C, temperatura que se situa logo após a observada descida brusca da taxa de retracção, figura 4.9 (a), verifica-se que o componente maioritário passa a ser o titanato de alumínio. A redução da taxa de retracção pode então ser atribuída, pelo efeito de Kirkendall, à formação do titanato de alumínio. Como já referido o pico endotérmico do DSC a aproximadamente 1370 °C, tabela 4.1, corrobora também esta constatação.

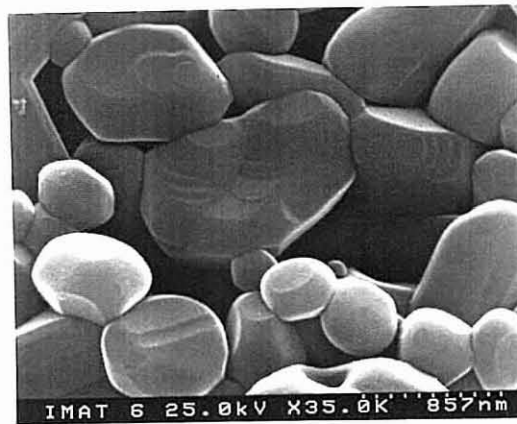
Em estudos anteriores Hennicke e Lingenberg²³ e Thomas e Stevens²⁴ também com base na derivada da curva da análise dilatométrica definiram a existência de diferentes zonas durante o processo de formação. Tal como no presente trabalho constataram que a partir duma determinada temperatura, aproximadamente 1300 °C, dependente das características dos pós, havia uma redução da velocidade de retracção. Hennicke e Lingenberg²³ atribuíram essa redução da velocidade de retracção ao crescimento dos núcleos de titanato de alumínio tendo Thomas e Stevens²⁴ interpretado da mesma maneira esse fenómeno o que está de acordo com os resultados aqui explanados.



(a) 1000 °C.



(b) 1200 °C.



(c) 1270 °C.

Figura 4.15 - Evolução do tamanho médio de grão da matriz para baixas temperaturas

Entre os 1330° e os 1400 °C a evolução da reacção de formação do titanato de alumínio é pouco significativa e acompanhada, por isso, duma ligeira redução da fracção de óxidos precursores, figura 4.13. Esta evolução mais lenta da reacção de formação indicia que se entrou no período de crescimento lento dos núcleos formados²².

A partir dos 1330 °C praticamente não há densificação mas a microestrutura é substancialmente diferente com um engrossamento visível do tamanho de grão da amostra, figuras 4.14 (g) e (h). O crescimento acentuado do grão leva ao aparecimento de microfissuras^{15,16,17,18} como é visível nas fotografias 4.14 (g) e (h) nas zonas assinaladas por círculos.

Este crescimento acentuado do grão juntamente com o aparecimento das microfissuras e o crescimento lento das cristalites de titanato de alumínio inibe o processo de densificação, limitando, por isso, a densidade final obtida.

Um aspecto detectado através da caracterização microestrutural foi o facto do procedimento utilizado na preparação das amostras não permitir a obtenção duma boa homogeneização dos pós precursores. Esta constatação foi feita com base na detecção de certas formações, com o aspecto de "ilhas" no seio da matriz, visíveis em todas as amostras sinterizadas a temperaturas onde já existe uma certa densificação da matriz de óxidos precursores.

Na figura 4.16 pode observar-se o aspecto microestrutural destas formações e a forma como elas evoluem à medida que a temperatura de sinterização aumenta.

Como se pode verificar a partir das microestruturas apresentadas na figura 4.16, estas "ilhas" parecem densificar mais rapidamente que a matriz circundante. A 1200° e 1250 °C são constituídas por cristais com uma razão de aspecto elevada, de dimensões bastante superiores aos grãos da matriz circundante. A 1330 °C estas zonas já densificaram, podendo os grãos crescer mais rapidamente nestas zonas densas e logo livres da acção de travagens dos poros⁶⁰, figura 4.16 (e).

Estas zonas ricas em titânio permanecem até temperaturas elevadas e uma vez formadas são extremamente difíceis de eliminar por reacção, pois prolongando-se o tempo de sinterização de 1 para 4 horas estas formações continuam a ser visíveis na matriz. Estas heterogeneidades dificultam consequentemente a eliminação dos precursores para a síntese do titanato de alumínio.



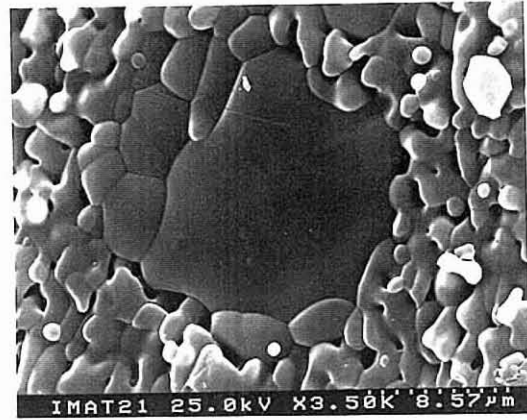
(a) 1200 °C.



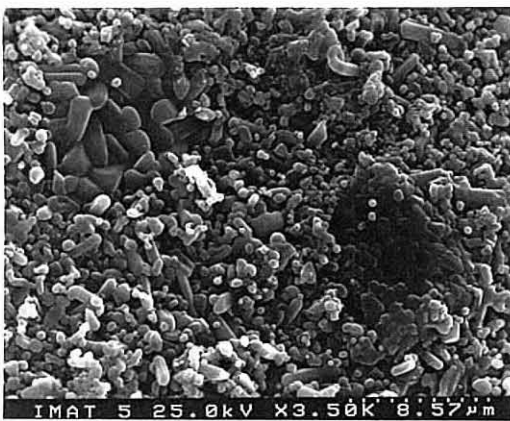
(d) 1330 °C.



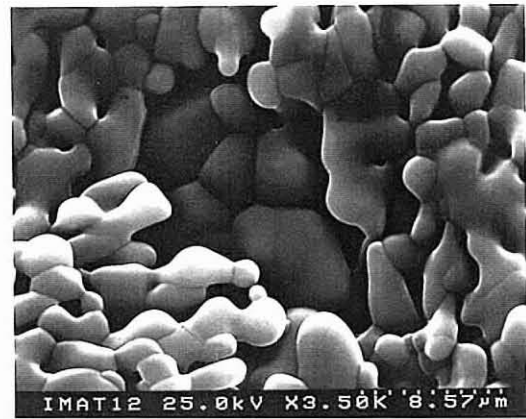
(b) 1250 °C.



(e) 1400 °C.



(c) 1270 °C.



(f) 1450 °C.

Figura 4.16 Evolução da microestruturas das "ilhas" ricas em titânio.

A caracterização elementar destas "ilhas", por espectrometria de energia dispersiva, demonstra que todas estas formações visíveis às diferentes temperaturas, em todas as amostras, são extremamente ricas em titânio, como se pode constatar a partir da figura 4.17 onde é apresentada o resultado duma análise linear efectuada sobre uma destas formações.

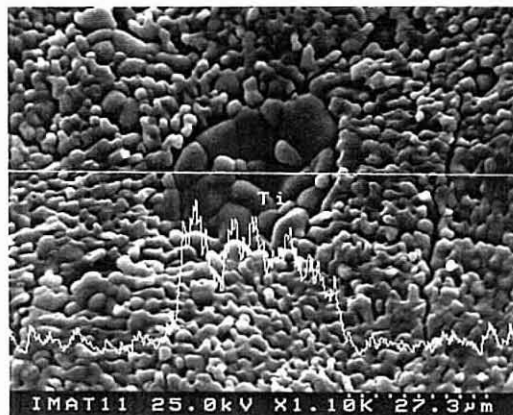


Figura 4.17 - Variação da fracção de titânio ao longo da linha que intercepta uma "ilha".

Sendo a matriz das amostras pouco homogénea é de esperar que de acordo com estudos de sinterização do TiO_2 ⁶¹ e Al_2O_3 ⁶² o TiO_2 densifique a temperaturas mais baixas do que o Al_2O_3 , tal como Wolhfromm et al.²⁸ puderam constatar, durante um estudo de formação do titanato de alumínio. Neste estudo, as amostras foram preparadas de forma a obterem, por um processo de enchimento, camadas alternadas de Al_2O_3 e TiO_2 o que lhes permitiu verificar que a 1200 °C as camadas de TiO_2 já apresentavam uma densificação apreciável, enquanto as camadas de Al_2O_3 ainda permaneciam com elevada porosidade, só começando a haver evidências do início da densificação das camadas de Al_2O_3 a 1300 °C.

O aparecimento duma microestrutura deste tipo evidencia a existência da referida densificação diferencial da matriz de óxidos precursores, com a titânia a densificar mais cedo do que a alumina. Este tipo de densificação diferencial tende a gerar inflexões na velocidade de retracção tal como são observadas na figura 4.11 (b) e 4.12 durante a densificação destes aglomerados até aproximadamente 1330 °C.

Para eliminar estas heterogeneidades procedeu-se a uma moagem prolongada da mistura de óxidos, num moinho planetário com almofariz de alumina durante 100 horas. Uma amostra sujeita a este procedimento e sinterizada a 1330 °C, durante 1 hora, foi

observada em SEM e não são mais visíveis os aglomerados ricos em titânio como se mostra na figura 4.18.

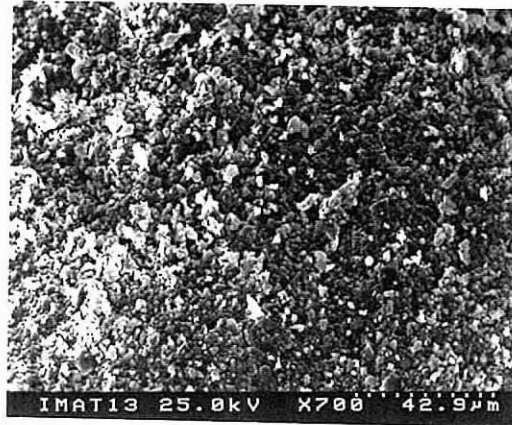


Figura 4.18 - Microestrutura da amostra homogeneizada mediante moagem prolongada (100 h) e sinterizada a 1330 °C.

