

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE FERROSILICIO - FeSi_2 EN LA MICROESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DEL TITANATO DE ALUMINIO- Al_2TiO_5 .

Irene Barrios de Arenas^{1*}, Seung - Am Cho².

1: Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio" (IUT-RC), Departamento de Tecnología de Materiales, Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040A. Venezuela.

2: Centro de Materiales. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. IVIC. Apartado Postal 21827, Caracas 1020A. Venezuela.

*E-mail: fredy.arenas@gmail.com

Recibido: 12-Jun-2009; Revisado: 04-Ene-2010; Aceptado: 28-Ene-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2011

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

La formación y descomposición del titanato de aluminio ha sido estudiada en mezclas equimolares de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 , con adiciones de 3-9% de Ferrosilicio industrial como estabilizador estructural del Al_2TiO_5 . Se analizó la evolución microestructural bajo las condiciones: (a) después de la sinterización por reacción en estado sólido de Al_2O_3 y TiO_2 sin y con adición de ferrosilicio y (b) después de 100 horas de tratamiento térmico a 1100°C . Se utilizaron imágenes composicionales de microscopía electrónica de barrido, generadas por electrones retrodispersados. Para determinar las fases estructurales y la composición química se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) respectivamente. En la muestra patrón, es decir, sin aditivo, se observó la formación del titanato de aluminio junto con TiO_2 y Al_2O_3 sin reaccionar; así como, porosidad y agrietamiento característicos de la sinterización reactiva de este tipo de material. Los espectros de DRX de las muestras con ferrosilicio, muestran su efecto en la formación del Al_2TiO_5 y un leve efecto estabilizador en su descomposición al ser sometidas al tratamiento térmico.

Palabras Claves: Titanato de Aluminio, estabilización térmica, ferrosilicio, sinterización reactiva, imagen por electrones retrodispersados.

Abstract

The Al_2TiO_5 formation and decomposition has been studied in equimolar mixtures of Al_2O_3 - TiO_2 powders, with 3-9 wt% industrial ferrosilicon additions as Al_2TiO_5 structural stabilizer. The microstructure evolution under the conditions: (a) solid state reaction sintering of Al_2O_3 and TiO_2 without and with FeSi_2 additions and (b) after 100 hours heat treatment at 1100°C . They were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in backscattering electron mode imaging (BSEI). X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques were used to determine structural phases and chemical composition respectively. The pattern sample, this means, without FeSi_2 , showed aluminum titanate with unreacted TiO_2 and Al_2O_3 and the characteristic microcracking and micropores due to reactive sintering were observed. XRD patterns of samples with ferrosilicon evidenced the effect of this addition on the Al_2TiO_5 formation and a minor structural stabilizing effect on Al_2TiO_5 decomposition in the heat-treated samples.

Keywords: Aluminum titanate, thermal stabilization, ferrosilicon, reactive sintering, backscattering electron mode imaging.

1. INTRODUCCION

El Titanato de Aluminio, Al_2TiO_5 , es una cerámica de gran interés para aplicaciones tecnológicas debido a: su bajo coeficiente de expansión térmica ($1-1,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), su excelente resistencia al choque térmico ($\approx 500 \text{Wm}^{-1}$) y su baja conductividad térmica ($\approx 1,5 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$) [1-2]. Este material es preparado convencionalmente por sinterización reactiva de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 . Presenta dos problemas

importantes: en primer lugar su inestabilidad termodinámica, ya que se descompone por efecto de una transformación de tipo eutéctico, por debajo de 1280°C , en Al_2O_3 y TiO_2 y segundo, su baja resistencia mecánica relacionada con un extenso microagrietamiento producto de la anisotropía en la expansión térmica de los ejes cristalinos, la cual es suficiente para exceder la resistencia a la fractura intrínseca del material. Por esta razón, se requiere estabilizar la estructura mediante el uso de aditivos

que preferiblemente formen solución sólida con el titanato de aluminio, sin afectar su baja expansión térmica.

Se han estudiado diferentes rutas de preparación del Al_2TiO_5 a partir de óxidos por el método sol-gel con adiciones de mullita, obteniendo una disminución del agrietamiento y un aumento de la resistencia del material [3]. Igualmente se han utilizado métodos de precipitación y co-precipitación con adiciones de ZrO_2 , BaO y ZrSiO_4 , obteniéndose un aumento en la estabilidad térmica [4]. Estudios en atmósferas diferentes al aire han demostrado que el Al_2TiO_5 se descompone en un porcentaje mayor a 90% cuando es sometido 4 horas a 1100°C , en vacío (10^{-4} Torr) [5,6].

Adiciones como Fe_2O_3 , MgO ó SiO_2 han sido estudiadas, los dos primeros forman estructuras del tipo pseudobrookitas Fe_2TiO_5 y MgTi_2O_5 formando soluciones sólidas completas con el Al_2TiO_5 [7-10]. El SiO_2 tiene solubilidad limitada [11]; sin embargo, adiciones hasta un 3% en peso producen un ligero aumento de la resistencia mecánica debido a pequeñas cantidades de fase líquida que favorece la densificación; mientras que por encima del 3% ocurre un crecimiento excesivo del grano que va en detrimento de la resistencia mecánica [12].

El comportamiento de los defectos en Al_2TiO_5 se ha investigado usando técnicas de simulación atómica por computación para determinar los mecanismos que permiten la estabilización por intermedio de aditivos, obteniéndose que un exceso de TiO_2 y/o adiciones de MgO estabilizan el material [13]. En el primer caso, la solubilidad del TiO_2 se compensa por intersticiales de oxígeno o vacancias de aluminio y en el segundo caso, la solubilidad del MgO se auto-compensa con intersticiales de magnesio.

