ESTUDIO DE MATERIALES COMPUESTOS DE TITANATO DE ALUMINIO Al_2TiO_5 ESTABILIZADO CON ILMENITA $FeTiO_3$ Y REFORZADO CON Al_2O_3 y TiO_2

Irene Barrios de Arenas[1*], *José Reyes Gasga*[2]

1. Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio", Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040. Venezuela

2. Instituto de Física UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F. Apartado Postal 20364 México, DF01000

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

Recibido: Nov-2008; Revisado: 16-Jun-2010; Aceptado: 21-Jun-2010
Publicado On-Line el 30-Jul-2010
Disponible en: *www.rlmm.org*

Trabajo presentado en el congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*"celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Debido a su baja expansión y conductividad térmica, así como su elevada capacidad para soportar choques térmicos, el titanato de aluminio (Al_2TiO_5) es un material utilizado para el aislamiento térmico de diversos componentes ingenieriles e idóneo para ciertas aplicaciones en motores de combustión. Sin embargo, esta aplicación está limitada por su baja resistencia mecánica y su inestabilidad térmica a temperaturas por debajo de 1280ºC. En este trabajo, se estudiaron materiales con matriz de titanato de aluminio estabilizado con ilmenita pura e ilmenita mineral venezolana procesada y reforzados con exceso de Al_2O_3 y TiO_2 obtenidos "in situ", mediante sinterización reactiva. En esta investigación se presenta un estudio por Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) del material compuesto, con el fin de determinar y correlacionar el efecto estructural de la ilmenita y del refuerzo con la estabilidad del titanato de aluminio.

Palabras Claves: *Titanato de aluminio, alúmina, titania, ilmenita, sinterización reactiva, análisis estructural.*

Abstract

Due to its low expansion and thermal conductivity, as well as its high thermal shock resistance, aluminum titanate (Al_2TiO_5) is a material used as thermal barrier in diverse engineering components and interesting for some applications in combustion motor parts. However, this application is limited due to its low mechanical resistance and thermal stability below 1280°C. In this work, it has been studied aluminum titanate materials stabilized with pure and mineral processed Venezuelan ilmenite and reinforced with excess Al_2O_3 and TiO_2 obtained "in situ" by reactive sintering. X ray diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) of the composite material has been performed in order to determine and correlate the structural effect of the ilmenite and reinforcements with the stability of aluminum titanate.

Keywords*: Aluminum titanate, alumina, titania, ilmenite, reactive sintering, structural analysis.*

1. INTRODUCCIÓN

La falla catastrófica de materiales cerámicos ingenieriles, ocurre generalmente cuando estos son utilizados en ambientes donde se desarrollan esfuerzos térmicos, debido a los cambios bruscos de temperatura. Estos esfuerzos térmicos son una función de la expansión térmica, la conductividad térmica, la resistencia y el módulo de Young. Debido a que, un material con expansión térmica cercana a cero puede minimizar los esfuerzos térmicos durante los cambios de temperatura, se ha realizado mucho trabajo en la búsqueda de materiales con esta característica [1-9]. El titanato de aluminio (Al_2TiO_5), convencionalmente obtenido por sinterización reactiva de la mezcla equimolar de polvos de Al_2O_3 y TiO_2, ha sido reconocido como un material con estas propiedades, para ser utilizado donde se requiere resistencia al choque térmico [10-12]. El titanato de aluminio es uno de los diferentes materiales que cristalizan en la llamada estructura pseudobrookita. En general son de composición $M_2^{+3}\ Ti^{+4}\ O_5$ (en las cuales M^{+3} puede ser Fe, Ti, Ga ó Al) ó $M^{+2}\ Ti_2^{+2}O_5$ (donde el M^{+2} puede ser Mg, Ti, Fe, ó Co). Los coeficientes de expansión térmica

 0255-6952 ©2010 Universidad Simón Bolívar (Venezuela)

para el Al_2TiO_5 han sido medidos por métodos con polvos por Li *et al* [13]; y usando un horno para monocristales a alta temperatura por Morosin y Lynch [11], concordando los resultados obtenidos por ambos métodos. A temperatura ambiente los coeficientes de expansión térmica son 9,8 x 10^{-6}; 20,6 x 10^{-6} y –1,4 x 10^{-6} ºC^{-1} a lo largo de los ejes cristalográficos a, b y c, respectivamente.

Existe particular interés en los materiales de este tipo, los cuales cuando se calientan, se contraen por lo menos a lo largo de una dirección cristalográfica. Li *et al.* [13] sugirieron que una característica crítica de la anisotropía cristalina que conlleva a la anisotropía en la expansión térmica, es el grado de distorsión del poliedro de coordinación atómico. Por distorsión se entiende que la longitud y ángulos de los enlaces varían marcadamente entre los cationes.
Este material presenta dos problemas importantes: inestabilidad termodinámica por debajo de 1280°C y muy baja resistencia mecánica debido a la alta densidad de microagrietamiento, producto de su alta anisotropía en la expansión térmica. El primero de ellos se explica mediante el proceso opuesto de formación y descomposición que se encuentra en un equilibrio dinámico, habiéndose reportado diversas temperaturas de equilibrio o transformación total entre 1200-1300°C [14-17]. La reacción es:

$$Al_2TiO_5 \Leftrightarrow Al_2O_3 + TiO_2 \qquad (1)$$

El Al_2TiO_5 como otras pseudobrookitas puede ser estabilizado entrópicamente según Navrotsky [18], con ciertas contribuciones al desorden catiónico [11]. Es aceptable 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 que soluciones sólidas que contienen Fe^{+3} y Mg^{+2}, aumentan su estabilidad termodinámica bajando su temperatura de descomposición [19-20]. En referencia a la baja resistencia mecánica del Al_2TiO_5, se ha demostrado que existe un diámetro crítico en el tamaño de grano, el cual al ser excedido promueve un extenso microagrietamiento intergranular que disminuye la expansión térmica [20-22].

La casi insolubilidad del Al_2O_3 y del TiO_2 en el Al_2TiO_5, hace que una pequeña desviación de la composición equimolar de éste, genere la aparición de la fase secundaria de α-Al_2O_3 o de TiO_2-rutilo en los bordes de grano [23-25]. Ohya *et al* [23] y Quian *et al* [24] encontraron que el Al_2O_3 tiene un efecto inhibidor sobre el crecimiento de grano, mientras que Hori *et al* [25,26) observaron este efecto pero, sí un aumento significativo de la resistencia del material compuesto, al igual que en otros trabajos [24,27-29], con un aumento importante en la expansión térmica [25] y en consecuencia, una degradación de la resistencia al choque térmico [30,31]. Quian *et al* [25] observaron que la densidad de muestras sinterizadas a 1500°C aumentó con la relación Al_2O_3/TiO_2; mientras que Hori *et al* [26] encontraron que un exceso de Al_2O_3 empeoraba la densificación a 1310°C. Cantidades importantes de Al_2O_3 (más de 25% molar) producen también un notable aumento del módulo de Young y de la conductividad térmica [32].