Em resumo, pode dizer-se que é detectado o aparecimento dos primeiros núcleos de titanato de alumínio puro, por DRX, a 1270 °C, temperatura esta que está de acordo com os valores referenciados pelos diferentes autores^{23,31}.

A evolução microestrutural demonstra que após a formação do titanato de alumínio o material não tem tendência a densificar, mas sim a engrossar o que vai levar ao aparecimento de uma elevada densidade de microfissuras na matriz dos compactos e permanecendo a microestrutura com porosidade elevada.

4.2.2.2.2. Titanato de alumínio com MgO

O estudo da síntese do titanato de alumínio com MgO foi efectuado, pelas razões já apresentadas, na composição Mg x 5 %p/p MgO.

Na figura 4.19 representa-se a densidade e a velocidade de densificação calculadas com as equações (3.9) e (3.11) a partir dos resultados da análise dilatométrica duma amostra com aquela composição e $\rho_0 = 2.3 \text{ gcm}^{-3}$. Os valores de densidade das amostras preparadas para a análises cristalográfica e microestrutural estão assinalados na

mesma figura. Tal como para o titanato de alumínio sem aditivo observa-se na figura 4.19 que os pontos experimentais de densidade seguem os valores calculados a partir da análise dilatométrica com excepção dos valores na gama de temperaturas correspondente ao primeiro máximo da velocidade de densificação sendo, como já foi referido, esta diferença atribuída ao patamar de 1 hora às temperaturas a que se sujeitam as amostras para observação microestrutural.

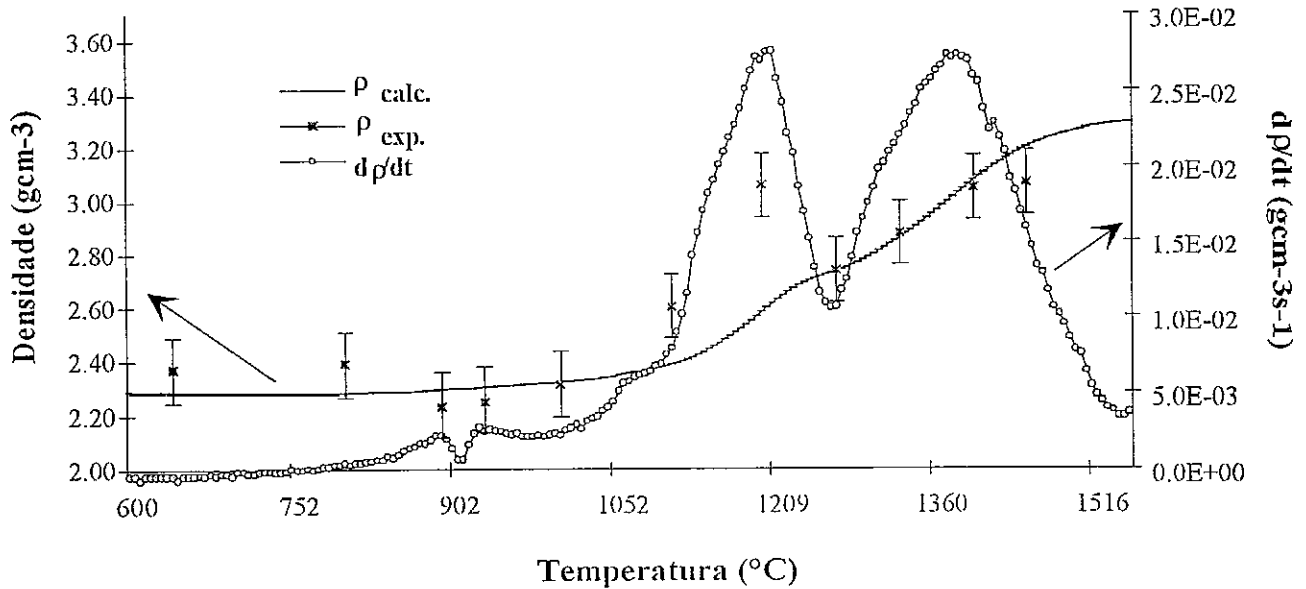


Figura 4.19 - Representação da densidade, calculada e medida e da taxa de densificação da composição Mg_x 5 %p/p MgO.

Na gama de temperaturas correspondente ao segundo máximo da curva de dp/dt este efeito já não é observado. A estas temperaturas é provável que o desenvolvimento de microfissuras, com subsequente expansão de volume, seja também mais extenso nas amostras com arrefecimento mais rápido, o que tende a compensar o efeito duma velocidade de densificação mais elevada.

Na figura 4.20 são apresentados os difractogramas relativos à composição com MgO, permitindo caracterizar as transformações que ocorrem durante o processo de formação do titanato de alumínio com este aditivo, ou seja, da solução sólida. Na figura 4.21 são apresentadas as microestruturas representativas da evolução observada para as amostras com esta composição.

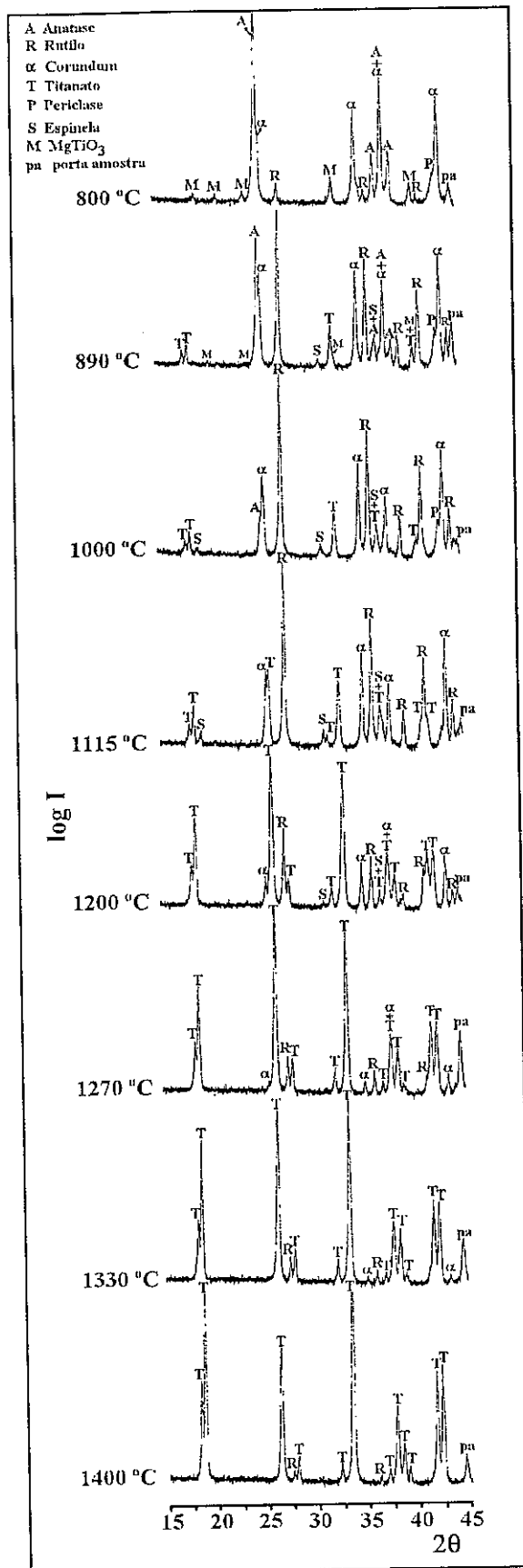
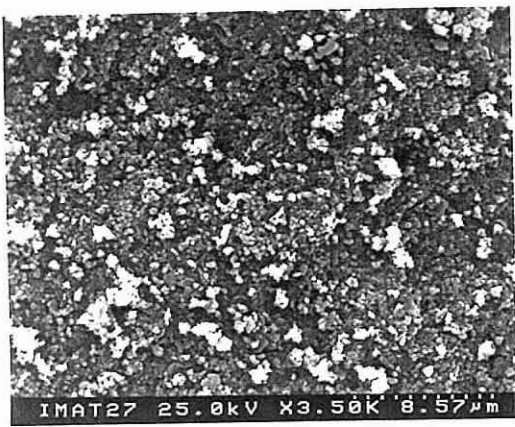


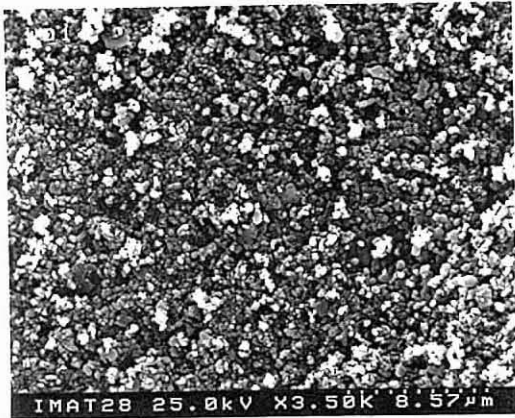
Figura 4.20 - Difractogramas referentes à composição com MgO.



