Formación de titanato de aluminio por reacción en estado sólido de alumina y titania

R. URIBE¹, C. BAUDÍN

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). 28500, Arganda del Rey, Madrid, España.

¹En estancia procedente del Instituto Universitario de Tecnología Dr. "F.R.P." Caracas 1040, Venezuela.

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto que tienen las condiciones de tratamiento térmico (entre 1350 y 1650°C) en la reacción de formación Al_2TiO_5 , a partir de la mezcla equimolar de polvos finos (diámetro promedio $< 0.5\mu\text{m}$) de alúmina y titania de elevada pureza. Se ha determinado la influencia de las condiciones de tratamiento térmico en el grado de reacción de formación del Al_2TiO_5 , el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 formadas y en la eficiencia de la posterior molienda de los materiales. Los compactos preparados a partir de la mezcla de los polvos, fueron prensados isostáticamente. Parte de los compactos fueron tratados térmicamente utilizando isotermas en el margen de temperaturas de 1350 y 1650°C. Otros compactos fueron sometidos a un tratamiento térmico en dos etapas, tratados entre 1350 y 1500°C y, a continuación se procedió a su molienda, posterior prensado y tratamiento utilizando isotermas a 1600°C. La evolución de la reacción se estudió mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. El estudio de la eficiencia de molienda se llevo a cabo mediante un analizador de tamaño de partículas láser. Los resultados obtenidos indican la evolución de la reacción desde una matriz no reaccionada en compactos tratados a 1350°C, hasta la reacción prácticamente completa, salvo la presencia de partículas aisladas de alúmina dentro de la matriz de Al_2TiO_5 , en compactos tratados a 1650°C. El tipo de microestructura del Al_2TiO_5 formado, determinada por el tratamiento térmico, afecta al posterior proceso de molienda de los materiales de Al_2TiO_5 .

Palabras claves: Titanato de aluminio, reacción en estado sólido, microestructura, molienda

Aluminum titanate formation by solid-state reaction of alumina and titania

In this work, the formation of Al_2TiO_5 from equimolar mixtures of high purity and fine grained ($d_{50} < 50\mu\text{m}$) Al_2O_3 and TiO_2 powders and the influence of the microstructure of the obtained compacts on the milling efficiency have been studied. Different thermal treatments with maximum temperatures between 1350 and 1650°C have been considered and their influence in the degree of reaction and the cell size of Al_2TiO_5 have been established. Green compacts have been obtained by isostatic pressing. Some compacts have been thermally treated between 1350 and 1650°C using a single thermal cycle. The other compacts have been thermally treated in two stages using 1600°C as maximum temperature, with an intermediate process of grinding, milling and pressing after the initial low temperature (1350-1500°C) treatment. The evolution of the reaction has been studied by X-ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy. The efficiency of the milling processes has been followed using the evolution of the particle size distribution. The results showed that the degree of reaction changes from practically no reaction at 1350°C to the complete reaction at 1650°C, except for the presence of some isolated alumina particles. The thermal treatment conditions used to obtain the materials determine the obtained microstructures of Al_2TiO_5 and hence affect the grinding conditions.

Key word: Aluminum titanate, solid-state reaction, microstructures, grinding.

1. INTRODUCCIÓN

La reacción de formación en estado sólido del titanato de aluminio, Al_2TiO_5 , a partir de la mezcla equimolar de polvos de alúmina y titania ha sido estudiada recientemente por diversos investigadores (1-9). En general, en todos los trabajos se establece que la reacción de formación del Al_2TiO_5 envuelve procesos de nucleación y crecimiento que se dan por completo en estado sólido y que el final de la reacción está controlado por la difusión de una o varias especies. La reacción de formación del Al_2TiO_5 no sólo implica la energía necesaria para la creación de una nueva superficie, también requiere una energía elástica adicional que supere el constreñimiento elástico que ejerce la matriz no reaccionada de partículas de alúmina y titania sobre los granos de Al_2TiO_5 en formación.

La mayoría de los trabajos recientes sobre la reacción de

formación del Al_2TiO_5 han sido realizados sobre compactos preparados a partir de la mezcla equimolar de polvos de TiO_2 de alta pureza obtenidos por vía química y diferentes tipos de polvos de Al_2O_3 de distinta naturaleza. En general, se encuentra descrito para este tipo de compactos que la microestructura del Al_2TiO_5 que se forma esta caracterizada por una matriz de celdas porosas de Al_2TiO_5 , separadas por grietas, que contienen en muchos casos inclusiones de Al_2O_3 y TiO_2 . En compactos tratados a temperaturas superiores a 1500°C las celdas presentan menos porosidad y los granos de Al_2TiO_5 tienen forma tabular.