Al contrario de la alúmina, un exceso de TiO_2 acelera la formación y la densificación del titanato de aluminio [24,25]. Esta observación parece confirmar el papel del TiO_2 como medio de difusión rápido propuesto por Freudenberg *et al* [33]. Hori *et al* [26] interpretó el menor aumento de la resistencia mecánica y el descenso de la expansión térmica como indicios de que la rápida formación del Al_2TiO_5 en presencia de TiO_2 aumenta la anisotropía de los cristalitos.
En esta investigación se propone estudiar la influencia sobre la microestructura y estabilidad térmica del Al_2TiO_5 de los aditivos: Ilmenita pura ($FeTiO_3$) y mineral venezolano beneficiado (98,52% $FeTiO_3$) proveniente de la zona de boquerones, estado Bolívar; posibles formadores de solución sólida, que no han sido utilizados anteriormente, pero que sus propiedades físicas los califican para esta sustitución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron materias primas de grado reactivo: Al_2O_3 (ALCOA 99,9%; D_{50} = 0,60 µm), TiO_2 (ACROSS 99,5%; D_{50} = 0,88 µm), $FeTiO_3$ (ROC-RIC 99,99%; D_{50} = 2,60 µm). En el caso de la ilmenita pura y del mineral venezolano purificado (98,52%; D_{50} = 4,70 µm) el tamaño de partícula original, fue disminuido a un promedio de 0,82 µm y 0,88 µm, respectivamente, en jarras y con bolas de alúmina.

Se prepararon en total cuatro (4) mezclas. Las dos (2) mezclas equimolares iniciales de Al_2O_3 y TiO_2 (56% de Al_2O_3 y 44% de TiO_2, en peso) con 6% en peso de cada tipo de ilmenita fueron modificadas con un exceso de 25% molar de Al_2O_3 y 25% molar de TiO_2 por separado, para la generación de los

materiales compuestos. El mezclado se realizó vía húmeda con alcohol isopropílico utilizando jarras y bolas de alúmina por espacio de 6 horas. No se adicionó aglomerante o lubricante a la mezcla y ésta fue secada a 120ºC durante 24 horas. El material fue desagregado en un mortero de alúmina previo al conformado de las probetas mediante compactación uniaxial a una presión de 300 MPa. El horno utilizado para el sinterizado de las muestras fue un equipo Thermolyne programable, modelo F46248CM, con resistencias de $MoSi_2$. La sinterización reactiva se realizó en atmósfera de aire durante tres (3) horas a 1450°C. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min., y la velocidad de enfriamiento fue de 15°C/min., la cual es lo suficientemente rápida para evitar la transformación eutectoide: $Al_2TiO_5 \rightarrow Al_2O_3 + TiO_2$ [31].

Para el análisis estructural por difracción de rayos X (DRX) las muestras sinterizadas fueron finamente molidas en mortero de alúmina. Las evaluaciones se realizaron en un difractómetro Philips modelo PW-1840 con cátodo de Cu (Kα con λ= 1,5405) y filtro de Ni, bajo las siguientes condiciones de operación: intensidad de corriente = 20 mA, voltaje = 40 kV, velocidad de barrido = 0,02 (2θ/s), Constante de tiempo (τ)=1 y rango de barrido de 20 a 70°. La cuantificación del Al_2TiO_5 formado se realizó por el método de patrón interno, mediante determinación directa basada en la metodología de Klug y Alexander [33], utilizando las señales Al_2TiO_5 (023), α-Al_2O_3 (104) y TiO_2 rutilo (110), que son las señales de difracción representativas de los tres componentes de las muestras estudiadas, en el rango de 2θ analizado.

La evaluación microestructural se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Philips XL30 acoplado a un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (EDX), marca EDAX – DX4. En aquellas muestras preparadas por ceramografía convencional, donde no se definió claramente el límite de grano fue necesario atacar las superficies pulidas con HF al 15% a temperatura ambiente por 1min. La generación de imágenes composicionales se realizó utilizando la señal de electrones retrodispersados (BSE). La determinación del tamaño de grano y el porcentaje de grietas y de fases presente, se llevó a cabo por análisis de imágenes con un analizador iDXa 097 EDAX, utilizando 10 campos a un mismo aumento por cada muestra.

Con la finalidad de cuantificar la estabilización del Al_2TiO_5, las muestras sinterizadas que fueron sometidas a tratamiento térmico (T.T.), a 1100°C por 100h., se analizaron microestructuralmente y por DRX, utilizando patrón interno con Si, evaluándose las señales de difracción siguientes: Si (111); Al_2TiO_5 (023), Al_2O_3 (104) y TiO_2 (101). La altura de las señales se estableció experimentalmente con mezclas de composición conocidas como estándar. Las relaciones utilizadas para determinar la concentración en peso de Al_2TiO_5, Al_2O_3 y TiO_2 a partir de la altura de las señales fueron:

$$C_{Al_2TiO_5} = K_1 [I_{Al_2TiO_5\ (023)} / I_{Si\ (111)}] \quad (2)$$

$$C_{Al_2O_3} = K_2 [I_{Al_2O_3\ (104)} / I_{Si\ (111)}] \quad (3)$$

$$C_{TiO_2} = K_3 [I_{TiO_2\ (101)} / I_{Si\ (111)}] \quad (4)$$

donde K_1= 199,2; K_2= 364,7 y K_3= 274,3 [32,33].

Para complementar el estudio microestructural se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en láminas cortadas que luego de adelgazadas manualmente por desbaste fino en papeles de SiC 400 y 600 grit, fueron sometidas a desbaste con pasta de diamante en un "Dimple Grinder" marca Gatan modelo 656 y un adelgazamiento por bombardeo con iones de Ar en un "Dual ion mill" marca Gatan modelo 69 a 5kV, con un ángulo de incidencia de 20º.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Formación, estabilización y descomposición del titanato de aluminio.

La figura 1(a) muestra el difractograma de DRX correspondiente a la formación del Al_2TiO_5 puro sinterizado a 1450°C durante 3 horas y la figura 1(b) corresponde al mismo material pero sometido a 1100°C por 100 horas, con el objetivo de analizar el grado de descomposición alcanzado. Estas condiciones fueron seleccionadas por ser semejantes a aquellas de uso industrial [34] y por ser la temperatura de máxima descomposición [35]. Se incluyen líneas verticales de diferentes colores en las posiciones 2θ correspondientes a los óxidos precursores y el Al_2TiO_5, de acuerdo a la base de datos del Centro Internacional de Difracción (PCPDF). De acuerdo a las señales presentes en la figura 1a, se puede inferir una reacción de formación del Al_2TiO_5 prácticamente total; mientras que en la figura 1b aparecen sólo las señales de Al_2O_3 (□) y TiO_2 (○) indicando ello una descomposición total del Al_2TiO_5. (▲)

Como se muestra en la figura 2a, la adición de

ilmenita pura promueve la formación del titanato de aluminio. Las señales correspondientes al $FeTiO_3$ indicando que el aditivo tiene efecto estabilizador, este resultado refuerza la estimación de la formación de una solución sólida de este aditivo con el titanato de aluminio, luego de ocurridas una serie reacciones. Es probable que los iones de Fe, sustituyan a los iones de Al. El radio iónico del Ti^{+4} de 0,73 Å, comparado con aquel de 0,64 Å del Al^{+3}, promueven el desorden catiónico presente en el titanato de aluminio, que a su vez da lugar a la descomposición del mismo [38]. Siendo así, la sustitución del Al^{+3} por iones de Fe^{+3} de radio iónico mayor a 0,69 Å, producirá la estabilización estructural detectada en las muestras que contienen el aditivo que debe suplir el Fe^{+3}.