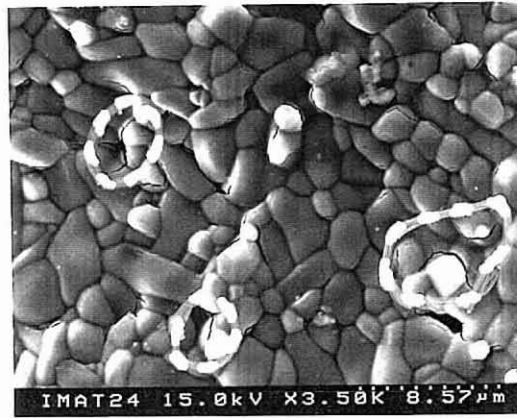
(a) Em verde



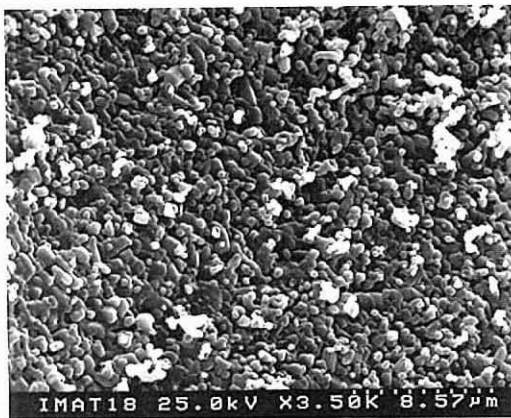
(e) 1330 °C



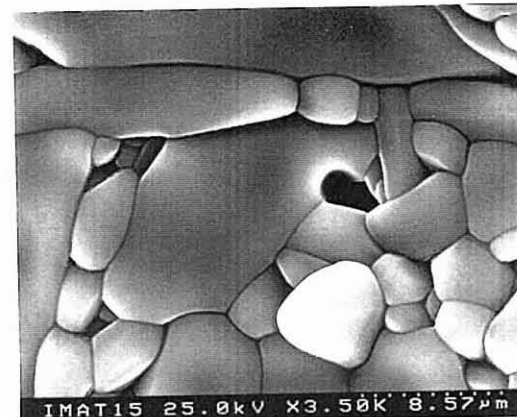
(b) 890 °C



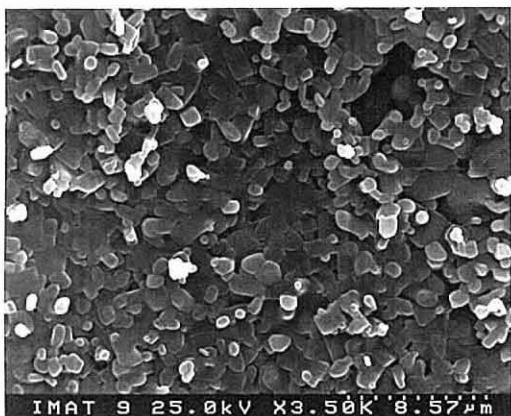
(f) 1400 °C



(c) 1200 °C



(g) 1450 °C



(d) 1270 °C

Figura 4.21 - Evolução da microestrutura para a composição com MgO.

Neste sistema detecta-se a formação de fases que indiciam a existência de reacções intermédias que podem promover a formação do titanato de alumínio, isto é da solução sólida, a temperaturas significativamente mais baixas do que no titanato de alumínio sem aditivo.

Como se pode verificar a partir da figura 4.20 a 800 °C já é detectada a formação duma fase intermédia correspondente ao $MgTiO_3$.

Na verdade, nas curvas do DSC desta composição, figura 4.8, é detectado um pico por volta dos 547 °C que poderá corresponder à formação desta fase. Para confirmar este facto calcinaram-se duas amostras suplementares uma a temperatura inferior e a outra a temperatura superior à do pico observado no DSC. Estas experiências complementares permitiram determinar que por volta dos 640 °C esta fase já é detectável, como se pode verificar a partir dos difractogramas apresentados na figura 4.22, sendo, contudo, máximo seu teor entre os 700° e os 800 °C.

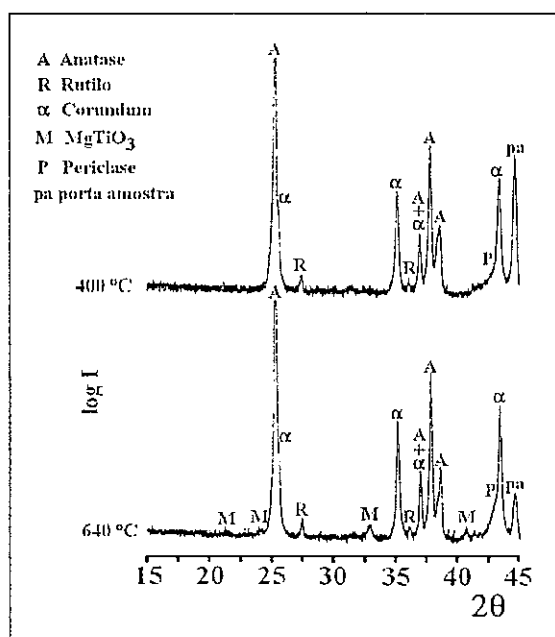


Figura 4.22 - Definição da zona de formação do $MgTiO_3$.

Este resultados indicam que o pico observado no DSC, figura 4.8, poderá corresponder à formação do $MgTiO_3$ pois como se pode constatar a partir dos resultados

de DRX antes do pico só é detectada a presença dos óxidos precursores e após o pico é detectada a presença do MgTiO_3 . A identificação deste pico com a formação do MgTiO_3 também é concordante com a melhor definição do referido pico na composição com 5%p/p de MgO e com compensação catiónica completa, já que é nessa composição que os teores relativos de MgO e TiO_2 são mais elevados e logo onde se espera que a reacção de formação do MgTiO_3 seja mais extensa.

A formação do MgTiO_3 nas amostras com MgO já tinha sido observada por Lianmeng et al.⁴⁷ sendo, contudo, a sua formação detectada só a partir dos 800 °C. Ainda segundo estes autores a partir dos 850 °C começa a formar-se a espinela, MgAl_2O_4 , de acordo com a equação (2.33), levando à decomposição do MgTiO_3 formado anteriormente.

Relativamente à formação da fase de espinela, e com base no DRX da amostra sinterizada a 890 °C detecta-se, de facto, a sua formação tal como foi mencionado por Lianmeng et al.⁴⁷.

No entanto, para além de se formar a espinela forma-se também um outro titanato de magnésio, o MgTi_2O_5 , detectado já a 890 °C e identificado só como titanato no respectivo DRX. Este titanato é eventualmente uma solução sólida muito próxima do MgTi_2O_5 devido à possibilidade de haver a incorporação de uma pequena fracção de alumina.

Uma observação interessante diz respeito ao facto de se verificar que a transformação da anatase em rutilo pode ser influenciada pela introdução do MgO na composição, pois verifica-se, a partir dos resultados obtidos por DRX, que a zona onde a evolução dessa transformação é mais significativa, nas amostras sem MgO, figura 4.13, se situa entre os 900° e os 1000 °C, enquanto que nas amostras com MgO, figura 4.20, será entre os 800° e os 900 °C, ou seja para temperaturas cerca de 100 °C mais baixas.

Estabelecendo uma analogia entre esta observação e os resultados dos DSC das diferentes composições, poderá relacionar-se a transformação de anatase em rutilo com o pico exotérmico que ocorre por volta dos 963 °C na amostra sem MgO, e com o pico exotérmico detectado nas amostras com MgO para temperaturas inferiores, isto é, $\approx 872 \pm 22$ °C.

De acordo com os resultados da caracterização cristalográfica na amostra sem MgO a única transformação que ocorre nesta gama de temperaturas é a do TiO_2 na forma

de anatase para a do rutilo, indicando que esta transformação é provavelmente a responsável pelo aparecimento desse pico. Nas amostras com MgO esse pico é deslocado para temperaturas mais baixas, o que coincide com as observações obtidas a partir dos DRX. No entanto, convém sempre ter em conta que, nas amostras com MgO, nesta gama de temperaturas, ocorrem várias reacções em paralelo podendo qualquer uma delas contribuir para o aparecimento deste pico.

Pena et al.⁴⁴ também já tinham feito referência ao facto da introdução de MgO acelerar a transformação da anatase em rutilo.

Continuando a analisar o que se passa a temperaturas sucessivamente mais elevadas verifica-se que a 1000 °C já não é possível detectar a presença do MgTiO₃, continuando, contudo, a detectar-se a presença da espinela e do MgTi₂O₅.

Como é possível constatar para esta composição as duas fases podem coexistir, ao contrário do que foi observado por Buscaglia et al.⁴⁸. Existem, contudo, certas diferenças entre a composição utilizada por estes autores e a composição em estudo, isto é, enquanto que nesta composição se compensou a introdução do MgO na rede, os referidos autores trabalharam com composições estequiométricas e por outro lado utilizaram teores de MgO mais reduzidos, isto é, 2 %p/p. Na composição ensaiada por Buscaglia et al. haverá, portanto um menor teor de MgO do que neste estudo e uma razão molar superior de Al₂O₃/TiO₂, ou seja, Al₂O₃/TiO₂=2 no trabalho de Buscaglia et al. e Al₂O₃/TiO₂=1.25 neste trabalho. Este facto, poderá justificar a não detecção desta fase, pois, neste caso será favorecida a formação da espinela em detrimento da formação do MgTi₂O₅.

Em termos microestruturais, mediante a observação das figura 4.21 (a) e (b), é possível constatar que não existem alterações significativas do compacto em verde, para o compacto sinterizado a 890 °C. Embora a taxa de densificação, figura 4.19 comece a aumentar para temperaturas da ordem dos 800 °C, ainda é muito baixa a 890 °C para provocar uma densificação apreciável.

Nesta gama de temperaturas a curva da taxa de retracção apresenta mais inflexões do que a curva do titanato de alumínio sem aditivo, figura 4.11, o que poderá ser uma consequência da interferência destas reacções na velocidade de densificação.

Como se pode verificar, com base na comparação dos difractogramas dos compactos sinterizados às diferentes temperaturas, é a 1115 °C que a fracção de espinela

atinge o seu valor máximo. A esta temperatura observa-se também, e ao contrário do observado nas amostras sem MgO, que a transformação da anatase em rutilo já está completa.

Por outro lado, enquanto que a 1000 °C ainda se pode pôr em causa o facto do titanato presente poder corresponder, quer ao MgTi_2O_5 "puro", quer ao início da formação duma solução sólida, mediante a incorporação de pequenas fracções de alumina na rede do titanato, a 1115 °C o aumento da fracção desta fase e as alterações estruturais comprovadas pela alteração do posicionamento dos picos de DRX, demonstram que a fase presente apresenta já as características da referida solução sólida⁵³. Esta solução sólida ainda se encontra bastante próxima do MgTi_2O_5 , verificando-se que a incorporação do alumínio na rede leva à deslocação de alguns dos picos.

Com o aumento de temperatura para 1200 °C há uma evolução nítida da reacção de formação, passando o titanato a ser o componente maioritário, reduzindo-se não só a fracção dos óxidos precursores presentes, como também a fracção de espinela. Esta evolução coincide com o início da formação do pico de DSC que apresenta um máximo a 1280 °C, figura 4.8, e com o decréscimo marcado da velocidade de densificação, que dá origem ao primeiro máximo, figura 4.19.

