

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE $ZrO_2$ e $ZrSiO_4$ , NAS RESISTÊNCIAS MECÂNICAS E AO CHOQUE TÉRMICO DO $Al_2TiO_5$

Victor Carlos PANDOLFELLI\*  
José Arana VARELA\*\*  
Eilson LONGO\*\*\*

**RESUMO:** A adição de  $ZrO_2$  e  $ZrSiO_4$  na composição  $Al_2O_3TiO_2$  mostrou ser eficiente no aumento da resistência mecânica e ao choque térmico do composto obtido. São discutidas as reações de formação das fases presentes e da influência das mesmas no comportamento térmico e mecânico do composto  $Al_2TiO_5$ .

**UNITERMOS:** Titanatos de alumínio; choque térmico; resistência mecânica; zircônia; zirconita.

### INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais refratários resistentes às bruscas variações de temperatura, tem estimulado um crescente número de pesquisas nesta área. Dentre as composições de materiais resistentes ao choque térmico atualmente em desenvolvimento, destaca-se o titanato de alumínio ( $Al_2TiO_5$ ). Formado através da reação equimolar entre o anatásio e a alumina alfa, o titanato de alumínio apresenta alta refratariedade ( $0,5-1,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), no intervalo de 0-1.200°C, baixa condutividade térmica e alta resistência elétrica (1). Tais propriedades o qualificam para um vasto campo de aplicações nos quais se destacam: mobílias para fornos cerâmicos, cadinhos para fusão de urânio (2), isolantes refratários, suporte catalítico para exaustores de veículos automotivos, cerâmicas especiais etc. Apesar destas ca-

racterísticas, apresenta baixa resistência mecânica ( $80-100 \text{ kg/cm}^2$ ), devido às microtrincas formadas durante a expansão térmica anisotrópica do reticulado.

Segundo LACHMAN (3), as microtrincas desenvolvidas em materiais cerâmicos podem estar associadas a três situações causadoras de tensões no corpo cerâmico:

#### 1 — Formação de uma fase altamente anisotrópica

O hábito cristalino ortorrômbico do titanato de alumínio, apresentando distintos coeficientes de expansão térmica em seus eixos de simetria ( $\alpha_a = 11,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_b = 19,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 2,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) são responsáveis pela anisotropia e formação de microtrincas intergranulares. Durante o resfriamento do corpo de  $Al_2TiO_5$  sujeito a sinterização, se

\* Departamento de Engenharia de Materiais — UFSCAR — 13.560 — São Carlos — SP.

\*\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

\*\*\* Departamento de Química — UFSCAR — 13.560 — São Carlos — SP.

comporta isotropicamente com coeficiente de expansão térmica se aproximando da média de seus três valores principais ( $9,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ). Tal situação se mantém até que o complicado sistema de tensões internas, causadas pela anisotropia dos cristais ortorrômbicos, exceda a tensão de ruptura, causando a formação de microtrincas (4) e a diminuição da resistência mecânica do composto. A formação de microtrincas pode ainda resultar para certos intervalos de temperatura, em coeficientes de expansão térmica negativos ou nulos (5). A formação de microtrincas está associada ao tamanho de grãos do  $Al_2TiO_5$ , sendo que para grãos menores que um diâmetro crítico, o corpo não apresenta microtrincas. A ausência de microtrincas por um lado proporciona o aumento do módulo de ruptura do corpo mas reduz significativamente a resistência ao choque térmico devido ao aumento do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha \approx 9,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ );

## 2 — Inversão de uma fase acompanhada por grande mudança de volume.

A existência de cristais de  $ZrO_2$  na matriz de  $Al_2TiO_5$  pode gerar microtrincas devido à mudança de volume pela transformação tetragonal (t)  $\rightarrow$  monoclinica (m) dos grãos de  $ZrO_2$ . Essas microtrincas geradas nos grãos de  $ZrO_2$ , próximas às extremidades de uma trinca em avanço, pode inibir o avanço da trinca, aumentando assim o módulo de ruptura do composto (6). Por outro lado, a resistência ao choque térmico aumenta devido à nucleação e extensão de uma matriz de microtrincas causadas pela transformação t  $\rightarrow$  m das partículas de zircônia no corpo sinterizado (7,8).