La escasa mojabilidad del titanato de aluminio por metales distintos al Hierro, permite su uso en componentes como tubos de succión, canales, tapones, cucharas, protectores de termopares, lanzas de insuflado de gas, utilizados en la metalurgia de no férreos [14-16].

Kato *et al.* [17] encontraron en 1980 que la reacción de transformación eutectoide del Al_2TiO_5 a 1280°C tiene la siguiente relación de energía libre de formación:

$$\Delta G^\circ (\text{Al}_2\text{TiO}_5) = 17.000 - 10,95T \quad (1)$$

De acuerdo a la ecuación (1), la formación del material depende del componente entrópico, $\Delta S^\circ T$ (en K). Navrotsky [18] relaciona esta “estabilización por la entropía” con el desorden del retículo catiónico de las pseudobrookitas. El Al_2TiO_5 como se ha demostrado con otras pseudobrookitas, tendría la posibilidad de ser estabilizado entrópicamente con ciertas contribuciones al desorden catiónico [19]. Es posible que el efecto positivo de la entropía pueda ser reforzado con una entropía adicional en términos de mezclado, por la formación de soluciones sólidas con el titanato de aluminio. Se ha determinado empíricamente que soluciones sólidas que contienen Fe^{+3} y Mg^{+2} , disminuyen la temperatura de descomposición, es decir, aumentan la estabilidad térmica del material. Por el contrario, soluciones sólidas con Cr^{+3} promueven una mayor temperatura de descomposición, es decir, reducen la estabilidad [20].

En vista de la importancia de la estabilización del Al_2TiO_5 , en este trabajo se plantea el uso como estabilizador estructural de 3-9% de Ferrosilicio (FeSi_2), nacional en mezclas equimolares de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 . Su efectividad se analizó mediante la evolución microestructural ocurrida bajo las siguientes condiciones: (a) después de la sinterización por reacción en estado sólido de Al_2O_3 y TiO_2 sin y con adición de ferrosilicio y (b) después de 100 horas de tratamiento térmico a 1100°C .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las composiciones.

Las materias primas utilizadas: alúmina Al_2O_3 de Alcoa A-16SG (>99,7% pureza), titania TiO_2 de Across (>99,5% pureza) y Ferrosilicio grado industrial (56,2% FeSi_2 , 43% Si; $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$ en peso).

La mezcla equimolar de polvos submicrométricos de Al_2O_3 y TiO_2 se realizó por vía húmeda en etanol. El ferrosilicio se incorporó en diferentes porcentajes: 3, 6 y 9% en peso. Las mezclas de las materias primas fueron compactadas uniaxialmente a 300 MPa en matriz de acero. La sinterización de los compactos se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1450°C , con meseta durante 3 horas y, posterior velocidad de enfriamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente.

2.2. Caracterización

Los compactos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con generación de imágenes composicionales por electrones retrodispersados (ERD) y análisis químico por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) incluyendo barridos lineales.

Las probetas fueron sometidas a tratamientos térmicos durante 100 horas a una temperatura de 1100°C, con el objetivo de estudiar la descomposición térmica de las composiciones estudiadas. Esta descomposición se evaluó mediante el cálculo del porcentaje de la fase Al_2TiO_5 presente en cada composición, antes y después del tratamiento térmico. Se utilizó el método del patrón interno [21], donde se establece una relación entre las intensidades de las principales señales de silicio, titanato aluminio, alúmina y titania partiendo de composiciones conocidas como patrones de calibración. Para la cuantificación se agregó a cada composición a ser analizada, 50% en peso de polvo de silicio de alta pureza, y se seleccionaron los picos: Si (111), Al_2TiO_5 (023), Al_2O_3 (104) y TiO_2 rutilo (101).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evaluación de fases cristalográficas y análisis microestructural.

La figura 1 muestra el difractograma de DRX correspondiente a la formación del Al_2TiO_5 , las líneas verticales (en gris), que se encuentran a valores de 2θ determinados, identifican las diferentes fases y su altura está relacionada con la intensidad correspondiente a los datos del Centro Internacional de Difracción (PCPDF). Se evidencia que la temperatura y tiempo utilizados, son suficientes para que ocurra la reacción de obtención casi completa del titanato de aluminio (identificado con \blacktriangle en la figura), ya que las señales más importantes corresponden a las de este compuesto; sin embargo, existe una mínima cantidad de alúmina (\square) y titania (\circ) sin reaccionar. En el espectro de difracción después del tratamiento térmico (fig. 1b), se observa que el titanato de aluminio se descompuso en su totalidad, apareciendo sólo las señales de Al_2O_3 (\square) y TiO_2 (\circ).