Como já se havia referido previamente, a 890 °C não se notam alterações significativas na microestrutura da amostra em relação ao material em verde. No entanto, dos 890° para os 1200 °C, como se pode observar nas figuras 4.21 (b) e (c) existe uma evolução microestrutural, verificando-se que para além de haver uma certa densificação, figura 4.19, há também um crescimento do tamanho médio de grão. O aumento do tamanho médio do grão da matriz é observado com mais pormenor nas figuras 4.23 (a) e (b).

Nas amostras com MgO, para temperaturas superiores a 1200 °C, a densificação prossegue, apesar de ser observada uma ligeira redução da velocidade de densificação aproximadamente entre os 1200° e os 1270 °C, figura 4.19, como se pode verificar pela observação das microestruturas das amostras sinterizadas a temperaturas superiores a 1200 °C, figuras 4.21 (d), (e), (f) e (g). Esta evolução da densificação é acompanhada dum crescimento de grão significativo, que é observável nas microestruturas das amostras apresentadas nas referidas figuras 4.21.



(a) 890 °C



(b) 1200 °C

Figura 4.23 - Pormenor da matriz das amostras.

A tendência para um acentuado crescimento do tamanho médio de grão vai fazer com que este ultrapasse o valor crítico de 1 a 2 μm referenciado para o titanato de alumínio¹⁷, tal como se pode constatar a partir da observação das microestruturas apresentadas nas figuras 4.21 (f) e (g). Sendo este tamanho médio de grão superior ao crítico o material vai ter tendência para microfissurar, detectando-se, de facto, o aparecimento microfissuras, nas referidas microestruturas, como se pode verificar no interior das zonas assinaladas por um círculo.

Dos 1200° para os 1400 °C a reacção de formação do titanato de alumínio prossegue, como se pode verificar a partir dos resultados de DRX apresentados na figura 4.20, observando-se que a 1400 °C os precursores foram quase todos consumidos.

Ainda retomando a análise da variação da velocidade de densificação apresentada na figura 4.19, pode pôr-se a hipótese do segundo pico observado na referida curva poder resultar da formação de núcleos de titanato de alumínio a partir dos precursores residuais a 1300 °C. Esta hipótese é corroborada, como referido, pelo último pico endotérmico do DSC, observável em algumas das composições com MgO por volta dos 1380 °C, tabela 4.1, e que coincide com a temperatura de formação do titanato de alumínio puro. No entanto, o crescimento acentuado do grão a partir dos 1330 °C, figura 4.21, é por si só suficiente para diminuir a velocidade de densificação.

Embora e como já referido, a microestrutura da amostra a 1400° e a 1450 °C mostre que a densificação prosseguiu, observando-se uma menor fracção de porosidade

relativamente às amostras de temperaturas inferiores, o valor de densidade medida a 1200°C é igual ao de 1450 °C. Esta discrepância é consequência da menor densidade teórica do titanato de alumínio relativamente à dos precursores e pelo efeito da microfissuração das amostras de temperatura mais elevada.

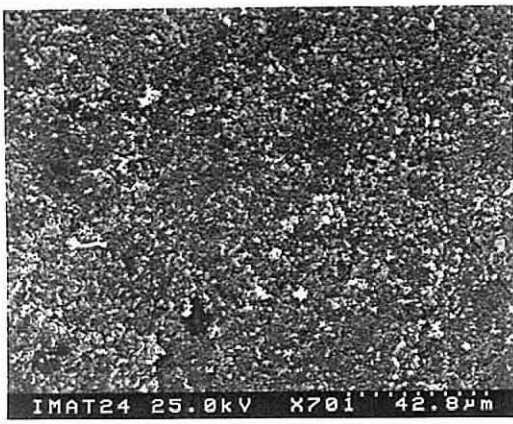
Quer o processo de densificação quer o do engrossamento do grão progridem mais nas amostras com MgO do que no titanato de alumínio sem aditivo como se pode verificar por comparação das microestruturas das amostras sinterizadas a temperaturas mais elevadas, apresentadas nas figuras 4.24.

A velocidade de densificação do titanato de alumínio com MgO é mais elevada provavelmente porque as fases ricas em titânio, nomeadamente a referida solução sólida, que se formam a temperaturas mais baixas, tal como se pode verificar a partir dos resultados apresentados, começam, juntamente com o TiO₂, a densificar nesta gama de temperaturas.

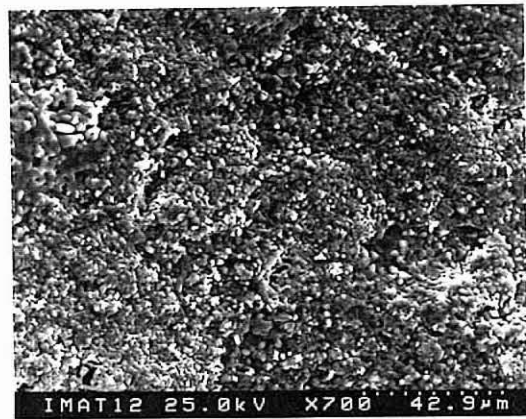
Noutros estudos^{44,45,48} também se observou que o titanato de alumínio com MgO densifica mais que o material sem aditivo. Buscaglia et al.⁴⁸ referiu que a introdução do MgO tinha diferentes efeitos nomeadamente diminuía a temperatura de formação do titanato de alumínio reduzindo a densificação dos óxidos precursores, mas permitindo que se inicie a densificação da solução sólida a temperaturas da ordem dos 1300 °C, ou seja a temperaturas mais baixas.

Para além disso, a microestrutura final das amostras com e sem magnésio é substancialmente distinta, verificando-se que, enquanto nas amostras sem MgO os grãos são arredondados, com um tamanho médio inferior e uma distribuição de tamanhos relativamente estreita, na amostra com MgO existe uma elevada dispersão do tamanho médio de grão, aparecendo uma fracção significativa de grãos de elevadas dimensões com forma paralelepípedicas, mas cuja análise não revela enriquecimento especial nem em TiO₂ nem noutro dos componentes, correspondendo a uma microestrutura quimicamente homogénea.

Uma microestrutura semelhante à da figura 4.24 (g), com grãos alongados e de forma paralelepípedica, foi também observada por Freudenberg e Mocellin²² durante a sinterização reactiva de pós precursores finos onde as condições de síntese favoreciam a nucleação restrita e um crescimento lento dos núcleos de titanato de alumínio.

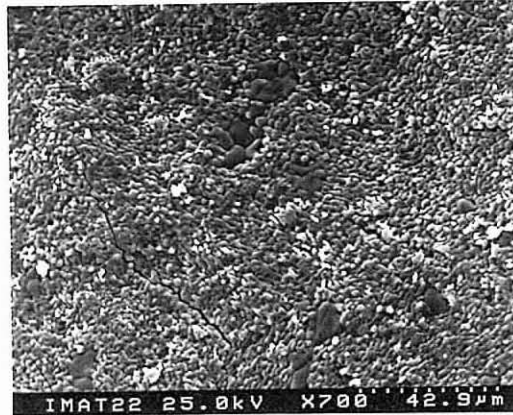


(a) Sem MgO

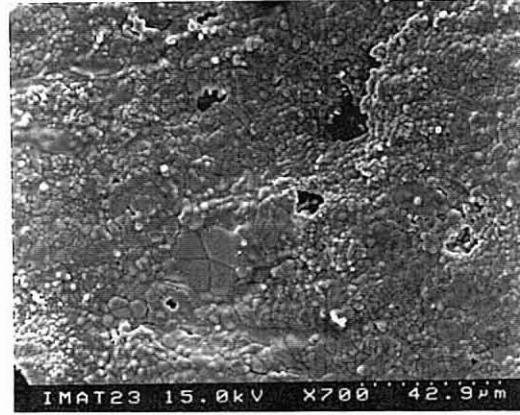


(e) Com MgO

1330 °C

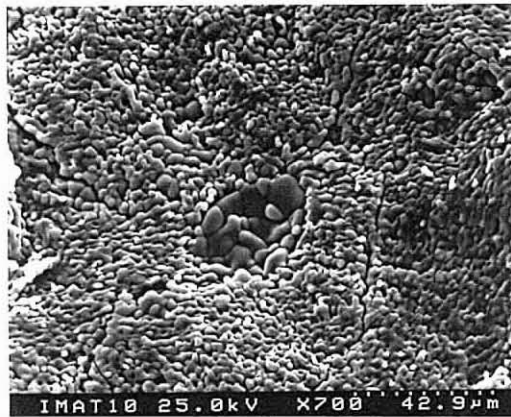


(b) Sem MgO

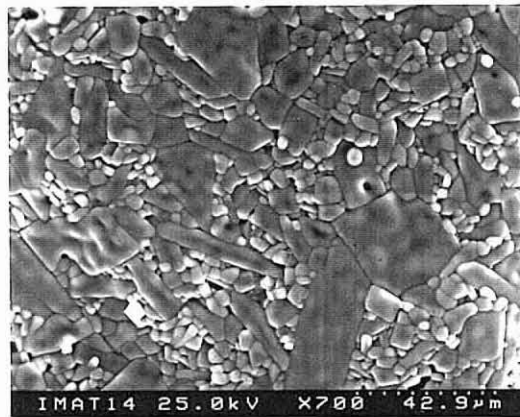


(f) Com MgO

1400 °C

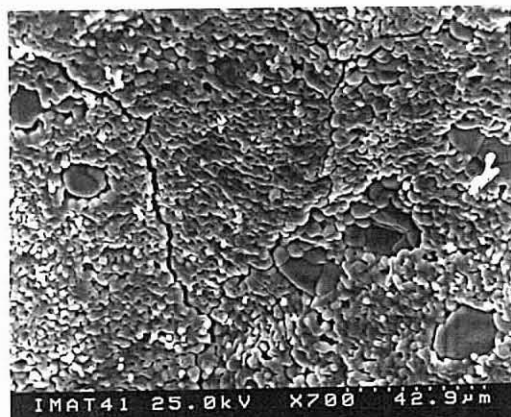


(c) Sem MgO

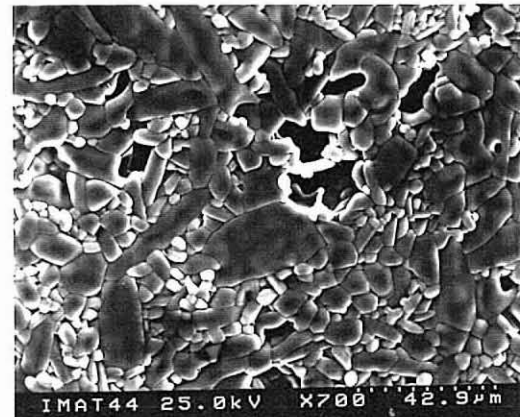


(g) Com MgO

1450 °C



(d) Sem MgO



(h) Com MgO

1500 °C

Figura 4.24 - Comparação das microestruturas das duas composições.