## 3 — Desenvolvimento de um sistema com duas fases apresentando substanciais diferenças de expansão térmica.

Efeito que pode ser verificado quando o espínlio de Aluminato de Magnésio é

combinado com MgO, sendo seus coeficientes de expansão térmica, respectivamente,  $8,5$  e  $14 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , na faixa de  $25-1.000^\circ\text{C}$ .

O desenvolvimento de microtrincas por quaisquer dos mecanismos acima mencionados mostra a possibilidade do aumento de resistência ao choque térmico em materiais cerâmicos, sem deterioração da resistência mecânica, através do controle da microestrutura num material onde a propagação de trincas pode ocorrer de uma forma *quase* estática.

O titanato de alumínio ( $Al_2TiO_5$ ) se apresenta sob formas alotrópicas de alta ( $\alpha$ - $Al_2TiO_5$ ) e baixa temperatura ( $\beta$ - $Al_2TiO_5$ ). O diagrama de fases simplificado do sistema  $Al_2TiO_3/TiO_2$  é apresentado na Fig. 1. A forma  $\beta$ - $Al_2TiO_5$ , com densidade específica de  $3,71 \text{ g/cm}^3$ , é estável entre a temperatura ambiente e  $750^\circ\text{C}$  e também entre  $1.300$  e  $1.820^\circ\text{C}$ , quando se transforma em  $\alpha$ - $Al_2TiO_5$ . No intervalo de temperaturas entre  $750$  e  $1.300^\circ\text{C}$ , há uma região de instabilidade para a forma  $\beta$ - $Al_2TiO_5$ , fazendo com que gradualmente esta se decomponha em  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ .

A sinterização do composto processado a partir da mistura equimolar dos óxidos formadores de  $Al_2TiO_5$ , leva à produção de um corpo altamente friável e pouco denso. A adição de pequenas proporções de  $Fe_2O_3$  (3),  $MnO$  (1),  $SiO_2$  (9) ou  $ZrO_2$  (7), aumenta a resistência mecânica dos corpos de  $Al_2TiO_5$ . A fim de se manter estável a fase de  $\beta$ - $Al_2TiO_5$ , quando usado em temperaturas na faixa de  $750-1300^\circ\text{C}$ , pode-se adicionar  $SnO_2$  ou óxidos de terras raras ( $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  e  $Y_2O_3$ ) à composição (9).

## MATERIAL E MÉTODOS

Como mistura-base preparou-se uma composição equimolar entre  $\alpha$ - $Al_2O_3$  e  $TiO_2$ . Esses óxidos foram cominuídos em moinho vibratório até apresentarem gra-

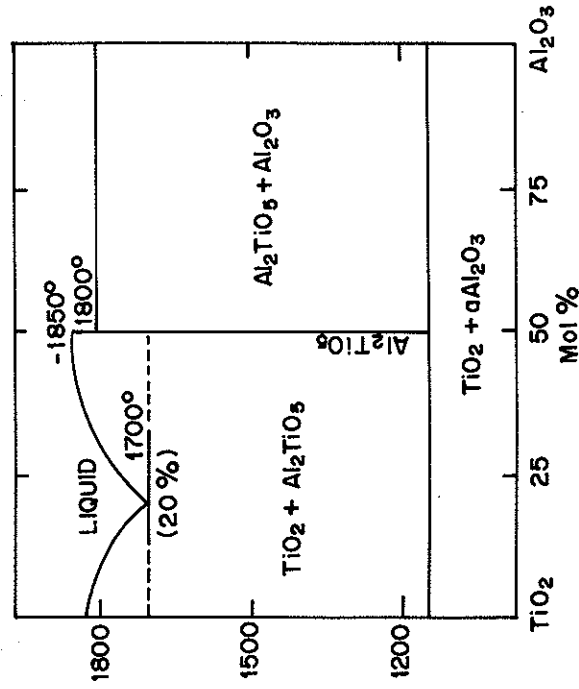


FIG. 1 — Diagrama de equilíbrio do sistema  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ .

mulometria inferior à  $1,5 \mu\text{m}$ . A esta composição foram adicionados  $ZrO_2$  ou  $ZrSiO_4$ , conforme a formulação descrita abaixo:

- C1 100% de  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$
- C2 85% de  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  + 15% de  $ZrO_2$  monoclinico
- C3 85% de  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  + 15% de  $ZrSiO_4$ .

A adição dos óxidos à mistura-base foi efetuada via úmida, com agitação e secagem simultâneas, evitando assim a separação das matérias-primas devido à diferença de densidade.

Após a secagem a mistura foi passada por uma peneira com abertura de  $74 \mu\text{m}$ , adicionado 5% em peso de  $H_2O$  e 3% em peso de um ligante orgânico, para promover aumento da resistência mecânica antes da sinterização.

Utilizando-se uma força de  $500 \text{ kg/cm}^2$  prensou-se corpos de prova retangulares ( $6 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}$ ), os quais foram sinterizados em fornos elétricos para temperaturas variando de  $1.350$  a  $1.580^\circ\text{C}$ . Todas as com-

posições foram sinterizadas por 2 horas às temperaturas de  $1.400$ ,  $1.500$  e  $1.580^\circ\text{C}$ , sendo que a composição-base de  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  foi sinterizada também às temperaturas de  $1.350$  e  $1.450^\circ\text{C}$ .

Os corpos sinterizados foram analisados quanto a sua densidade aparente e módulo de ruptura por flexão.

Através da difração de raios-X estudaram-se a formação de fases e a degradação da fase  $\beta$ - $Al_2TiO_5$  nos compostos de  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  e  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  +  $ZrSiO_4$ .

Nos corpos das três composições sinterizadas a  $1.500^\circ\text{C}$  foi avaliado o comportamento mecânico após choque térmico único. O ensaio foi efetuado após aquecimento por duas horas nas temperaturas de  $300$ ,  $600$  e  $900^\circ\text{C}$ , sendo a seguir os corpos de prova rapidamente mergulhados em água fria, secos e medidos os módulos de ruptura por flexão. As amostras sinterizadas a  $1.500^\circ\text{C}$  foram ainda submetidas a ensaios de choque térmico segundo norma PRE/RS III 26, sendo rom-

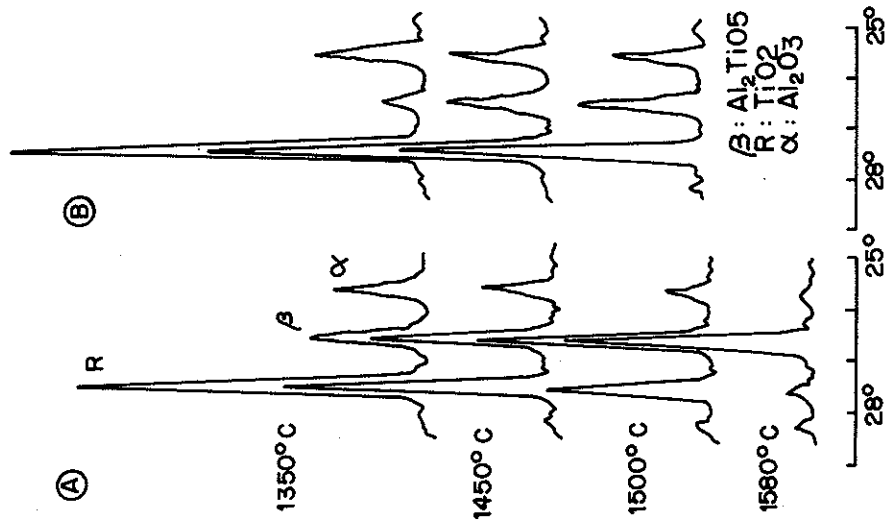
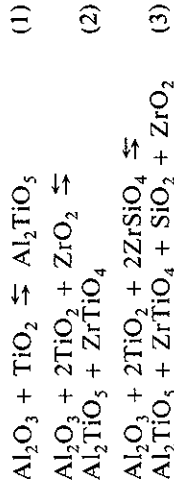