(◇) no aparecen en el DRX. Suresh *et al* [36] encontraron que en atmósferas oxidantes el $FeTiO_3$ se descompone a Fe_2O_3 y TiO_2. Sin embargo, al no encontrarse señales de Fe_2O_3 (⧖) se asume que ocurre una reacción de este compuesto en presencia de TiO_2 para formar Fe_2TiO_5 (⊗) [19], el cual tampoco fue detectado en el difractograma, siendo factible entonces que al ser un compuesto isoestructural con el Al_2TiO_5 [37], entra en solución promoviendo a su formación.

Posteriormente al tratamiento térmico, en la figura 2b, se presentan claramente las señales correspondientes al titanato de aluminio (▲),

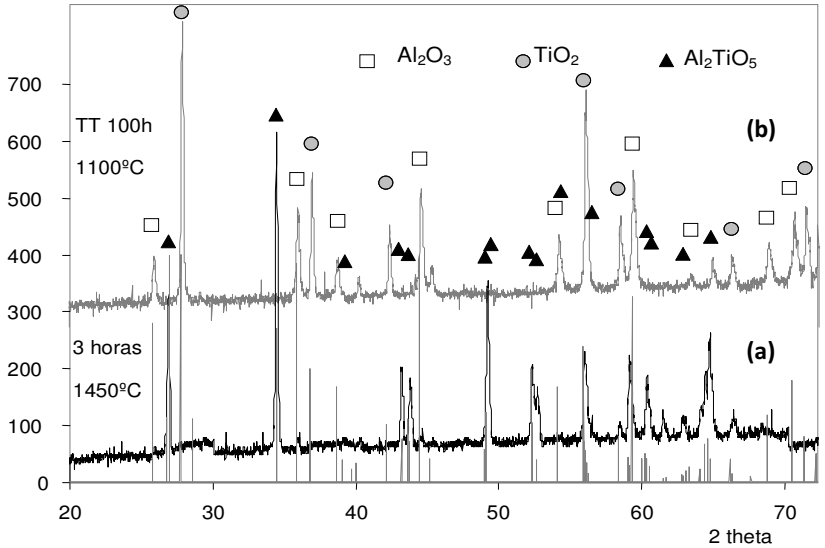


Figura 1. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 sinterizada a 1450ºC por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100ºC por 100 horas.

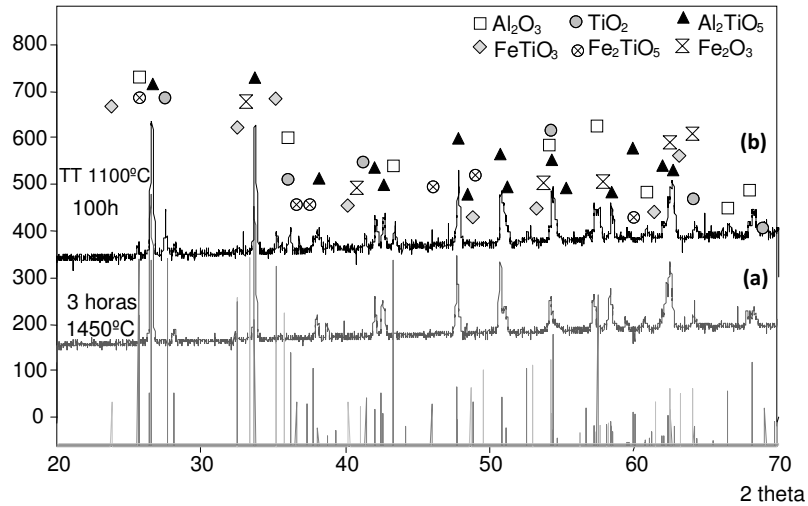


Figura 2. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2, con adición de 6% de $FeTiO_3$ pura, sinterizada a 1450ºC por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 con adición de 6% de $FeTiO_3$ pura, sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100ºC por 100 horas.

En la figura 3a se presentan los DRX obtenidos para las mezclas con adición de ilmenita mineral, que luego de su procesamiento, posee aproximadamente 2% de SiO_2. El comportamiento encontrado es análogo al anterior; es decir, no hay señales de $FeTiO_3$, Fe_2O_3 ni Fe_2TiO_5, los dos últimos productos son los esperados de la descomposición y reacción en atmósfera oxidante del $FeTiO_3$. Tampoco hay presencia del SiO_2 por lo que se presume reacciona con la alúmina y la titania produciendo una fase líquida según el diagrama ternario Al_2O_3-SiO_2-TiO_2. Igual que en el caso con ilmenita pura (figura 2a), las señales más importantes corresponden al titanato de aluminio, corroborando el efecto beneficioso de este aditivo en la transformación.

En la figura 3b análisis de DRX posterior al T.T., se nota que el efecto estabilizador es menor, esto debido a la disminución del $FeTiO_3$ presente por la presencia de SiO_2 en el mineral, que si bien es cierto ofrece mayores beneficios en la densificación por una sinterización en fase líquida, disminuye las probabilidades de estabilización, siendo necesario un mayor porcentaje del aditivo para causar este efecto [39].