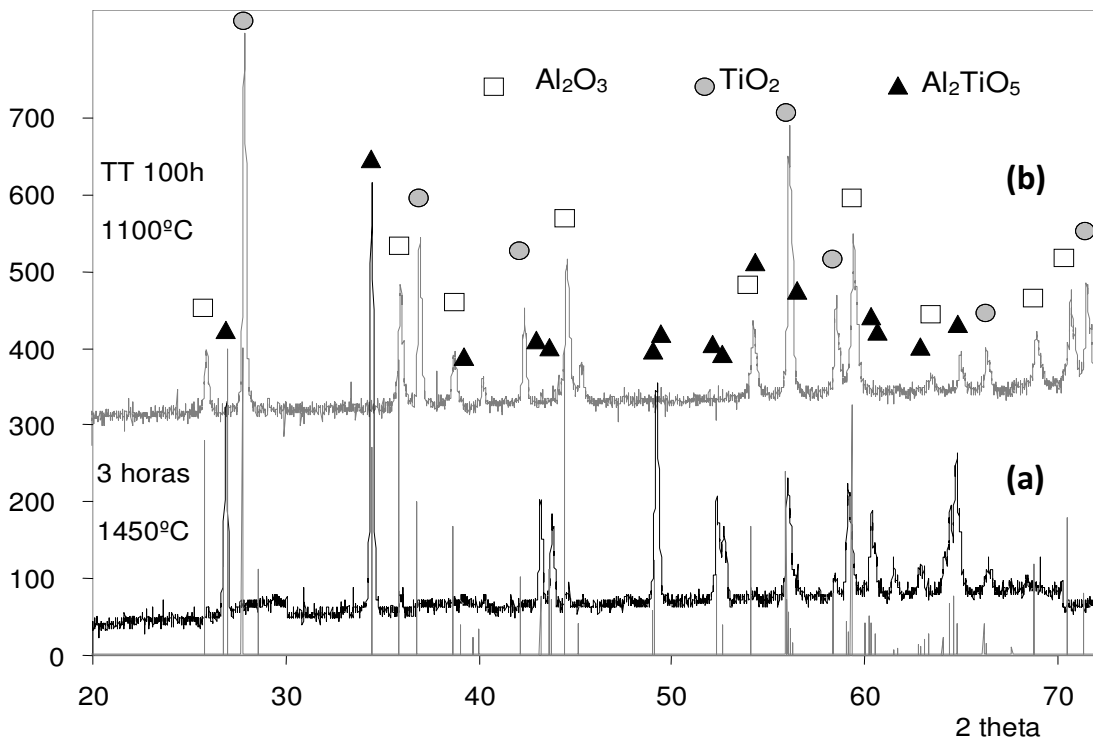


Figura 1. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 , sin adición, sinterizada a 1450°C por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 sin adición, sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

En la figura 2, se puede observar que en la formación del Al_2TiO_5 con los diferentes porcentajes de FeSi_2 , sólo aparecen las señales correspondientes al titanato de aluminio; sin embargo, se presume una reacción incompleta donde el Al_2O_3 y el TiO_2

residuales, son utilizados en reacciones adicionales que ocurren para la formación del Al_2SiO_5 y el $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$, este último producto del eutéctico ternario, entre Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 .

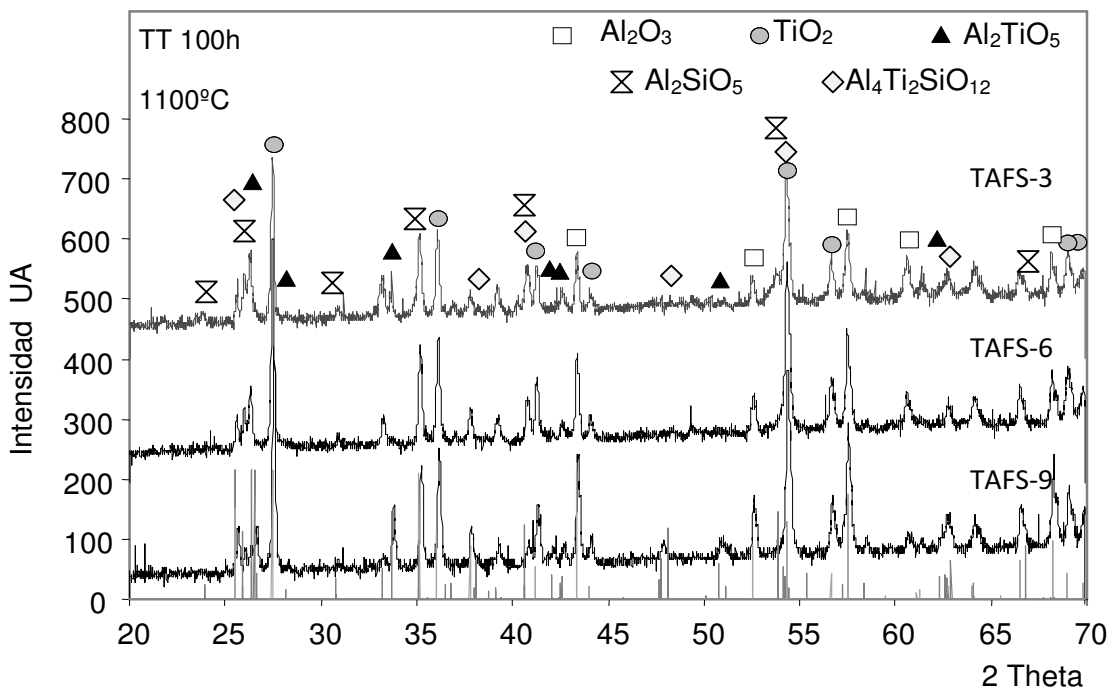


Figura 2. Difractograma de rayos X (DRX): de polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 , con adición de 3,6 y 9% de FeSi_2 , sinterizada a 1450°C por 3 horas.