FIG. 2 — (A) Difração de raios-X (CuK  $\alpha$ ) da composição C1 sintetizada em diferentes temperaturas e (B) após tratamento térmico por 168 horas a 900°C.

pidos à flexão após 25 ciclos de choque a um intervalo de temperatura de 900°C.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As três composições foram sintetizadas entre 1350° e 1580°C e os difratogramas das Figs. 2, 3 e 4 caracterizam a evolução das fases formadas. De uma forma geral a temperatura de 1400°C caracteriza a formação da fase  $\beta-Al_2TiO_5$ , estando presentes as espécies que não reagiram. As reações envolvidas durante a sinterização podem ser representadas:



Verifica-se que as composições C2 e C3 reagem para formar um composto de  $ZrTiO_4$  que compete com a formação de  $\beta-Al_2TiO_5$ .

Quando se aumenta a temperatura de 1400 para 1580°C observa-se nas três composições a formação gradativa da fa-

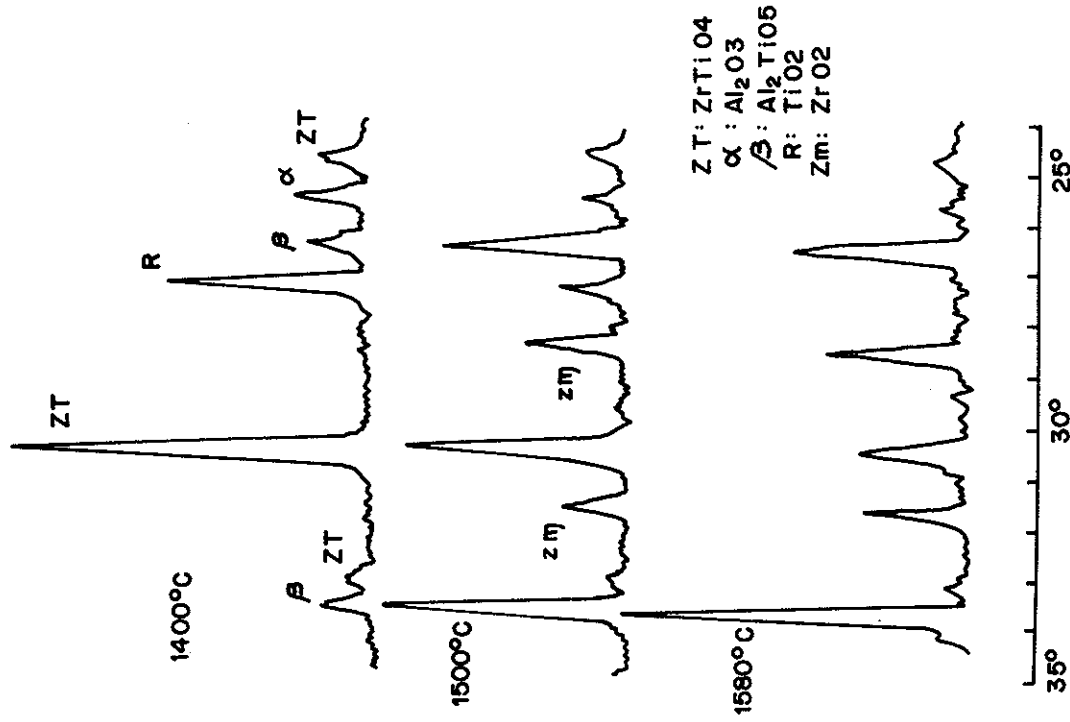


FIG. 3 — Difração de raios-X (CuK  $\alpha$ ) da composição C2 sintetizada em diferentes temperaturas.