En la mayoría de las investigaciones recientes se citan como referencias básicas los trabajos de Freudenberg y Mocellin (1,2). Estos investigadores centran su trabajo en estudios

sobre compactos preparados a partir de mezclas equimolares de polvos finos de alúmina ($d_{50} < 0.4 \mu\text{m}$) y polvos finos ($d_{50} < 1.5 \mu\text{m}$) o gruesos ($d_{50} < 13 \mu\text{m}$) de titania, sometidos a tratamientos de hasta 100 horas en el margen de temperaturas entre 1297 y 1427°C. En los trabajos realizados sobre compactos preparados a partir de mezclas equimolares de polvos finos ($d_{50} < 0.4 \mu\text{m}$) de alúmina y polvos finos ($d_{50} < 1.5 \mu\text{m}$) de titania, tratados en el margen de temperaturas en el cual se inicia la reacción (1297 a 1327°C), durante diferentes intervalos de tiempos, se observa el crecimiento aislado de celdas de Al_2TiO_5 dentro de una matriz porosa y sin reaccionar de partículas de Al_2O_3 y TiO_2 . Las celdas de Al_2TiO_5 son igualmente porosas y en su interior hay inclusiones de Al_2O_3 y TiO_2 . El crecimiento de las celdas de Al_2TiO_5 avanza hasta que el volumen de la muestra es completamente ocupado, a partir de este momento la reacción de formación del Al_2TiO_5 continúa a velocidades mucho menores (0-10 horas: formación de 5% peso Al_2TiO_5 /hora vs 10-100 horas: formación de 0.005% peso Al_2TiO_5 /hora). Estos autores observaron que, en los compactos tratados hasta 100 horas a la temperatura máxima, existe aproximadamente el 40% en peso de los óxidos iniciales sin reaccionar dentro de las celdas de Al_2TiO_5 .

Freudenberg y Mocellin identificaron dos estados de evolución de la reacción durante estos tratamientos isotérmicos a temperaturas del orden de 1300°C. La reacción inicial, caracterizada por la nucleación y crecimiento del Al_2TiO_5 en puntos aleatorios del compacto, independientemente de la temperatura de tratamiento y, el estado final de la reacción, correspondiente a la eliminación por difusión de las partículas de Al_2O_3 y/o TiO_2 atrapadas durante el crecimiento inicial de los cristales de Al_2TiO_5 .

Estos autores propusieron que los puntos aleatorios de nucleación de las celdas de Al_2TiO_5 estaban constituidos por impurezas, lo que está de acuerdo con la teoría clásica de reacción en estado sólido³ que establece que, la nucleación de la mayoría de las fases en estado sólido ocurre de forma heterogénea, debido a impurezas, imperfecciones estructurales y/o discontinuidades en los límites de grano, defectos que facilitan la nucleación. La acción de tales sustratos nucleantes es reducir la barrera creada por la energía superficial de la mezcla de óxidos iniciales. Cuando se forma un núcleo sobre un sustrato, aparte de la formación de la interfase "núcleo-matriz", se reemplaza parte de la superficie "matriz-sustrato" de alta energía por una superficie "núcleo-sustrato" de baja energía, resultando, por consiguiente, en una menor contribución a la energía superficial total.

Con el fin de poder estudiar la reacción de formación del Al_2TiO_5 a temperaturas más elevadas, Freudenberg y Mocellin (2) estudiaron compactos preparados a partir de la mezcla equimolar de polvos gruesos ($d_{50}=13 \mu\text{m}$) de titania y polvos finos ($d_{50} < 0.4 \mu\text{m}$) de alúmina, de pureza superior a los utilizados en los trabajos anteriores, tratados a temperaturas entre 1297 y 1427°C. Estos autores determinaron la existencia de dos tipos de nucleación y crecimiento en función del margen de temperatura: a baja temperatura ($T < 1327^\circ\text{C}$), nucleación y crecimiento caracterizados por un limitado número de puntos de "nucleación fácil", al igual que ocurría en los compactos preparados a partir de la mezcla de polvos finos y, a alta temperatura ($T \geq 1427^\circ\text{C}$), nucleación y crecimiento casi instantáneos a través de todo el compacto. Por lo tanto Freudenberg y Mocellin concluyeron que la nucleación y crecimiento dependen de la temperatura de tratamiento y lo atribuyeron a la barrera de energía elástica que existe para la formación del Al_2TiO_5 , debido al aumento de volumen que implica la forma-

ción de ésta fase. A alta temperatura, la fuerza conductora para la formación del Al_2TiO_5 de origen químico es suficiente para sobrepasar esta barrera. Por el contrario, a baja temperatura la barrera de energía elástica solo puede ser sobrepasada en los "puntos de nucleación fácil" que constituyen las discontinuidades del material. Asimismo, observaron que, a baja temperatura, la limitada nucleación permite la existencia de pares de difusión metaestables del tipo $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ donde el TiO_2 ejerce una doble función como reactivo y camino rápido para la difusión de Al, y a alta temperatura, la rápida nucleación conduce a arreglos del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ que son termodinámicamente estables. Por consiguiente, debido al lento transporte de los óxidos iniciales a través de las celdas de Al_2TiO_5 la velocidad de crecimiento de Al_2TiO_5 por difusión es menor a altas temperaturas.