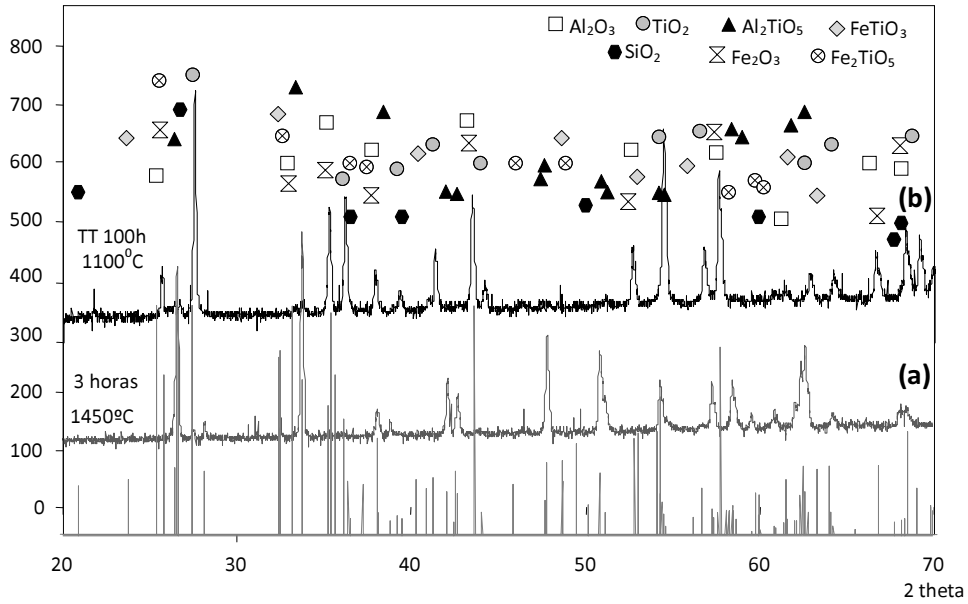


Figura 3. Difractogramas de rayos X (DRX): (a) polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2, con adición de 6% de $FeTiO_3$ mineral, sinterizada a 1450ºC por 3 horas, (b) Al_2TiO_5 con adición de 6% de $FeTiO_3$ mineral, sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100ºC por 100 horas.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la cuantificación de fases en la descomposición del Al_2TiO_5, sometido a tratamiento térmico a 1100ºC por 100 horas, calculado por el método del patrón interno. Como se puede observar se alcanzó una estabilización mayor a 70% en el material con ilmenita pura (P). El uso de 6% de ilmenita mineral estabilizó el material en 47%, valor este inferior al experimentado en trabajo anterior donde se logró un 58% de estabilización con 10% de adición de este tipo de ilmenita [39]. Esto implica que el grado de estabilización es proporcional a la cantidad del estabilizante utilizado.

Tabla 1. Descomposición de materiales de base Al_2TiO_5 con adición de $FeTiO_3$

Material	*%TiO_2 descompuesto*	*% Al_2O_3 descompuesto*	*%Al_2TiO_5 restante*
Al_2TiO_5 puro	100	100	0
$FeTiO_3$ P (6%)	10,28	13,01	76,71
$FeTiO_3$ O (6%)	36,26	46,13	47,61

Análisis Microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 4A se observa la porosidad (d) producto de la formación del Al_2TiO_5 por nucleación y crecimiento y por la difusión de las especies reaccionantes [32,38]. También se observan microgrietas generadas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización, por la relajación de las tensiones térmicas entre los granos adyacentes de distinta orientación producto de la fuerte anisotropía de la expansión térmica característica de este material [40].

En la fig. 4B se diferencian composicionalmente por MEB-BSE y EDX puntuales las fases presentes. La fase gris clara porosa correspondiente al Al_2TiO_5 (a), la fase redondeada blanca es TiO_2 sin reaccionar (b), la fase gris oscura es Al_2O_3 sin reaccionar (c) y las zonas más oscuras corresponden a la porosidad (d). Igual que 4A se observan las ya mencionadas típicas microgrietas.

Para el caso de la adición de $FeTiO_3$ pura (fig. 5A) no se observa Al_2O_3 o TiO_2 sin reaccionar. La microestructura es homogénea con la porosidad y agrietamiento característicos de la transformación. Los efectos de este aditivo se deben a que la ilmenita en condiciones oxidantes se transforma en $Fe_2O_3.2TiO_2$ [36] de acuerdo a la reacción:

$$2FeTiO_3 + ½\ O_2 = Fe_2O_3.2TiO_2 \qquad (5)$$

para luego descomponerse en la pseudobrookita Fe_2TiO_5 de acuerdo a la reacción:

$$Fe_2O_3.2TiO_2 = Fe_2TiO_5 + TiO_2 \qquad (6)$$

que es isoestructural con Al_2TiO_5 promoviéndose la solución sólida entre estos compuestos.

Brown *et al* [19] encontraron que adiciones de Fe_2O_3 se disuelven en la red cristalina del Al_2TiO_5 por formación del Fe_2TiO_5. Esto explicaría el beneficio de la $FeTiO_3$ en la formación del Al_2TiO_5, de hecho en los análisis por DRX (figuras 2 y 3), no se encontró $FeTiO_3$ libre, Fe_2O_3 ni Fe_2TiO_5, lo que hace presumir que toda la ilmenita después de descomponerse entra en solución en el titanato de aluminio formado.

Así mismo, la adición de ilmenita mineral (fig. 5B), promueve la formación del titanato de aluminio, siendo la microestructura más homogénea que sin el aditivo y con la porosidad y agrietamiento ya definidos anteriormente. Como se puede observar en la imagen a mayor aumento (5B1), la alúmina sin reaccionar (a) queda embebida en el producto de la transformación [31], debido a que esta ocurre por la difusión del Al^{+3} en el TiO_2, mientras que las partículas de TiO_2 (b), quedan parcialmente descubiertas o aisladas hacia los limites de grano. Este comportamiento fue encontrado por Grimes *et al* [41] quienes sugieren que a pesar de la inestabilidad del Al_2TiO_5, cinéticamente se impide la disociación por lo que la difusión ocurre a través del TiO_2.

Por supuesto, este análisis aplica para ambos tipos de ilmenita: pura y mineral, que como fue observado microestructuralmente tienen efecto catalítico en la formación del titanato de aluminio.

Estudiando la química de defectos para este tipo de adiciones, donde existe la inclusión del ión Fe se puede determinar lo siguiente: en el caso de la presencia de Fe^{+2}, este ión proveniente del $FeTiO_3$ ($FeO.TiO_2$) sustituiría el ión Al^{+3}, con diferentes posibilidades:

a) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y la carga es balanceada por vacancias de oxígeno

$$3Fe_{Al}' + 2\ V_O^{\bullet\bullet} + Al_{Ti}' + Al_2TiO_5 \rightarrow 3FeO \qquad (7)$$

b) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y la carga es balanceada por intersticiales de Al

$$5Fe_{Al}' + 2\ Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + Al_{Ti}' + Al_2TiO_5 \rightarrow 5FeO \qquad (8)$$

c) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y del ión Ti^{+4} la carga es balanceada por intersticiales de Ti

$$4Fe_{Al}' + Fe_{Ti}'' + 2Al_{Ti}' + 2Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2Al_2TiO_5 \rightarrow 5FeO \qquad (9)$$

d) El ión Fe^{+2} toma el lugar del ión Al^{+3} y la carga es balanceada por otro ión Fe^{+2} en la posición intersticial.

$$3Fe_{Al}' + Fe_i^{\bullet\bullet} + Al_{Ti}' + 2Al_2TiO_5 \rightarrow 5\ FeO \qquad (10)$$

sin necesidad de crear defectos. Sin embargo, en todos los casos estudiados se presentan ambos iones, y se piensa que es la creación de los defectos lo que cinéticamente promueve la reacción de formación del titanato de aluminio vía difusión en fase sólida.

Es importante mencionar que, la formación de vacancias o intersticiales dan lugar a la necesidad de

Para determinar cuál de estos mecanismos es el indicado se tendría que medir la energía de formación de los defectos ΔE, en cada caso para determinar el de mínima energía, que sería aquel con mayores probabilidades de ocurrir. En el caso de que el ión Fe presente provenga del Fe_2O_3 o del Fe_2TiO_5, es decir un ión del tipo Fe^{+3} la sustitución es directa, por tener la misma carga que el ión Al^{+3},

una energía excepcionalmente alta; sin embargo, se asume que el mecanismo preferido será el que requiere de la mínima energía o sea por efecto del ión Fe^{+3}, ión preferencial. Tal es el caso de la ilmenita pura que da los mejores resultados microestructuralmente.