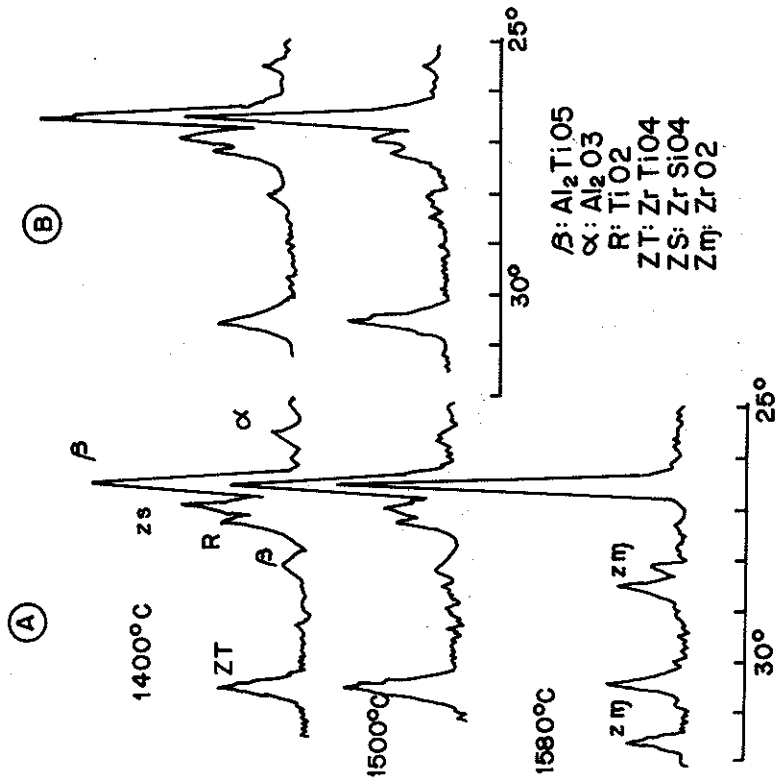
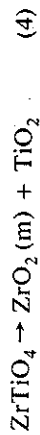
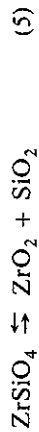


FIG. 4 — (A) Difração de raios-X (Cuk  $\alpha$ ) da composição C3 sinterizada em diferentes temperaturas e (B) após tratamento térmico por 168 horas a 900°C.

se  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> com a diminuição de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> que estão em excesso. Na reação da composição C2 à temperatura de 1500°C começa a aparecer ZrO<sub>2</sub> (monoclinico) devido à decomposição de ZrTiO<sub>4</sub>, segundo a reação



Esta decomposição fornece TiO<sub>2</sub> para reagir com  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aumenta a concentração de  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. A 1580°C, diminui-se a concentração de ZrTiO<sub>4</sub> e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentando-se a quantidade das fases  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> e ZrO<sub>2</sub> monoclinica (Fig. 3). Na reação da composição C3 a 1500°C além da decomposição do ZrTiO<sub>4</sub> existe a decomposição do ZrSiO<sub>4</sub> segundo a equação:



Para esta temperatura,  $\Delta G < 0$  o que implica numa reação espontânea. O ZrO<sub>2</sub> formado inibe a decomposição (4), conforme pode ser visto na Fig. 4. Aumentando-se a temperatura para 1580°C, praticamente todo o ZrSiO<sub>4</sub> é decomposto, diminui-se a quantidade do ZrTiO<sub>4</sub> e forma-se o ZrO<sub>2</sub> monoclinico.