Thomas y Stevens (4) estudiaron la reacción de formación del Al_2TiO_5 sobre compactos preparados a partir de mezclas equimolares de polvos del orden de 73 nm de tamaño, obtenidos por coprecipitación química de alcóxidos de alúmina y de titania, sometidos a tratamientos térmicos de 2 horas en un margen de temperatura entre 1320 y 1500°C. Las microestructuras de los compactos preparados por estos autores muestran la formación de celdas porosas de Al_2TiO_5 totalmente rodeadas por grietas. Las celdas de Al_2TiO_5 poseen una sub-estructura formada por pequeños dominios de cristales de Al_2TiO_5 orientados en direcciones preferenciales. De acuerdo con estos autores, el origen de los dominios sería, posiblemente, el arreglo de los aglomerados iniciales dentro de la matriz sin reaccionar y la formación de grietas sería debida a la existencia de zonas de discontinuidad entre los distintos arreglos preferenciales. En estos compactos de Al_2TiO_5 , preparados a partir de polvos de alta pureza, el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 ($\approx 100 \mu\text{m}$) es relativamente independiente de la temperatura de tratamiento y, el grado de agrietamiento aumenta con la temperatura.

Buscaglia y col. (5-8) estudiaron el efecto de las características de los polvos de alúmina en la reacción de formación del Al_2TiO_5 . Los compactos estudiados en estos trabajos fueron preparados a partir de mezclas equimolares de polvos finos ($d_{50} = 1 \mu\text{m}$) de titania con polvos de alúmina de distinta granulometría ($d_{50} = 0.8, 0.5, 0.3, \leq 5 \mu\text{m}$), distinta estructura cristalina (fases α - γ), con y sin la adición de MgO, tratados a temperaturas entre 1100 y 1600°C. En todos los casos, las microestructuras de los compactos preparados por estos autores fueron del mismo tipo que las mostradas en otros trabajos, celdas porosas de Al_2TiO_5 , separadas o no por grietas y con diferentes contenidos de partículas de Al_2O_3 y TiO_2 sin reaccionar, en función de la temperatura de tratamiento. El tamaño alcanzado por las celdas de Al_2TiO_5 , independiente del tiempo de permanencia a la temperatura máxima de tratamiento, corrobora la hipótesis de Freudenberg y Mocellin referente a que, una vez que el volumen de las muestras es completamente ocupado por celdas de Al_2TiO_5 , el crecimiento de las celdas es bastante lento debido a la existencia de pares de nucleación del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$.

Buscaglia y col. (5-8) concluyen que la naturaleza de los polvos de alúmina utilizados en la reacción, determina la evolución microestructural de las celdas de Al_2TiO_5 formadas. Por una parte, al disminuir el diámetro de las partículas de alúmina aumenta el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 ($0.8 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ - $100 \mu\text{m Al}_2\text{TiO}_5$ vs $0.3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ - $400 \mu\text{m Al}_2\text{TiO}_5$) y, por otra, la presencia de MgO en la mezcla de óxidos iniciales hace que disminuya el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 ($\approx 200 \mu\text{m}$ sin MgO vs $\approx 20 \mu\text{m}$ con MgO).

Las observaciones de Wohlfromm (9) sobre compactos preparados a partir de mezclas equimolares de polvos finos ($d_{50}=0.45\mu\text{m}$) de alúmina y polvos finos ($d_{50}=0.45\mu\text{m}$) de titania, tratados a temperaturas $\leq 1550^\circ\text{C}$, corroboran los trabajos de Freudenberg (1,2) y Buscaglia (5-8) en lo referente a la reacción de formación del Al_2TiO_5 a baja temperatura. Este autor observó que, en materiales tratados a temperaturas entre 1350 y 1450°C , están presentes cantidades notables de óxidos sin reaccionar, en forma de finas partículas intragranulares atrapadas en las celdas porosas de Al_2TiO_5 . La eliminación de estas partículas a la temperatura de 1550°C requiere tiempos de tratamiento muy largos. En materiales tratados a 1550°C Wohlfromm observó, al igual que Stevens (3) la formación de celdas porosas de Al_2TiO_5 rodeadas de grietas, de tamaños aproximados de $100\mu\text{m}$. Este autor estudió la influencia de la velocidad de tratamiento térmico en el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 formadas, observando que, si bien el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 puede ser reducido utilizando velocidades de calentamiento rápidas, este tipo de tratamientos va en detrimento del grado de reacción.

El propósito del presente trabajo ha sido la obtención de polvos finos de titanato de aluminio, Al_2TiO_5 , de elevada pureza a fin de introducirlos como fase secundaria en matrices de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$, en las cuales no se produzca agrietamiento debido a la presencia del Al_2TiO_5 . Para ello, es preciso optimizar tanto el grado de reacción de los óxidos iniciales como la eficiencia de la molienda posterior, para obtener polvos de Al_2TiO_5 de granulometría fina y homogénea. En principio, la eficiencia de la molienda podría verse incrementada por un tamaño pequeño de las celdas de Al_2TiO_5 , una alta porosidad o un alto grado de agrietamiento. A partir de los resultados discutidos anteriormente, el único de estos tres factores que puede modificarse, utilizando tratamientos con una sola isoterma, sin perder un alto grado de reacción, es el grado de agrietamiento incrementando la temperatura máxima de tratamiento.