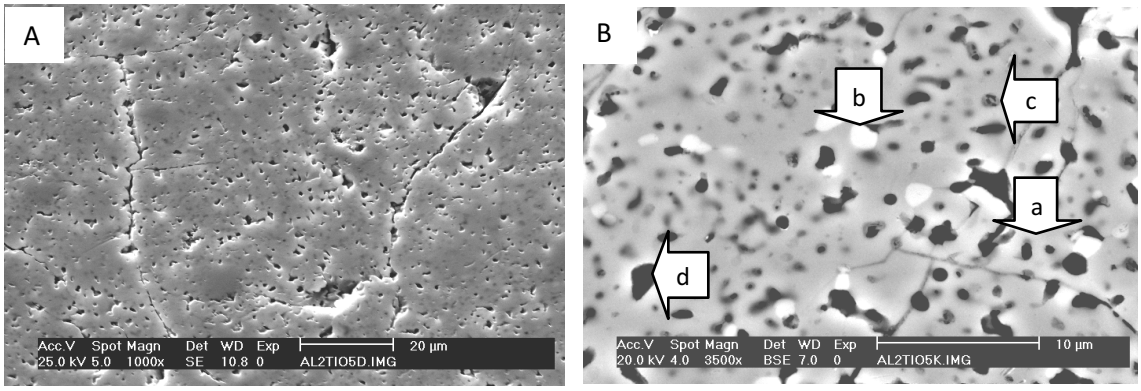


Figura 4. Imágenes MEB: (A) SE-electrones secundarios y (B) BSE-electrones retrodispersados de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 sinterizada a 1450ºC por 3 horas. Fases presentes: (a) Al_2TiO_5 matriz de tono gris claro con porosidad; (b) TiO_2; fase blanco brillante redondeada (c) Al_2O_3 fase gris oscuro inmersa en la matriz y (d) poros.

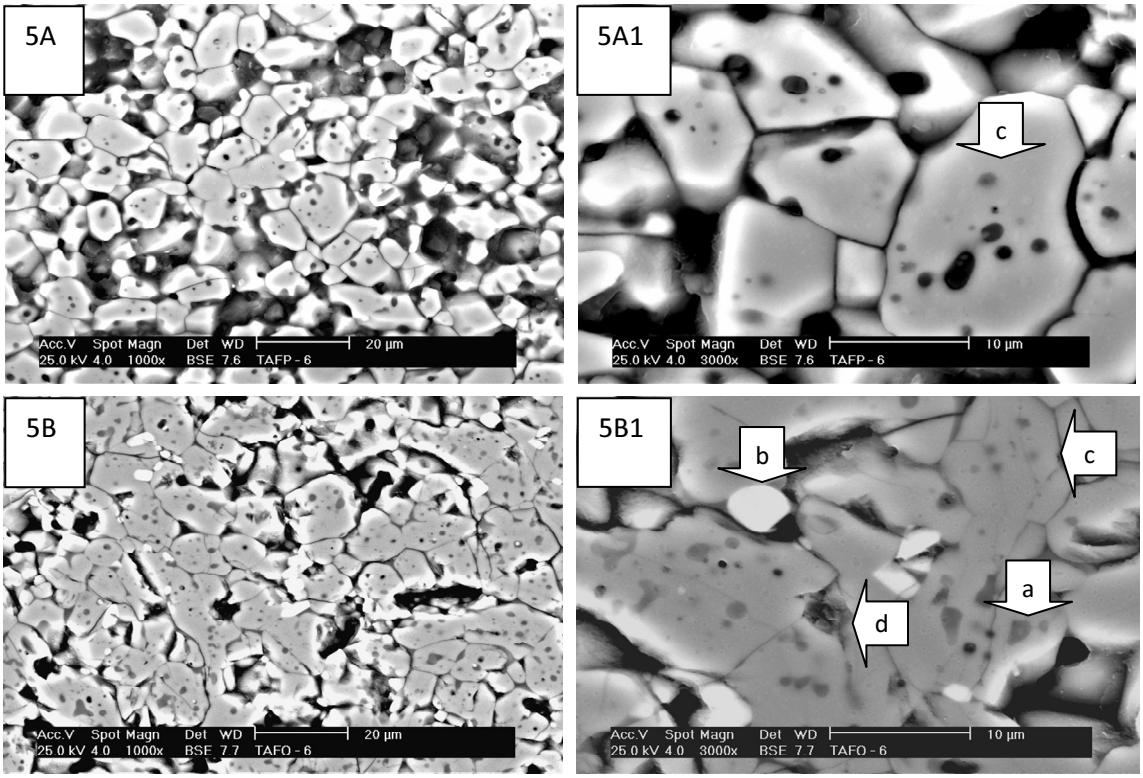


Figura 5. Imágenes MEB-BSE: polvos de la mezcla equimolar de Al_2O_3 y TiO_2 con adición de 6% de $FeTiO_3$ pura (A, A1detalle) y con 6% de $FeTiO_3$ mineral (5B y 5B1detalle), ambas sinterizadas a 1450ºC por 3 horas. Fases presentes: (a) Al_2TiO_5 matriz de tono gris claro con porosidad; (b) TiO_2; fase blanco brillante redondeada (c) Al_2O_3 fase gris oscuro inmersa en la matriz y (d) fase vitrosa intergranular.

Observando las microestructuras obtenidas por MEB (fig. 5), para ver el efecto de los aditivos seleccionados, se detecta una porosidad residual en forma de poros grandes, localizados en puntos triples y en los bordes de grano, además de poros pequeños intragranulares. Perfectamente se diferencia el efecto del aditivo en la sinterización del material, en la muestra con ilmenita pura los granos están bien definidos; mientras que la microestructura de la muestra con ilmenita mineral es característica de sinterización en fase líquida, por la presencia de SiO_2, que promueve la

aparición de una fase vitrosa que desaparece al ser atacada durante largo tiempo por HF. No se observó una variación importante en el tamaño de grano de ambas microestructuras, siendo 11,6 ± 0,2 µm y 10,5 ± 0,4 µm, para la ilmenita pura y mineral, respectivamente.

En la imagen de la figura 6 se observa el efecto de someter el material sinterizado de Al_2TiO_5 sin aditivo, a 1100°C por 100h. La microestructura resultante es producto de la descomposición del material en sus dos fases originales: Al_2O_3 fase gris oscuro alargada y TiO_2 fase blanco brillante alargada.

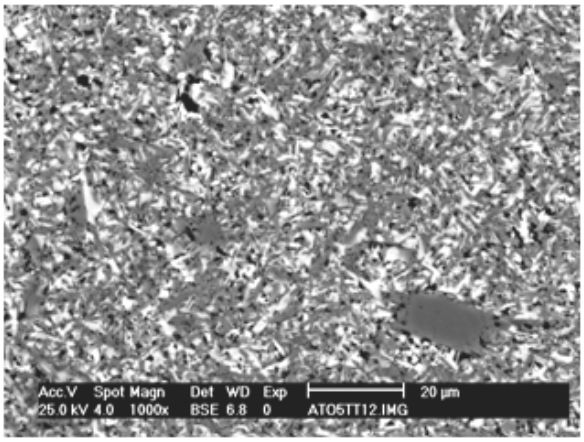


Figura 6. Imagen composicional MEB-BSE de Al_2TiO_5 sometido a tratamiento térmico (T.T.) a 1100ºC por 100 horas. Fases: (a)Al_2O_3 fase gris oscuro alargada, (b)TiO_2 fase blanco brillante alargada, (c) Al_2TiO_5 ausente por descomposición completa, (d) poros.