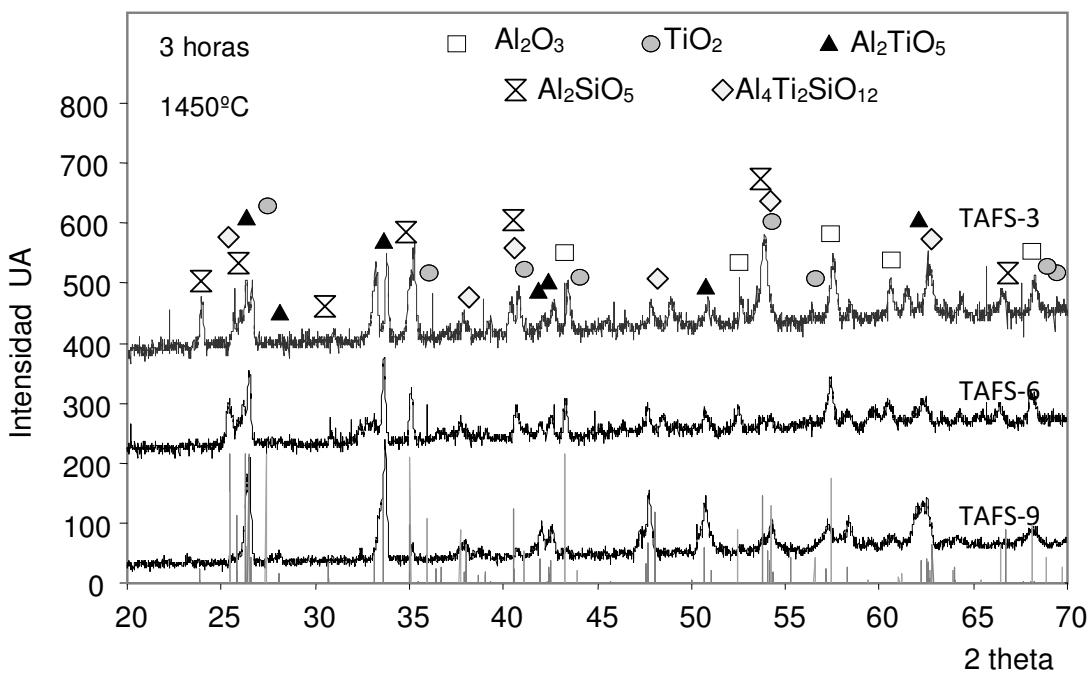


Figura 3. Difractograma de rayos X (DRX): Al_2TiO_5 con adición de 3,6 y 9% de FeSi_2 , sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100°C por 100 horas.

El ligero efecto que tiene el aditivo en la estabilización, se muestra en la figura 3, las señales de titanato son mínimas comparadas con las de los productos de descomposición Al₂O₃ y TiO₂, esto indica que sólo parte de los iones de Fe del FeSi₂ reaccionan y sustituyen los iones de Al³⁺, contribuyendo muy poco al desorden catiónico [19].

Tabla 1. Porcentaje de fases en la formación y descomposición del Al₂TiO₅ calculado por el Método del Patrón interno en DRX.

<i>Formación de Al₂TiO₅</i>			
<i>Sinterizado a 1450°C/3horas</i>			
FeSi ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ TiO ₅
%	% S.R.	% S.R.	Formado
3	21,3	27,0	51,7
6	19,8	25,1	55,1
9	16,9	21,5	61,6
<i>Descomposición de Al₂TiO₅</i>			
<i>luego de T.T. a 1100°C/100 horas</i>			
FeSi ₂	TiO ₂	% Al ₂ O ₃	Al ₂ TiO ₅
%	%D.	%D.	Restante
3	39,01	44,33	16,66
6	36,26	43,13	20,61
9	31,20	42,36	26,44

(%S.R.) = % sin reaccionar; (%D) = % descompuesto

En la tabla 1 se presenta la cuantificación de fases en la formación y descomposición del titanato de aluminio con el aditivo. Se observa claramente que, la formación de titanato de aluminio aumenta con el contenido de aditivo mientras que en la estabilización el efecto es mínimo, ya que no se logra estabilizar un alto porcentaje del titanato formado

En la figura 4 se muestra la imagen del titanato de aluminio sin aditivo, luego de la sinterización de la mezcla equimolar de Al₂O₃ y TiO₂ en aire por 3 horas a 1450°C, la imagen fue tomada por MEB-BSE, que permite diferenciar las fases presentes según su densidad electrónica, a mayor densidad mayor brillo, lo que permite determinar una fase matriz gris claro, y dos fases aisladas una gris oscuro y una blanco brillante.

Además, se observa la extensa porosidad producto de la formación del titanato de aluminio, que ocurre por nucleación y crecimiento, con la difusión de las especies reaccionantes [22] y las microgrietas características de este material, que se generan durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización, por la relajación de las tensiones

térmicas entre los granos adyacentes de distinta orientación, debidas a la fuerte expansión térmica en los ejes cristalinos [23].

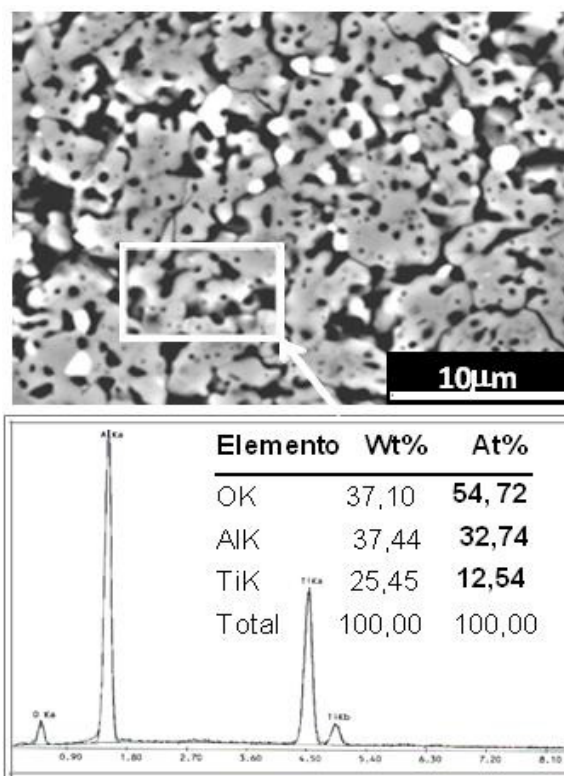


Figura 4. Fotomicrografía de MEB en modo de electrones retrodispersados (BSE) de la muestra patrón de Al₂TiO₅ sin aditivo, sinterizada a 1450°C por 3 horas. El análisis químico elemental por espectroscopía de rayos X, (EDX) corresponde al área señalada en la matriz.