En este trabajo se ha estudiado el efecto que tiene un tratamiento térmico en dos etapas, con molienda intermedia y prensado, tanto en el grado de reacción, como en la microestructura de los materiales obtenidos. En paralelo, se han estudiado materiales obtenidos vía tratamientos térmicos en una sola etapa y se ha determinado el efecto del tipo de tratamiento en el grado de reacción y la eficiencia de la molienda de los materiales obtenidos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las materias primas utilizadas en este estudio son polvos comerciales de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y titania* (TiO_2) de alta pureza. De acuerdo con las especificaciones de los fabricantes (% en peso) la alúmina tiene una pureza superior al 99.9% y presenta como impurezas principales el SiO_2 , Fe_2O_3 y Na_2O en proporciones del orden de 0.005% y MgO , CaO en proporciones inferiores al 0.001%, la titania tiene una pureza superior al 99.4% y presenta como impurezas principales sales iónicas ($\approx 0.005\%$) y contenidos de Fe_2O_3 menores del 0.014%. La superficie específica de los polvos fue determinada por el método BET de adsorción de N_2 (Monosorb, Quantachrome Corporation, EE UU). Para determinar la distribución del tamaño de partícula se utilizó un analizador de tamaño de partículas láser (Mastersizer-S, Malvern Instruments, Reino Unido).

* Condea HPA-0.5, Tucson, Arizona, EE UU.

* Merck 808, Darmstadt, Alemania.

Se realizó una mezcla equimolar de los polvos de Al_2O_3 y TiO_2 en un molino de bolas durante 4 horas utilizando como medio alcohol isopropílico. La mezcla fue posteriormente secada durante 12 horas a 60°C y tamizada ($63\mu\text{m}$). La compactación del polvo se lleva a cabo por prensado isostático a 200 MPa obteniéndose barras cilíndricas de 5 mm de diámetro, a estos compactos en verde se les denominará a partir de ahora AT-V.

Los compactos AT-V fueron sometidos a tratamientos térmicos en aire en un horno eléctrico con resistencias de disiliciuro de molibdeno (Superkanthal, 1700°C , Suiza), en el margen de temperaturas entre 1350 y 1650°C , utilizando siempre velocidades de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y 3 horas de permanencia a la temperatura máxima. A los compactos AT-V sometidos a un tratamiento térmico simple se les denominará AT-temperatura donde: temperatura = 1350 , 1400 , 1500 , 1600 , 1650°C y a los compactos AT-V sometidos a un tratamiento térmico en dos etapas, con un proceso intermedio de molienda y prensado isostático a 200 MPa, se les denominará AT-temperatura₁-temperatura₂ donde: temperatura₁-temperatura₂ = 1350 - 1600 , 1400 - 1600 , 1500 - 1600°C . Las densidades de los compactos en verde y tratados térmicamente, se determinaron por el método de Arquímedes utilizando siempre como fluido mercurio.

Para la determinación de las fases cristalinas presentes se utilizó la difracción de rayos X sobre polvos (D5000, Siemens AG, Alemania) empleando la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) y los difractogramas obtenidos se procesaron utilizando las fichas ASTM: 26-0040 (Al_2TiO_5), 42-1468 (Al_2O_3), 21-1276 (TiO_2). Los espectros se registraron para ángulos de difracción, 2θ , entre 25° y 28° , ya que en esa zona se encuentran los picos no coincidentes y de mayores intensidades del Al_2TiO_5 (022), Al_2O_3 (012), TiO_2 (110). Las muestras objeto de estudio fueron siempre molidas en un mortero de wolframio y tamizadas hasta un tamaño de partícula inferior de $37\mu\text{m}$.

Para la caracterización microestructural, se utilizó microscopía óptica de luz reflejada (D-7082, Zeiss, Alemania) y microscopía electrónica de barrido (DSM-950, Zeiss, Alemania) equipada con una unidad de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX). Las muestras a objeto de estudio fueron pulidas con polvo de diamante hasta $1\mu\text{m}$.

Los compactos seleccionados por su mayor grado de reacción de formación de Al_2TiO_5 y tipo de microestructura de Al_2TiO_5 fueron sometidos a un proceso de trituración, tamizado ($100\mu\text{m}$) y de molienda en atrición, utilizando como medio alcohol isopropílico, durante diferentes periodos de tiempo y, se tomaron muestras directamente del proceso de molienda para determinar la distribución de tamaños de partículas, con el analizador de tamaños de partículas láser.

3. RESULTADOS

La caracterización general de los polvos de partida se encuentra en la tabla I. Se puede observar que las materias primas utilizadas poseen características físicas similares en cuanto a la superficie específica y el tamaño de partícula, siendo ambos parámetros ligeramente inferiores en el caso de la titania.

Los valores de la densidad de los compactos en verde y tratados térmicamente se recogen en la tabla II. Se observa que todos los compactos tratados entre 1350 y 1500°C presentan valores coincidentes de densidad. Asimismo, los compactos

TABLA I: CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS POLVOS INICIALES.

CARACTERÍSTICAS Polvos iniciales	Al ₂ O ₃ Condea HPA-0.5	TiO ₂ Merck 808
Constitución mineralógica	Corindón	Anatasa
Superficie específica (m ² /g):	10 ± 0.5	9 ± 0.5
Tamaño de partícula (μm):		
d ₉₀	0.76	0.61
d ₅₀	0.40	0.30
d ₁₀	0.27	0.19

TABLA II: DENSIDADES OBTENIDAS EN LOS COMPACTOS.