Na amostra com MgO a formação do titanato ocorre a temperaturas inferiores, não havendo uma nucleação muito extensa, começando por se formar uma fase de titanato rica em magnésio que com o aumento de temperatura vai evoluindo lentamente, favorecendo-se dessa forma, como Freudenberg e Mocellin²² verificaram, o crescimento dos núcleos e o desenvolvimento dum hábito cristalino mais próximo da forma de equilíbrio termodinâmico.

No caso das amostras sem MgO, a nucleação do titanato de alumínio começa a temperaturas superiores e deve ser mais extensa, dando origem a uma microestrutura mais fina e homogénea tal como se pode verificar por observação das respectivas microestruturas, figura 4.24.

Pena et al.⁴⁴ e Wolhfromm et al.⁴⁵ também constataram que nas amostras com MgO as microestruturas denotam a existência de grãos com uma razão de aspecto superior à do titanato de alumínio sem aditivo cujas microestruturas indicam ser constituída por grãos quasi-equiaxiais, tal como se verifica a partir das microestruturas apresentadas na figura 4.24. No entanto, em oposição ao que se verifica a partir da figura 4.24, apesar da razão de aspecto ser diferente, constataram que o tamanho médio dos grãos era da mesma ordem de grandeza para as amostras com aditivo e sem aditivo.

Contudo, tal como no presente trabalho, Lianmeng et al.⁴⁷ também observou que o tamanho de grão das amostras com MgO era superior ao da amostra sem aditivo, tendo posto a hipótese de isto se verificar devido à temperatura de formação ser inferior, podendo assim a sinterização e nomeadamente o engrossamento de grão evoluir mais do que no caso da amostra sem aditivo.

Nas amostras com MgO também são observadas zonas ricas em titânio, tal como nas amostras sem MgO, sendo representadas na figura 4.25 alguns exemplos desse tipo de formação para amostras sinterizadas a temperaturas distintas.

A existência destas zonas ricas em titânio, zonas heterogéneas, pode dificultar a reacção de formação permanecendo por isso as fases precursoras até temperaturas mais elevadas. Observa-se na figura 4.20 que o rutilo permanece como uma fase residual.

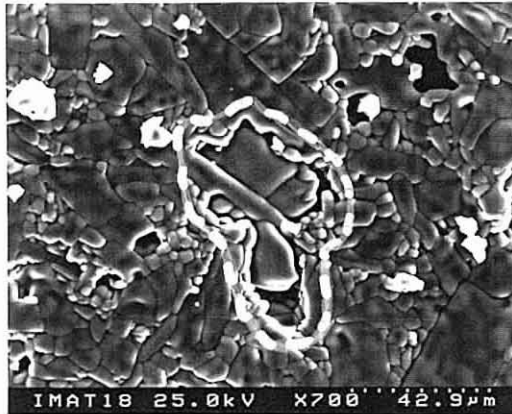
Estas ilhas são menos abundantes no MgO provavelmente pelo facto de haver reacções entre o TiO₂ e o MgO a temperaturas inferiores às de início de densificação dos grãos individuais de titânio que originam a formação das referidas "ilhas".



(a) 890 °C.



(b) 1200 °C.



(c) 1450 °C.

Figura 4.25 - Microestruturas das "ilhas" ricas em titânio nas amostras com MgO.

4.3. Mecanismo de formação e evolução da solução sólida $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ no titanato de alumínio com adição de MgO

A análise da evolução cristalográfica e microestrutural nas secções anteriores mostrou que a síntese do titanato de alumínio é significativamente diferente no material puro e com MgO. Com a adição do MgO a sequência de reacções de síntese é bastante mais complexa e leva à formação duma solução sólida $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$.

A formação dessa solução sólida é referida tanto no trabalho Lianmeng et al.⁴⁷ como no de Buscaglia et al.⁴⁸, contudo, ambos detectam a formação da solução sólida a temperaturas substancialmente mais elevadas do que as aqui observadas, ou seja a 1100°C ⁴⁷ e a 1150°C ⁴⁸, considerando qualquer um deles que a formação se dá a partir da reacção da espinela com os óxidos precursores.

Os resultados deste trabalho mostram, contudo, que a solução sólida $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ se forma a temperaturas inferiores começando a ser detectada por volta dos 890°C .

A evolução da referida solução sólida $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ com a temperatura foi seguida com maior detalhe, neste trabalho, podendo observar-se, na figura 4.26, um deslocamento perceptível dos picos referentes ao titanato para os planos cristalográficos [024] e [042], na gama de temperatura onde a evolução da solução sólida é mais significativa.

O posicionamento dos picos, mais significativos, do titanato às diferentes temperaturas é apresentado na tabela 4.3. Indica-se, também, com base na comparação dos resultados obtidos com o resultado da caracterização das diferentes soluções sólidas do sistema $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ efectuada por Sakkilari et al.⁵³, o enquadramento dos picos, para cada temperatura, na gama de soluções sólidas referenciadas por estes autores.

Como se pode constatar a partir dos resultados apresentados na tabela 4.3, para temperaturas entre 890° e 1115°C a solução sólida $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ enquadra-se numa gama de composições correspondente a uma solução sólida substancialmente rica no componente MgTi_2O_5 .

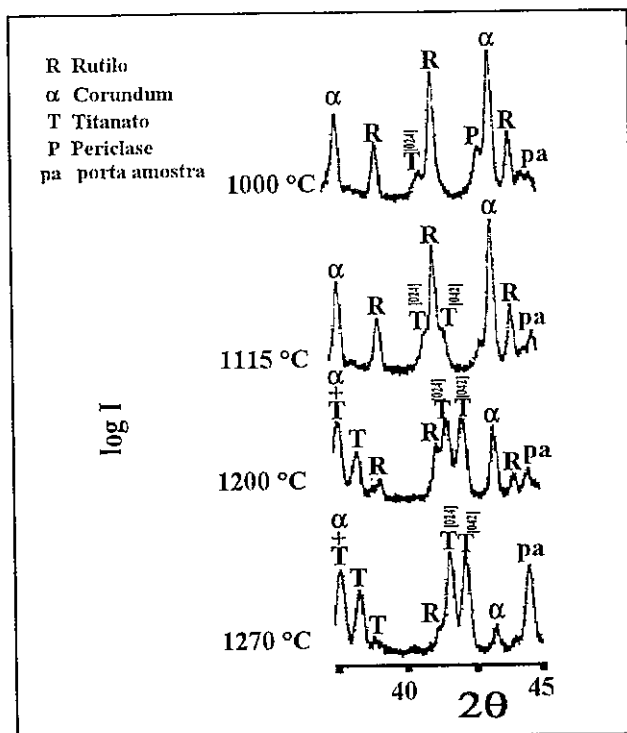


Figura 4.26 - Pormenor dos picos de difracção correspondentes aos planos [024] e [042].

Tabela 4.3 - Alteração do posicionamento dos picos de DRX da solução sólida $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ com a temperatura.

Temperatura (°C)										
(hkl)	890	930	1000	1115	1200	1270	1330	1400	Al_2TiO_5	
002	4.9856	4.9198	4.9525	4.9790	4.8430	4.8242	4.8367	4.8304	4.8367	
020	4.8620	4.7993	4.8304	4.8556	4.7323	4.7203	4.7323	4.7263	4.7203	
110	*	*	*	3.4514	3.3683	3.3623	3.3743	3.3773	3.3563	Espaçamento (Å)
112	2.8459	2.8166	2.8312	2.8333	2.7677	2.7637	2.7697	2.7697	2.7577	
023	2.7419	2.7224	2.7283	2.7302	2.6713	2.6657	2.6713	2.6694	2.6565	
024	**	**	2.2078	2.2078	2.1796	2.1557	2.1593	2.1581	2.1475	
042	**	**	2.1712	2.1712	2.1605	2.1278	2.1313	2.1361	2.1187	
MT_2	(10:90)	(10:90)	(10:90)	(10:90)	(40:60)	(80:20)	(80:20)	(80:20)		$\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$ Gama de composição ⁵³
	(10:90)	(40:60)	(20:80)	(20:80)	(60:40)	100TA	100TA	100TA	TA	

* sobreposto a outro pico

** ainda não detectável

A 1200 °C a solução sólida já enriqueceu substancialmente em titanato de alumínio, uma vez que se enquadra agora na gama de soluções sólidas $40\text{Al}_2\text{TiO}_5:60\text{MgTi}_2\text{O}_5$ e/ou $60\text{Al}_2\text{TiO}_5:40\text{MgTi}_2\text{O}_5$, referenciados por Sakkilari et al.⁵³.

Este tipo de evolução da solução sólida, com o aumento de temperatura, continua a ser perceptível para temperaturas mais elevadas, verificando-se que desde os 1200 °C até aos 1400 °C a solução sólida continua a reagir com alumina e titânia, aproximando-se cada vez mais da solução sólida final, prevista com base na composição preparada. A 1400 °C, utilizando como referências os resultados do estudo efectuados por Sakkilari et al.⁵³, a solução sólida já estará próxima da correspondente à composição $80\text{Al}_2\text{TiO}_5:20\text{MgTi}_2\text{O}_5$.

De forma a se poder entender com mais clareza este mecanismo, fez-se também um estudo da evolução dos parâmetros de rede do titanato desde que é detectada a sua formação até à temperatura mais elevada.

Para se poder fazer esse tipo de caracterização usaram-se ainda os dados cristalográficos referenciados por Sakkilari et al.⁵³ relativos às diferentes soluções sólidas no sistema $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$. Nesse trabalho foram determinados as reflexões características e os respectivos índices de Miller.

Com base nesses resultados, nomeadamente nos índices de Miller, foi possível determinar os parâmetros de rede para cada ponto, com um programa existente no software do computador e que se baseia no método dos mínimos quadrados. A adequação deste método foi testada mediante o cálculo dos parâmetros de rede do titanato de alumínio, numa amostra sem aditivo calcinada a 1330 °C, cujo resultado é apresentado na tabela 4.4 em paralelo com os valores indicados na bibliografia⁹.