Morfológicamente, se identificó: la fase gris clara porosa como titanato de aluminio, la fase redondeada blanca como titanio sin reaccionar y la fase gris oscura irregular como alúmina sin reaccionar. Además, la presencia de zonas negras que corresponden a la porosidad y microgrietas típicas de este tipo de material.

Para identificar las fases se utilizó análisis elemental por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, (Fig.4 y 5). El resultado del análisis elemental en zonas puntuales, se observa en la Figuras. 5(a) y (b) para TiO₂ y Al₂O₃ respectivamente.

Como en el caso del titanato de aluminio la relación atómica obtenida es bastante aceptable, si se considera la influencia de la matriz, para definir dichas morfologías a las fases analizadas

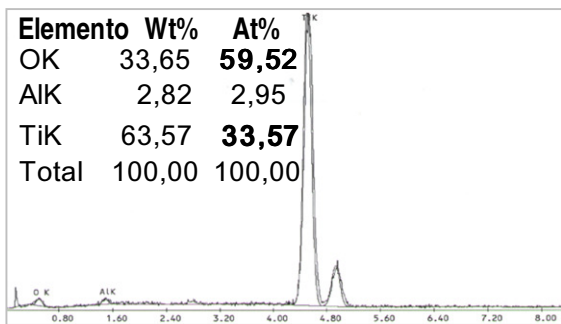
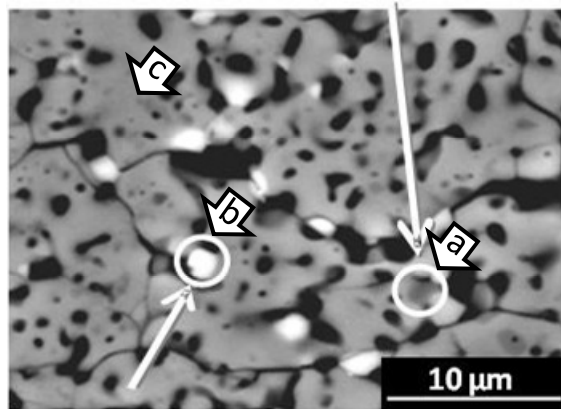
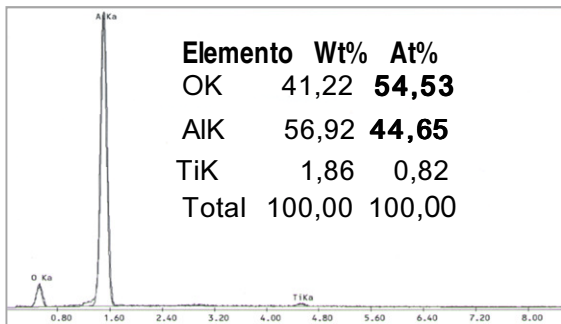


Figura 5. Detalle de la muestra patrón de titanato de aluminio sin aditivo, (MEB/BSE). El análisis puntual elemental (EDX), corresponde a las fases remanentes o sin reaccionar de (a) Al_2O_3 y (b) TiO_2 , y la matriz de Al_2TiO_5 , identificada anteriormente.

La presencia de fases sin reaccionar, observada en las imágenes previas, se debe a la cinética de reacción de formación del titanato de aluminio, la cual está gobernada por un proceso de nucleación y crecimiento de los granos de Al_2TiO_5 y, finalmente por la difusión de los reactantes remanentes a través de la matriz, esto controlado por una difusión muy lenta de las especies reaccionantes (figura 6), como fue encontrado por: Hennicke *et al.*, [24] y Wohlfromm *et al.*, [2]. Existe una diferencia entre la intercara de Al_2TiO_5 con Al_2O_3 o TiO_2 que es el resultado de los diferentes grados de anisotropía en las energías superficiales respectivas

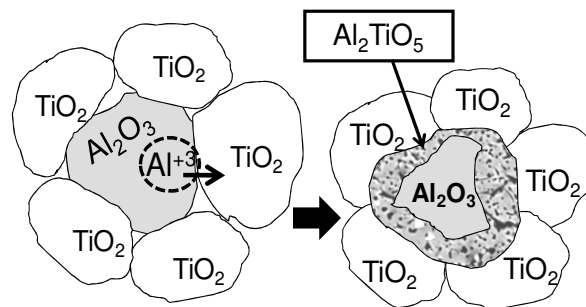


Figura 6. Representación gráfica del intercambio de las especies reaccionantes para la formación del titanato de aluminio, con énfasis en la difusión y las fases remanentes

Se seleccionó una partícula de titania remanente (figura 7), al inicio del barrido ambas señales están mezcladas luego al acercarse a la partícula crece la señal de Ti y decrece la de Al.