Compactos	Densidad ±0.02 (g/cm ³)
AT- V	2.32
AT-1350 a AT-1500	2.75
AT-1600 a AT-1650	2.84
AT-1350-1600 a AT-1500-1600	2.98

tratados entre 1600 y 1650°C presentan valores coincidentes de densidad, mayores que en el caso anterior. Los valores de la densidad de todos los compactos tratados térmicamente en dos etapas son iguales y superiores al resto.

La figura 1 muestra la evolución mineralógica de todos los materiales en función de la temperatura de tratamiento. En los difractogramas correspondientes a los compactos AT-1350 se observa el pico de Al₂TiO₅ y los picos característicos de Al₂O₃ y TiO₂. Cuando se aumenta la temperatura de tratamiento en los compactos AT-1400 y AT-1500 se observa el pico de Al₂TiO₅ y los picos de Al₂O₃ y TiO₂ de menor intensidad que en los compactos tratados a 1350°C. En los compactos AT-1600 y AT-1650 se observa únicamente el pico correspondiente al Al₂TiO₅. En la figura 2 se recogen las curvas de difracción de rayos X de los compactos AT-temperatura₁-temperatura₂, en las cuales, sólo se observa el pico característico del Al₂TiO₅.

En la figura 3a se muestran las coloraciones observadas en microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando la señal proporcionada por los electrones retrodispersados,

Figura 1. Difractogramas de materiales de Al₂TiO₅ obtenidos a partir de un ciclo térmico simple, en aire, a diferentes temperaturas, durante 3 horas.

Figura 2. Difractogramas de materiales de Al₂TiO₅ obtenidos a partir de un ciclo térmico en dos etapas, con un proceso intermedio de molienda y prensado isostático, tratados en aire, a diferentes temperaturas, durante 3 horas.

Figura 3a. Micrografía de MEB de materiales de Al₂TiO₅, obtenidos a partir de un ciclo térmico simple a 1350°C, en aire, durante 3 horas.

para las fases presentes en los compactos tratados térmicamente y, en la figura 3b se recogen las curvas correspondientes obtenidas por microanálisis EDX. Las zonas de color gris que dominan toda la micrografía de la figura 3a corresponden a la fase de Al₂TiO₅, las zonas puntuales de color blanco corresponden a la fase de TiO₂ y las zonas puntuales de color gris oscuro corresponden a la Al₂O₃. Estas mismas fases se observaron, en mayor o menor proporción, en todos los compactos estudiados.

Figura 3b. Curvas de microanálisis puntual EDX en materiales Al_2TiO_5 , figura 3a: a) zonas puntuales de color blanco, b) zonas puntuales de color gris oscuro, c) zona de color gris, domina toda la micrografía.

En la figura 4 se muestran las micrografías de MEB obtenidas mediante electrones retrodispersados, donde se observa el efecto de un ciclo térmico simple en la microestructura de materiales de Al_2TiO_5 obtenidos.

En los compactos AT-1350 y AT-1400 (figuras 3a-4a) se observa una matriz de celdas porosas de Al_2TiO_5 del orden de 60 a 80 μm separadas por grietas. Las celdas de Al_2TiO_5 contienen en su interior partículas de Al_2O_3 de diámetros del orden de 2 μm y partículas de TiO_2 de diámetros del orden de 5 a 8 μm , localizadas en el interior y en los bordes de las celdas.

En los compactos AT-1500 (figura 4b) se observa el mismo tipo de microestructura de celdas porosas de Al_2TiO_5 , en este caso de tamaño superior (80 -100 μm) separadas por grietas. Las celdas de Al_2TiO_5 contienen menor cantidad de inclusiones de Al_2O_3 y TiO_2 que en los compactos tratados a temperaturas inferiores.

En los compactos AT-1600 (figura 4c) no se diferencian las celdas de Al_2TiO_5 , se observa una matriz de Al_2TiO_5 menos porosa que las celdas presentes en los compactos tratados a temperaturas inferiores, con grandes grietas alargadas. Dentro de la matriz de Al_2TiO_5 no se observa partículas de TiO_2 , hay granos de Al_2O_3 del orden de 1 a 2 μm , con bordes poco definidos y algunas partículas de mayor tamaño ($\approx 5 - 8 \mu\text{m}$).

Los compactos AT-1650 (figura 4d) presentan el mismo tipo de microestructura que los compactos AT-1600. Dentro de la matriz de Al_2TiO_5 no se detectan partículas de TiO_2 , hay granos de Al_2O_3 del orden de 1 a 2 μm , con bordes poco definidos y algunas partículas grandes ($\approx 5 - 8 \mu\text{m}$) localizadas en las grietas.

Figura 4. Micrografía de MEB de materiales de Al_2TiO_5 obtenidos a partir de un ciclo térmico simple, en aire, durante 3 horas. Se muestra la influencia de un tratamiento intermedio de molienda y prensado en la reacción de formación de Al_2TiO_5 : a) AT-1400°C, b) AT-1500°C, c) AT-1600°C, d) AT-1650°C.