El efecto beneficioso de la adición de ilmenita pura se observa en la figura 7A, nótese que aún después de 100 horas a 1100ºC, se conserva la mayoría del Al_2TiO_5 sin descomponerse. En el caso de la adición de ilmenita mineral (fig. 7B), el efecto de estabilización es menor, una gran parte del Al_2TiO_5 se descompone en Al_2O_3 fase gris oscuro y en TiO_2 fase blanco brillante, tal y como se evidenció en el análisis por DRX (ver Tabla 1).

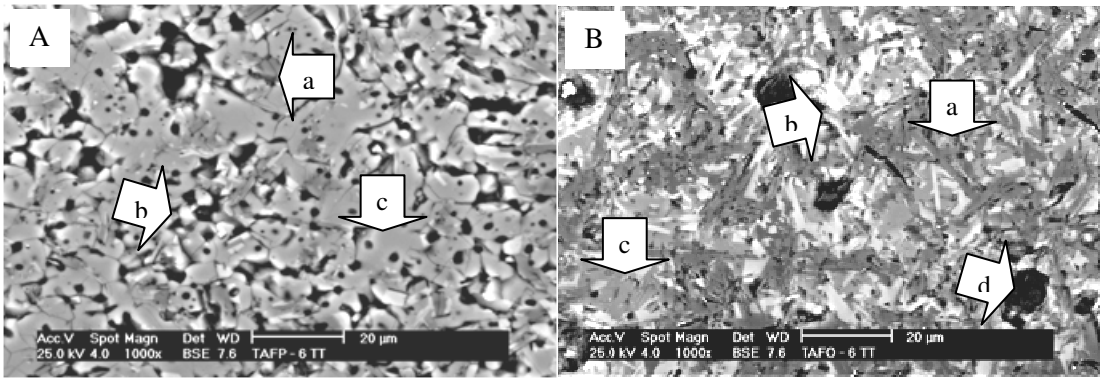


Figura 7. Imágenes composicionales MEB-BSE de la muestra con adiciones de $FeTiO_3$ pura (7A) y $FeTiO_3$ mineral (7B), ambas tratadas a 1100ºC durante 100 horas. Fases presentes: (a) Al_2O_3 fase gris oscuro, (b)TiO_2 fase blanco brillante, (c)Al_2TiO_5 fase gris claro con poros.

El estudio microestructural intenta hallar un mejor entendimiento del comportamiento de los materiales sinterizados; en este tipo de materiales es especialmente importante el tamaño de grano. En la Tabla 2 se muestran los valores de tamaño de grano para las composiciones presentadas en la figura 8. El valor que no se presenta fue imposible de medir, por ocurrir una reacción incompleta. Se observa el efecto inhibidor del Al_2O_3 y del TiO_2, en el crecimiento del tamaño de grano (G_s) del Al_2TiO_5, que como se mencionó anteriormente alcanzó un $G_s \approx 11$ µm en las muestras con los aditivos de ilmenita pura y mineral pero sin refuerzo.

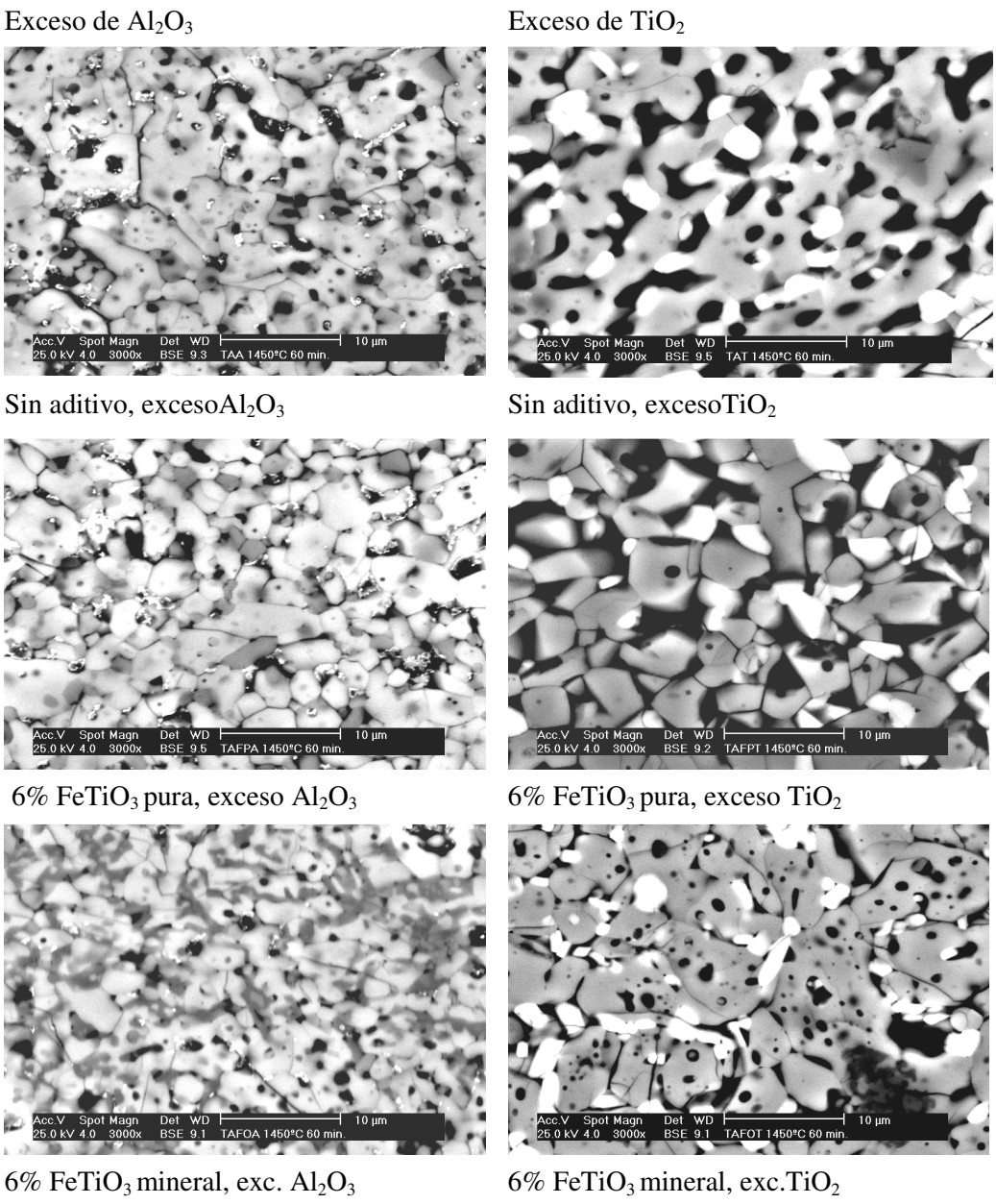


Figura 8. Imágenes composicionales MEB-BSE de la muestra con adiciones de $FeTiO_3$ pura y $FeTiO_3$ mineral con exceso de 25% molar de Al_2O_3 o de TiO_2, sinterizadas a 1450ºC por 1 hora. El ataque químico utilizado fue HF al 15% por 1 min.