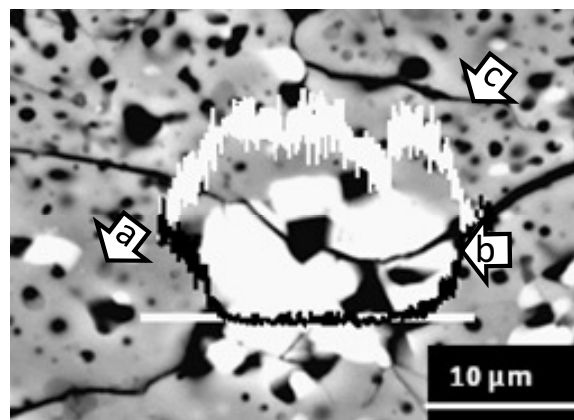


Figura 7. Análisis por Barrido Lineal en muestra de Al_2TiO_5 , sobre partícula blanca brillante que muestran el efecto de la difusión en la formación de este compuesto, para el caso del TiO_2 remanente. La línea blanca corresponde al barrido lineal de Ti, y la negra al de Al. Fases: (a) Al_2O_3 y (b) TiO_2 , (c) matriz de Al_2TiO_5 .

Igualmente en presencia de una partícula remanente de Alúmina como puede verse en la figura 8, al inicio del barrido se alcanza una partícula blanca brillante de titania, repitiéndose el comportamiento anterior, y luego al acercarse a la alúmina, la señal de Al aumenta y la señal de Ti disminuye, hasta volver a la matriz donde se mezclan las señales.

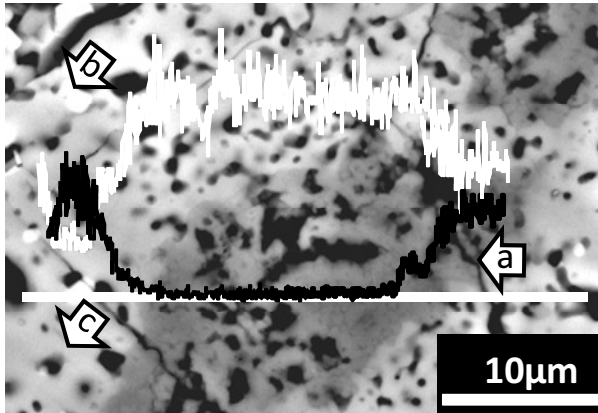


Figura 8. Análisis por Barrido Lineal en muestra de Al_2TiO_5 sobre fase gris oscura embebida en la matriz, que muestran el efecto de la difusión en la formación de este compuesto, para el caso de la alúmina remanente. La línea blanca en esta figura al contrario que en la fig.7 corresponde al barrido lineal de Al y la negra al Ti. Fases: (a) Al_2O_3 y (b) TiO_2 , (c) Al_2TiO_5 .

Aparentemente, las inclusiones de Al_2O_3 tienen un enlace más relajado que el TiO_2 al avance del frente de Al_2TiO_5 , por lo que los resultados de Freudenberg *et al.* [22], sugieren que las especies Al^{3+} deben ser transportadas a través de la capa de TiO_2 y es esta la especie, que controla la formación del titanato de aluminio.

Esto, fue también encontrado por Yan *et al.*, [25], quienes estudiaron la difusión del Al en TiO_2 policristalino dopado con Nb; calculando la difusividad del Al obteniendo un valor de:

$$D_{\text{TiO}_2}^{\text{Al}} \approx 10^{-11 \pm 0,5} (\text{m}^2/\text{s}) \quad (2)$$

a diferencia del valor encontrado por Freudenberg [1], para la difusión del Al en el Al_2TiO_5 , con un valor de:

$$D_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}^{\text{Al}} \approx 10^{-14,2 \pm 1,5} (\text{m}^2/\text{s}) \quad (3)$$

Ambos valores fueron determinados a la misma temperatura, lo que indica que al Al se le facilita el transporte a través del TiO_2 , siendo esta la especie controlante. Por cada cuatro (4) Al^{3+} que entran en el TiO_2 reaccionan o se desplazan tres (3) Ti^{4+} , dando lugar a la formación de dos (2) moles de Al_2TiO_5 .

La etapa final de la reacción corresponde a la eliminación controlada por difusión lenta a través del titanato de aluminio formado, de las “partículas sin reaccionar” (Al_2O_3 y TiO_2), atrapadas durante el crecimiento inicial de las celdas de Al_2TiO_5 .