Na tabela 4.4 são também apresentados os parâmetros de rede do titanato, ou das soluções sólidas $\text{Al}_2\text{TiO}_5:\text{MgTi}_2\text{O}_5$, para as diferentes temperaturas. Esses valores dos parâmetros de rede são apresentados considerando a estrutura de acordo com o grupo espacial Cmcn para todas as composições.

A variação dos parâmetros de rede com a temperatura pode também ser visualizada na figura 4.27 onde são apresentados de uma forma gráfica os valores apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Variação dos parâmetros de rede do titanato com a temperatura.

Temperatura (°C)	Parâmetros de rede			Ficha ICDD ⁹	
	a_0	b_0	c_0		
	3.7483±0.0003	9.7501±0.0006	9.9802±0.0006	(35-792)	$MgTi_2O_5$
890	3.728±0.015	9.650±0.039	9.895±0.040		
930	3.704±0.017	9.703±0.045	9.901±0.046		
1000	3.697±0.007	9.666±0.018	9.949±0.018		
1115	3.689±0.009	9.648±0.023	9.952±0.024		
1200	3.616±0.009	9.534±0.025	9.717±0.025		
1270	3.610±0.003	9.501±0.009	9.700±0.009		
1330	3.615±0.002	9.505±0.004	9.707±0.004		
1400	3.616±0.007	9.492±0.019	9.700±0.019		
1330	3.588±0.004	9.433±0.010	9.636±0.010		Al_2TiO_5
	3.591±0.001	9.429±0.002	9.636±0.002	(26-40)	

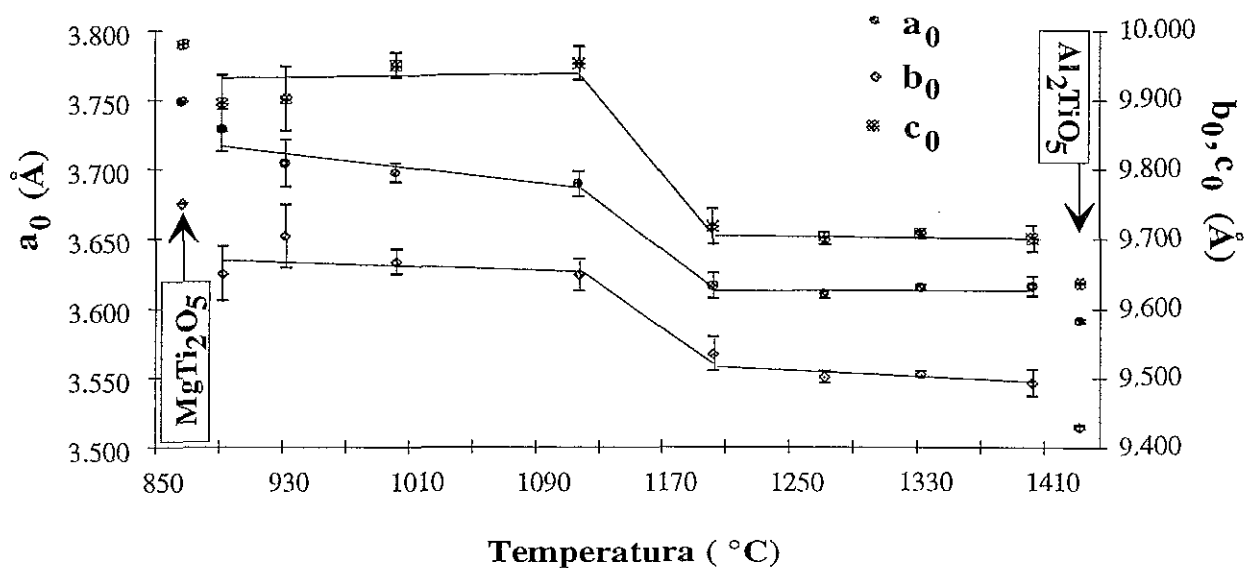


Figura 4.27 - Variação dos parâmetros de rede com a temperatura.

Como se pode verificar a partir dos resultados apresentados na tabela 4.4 e da observação da figura 4.27, a 890 °C, os parâmetros de rede aproximam-se ainda muito dos do MgTi_2O_5 , mas parece observar-se um ligeiro desfasamento, indicando a possibilidade de incorporação de uma pequena fracção de alumina na rede do MgTi_2O_5 .

Os valores destes parâmetros vão-se afastando gradualmente dos relativos à estrutura base do MgTi_2O_5 até 1115 °C. Entre os 1115° e os 1200 °C há uma grande variação nos parâmetros de rede do titanato, aproximando-se agora mais dos do titanato de alumínio. Este facto poderá significar que existe uma transformação estrutural das solução sólida entre os 1115° e os 1200 °C, deixando de ser uma solução sólida com a estrutura base do MgTi_2O_5 com incorporação de alumínio, para passar a ser uma solução sólida com a estrutura base do Al_2TiO_5 , com incorporação de magnésio na rede.

Com o aumento de temperatura os parâmetros de rede continuam a aproximar-se cada vez mais dos do titanato de alumínio demonstrando a existência da referida evolução estrutural, ou seja, que o valor de x da solução sólida prevista por Ishitsuka et al.³⁷ vai diminuindo com o aumento da temperatura, aproximando-se do valor x relativo à fracção de MgO introduzido na composição em causa.

Buscaglia et al.⁴⁸ já tinham observado a existência dum fenómeno deste tipo, tendo-o explicado com base na variação da energia livre do sistema pois segundo eles para temperaturas mais baixas só seriam estáveis as soluções sólidas mais ricas em magnésio. No entanto, com o aumento de temperatura começaria a aumentar a estabilidade das soluções sólidas com menor fracção de MgO, isto é, menor valor de x.

Este tipo de comportamento também pode, segundo estes autores, explicar o facto de nestes sistemas a temperatura de formação ser menor uma vez que se parte de uma composição mais estável a temperaturas baixas evoluindo essa composição à medida que se vão tornando estáveis as soluções sólidas com maior fracção de titanato de alumínio.

Contudo, uma vez que estes autores não conseguiram detectar a formação de nenhum titanato de magnésio a temperaturas mais baixas, partiram do pressuposto que a formação dessa solução sólida se daria a partir da reacção da espinela com a titânia.

Segundo Buscaglia et al.⁴⁸, a 1000 °C, a energia livre padrão, ΔG^0 , envolvida na formação do MgTi_2O_5 , -25110 (J/mol), é menos negativa do que a envolvida na reacção de formação da espinela, -28440 (J/mol), favorecendo a formação da espinela, tendo os

autores utilizado este argumento para justificarem o facto de não terem detectado a formação de nenhuma forma de titanato de magnésio.

Contudo, a temperaturas de 800°-900 °C, segundo os resultados obtidos, a formação do $MgTi_2O_5$ compete com a formação do $MgAl_2O_4$ e até é mais extensa do que esta, figura 4.20. Com o aumento de temperatura, é mais favorável a formação da solução sólida $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$ e a espinela reage com os óxidos precursores para formar também a referida solução sólida.

No entanto, perante os resultados obtidos, neste trabalho, parece mais provável que essa reacção ocorra não só entre a espinela e a titânia mas também entre o titanato de magnésio e as restantes fases presentes na matriz, ou sejam os óxidos precursores remanescentes. Uma vez consumida grande parte da espinela presente, a reacção já só poderá progredir a partir da reacção desta solução sólida rica em magnésio com os óxidos precursores, observando-se a transformação numa solução sólida cada vez mais rica em alumina e titânia, ou seja, em titanato de alumínio, como se pode verificar pela evolução dos parâmetros de rede apresentados na tabela 4.3.

Este tipo de informação pode alargar um pouco mais a compreensão dos mecanismos envolvidos na formação do titanato de alumínio com adição de MgO , podendo-se constatar que se trata dum processo em que estão envolvidos diferentes equilíbrios cujas estabilidades se vão alterando com a variação de temperatura.

Com base nestes resultados pode, então, propor-se uma sequência de reacções para explicar a evolução da formação da solução sólida $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$ com a variação de temperatura. Essa sequência de reacções poderá ser esquematizada da seguinte forma:

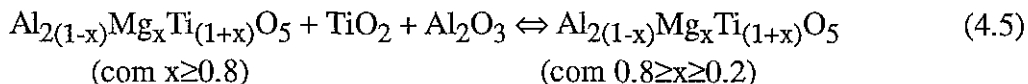
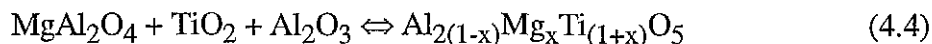
i) Entre os 400° e os 640 °C:



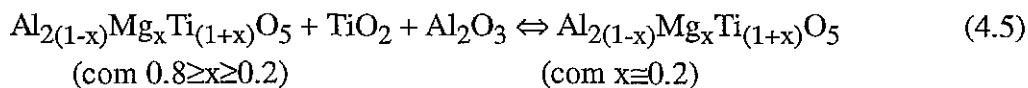
ii) Dos 800° aos 1115 °C ocorrerão em simultâneo as reacções:



iii) Por sua vez, dos 1115° aos 1270 °C virá:



iv) Finalmente para temperaturas superiores a 1270 °C virá:



Para confirmar o papel de precursor do MgTiO_3 na formação da solução sólida, prepararam-se composições onde em vez de se introduzir o MgO na forma de óxido se introduziu na forma de MgTiO_3 , obtido pelo método de Pechini, descrito na secção 3.1.2. do procedimento experimental.

Foram preparados três conjuntos de composições, com relações molares próximas da relativa à amostra Mg_x 5 %p/p MgO , uma com uma fracção de MgO inferior $90\text{Al}_2\text{TiO}_5:10\text{MgTi}_2\text{O}_5$, outra semelhante $80\text{Al}_2\text{TiO}_5:20\text{MgTi}_2\text{O}_5$ e a terceira com fracção superior $70\text{Al}_2\text{TiO}_5:30\text{MgTi}_2\text{O}_5$, sendo, tal como foi referido, a magnésia introduzida não na forma de óxido mas na forma de MgTiO_3 .