Figura 5. Micrografía de MEB de materiales de Al_2TiO_5 obtenidos a partir de un ciclo térmico en dos etapas, en aire, durante tres horas. Se muestra la influencia de un tratamiento intermedio de molienda y prensado en la reacción de formación de Al_2TiO_5 : a) AT-1400-1600°C, b) AT-1500-1600°C.

En las micrografías de MEB de la figura 5 se muestra el efecto de un ciclo térmico, en dos etapas, en la microestructura de los compactos. En todas las micrografías se observa una matriz de granos porosos de Al_2TiO_5 del orden de $20\mu\text{m}$, separados por grietas y algunas partículas de Al_2O_3 del orden de 1 a $2\mu\text{m}$ dispersas dentro de la matriz.

En las curvas de las figuras 6 se recoge la evolución granulométrica en función del tiempo de molienda de atrición, de los compactos tratados térmicamente. Cuando los polvos de Al_2TiO_5 son sometidos durante varias horas al proceso de molienda en atrición, las curvas de distribuciones de tamaños de partículas de los polvos AT-1650 presentan valores de distribución inferiores a la de los polvos AT-1400-1600.

En la figura 6a se observa que después un proceso de trituration y tamizado (malla $100\mu\text{m}$) de los compactos AT-1650 y AT-1400-1600: los polvos de Al_2TiO_5 obtenidos a partir de los compactos AT-1650 presentan una distribución normal de tamaño de partículas y un $d_{50}\approx 54\mu\text{m}$ y, los polvos obtenidos a partir de los compactos AT-1400-1600 presentan una distribución normal de tamaños de partículas ligeramente inferior y un $d_{50}\approx 38\mu\text{m}$.

Figura 6a. Distribución granulométrica de compactos de Al_2TiO_5 , triturados y tamizados (malla $100\mu\text{m}$): a) compactos tratados con un ciclo térmico simple; b) compactos tratados con un ciclo térmico en dos etapas.

Figura 6b. Distribución granulométrica de polvos de Al_2TiO_5 , con 1 hora de molienda atrición: a) compactos tratados con un ciclo térmico simple; b) compactos tratados con un ciclo térmico en dos etapas.

En la figura 6b se observa que después de una hora de molienda de atrición: los polvos de AT-1650 presentan una distribución bimodal de tamaño de partículas y un $d_{50}\approx 3\mu\text{m}$ y, los polvos de AT-1400-1600 presentan una distribución normal de tamaños de partículas, con un $d_{50}\approx 6\mu\text{m}$.

En la figura 6c se observa que a partir de dos horas de molienda de atrición: los polvos AT-1650 presentan una distribución bimodal de tamaños de partículas, desplazada hacia tamaños máximos inferiores a $65\mu\text{m}$, con un $d_{50}\approx 2.6\mu\text{m}$ y, los polvos AT-1400-1600 presentan una distribución trimodal de

Figura 6c. Distribución granulométrica de polvos de Al_2TiO_5 con 2 horas de molienda atrición: a) compactos tratados con un ciclo térmico simple; b) compactos tratados con un ciclo térmico en dos etapas.

Figura 6d. Distribución granulométrica de polvos de Al_2TiO_5 con 8 horas de molienda atrición: a) compactos tratados con un ciclo térmico simple; b) compactos tratados con un ciclo térmico en dos etapas.

tamaños de partículas, desplazada hacia tamaños máximos inferiores a $110\text{ }\mu\text{m}$, con un $d_{50} \approx 3\text{ }\mu\text{m}$.

En la figura 6d se observa que después de 8 horas de molienda de atrición: los polvos de AT-1650 presentan una distribución bimodal de tamaños de partículas, desplazada hacia tamaños máximos inferiores a $23\text{ }\mu\text{m}$, con un $d_{50} \approx 0.5\text{ }\mu\text{m}$ y, los polvos AT-1400-1600 presentan una distribución trimodal de tamaños de partículas, desplazada hacia tamaños máximos inferiores a $80\text{ }\mu\text{m}$, con un $d_{50} \approx 1.2\text{ }\mu\text{m}$.

4. DISCUSION

Las materias primas utilizadas en este estudio tienen características físicas y químicas (tabla I) similares a las de las utilizadas por Freudenberg (1-2), Buscaglia (5-8) y Wohlfrohm (9) en sus investigaciones, ya que se pueden incluir en el grupo de polvos finos ($d_{50} \leq 1\text{ }\mu\text{m}$) y de alta pureza. ($>99.5\%$ en peso).

El proceso total de reacción formación del Al_2TiO_5 consta de tres etapas: la sinterización de la mezcla de óxidos iniciales, que produce el primer aumento de la densidad del material, la formación de las celdas Al_2TiO_5 , acompañada de una expansión del 11% en volumen, y la sinterización del Al_2TiO_5 , que da lugar a la densificación final del material (6).