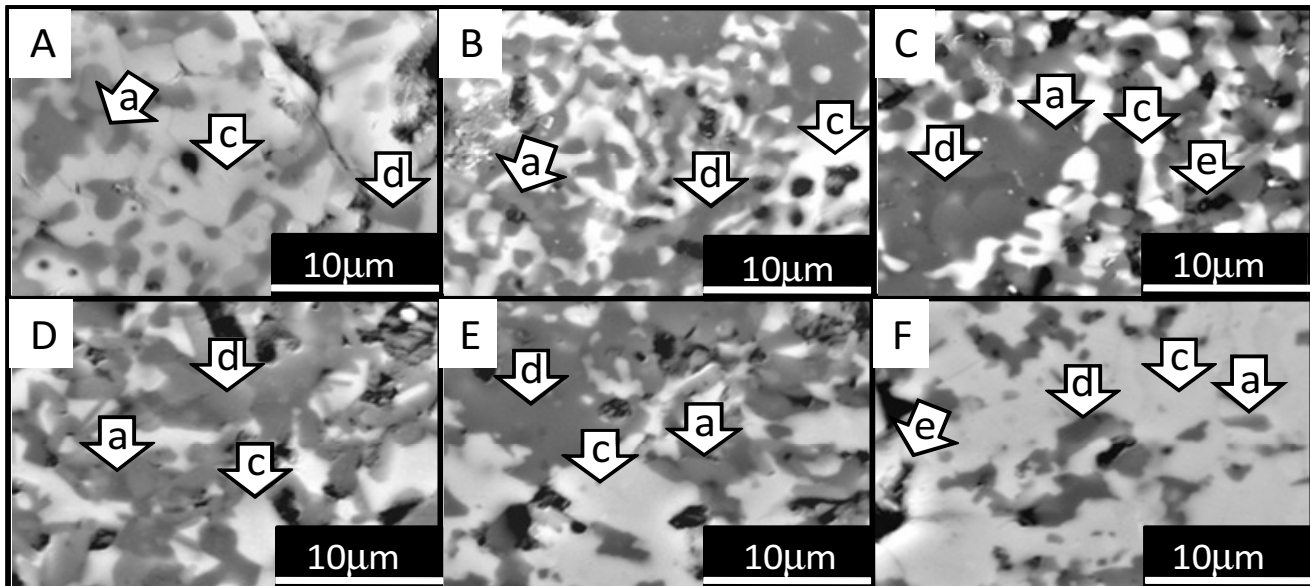


Figura 9. Imágenes MEB-BSE: polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 con adición de 3,6 y 9% de FeSi_2 antes (2A, 2B y 2C) y después del tratamiento térmico (2D, 2E, y 2F) respectivamente, sinterizadas a 1450°C por 3 horas y sometidas a 1100°C / por 100 horas. Fases presentes: (a) Al_2O_3 , (b) TiO_2 que desaparece por completo, (c) Al_2TiO_5 , (d) fase ternaria de $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$, (e) fase con Fe.

En la figura 9, se compara microestructuralmente el efecto de la adición de 3, 6 y 9% en peso de ferrosilicio (56,2%FeSi₂, 43%Si; SiO₂+Fe₂O₃<1 %) antes y después del tratamiento térmico, para verificar la estabilización alcanzada. En las figuras. 9(a-c) se observa para cualquier porcentaje de adición de Ferrosilicio la presencia de Al₂O₃ residual (a), identificada por EDX puntual. No se encontró el TiO₂ (b), porque reacciona completamente para formar la matriz de Al₂TiO₅, fase clara identificada con la letra (c). El eutéctico ternario Al₄Ti₂SiO₁₂ determinado por DRX, se identificó

mediante análisis químico semicuantitativo por EDX (figura 10), como una fase de tono gris oscuro (d). El volumen presente de esta fase aumenta con el porcentaje de aditivo por la presencia de SiO₂ en exceso, por la oxidación del Si, presente en el ferrosilicio al sinterizar en atmósfera oxidante. Por último, se detectó una fase con Fe (más oscura, figura 10) identificada con la letra (e).

En las figuras 9(d-f) se observan las microestructuras del material tratado térmicamente. La cantidad de Al₂TiO₅ sin descomponerse aumenta con el porcentaje de adición de Ferrosilicio.

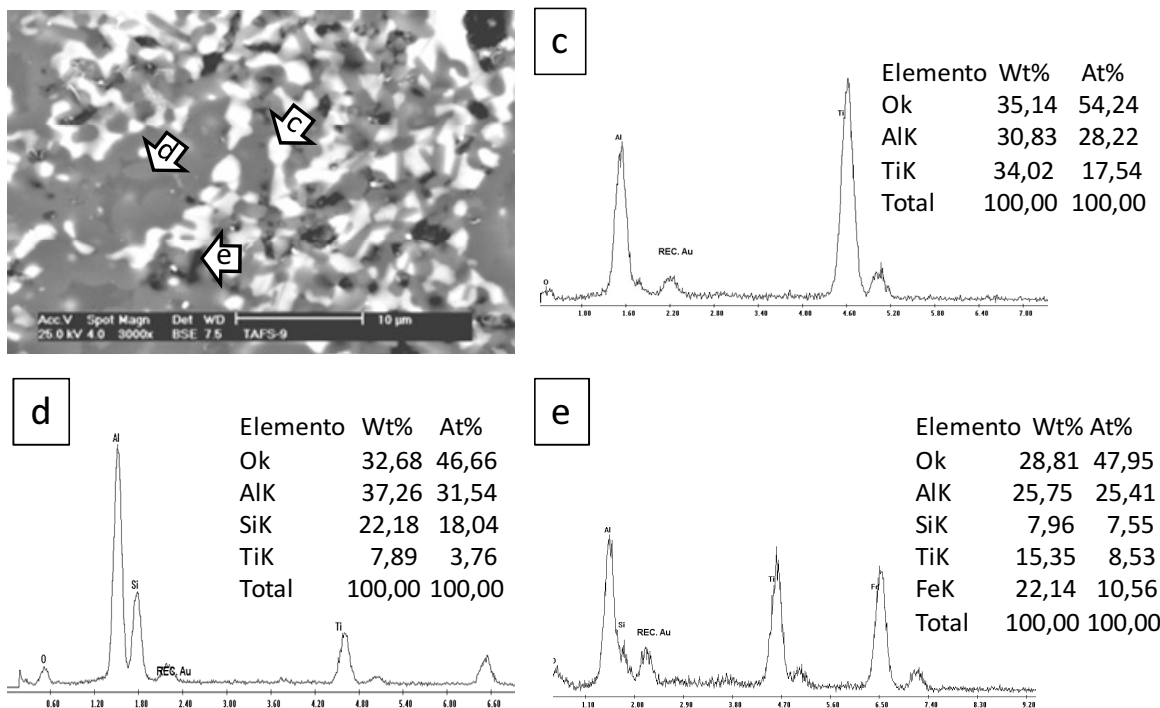


Figura 10. Detalle de la muestra sin T.T. con 9% ferrosilicio, y análisis por EDX de las fase matriz de Al₂TiO₅ (c), de las nuevas fases presentes: la fase gris oscuro: el eutéctico ternario Al₄Ti₂SiO₁₂ (d) y de la fase con Fe (e).