Como se pode constatar o MgTiO_3 preparado pelo método de Pechini não é tão reactivo como o MgTiO_3 formado a partir do MgO introduzido nas composições, pois ainda permanece uma determinada fracção de MgTiO_3 por reagir aos 950 °C, figura 4.28, ao contrário do observado na amostra Mg_x 5 %p/p MgO , onde a 890 °C, figura 4.20, praticamente todo o MgTiO_3 formado anteriormente foi consumido.

As composições com fracção de MgTiO_3 superior, foram sinterizadas a duas temperaturas 950° e 1150°C, figuras 4.28 e 4.29, enquanto que a com fracção inferior foi ensaiada somente a 1150 °C.

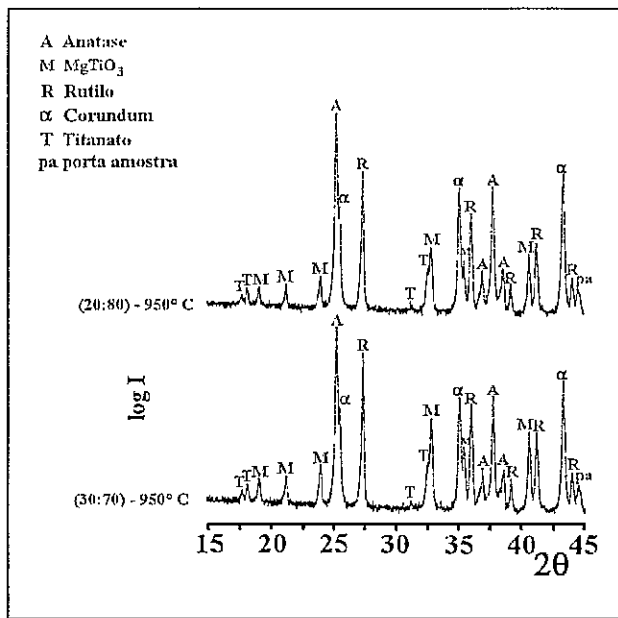


Figura 4.28 - Composições sinterizadas a 950 °C.

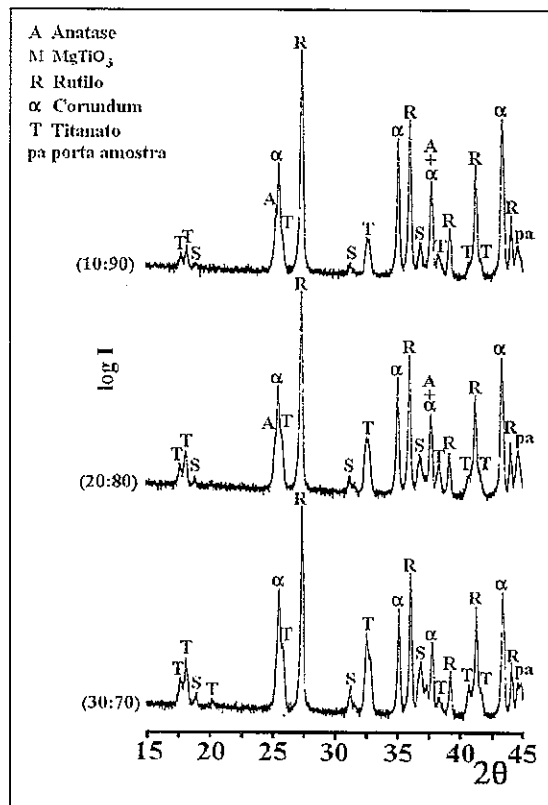


Figura 4.29 - Composições sinterizadas a 1150 °C.

Como se pode verificar a partir da figura 4.28, a 950 °C, em ambas as composições há a formação duma pequena teor de $MgTi_2O_5$, não sendo contudo possível detectar a formação da espinela, o que comprova que o $MgTi_2O_5$ se forma preferencialmente em relação à espinela a temperaturas inferiores a 1000 °C.

A 1150 °C já não existe $MgTiO_3$ observando-se um aumento significativo na fracção de $MgTi_2O_5$, que é tanto maior quanto maior for a fracção de $MgTiO_3$ introduzida. Observa-se também a formação duma pequena quantidade de espinela em todas as composições.

Estas constatações corroboram a sequência de reacções propostas nesta secção para a formação da solução sólida, comprovando que a temperaturas superiores a 1000 °C a formação de solução sólida $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$ e espinela a partir do $MgTiO_3$ se tornam reacções concorrentes e que a formação dessa solução sólida não se processa só a partir da espinela.

5. Conclusões

Com base neste trabalho experimental foi possível confirmar, de acordo com o referenciado na bibliografia, que a síntese do titanato de alumínio é favorecida pela adição de MgO.

A formulação das composições com MgO pode ser relevante na obtenção duma solução sólida de titanato de alumínio com MgO sem a formação de segundas fases. Determinou-se a formação duma solução sólida do tipo $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ donde a introdução do MgO deve ser compensada de acordo com esse equilíbrio. Caso não se utilize este tipo de compensação catiónica, permanecerá sempre após tratamento térmico do pó a temperatura elevada uma fase residual de espinela.

O efeito do MgO na síntese do titanato de alumínio traduz-se na formação duma série de soluções sólidas no sistema $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$. A formação duma solução sólida rica em $MgTi_2O_5$ inicia-se por volta dos 900 °C, a partir do $MgTiO_3$, evoluindo com o aumento de temperatura para uma solução sólida rica em Al_2TiO_5 . Em contrapartida no sistema puro, a formação do titanato de alumínio só é detectável a partir dos 1270 °C.

O início da formação das solução sólidas $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$ a temperaturas inferiores à da sinterização dos óxidos precursores permite, por outro lado, que a densificação da matriz atinja valores significativamente mais elevados que os obtidos no titanato de alumínio puro.

A introdução do $MgTiO_3$ ou eventualmente do $MgTi_2O_5$ como precursor da solução sólida $Al_2TiO_5:MgTi_2O_5$ poderá ser promissor se for garantido uma reactividade mais elevada deste componente simultaneamente com um grau de homogeneização superior ao que foi "observado" neste trabalho.

Bibliografia

1. THOMAS,H.A.J.; STEVENS,R., "Aluminum titanate - A literature review: I Microcracking phenomena", *Br.Ceram.Trans.J.*,**88** (4), 144-151, (1989).
2. LEVIN,E.M.; ROBBINS,C.R.; McMURDIE,H.F., "Figura 316", *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol.I, (1964).
3. AZIMOV,S.A.; GULAMOVA,D.D.; MEL'NIK,N.N.; SARKISOVA,M.Kh.; SULEIMANOV,S.Kh. et al., "Aluminum Titanate obtained in a solar furnace", *Inorg.Mater.*, **20** (3), 399-401, (1984).
4. LEVIN,E.M.; ROBBINS,C.R.; McMURDIE,H.F., "Figura 4376", *Phase Diagrams for Ceramists*, suplemento, (1975).
5. PERERA,D.S.; BOWDEN,M.E., "Nitrogen-containing Aluminum Titanate", *J.Mat.Sci.*, **26**, 1585-1587, (1991).
6. MOROSIN,B.; LYNCH,R.W., "Structure Studies of Al_2TiO_5 at Room Temperature and at 600°C", *Acta Cryst.*, **B28**, 1040-1046, (1972).
7. BUESSEM,W.R.; LANGE,F.F., "Residual Stresses in Anisotropic Ceramics", *Interceram*,**15** (3), 229-231, (1966).
8. HOLCOMBE Jr.,C.E.; COFFEY Jr.,A.L., "Calculated X-Ray Powder Diffraction Data for Beta- Al_2TiO_5 ", *J.Am.Ceram.Soc.*,**56** (4), 220-221, (1973).
9. ICCD - International Centre for Diffraction Data, "The Powder Diffraction File and Related Products", Ficheiro em CD-ROM, (1990).
10. EPICIER,T.; THOMAS,G.; WOHLFROMM,H.; MOYA,J.S., "High resolution electron microscopy study of the cationic disorder in Al_2TiO_5 ", *J.Mater.Res.*,**6** (1), 138-145, (1991).
11. BUESSEM,W.R.;THIELKE,N.R.;SARAKAUSKAS,R.V., "Thermal Expansion Hysteresis of Aluminum Titanate", *Ceramic Age*, **60**, 38-40, (1952).
12. OHYA,Y.;NAKAGAWA,Z.;HAMANO,K., "Crack healing and bending strength of Aluminum Titanate Ceramics at High Temperature", *J.Am.Ceram.Soc.*,**71** (5), 232-233, (1988).
13. BAYER,G., "Thermal Expansion Anisotropy of Oxide Compounds", *Proc.Br.Ceram.Soc.*, **22**, 39-53, (1972).

14. TKACHENKO,V.D.; GARMASH,E.P.; LUPIN,B.K.; LUGOVSKAYA,E.S., "Thermal Expansion of ceramics containing aluminum titanate", *Refractories*, **8**, 501-505, (1988). Original-Ogneupory, N°8, 45-49, August, 1988.
15. CASE,E.D.; SMYTH,J.R.; HUNTER,O., "Grain-size dependence of microcrack initiation in brittle materials", *J.Mater.Sci.*,**15** (1), 149-153, (1980).
16. KUSZYK,J.A.; BRADT,R.C., "Influence of Grain Size on Effects of Thermal Expansion Anisotropy in MgTi₂O₃", *J.Amer.Ceram.Soc.*,**56** (8), 420-423, (1973).
17. CLEVELAND,J.J.; BRADT,R.C., "Grain Size/Microcracking Relations for Pseudobrookite Oxides", *J.Amer.Ceram.Soc.*,**61** (11-12), 478-481, (1978).
18. OHYA.Y.; NAKAGAWA,Z.; HAMANO,K., "Grain-Boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in Aluminum Titanate Ceramics", *J.Am.Ceram.Soc.*,**70** (8), 184-186, (1987).
19. PARKER,FRED J.; RICE,ROY W., "Correlation between grain size and thermal expansion for Aluminum Titanate Materials", *J.Am.Ceram.Soc.*,**72** (12), 2364-2366, (1989).
20. WRIGHT,R.E., "Acoustic Emission of Aluminum Titanate", *J.Amer.Ceram.Soc.*,**55** (1), 54(1972).
21. HENNICKE,H.W.; LINGENBERG,W., "The formation and decomposition of aluminium titanate.I - The reaction of formation of Al₂TiO₅", *C.F.I./Ber.Dt.Keram.Ges.*,**9/10**, 439(1985).
22. FREUDENBERG,B.; MOCELLIN,A., "Aluminum titanate formation by solid-state reaction of fine Al₂O₃ and TiO₂ powders.", *J.Am.Ceram.Soc.*, **70**, 33(1987).
23. HENNICKE,H.W.; LINGENBERG,W., "The formation and decomposition of Aluminum Titanate.: II - The decomposition reaction of Al₂TiO₅", *C.F.I./Ber.Dt.Keram.Ges.*, **3**, 100(1986).
24. THOMAS,H.A.J.; STEVENS,R., "Reaction sintering studies on aluminium titanate", *Science of Ceramics*, Taylor,D.;Inst. of Ceramics, **14**, 273-278, (1987).
25. THOMAS,H.A.J.; STEVENS,R., "Microstructure development during the Reaction Sintering of Alumina and Titania to produce Al₂TiO₅", *Br.Ceram.Proc., Complex Microstructure*, **42**, 117-122, (1989).
26. FREUDENBERG,B.; MOCELLIN,A., "Aluminum titanate formation by solid-state reaction of coarse Al₂O₃ and TiO₂ powders.", *J.Amer.Ceram.Soc.*,**71** (1), 22-28, (1988).