La densidad en verde alcanzada por los compactos preparados en este trabajo (tabla II) es del orden del 60% de la densidad teórica, para la mezcla de alúmina y titania, superior a las correspondientes a trabajos anteriores (1-9) (49 a 54 % de la densidad teórica). En principio esta alta densidad en verde podría, favorecer la reacción de formación del Al_2TiO_5 debido a una mayor área de contacto sólido/sólido.

A pesar de las diferencias en los valores de densidad en verde, las densidades alcanzadas por los compactos tratados a baja temperatura (AT-1350 a AT-1500, tabla II), son del mismo orden que las de los materiales preparados por Buscaglia (5-8) ($2.71\text{--}2.76\text{ g/cm}^3$). En este margen de temperatura la reacción no es completa, como muestran los espectros de difracción de rayos X (figura 1), en los que se aprecian los picos de los reactivos, y las microestructuras de los materiales obtenidos (figuras 3a,4a,4b), en las que se observan las partículas de alúmina y titania. Un mayor grado de reacción implica una mayor pérdida de densidad en el material, debido a la variación del volumen que conlleva ($\approx 11\%$), lo que da lugar a la coincidencia entre los valores de la densidad de los compactos aquí estudiados y los mostrados (5-8).

El que tanto las microestructuras (figuras 3a,4a), como los valores de densidad alcanzados por los compactos AT-1350 y AT-1400, para los cuales el grado de reacción es similar (figura 1), sean coincidentes corrobora la hipótesis de Freudenberg y Mocellin (2), la cual establece que, a temperaturas superiores a la temperatura de formación del Al_2TiO_5 , las celdas de Al_2TiO_5 se forman casi instantáneamente, alcanzándose los máximos de reacción cuando el volumen de la muestra es completamente ocupado.

En el material tratado a 1500°C (AT-1500), las celdas de Al_2TiO_5 son más densas que en los tratados a temperaturas inferiores (figura 4b), pero el mayor grado de reacción (figura 1) hace que la densidad final alcanzada sea inferior (tabla II). En los compactos tratados a temperaturas superiores (AT-1600 y AT-1650), o con un tratamiento térmico en dos etapas (AT-temperatura₁-temperatura₂), la reacción es prácticamente completa (figuras 1 y 2), dentro del margen de error experimental asociado con la técnica de difracción de rayos X ($\approx 2\text{--}5\%$). De hecho, en las microestructuras de estos materiales solo se observan algunos granos aislados de alúmina (figuras 4c,4d y 5). Estos resultados no se han podido contrastar con las investigaciones anteriores (1-9), ya que en ellas no se muestran micrografías de materiales tratados a temperaturas superiores a 1550°C y no se estudian los procesos que se suceden a temperaturas superiores a 1600°C .

En este estudio se pudo observar que cuando los compactos AT-temperatura₁-temperatura₂, son sometidos a un proceso intermedio de molienda y prensado isostático, se desarrolla una microestructura de Al_2TiO_5 conformada por granos porosos de Al_2TiO_5 del orden de $20\text{ }\mu\text{m}$ (figura 5), los cuales son

mucho menores que las celdas de Al_2TiO_5 ($100\mu\text{m}$), formadas en los compactos tratados con un ciclo térmico simple. Debido al tratamiento intermedio de molienda, se rompen los aglomerados iniciales que conforman la microestructura de los compactos de Al_2TiO_5 sometidos a un tratamiento térmico simple y, se originan nuevas superficies de contacto en los compactos, dando lugar a la desaparición de partículas residuales de alúmina, de mayor tamaño (≈ 5 a $8\mu\text{m}$) y localizadas en borde de grano (figuras 4c,4d vs figura 5).

La creación de nuevas superficies durante la molienda favorece la densificación de los compactos, por lo que los materiales preparados utilizando el ciclo térmico en dos etapas (AT-temperatura₁-temperatura₂), presentan los valores mas altos de densidad, independientemente de la temperatura máxima utilizada (tabla II). Este hecho afecta a la efectividad final de la molienda.

El proceso de trituración de los compactos de Al_2TiO_5 , seleccionados por su mayor grado de reacción, previo a la molienda de atrición, es más efectivo en los compactos con un tratamiento térmico en dos etapas, como se observó en las curvas para tiempos de molienda cero de la figura 6a ($d_{50}\approx 54\mu\text{m}$ en AT-1650 vs $d_{50}\approx 38\mu\text{m}$ en AT-1400-1600). Este hecho puede ser atribuido al tipo de microestructura que poseen los compactos seleccionados (figuras 4d,5a): una matriz continua de Al_2TiO_5 con grandes grietas alargadas en los compactos AT-1650 vs celdas de Al_2TiO_5 del orden de $20\mu\text{m}$ en AT-1400-1600. En estos últimos compactos, el proceso de trituración sólo implicaría la separación de las celdas de Al_2TiO_5 , siendo más difícil romper, la matriz continua de Al_2TiO_5 de los compactos AT-1650.