5. CONCLUSIONES

- El ferrosilicio utilizado como aditivo estabilizador probó tener un efecto beneficioso en la formación del Al₂TiO₅; sin embargo, los iones de Fe que reaccionan para contribuir al desorden catiónico, no son suficientes para lograr una estabilización total.
- La presencia de las especies reaccionantes remanentes, fue estudiada utilizando análisis de

barrido lineal. Los resultados obtenidos muestran claramente un gradiente de composición que se debe a la difusión de las especies a través de la matriz. Existe una diferencia entre la intercara de Al₂TiO₅ con Al₂O₃ o TiO₂ que es resultado de los diferentes grados de anisotropía en las energías superficiales respectivas y aunque no existe un acuerdo de los mecanismos de transporte que ocurren. Los resultados microestructurales

inducen a pensar que la eliminación de las partículas remanentes debe proceder por difusión volumétrica a través de la matriz de Al₂TiO₅. Esto explicaría el gradiente de composición observado, así como, la lentitud del proceso de eliminación, que conlleva a la presencia de estas partículas sin reaccionar.

- Las microestructuras obtenidas en las diferentes composiciones, muestran la presencia de un exceso de SiO₂ que promueve la aparición de una fase líquida que da lugar a un eutéctico ternario entre SiO₂-Al₂O₃-TiO₂, corroborado por DRX. El Fe proveniente del aditivo, en primer lugar, formó una fase en conjunto con Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂ y de acuerdo a la estabilización observada del Al₂TiO₅ luego del T.T., se concluye que una fracción de iones de Fe entraron en la estructura de la pseudobrookita de este titanato.

6. AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al FONACIT, por el soporte financiero para la realización de este trabajo a través del Proyecto S1-97001800.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Freudenberg B, Mocellin A, *J.Mat. Sci.* 1990; **25**: 3701-3708.
- [2] Wohlfromm H, Epicer T, Moya JS, Pena P, Thomas G, *J. Euro. Ceram. Soc.* 1991; **7**: 385-396.
- [3] Lee HI, Jeong JY, Lee HM, *J. Mat.Sci.*, 1997; **32**(21): 5687-5695. 3
- [4] Nagano M, Nagashima S, Maeda H, Kato A, *Ceram. Intern*, 1999; **25**(8): 681-687.4
- [5] Oo Z, Low IM, O'Connor BH, *Physica B: Condensed Matter*, 2006; **385-386**(Parte 1): 499-501
- [6] Low, I. M.; Smith, R. I.; Philips, D. N. (Eds.) *Proceedings of AUSCERAM 2002* 30 sep.-4 oct. 2002. Perth W.A. pp 175-176
- [7] Brown I, Mc gavin D, *Fourth Euroceramics. Vol 4*, Italia, editorial Faenza, 1994, p. 487-492.
- [8] Buscaglia V, Nanni P, Battilana G, Alipradi G, Carry C, *J. European Ceram. Soc.* 1994; **13**(5): 411-417.
- [9] Buscaglia, V.; Alvazzi, M.; Nanni, P.; Leoni, M.; Bottino, C.: *Ceramics Charting The Future*. Edit. P. Vicenzini, Techna Srl. (1995) 1867-1875.
- [10] Buscaglia V, Carracciolo F, Leoni M., Nanni P, Viviani M, Lemaitre J, *J. Mater. Sci* 1997; **32**(24):6525-6531
- [11] Ishitsuka M.; Sato T, Endo T, Shimada M., *J. Am. Ceram. Soc* 1987; **70**(2): 69-71.
- [12] Thomas, H, Stevens R, *Br. Cer. Trans. J* 1989; **88**: 184-190.
- [13] Grimes RW, Pilling J, *J. Mat Sci* 1994; **29**(8): 2245-2249.
- [14] Nink H, Keller H, Krauth A, *Giesserei* 1977; **64**: 282-283.
- [15] Krauth A, *Umschau* 1983; **83**: 3335-3336.
- [16] Rieger, W, *Sprechsaal* 1982; **115**:1102 –1107.
- [17] Kato E, Daimon K, Takahashi J, *J. Am. Ceram. Soc* 1980; **63** (5,6) 355-356
- [18] Navrostky A, *American Mineralogist* 1975; **60**: 249-256.
- [19] Morosin B, Lynch RW, *Acta Crystallographica* 1972; **B28**:1040-1046
- [20] Woermann, E.; Die Thermische Stabilität von Pseudobrookit-Mischkristallen; DFG Abschlus-bericht tialit (Az. W. 81/23) 1985
- [21] Klug, H; Alexander, L. *X Ray Diffraction Procedures*. New York (USA): John Wiley, 1954, p. 410.
- [22] Freudenberg B, Mocellin A, *J. Am. Ceram. Soc.* 1988; **71**(1): 22-28.
- [23] Buessem WR. *Internal Mechanical Properties of Engineering Ceramics*. New York (USA). Krigel WW, Palmour H (Eds). Interscience. 1961, p127 -149.
- [24] Hennicke, H.; Lingerberg, W. *CFI/Ber.* 1985; *DKG* 62 [9-12]: 439-45.
- [25] Yan MF, Rhodes WW, *J Appl. Phys* 1982; **53**(12): 8809-8818.