27. FREUDENBERG,B.; MOCELLIN,A., "Aluminum titanate formation by solid-state reaction of Al₂O₃ and TiO₂ single crystals", *J.Mater.Sci.*,**25** (8), 3701-3708, (1990).
28. WOHLFROMM,H.; PENA,P.; MOYA,J.S.; REQUENA,J., "Al₂TiO₅ formation in Alumina/ Titania Multilayer Composites", *J.Am.Ceram.Soc.*,**75** (12), 3473-3476, (1992).
29. MIAO,X.; PONTON,C.B.; MARQUIS,P.M., "The effect of seeding on the microstructural development of aluminium titanates", *Euro-Ceramics III*, 511-515, (1993).
30. TARASOVSKII,V.P.; LUKIN,E.S., "Aluminum titanate - Methods of Synthesis, Microstructure and Properties.", *Refractories*, **6**, 285-294, (1985). Original - *Ogneupory*, **6**, (1985), 24-31/(RUSSO).
31. THOMAS,H.A.J.; STEVENS,R., "Aluminum titanate - A literature review: II Engineering properties and thermal stability", *Br.Ceram. Trans.J.*, **88**, 5, 184-190, (1989).
32. KATO,E.; DAIMON,K.; TAKAHASHI,J., "Decomposition temperature of Al₂TiO₅", *J.Am.Ceram.Soc.*, **63**, 355-56, (1980).
33. JUNG,J.; FELTZ,A.; JAGER,Ch., "Do Aluminium Titanate Solid Solutions Al₂Ti_(1-x)Si_xO₅ Exist?", *Euro-Ceramics II*, Vol.1: Basic Science and Processing of Ceramics, Ed. G.Ziegler & H.Hausner, Koln, 103-107, (1991).
34. KOLOMEITSEV,V.V.; SUVOROV,S.A.; MAKAROV,V.N.; DENISOV,D.E., "Synthesis, Sintering, and properties of Aluminum Titanate", *Refractories*, **8**, 446-452, (1981). Original - *Ogneupory*.
35. TILLOCA,G., "Thermal stabilization of Aluminium Titanate and properties of Aluminium Titanate solid solutions", *J.Mat.Sci.*, **26**, 2809-2814, (1991).
36. BYRNE,W.P.; MORRELL,R.; LAWSON,J., "Thermal expansion characterisation and thermal stability of aluminium titanate", *Science of Ceramics*, Taylor,D.;Inst.of Ceramics, **14**, 775-780, (1987).
37. ISHITSUKA,M.; SATO,T.; ENDO,T.; SHIMADA,M., "Synthesis and thermal stability of Aluminum Titanate Solid Solutions", *J.Amer.Ceram.Soc.*,**70** (2), 69-71, (1987).

38. DEMAESTRI,P.P.; GIANCHELLO,A.; MARTINENGO,P.C. et al., "Influence of some oxides on the thermal characteristics of stoichiometric Al_2TiO_5 ", *Euro-Ceramics*, **2**, 257-263, (1989).
39. KAJIWARA,M., "Sintering and Properties of Stabilized Aluminium Titanate", *Br.Ceram.Trans.J.*, **86**, 77-80, (1987).
40. YANO,T.; NAGAI,N.; KIYOHARA,M.; SAITO,K.; OTSUKA,N., "Thermal and Mechanical Properties of Aluminumtitanate-Mullite Composites (Part 1) Effects of Composition", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94** (9), **Japones - Abstract e figuras legendadas em Ingles**, 970-976, (1986).
41. YANO,T.; KIYOHARA,M.; OTSUKA,N., "Thermal and mechanical properties of Aluminumtitanate-Mullite Composites (Part 2) Thermal Shock Resistance", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94** (11), **Japones - Abstract e figuras legendadas em Ingles**, 1190-1192, (1986).
42. YANO,T.; KIYOHARA,M.; OTSUKA,N., "Thermal and mechanical properties of Aluminumtitanate-Mullite Composites (Part 3) Effects of Aluminumtitanate Particle Size", *J.Ceram.Soc.Japan*, **100** (4), 482-487, (1992).
43. PENA,P.;DE AZA,S.; MOYA,J.S., "Thermal stability of $Al_2TiO_5-Al_6Si_2O_{13}-ZrO_2$ -composites obtained by reaction sintering", *Science of Ceramics*, Taylor,D.;Inst.of Ceramics, **14**, 751-756, (1987).
44. WOHLFROMM,H.; MOYA,J.S.; PENA,P., "Effect of $ZrSiO_4$ and MgO additions on reaction sintering and properties of Al_2TiO_5 -based materials", *J.Mater.Sci.*, **25** (8), 3753-3764, (1990).
45. WOHLFROMM,H.; EPICIER,T.; MOYA,J.S.; PENA,P.; THOMAS,G., "Microstructural characterization of Aluminum Titanate-based Composite Materials", *J.Europ.Ceram.Soc.*, **7**, 385-396, (1991).
46. LEVIN,E.M.; ROBBINS,C.R.; McMURDIE,H.F., "Figura 714", *Phase Diagrams for Ceramists*, suplemento, (1975).
47. LIANMENG,ZHANG; MAOLI,YU; LIXIN,LI, "Structure and properties in aluminum titanate ($Al_2O_3.TiO_2$)-magnesium titanate ($MgO.2TiO_2$) ceramic system", J.Wuhan University of Technology, *Materials Science Edition*, **1**, 45-54, (1991).
48. BUSCAGLIA,V.; NANNI,P.; BATTILANA,G.; ALIPRANDI,G.; CARRY,C., "Reaction Sintering of Aluminium Titanate-I-Effect of MgO Addition", *J.Europ.Ceram.Soc.*, **13**, 411-417, (1994).

49. BUSCAGLIA,V.; NANNI,P.; BATTILANA,G.; ALIPRANDI,G.; CARRY,C., "Reaction Sintering of Aluminium Titanate:II-Effect of MgO Addition", *J.Europ.Ceram.Soc.*, **13**, 419-426, (1994).
50. LIDE,D.R., "CRC - Handbook of chemistry and physics" 71^a Ed., Boston, Chemical Rubber Publishing Company, 4.160-4.177, (1991)
51. FERREIRA,V.M.; AZOUGH,F.; BAPTISTA,J.L.; FREER,R., "Magnesium titanate microwave dielectric ceramics", *Ferroelectrics*, **133**, 127-132 (1992)
52. ZAGHETA,M.A.; VARELA,J.A.;BASTOS,C.M.; PAIVA-SANTOS,C.O.; LONGO,E., "Obtenção e caracterização de PZT a partir de solução orgânica de citratos", *Anais XXXV Cong. Brasileiro Cerâmica*, 93-101,
53. LESSING,P., "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors", *Ceram.Bull.*, **68** (5), 1002-1007, (1989).
54. CHAROLLAIS,F., "Caractérisations de Titanate d'Aluminium Préfritté", *Raport de Stage-CTCV-Coimbra*, Oct. (1992).
55. SAKKILARI,A.V.; KURTSEVA,N.N.; SOLOMIN,N.V.; VAN'KINA,N.M.; EGOROV,Y.K., "Investigation of Solid solutions of the system $Al_2O_3.TiO_2-MgO.2TiO_2$ by X-ray phase analysis", *Inorg.Mater.(Engl.Transl.)*,**14** (6), 862-865, (1978).
56. DEER,W.A.; HOWIE,R.A.; ZUSSMAN,J., "*Minerais Constituintes das Rochas:Uma Introdução*", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 436-443, (1981).
57. YOUNG,W.,S.; CUTTLER,I.B., "Initial sintering with constant rates of heating" *J.Amer.Ceram.Soc.*,**53**, 659, (1970).
58. KYNGERY,W.D.; FRANÇOIS,B., "The sintering of crystalline oxides, I. Interactions between grain boundaries and pores", *Sintering and Related Phenomena*, Ed. G.C. Kuczynski Gordon & Breach, New York, 471, (1967).
59. GRESKOVICH,C.; LAY,K.W., "Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts", *J.Amer.Ceram.Soc.*,**55**, 142, (1972).
60. BROOK,R.,J., "Controlled grain growth", *Treatise on Materials Science and technology*, vol. **9**, Ed. F.F.Y. Wang, Academic Press, New York, 331, (1976).
61. ASTIER,M.; BRULA,G.; LECOMITE,F.; REYMOND,J.P.; VERGNON,P., "Influence of the structure, pressing, atmosphere and doping on the sintering of

spherical particles of titanium dioxide", *Materials Science Monographs*, **4**, Ed. M.M. Ristic, Elsevier, New York, 150-159, (1979).

62. NIKOLIC,L.J.; BAILEY,J.E.; RISTIC,M.M., "Sintering of Al_2O_3 derived from alumina gels" *Materials Science Monographs*, **4**, Ed. M.M. Ristic, Elsevier, New York, 168-177, (1979).