La efectividad de la molienda de atrición es mayor para los polvos de AT-1650 que para los polvos AT-1400-1600. Al aumentar el tiempo de molienda las distribuciones se desplazan hacia tamaños inferiores. A partir de una hora de molienda de atrición: los polvos AT-1650 presentan un $d_{50}\approx 3\mu\text{m}$ hasta alcanzar en ocho horas de molienda un $d_{50}\approx 0.5\mu\text{m}$ y, la molienda de los polvos AT-1400-1600 presenta un $d_{50}\approx 6\mu\text{m}$ hasta alcanzar en ocho horas de molienda un $d_{50}\approx 1.2\mu\text{m}$. A partir de ocho horas de molienda, para ambos materiales, la molienda de atrición deja de ser efectiva, no hay disminución de los tamaños promedios y las zonas centrales (80% en volumen) de las distribuciones no varían.

No sólo es importante considerar en las curvas de distribución de tamaños de partícula (figuras 6), donde esta centrada su distribución (80% en volumen), los extremos de las curvas indican el comportamiento de las proporciones de tamaños de partículas de mayor tamaño (10% en volumen) y de menor tamaño (10% en volumen). Se ha observado en este estudio cómo, a partir de dos horas de molienda, en los polvos AT-1400-1600 las partículas con tamaños inferiores comienzan a aglomerarse, notándose a partir de estos tiempos de molienda, mayor inestabilidad en la molienda de los polvos de Al_2TiO_5 obtenidos a partir de los compactos AT-1400-1600.

De este estudio, se ha seleccionado como proceso optimo para la obtención de polvos de Al_2TiO_5 de alta pureza con $d_{50}\approx 0.5\mu\text{m}$, la molienda de atrición de compactos de Al_2TiO_5 , elaborados a partir de los compactos AT-V, con un tratamiento térmico a 1650°C y tres horas de permanencia a la temperatura máxima de tratamiento.

5. CONCLUSIÓN

Se ha analizado el efecto que tienen las condiciones de tratamiento térmico en el grado de reacción del Al_2TiO_5 , el tamaño de las celdas de Al_2TiO_5 formadas y en la eficiencia de la posterior molienda de los materiales. Comprobándose que, a temperaturas cercanas a la temperatura de reacción (1350 - 1400°C), la microestructura formada esta constituida por celdas porosas de Al_2TiO_5 , de tamaño independiente de la temperatura de tratamiento y que poseen en su interior gran cantidad de partículas de Al_2O_3 y TiO_2 sin reaccionar. El aumento de la temperatura (1500 - 1650°C), supone grados de reacción superiores, hasta que la reacción es prácticamente completa, salvo la presencia de partículas aisladas de Al_2O_3 . Por otra parte, para obtener polvos de Al_2TiO_5 de granulometría fina y homogénea, se ha comprobado que, los polvos de Al_2TiO_5 obtenidos a partir de un tratamiento térmico en una sola etapa, alcanzan en ocho horas de molienda un $d_{50}\approx 0.5\mu\text{m}$, mientras que los polvos obtenidos a partir de un tratamiento térmico en dos etapas, alcanza en ocho horas de molienda un $d_{50}\approx 1.2\mu\text{m}$. Estos resultados indican que, el tipo de microestructura de Al_2TiO_5 que se forma durante la reacción en estado sólido, afecta al posterior proceso de molienda de estos materiales, siendo más efectiva la molienda de los polvos de Al_2TiO_5 sometidos a un tratamiento térmico en una etapa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda económica recibida de la CYCYT a través del proyecto MAT 96-4048 y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Venezuela "CONICIT".

BIBLIOGRAFÍA

- 1 B. Freudenberg y A. Mocellin, "Aluminium Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine Al_2O_3 and TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [1] 33-38 (1987).
- 2 B. Freudenberg y A. Mocellin, "Aluminium Titanate Formation by Solid-State Reaction of Coarse Al_2O_3 and TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [1] 22-28 (1988).
- 3 W.D. Kingery, H.K. Bowen y D.R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. Second Edition. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, pp.381-385 (1975).
- 4 H. A. J. Thomas and R. Stevens, "Microstructure Development During the Reaction Sintering of Alumina and Titania to Produce Aluminium Titanate". Brit. Cer. Proc. N° 42, Complex Microstructures, Ed.: R. Stevens and D. Taylor The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, pp. 117-122, (1989).
- 5 V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry, "Reaction Sintering of Aluminium Titanate: I Effect of MgO Addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13** 411-417 (1994).
- 6 V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry, "Reaction Sintering of Aluminium Titanate: II Effect of Different Alumina Powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13** 419-426 (1994).
- 7 V. Buscaglia, M.A. Delfrate, P. Nanni, M. Leoni y C. Bottino: "Factors affecting microstructure evolution during reaction sintering of Al_2TiO_5 ceramics", *Adv. Sci. Technol.*, 3C., Edit. P. Vincenzini, 1867-1874 (1995).
- 8 V. Buscaglia, M.A. Delfrate, M. Leoni y C. Bottino "The effect of MgAl_2O_4 on the formation kinetics of Al_2TiO_5 from Al_2O_3 and TiO_2 fine powders", *J. Matr. Sci.*, **31** 1715-1724 (1996).
- 9 H. Wohlfromm, "Preparación por sinterización reactiva y estudio del comportamiento mecánico y térmico de materiales de titanato de aluminio", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1991.

Recibido: 24-06-99
Aceptado: 18-11-99