Tabla 2. Efecto del refuerzo Al_3O_3 y TiO_2 en el tamaño de grano (Tg) de muestras estabilizadas con $FeTiO_3$

Composición	G_s *(µm)*	*Composición*	G_s *(µm)*
Al_2TiO_5 reforzado con exceso de Al_2O_3	5,49	Al_2TiO_5 reforzado con exceso de TiO_2	-
Al_2TiO_5 con 6% $FeTiO_3$ pura y con exceso Al_2O_3	3,24	Al_2TiO_5 con 6% $FeTiO_3$ pura y con exceso TiO_2	4,29
Al_2TiO_5 con 6% $FeTiO_3$ mineral y con exceso Al_2O_3	3,68	Al_2TiO_5 con 6% $FeTiO_3$ mineral y con exceso TiO_2	5,80

Análisis Microestructural por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Con el fin de determinar el efecto estructural de la ilmenita pura, (determinada como el estabilizador más importante), se hizo un estudio completo por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) del material compuesto con exceso de alúmina (TAFP-A). En las imágenes y patrones de difracción de electrones de las muestras sinterizadas de Al_2O_3 + TiO_2 + $FeTiO_3$ + exceso de Al_2O_3 (Fig. 9A-B), se pudo detectar Fe_2O_3, que corrobora lo encontrado anteriormente por Suresh *et al*, [36] que el $FeTiO_3$ al ser calentado por debajo de 800ºC, en atmósfera oxidante se descompone según la reacción:

$$2FeTiO_3 + ½\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3.2TiO_2 \text{ (transición)} \rightarrow Fe_2O_3.TiO_2 + TiO_2 \rightarrow Fe_2O_3 + TiO_2 \quad (11)$$

y por encima de los 800ºC también ocurre descomposición según:

$$2FeTiO_3 + ½\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3.2TiO_2 \text{ (transición)} \rightarrow Fe_2O_3.TiO_2 + TiO_2 \quad (12)$$

Al utilizar la temperatura de sinterización por encima de 800ºC se pensó que la reacción sería la segunda, dando lugar al Fe_2TiO_5; sin embargo, en el estudio por DRX se encontró que no se presentaban señales de este titanato por lo que se presume entra en solución sólida en el titanato de aluminio, ya que ambos son isoestructurales.

Se sospecha que a la temperatura utilizada, la reacción de la descomposición de la ilmenita ocurre en etapas porque se detectó Fe_2O_3 en el análisis por difracción de electrones.



Figura 9A. Imagen de campo oscuro, -3º, 50.000X de fase identificada como Fe_2O_3

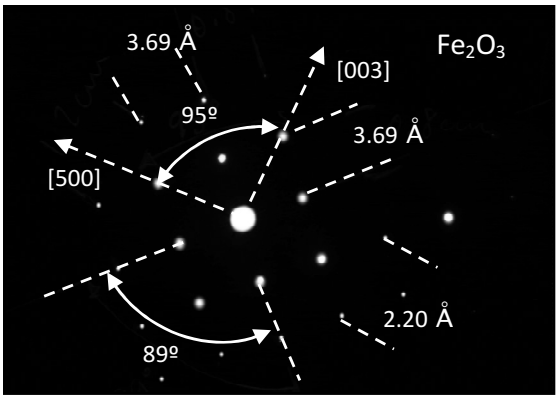


Figura 9B. Patrón Difracción de área selecta, +6º de fase Fe_2O_3.

El análisis de la fase de refuerzo, es decir, la alúmina en exceso, evidenció la presencia de dislocaciones y maclas (Figuras 10 A-B), probablemente debido a la diferencia en la expansión térmica entre la matriz y el refuerzo, lo que se espera proporcione una mejora en la propiedades mecánicas, por el mecanismo de limitación del recorrido de la grieta.

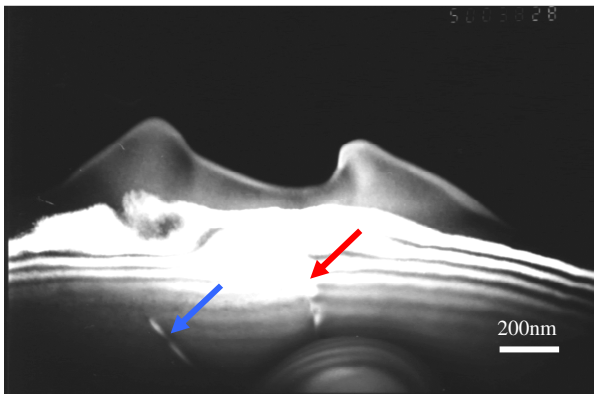


Figura 10A. Imagen de campo oscuro, +5º 50.000X. en fase identificada como Al_2O_3

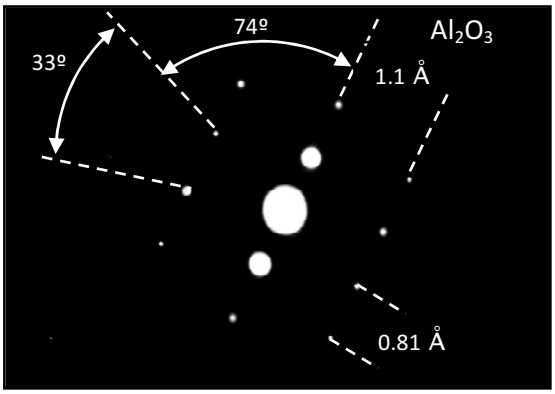


Figura 10B. Patrón de Difracción de área selecta, +5º en fase de Al_2O_3.

En los límites de grano se encontró la presencia de $AlFeO_3$, producto de la reacción de la alúmina de refuerzo con el Fe_2O_3 que no se transformó en Fe_2TiO_5, este producto de transición ($AlFeO_3$) se identificó exhaustivamente (Fig. 11 A-B).