Comparando-se as Figs. 3 e 4 pode-se postular que o ZrO<sub>2</sub> monoclinico formado é devido somente à decomposição do ZrTiO<sub>4</sub>.

Através das Figs. 3 e 4 verifica-se ainda a inexistência de uma forma cristalina de SiO<sub>2</sub>. Por esta razão supõe-se que a

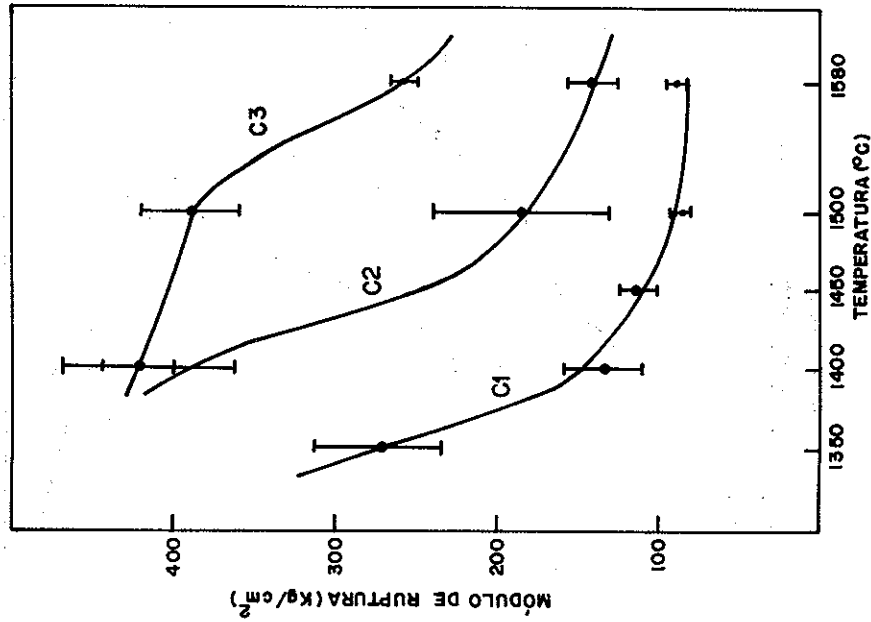


FIG. 5 — Módulo de ruptura a frio das composições de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> sinterizadas em diferentes temperaturas.

silica formada se encontra na forma amorfa.

Para verificar a estabilidade da fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, foi realizado um tratamento térmico a 900°C durante 168 horas para as composições C1 e C3, sinterizadas em várias temperaturas. Os difratogramas das Figs. 3 e 4 mostram que enquanto na composição C1 a fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> diminui com o tratamento térmico, as fases TiO<sub>2</sub> e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentam, indicando a decomposição da fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> em TiO<sub>2</sub> e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado, na composição C3 a fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fica inalterada durante o tratamento térmico, provavelmente

devido à presença da fase ZrTiO<sub>4</sub> que é um fornecedor de TiO<sub>2</sub>.

A influência da adição de ZrO<sub>2</sub> e ZrSiO<sub>4</sub> no módulo de ruptura do Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, com a temperatura, pode ser observado na Fig. 5. Nesta figura verificamos que o módulo de ruptura decresce com a temperatura para as três composições. Este fato está relacionado com o aumento do tamanho de grãos com a temperatura e nas trinças geradas pela fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> devido à anisotropia do cristal. O aumento da performance da composição C2 quando comparado com a composição C1 está associado à presença da fase ZrO<sub>2</sub> mo-

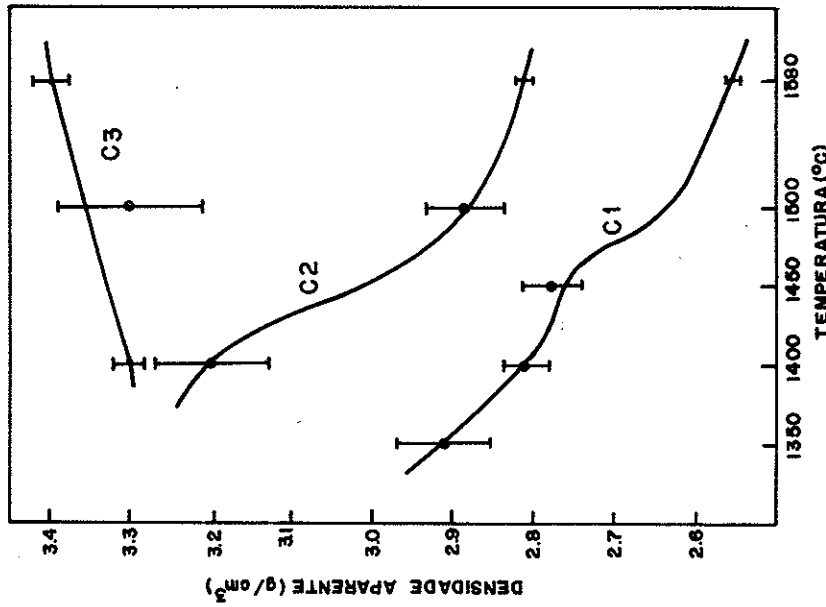


FIG. 6 — Densidade aparente das composições de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> sinterizadas em diferentes temperaturas.

noclínica no corpo cerâmico. Desta forma, a transformação  $t \rightarrow m$  na zircônia induziria microtrincas na matriz, a qual, quando presente próxima às trincas da fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, tendem a estabilizá-las. A composição C3 apresenta o melhor comportamento mecânico como visto na Fig. 5. Este comportamento está associado com a presença da zircônia monoclínica e da sílica amorfa. Enquanto a transformação  $t \rightarrow m$  induziria microtrincas na matriz, aumentando a resistência mecânica da matriz, a sílica amorfa agiria como inibidor ao crescimento de grãos da fase  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, aumentando assim sua resistência mecânica, quando comparada com a composição C1.

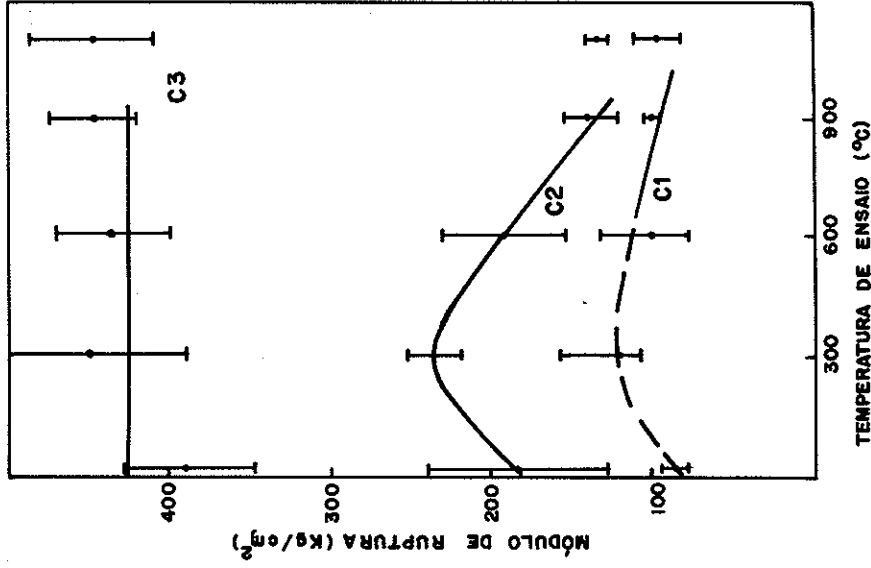


FIG. 7 — Módulo de ruptura a frio das composições sinterizadas a 1500°C, após resfriamento brusco em água fria. Os valores isolados à direita representam módulo de ruptura após 25 ciclos de choque na temperatura de 900°C.

mento de grãos desta fase provavelmente devido à presença da sílica amorfa.