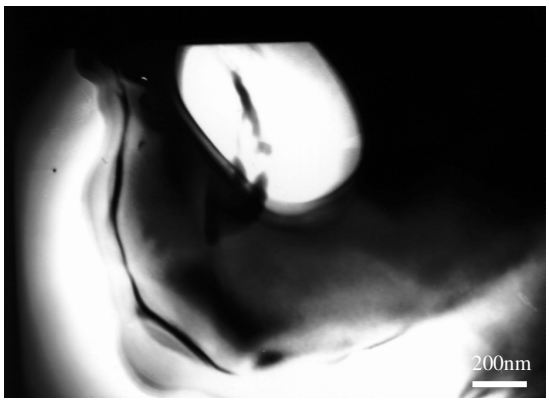


Figura 11A. Imagen Campo Claro, +6º, 50000X en fase identificada como $AlFeO_3$

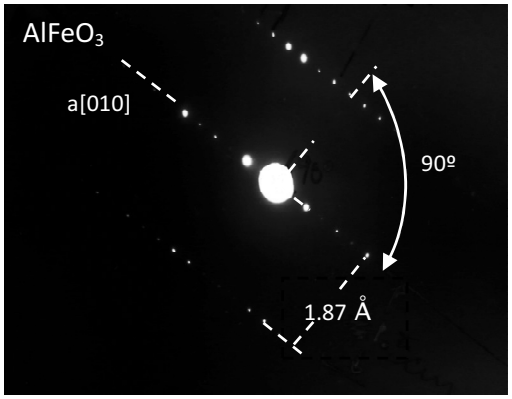


Figura 11B. Patrón de Difracción de área selecta, +6º en fase $AlFeO_3$

4. CONCLUSIONES

La estabilización del Al_2TiO_5 con la adición de Fe_2TiO_3 pura es factible, resultando para las condiciones de ensayo utilizadas el mejor comportamiento; evitando la descomposición total del Al_2TiO_5 luego de 100 horas de tratamiento térmico a 1100ºC. Esto se logra por la solución sólida en el Al_2TiO_5 de los productos de la descomposición del Fe_2TiO_3 en atmósfera oxidante.

Mediante el proceso de formación "in situ", se obtuvieron materiales compuestos de titanato de aluminio con adición de ilmenita ($FeTiO_3$) como estabilizante y en presencia de Al_2O_3 o TiO_2 como material de refuerzo.

Se demostró que la microestructura de los materiales compuestos de Al_2TiO_5 obtenidos por sinterización reactiva a partir de Al_2O_3 y TiO_2, puede ser controlada por los aditivos, produciendo una estructura más homogénea y promoviendo la transformación en función del aditivo utilizado. Se encontró que las partículas de refuerzo actúan como inhibidores del crecimiento de grano.

La descomposición de la ilmenita detectada por difracción de electrones se considera la promotora de la estabilización del Al_2TiO_5 por la formación del isoestructural Fe_2TiO_5 que entra en solución sólida.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Roy R., Agrawal, D. W., Alamo, J., Roy, R.A., *Mater. Res. Bull.* 1984; **19:** 471-477.

[2] Parker F., *J. Am. Ceram. Soc.* 1990; **73**: 929-932.

[3] Limaye S.; Agarval D.; Roy R., *J. Mater. Sci.* 1991; **26**: 93-98.

[4] Zhang B., Guo J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995; **15**: 929-933.

[5] Barrios de Arenas, I.; Cho, S.-A. *Rev. Lat. Met. Mat.* 2000; 20: [2] 3-9.

[6] Barrios de Arenas, I.; Gil, O. *J. Mat. Proccesing and Technology.* 2003; 143-144: 838-842.

[7] Nagano, M.; Nagashima, S.; Maeda, H.; Kato, A. *Ceram. Intern*., 1999; 25(8): 681-687.

[8] Low, I.M.; Oo, Z.; O´Connor, B.H. *Physica B. Condensed Matter*, 2006, 385-386(1): 5687-5695.

[9] 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.

[10] Lang S., Fillmore C., Maxwell L., *J. Res. Natl. Bur. Stand*., 1952; **48:** [4] 301-321.

[11] Morosin B.; Lynch R. W., *Acta Crystallogr*. 1972; Sect. B **28**: 1040.

[12] Hennicke H., Lingenberg W., *CFI/Ber. DKG*, 1986; **3:** 100-110.

[13] Li C. T., Peacor, D. R., *Z. Kristallogr*. 1968; **126**: 48-49.
[14] Golberg D., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract*. 1968; **5**: 181-94.
[15] Hamano K., *Taikabutsu*, 1975; **27**: 520-21.
[16] Kaneyama T., Yamaguchi T., *J. Ceram. Soc. Jnp*. 1976; **84**, 589-93.
[17] Kato E., Daimon K., Takahashi J., *J. Am. Ceram. Soc.* 1980; **63**: 355.
[18] Navrostky A., *American Mineralogist* 1975; **60**: 249-256.
[19] Brown I., Mc Gavin, D., "Effect of Iron Oxides Additives on Al_2TiO_5 Formation" En: Fourth Euroceramics. 1994; **4**: 487-492. Faenza editors. Italy
[20] Buscaglia V.; Carracciolo F.; Leoni M.; Nanni; P.; Viviani M.; Lematre J., *J. Mater. Sci.* 1997; **32:** 6525-6531.
[21] Cleveland J. J., Bradt R. C., *J. Am. Ceram. Soc.* 1978; **61:** [11-12] 478-481.
[22] Rice R. W., Pohanka R. C., *J. Am. Ceram. Soc*. 1979; **62**: [11-12] 559-63.
[23] Ohya Y., Nakagawa Z., Hamano K., *J. Am. Ceram. Soc.* 1987; **70**: [8] C184 -186.
[24] Quian D., Ohya Y.; Hamano K.; Nakagawa Z., *Yogyo-Kyokai-shi (J. Ceram. Soc. Jpn)* 1985; **93**: (6) 315-321.
[25] Hori S.; Yoshimura M.; Somiya S., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986; **60**: 87-93.
[26] Hori S.; Kaji H.; Yoshimura M.; Somiya S., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 1987; **78**: 283-88.
[27] Ohya Y., Hamano K., Nakagawa Z., *Yogyo-Kyokaishi (J. Ceram. Soc. Jpn)* 1983; **91**: [6] 290-297.
[28] Low I., Skala R., Zhou D., *J. Mater. Sci. Letters* 1996; **15**: 345-347.
[29] Low I., *Mat. Research Bull.* 1998; **33**: [10] 1475-1482.
[30] Walter H., *Silikattechnik* 1959; **21**: [9] 304-306.
[31] Kolomietsev, V.; Suvorov, S.; Makarov, V.; Butalov, S.; *Refractories* 1981; **22:** 627-631.
[32] Freudenberg B.; Mocellin A.; *J. Am. Ceram. Soc* .1987; **70:** [1] 33-38.
[33] Klug H; Alexander L., "X Ray Diffraction Procedures" Edit. John Wiley, p. 410, New York, 1954.
[34] Sperling. F., Keramische Zeitschrift 1988; **40:** [4] 248-250.
[35] Buscaglia, V., Nanni, P., *J. Ame. Ceram. Soc*. 1998; **81**: [10] 2645-2653.
[36] Suresh K., Gupta, S. K., Rajakumar, V., Grievenson P., *Metallurgical Transactions* 1991; **22B:** Oct., 711-716.
[37] Austing, A. E., Schwartz, C. M., *Acta Cryst*. 1953; **6:** 812.
[38] Shannon, R. D., Prewit, C. T., *Acta Cryst*. 1969; **B25:** 925-946.
[39] Barrios de Arenas I., Cho S.-A., *Rev. Lat. Met. Mat.* 2001; **20:** [2] 3-9.
[40] Buessem W. R., Thielke, N. R., Sakauskas R., *Ceramic Age* 1952; **60:** 38-40.
[41] Grimes, R., Pilling J., *J. Mater. Sci.* 1994; **29:** 2245-2249.