O comportamento dos corpos preparados com as três composições em relação ao choque térmico, pode ser sumarizado na Fig. 7. Nesta figura pode-se verificar o comportamento superior do composto C3. A composição C1 tem um comportamento praticamente inalterado após 25 ciclos de choque na temperatura de 900°C. Isto se deve às microtrincas existentes no compacto que torna a propagação das trincas *quasi* estática. A composição C2

comporta-se ligeiramente superior à composição C1. Entretanto, a sua resistência ao choque térmico diminui à medida que se aumenta o intervalo de temperatura de choque. Esta melhora no comportamento térmico, comparada com a composição C1 deve-se à distribuição de microtrincas nos grãos de ZrO<sub>2</sub>. Entretanto, a composição C3 apresenta um excelente comportamento térmico, mantendo uma resistência ao choque térmico quatro vezes maior do que a composição C1. Este comportamento único se deve provavelmente à pre-

sença da sílica como inibidor ao crescimento de grãos de  $\beta-Al_2TiO_5$ , mantendo assim uma distribuição uniforme de trinças na matriz e nos grãos de  $ZrO_2$ .

#### CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo permitem concluir que a adição de  $ZrO_2$  melhora o comportamento mecânico e térmico da composição  $Al_2TiO_5$ , devido à formação de  $ZrO_2$  monoclínica na estrutura. Esta fase cria microtrinças devido à transformação  $t \rightarrow m$ , que tendem a inibir a propagação das trinças da matriz de

$\beta-Al_2TiO_4$ . A adição de  $ZrSiO_4$ , entretanto, produz um efeito ainda mais positivo na resistência mecânica e ao choque térmico devido, além da presença da zircônia, à presença de  $SiO_2$  amorfa que inibe o crescimento de grãos da fase  $\beta-Al_2TiO_5$ .

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP, FAPESP e CNPq pelo financiamento do projeto.

PANDOLFELLI, C.V. *et alii* — Influence of  $ZrO_2$  and  $ZrSiO_4$  on the mechanical and thermal shock resistance of  $Al_2TiO_5$ . *Ecl. Quim.*, São Paulo, 10:73-82, 1985.

**ABSTRACT:** *The addition of  $ZrO_2$  and  $ZrSiO_4$  in the  $Al_2TiO_5$  composition showed to be efficient on the increase of mechanical and thermal shock resistance of the obtained composite. The reactions of phase formation are discussed and the influence of these phases on the thermal and mechanical behavior of the composite are considered.*

**KEY-WORDS:** *Aluminum titanate; thermal shock; strength; zirconia; zirconite.*

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BHATTACHARYYA, B.N. & SUDHIR, S. — *Ceramic Bull.*, 1963, 10, 115.
2. MORROW, M.K.; HOLCOMBE, C.E. & CROMER, C.A. — *Oak Ridge y - 12 Plant. U.S. Atomic Energy Commission*, 17, 1972.
3. LACHMAN, I.M. & MCNALLY, R.N. — *Ceramic proceeding — engineering and science*. Am. Ceram. Soc., 1981, 337.
4. BUESSEN, W.; THIELKE, N.R. & SARKANSKAS — *Ceram. Age*, 1952, 60, 38.
5. KUSZUK, J.A. & BRADY, R.C. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973, 56, 420.
6. CASE, E.D.; SMYTH, J.R. & HUNTER, O. — *J. Mat. Sci.*, 1980, 15, 149.
7. CLAUSSEN, N. — *Am. Ceram. Soc.*, 1985. (no prelo).
8. STEVENS, R. & EVANS, P.A. — *Br. Ceram. Trans. J.*, 1984, 83, 28.
9. TAKABATAKE, M. — U.S. Patent 4.118.240. 1978.

Recebido em 21.08.85