



Mónica Ari Sano

Síntese e Caracterização de Óxidos com Baixa Expansão Térmica

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Metalúrgica e Materiais do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientadores: Fernando Cosme Rizzo Assunção

Co-orientadores: Paula Mendes Jardim

Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro,
Agosto de 2007



Mónica Ari Sano

Síntese e Caracterização de Óxidos com Baixa Expansão Térmica

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC - Rio

Dra. Paula Mendes Jardim

Co-orientadora

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC - Rio

Dr. Bojan Marinkovic

Co-orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC- Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC - Rio

Profa. Maria Isabel Pais da Silva

Departamento de Química - PUC - Rio

Prof. Luís Henrique Leme Louro

Instituto Militar de Engenharia – IME

Profa. Maria Cecília de Souza Nóbrega

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do CTC da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de agosto de 2007.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Mónica Ari Sano

Graduou-se em Engenharia Química, na Universidad Nacional San Agustín (UNSA), 2000 – Peru (Arequipa). Estudou o mestrado em Metrologia para a Qualidade Industrial na PUC-Rio (2001-2003). Estudou Computação e Informática no Instituto Honorio Delgado Espinoza (IST. HDE), Arequipa, Perú.

Ficha Catalográfica

Ari Sano, Mónica

Síntese e caracterização de óxidos com baixa expansão térmica / Mónica Ari Sano; orientadores: Fernando Cosme Rizzo Assunção, Paula Mendes Jardim, Bojan Marinkovic. – 2007.

120 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Expansão térmica negativa. 3. Óxidos cerâmicos. 4. Síntese de óxidos. 5. Molibdatos. 6. Reação no estado sólido. I. Assunção, Fernando Cosme Rizzo. II. Jardim, Paula Mendes. III. Marinkovic, Bojan. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

A Dios,
a mi esposo Jorge por todo el amor y apoyo
a mi familia

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Fernando Rizzo, Paula Jardim e Bojan Marinkovic pela dedicação e contribuição na minha formação profissional e pela parceria na realização deste trabalho.

À Capes, CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, Brasil, pela oportunidade de realizar os experimentos de difração de raios-X a alta temperatura.

Aos professores que participaram da banca examinadora, que com suas contribuições ajudaram a aperfeiçoar este trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio pelos ensinamentos.

Ao Ronaldo da Silva pelo apoio nos testes de difração de raios-X, Maurício Monteiro pela ajuda nas análises térmicas e MEV e Nelson pelo apoio técnico e disposição em todo momento.

À Márcia Pradanoff, Rafaela Loncan e Márcio pela amizade e disposição.

Ao Jorge, meu esposo, pela força, paciência e carinho, fundamental na minha vida.

A minha família pelo carinho e apoio em todo momento.

Aos meus colegas e amigos da PUC-Rio por todo apoio, paciência, compreensão, amizade e por todos os momentos compartilhados.

Resumo

Ari Sano, Mónica; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Orientador); Jardim, Paula Mendes (Co-orientadora); Marinkovic, Bojan (co-orientador). **Síntese e Caracterização de Óxidos com Baixa Expansão Térmica.** Rio de Janeiro, 2007. 120p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Materiais que apresentam expansão térmica baixa ou negativa possuem grande potencial de emprego em diversas aplicações que requerem resistência ao choque térmico, assim como para aplicações odontológicas, em placas de circuitos eletrônicos, em componentes ópticos e para produzir compósitos em que compensam a expansão térmica positiva de outros materiais. Por este motivo, o estudo e a produção de materiais com expansão térmica controlada têm crescido nos últimos anos. No presente trabalho, foram estudadas algumas famílias de óxidos com estruturas que apresentam este tipo de comportamento. Foi avaliada a expansão térmica em três sistemas da família $A_2M_3O_{12}$ com o intuito de produzir materiais com expansão térmica controlada pela substituição química do cátion A pelos cátions Al, Cr e Fe. Os sistemas produzidos foram: $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ (molibdato de cromo – ferro), $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ (molibdato de alumínio – cromo) e $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ (molibdato de alumínio – ferro). Além destes, o composto $HfMgMo_3O_{12}$ foi também sintetizado para testar a viabilidade de substituição dos cátions A trivalentes por um cátion divalente e um tetravalente. Foi possível obter soluções sólidas monofásicas e seus parâmetros de rede variam linearmente com o aumento no conteúdo do cátion de maior tamanho, conforme a lei de Vegard. Análise térmica realizada por DSC permitiu determinar a temperatura de transição de fase da estrutura monoclinica ($P2_1a$) à ortorrômbica ($Pbcn$). Os valores encontrados foram: para o $Al_2Mo_3O_{12}$, $200^\circ C$, para o $Cr_2Mo_3O_{12}$, $403^\circ C$ e para o $Fe_2Mo_3O_{12}$, $512^\circ C$. Coeficientes de expansão térmica intrínsecos foram determinados por difração de raios-X utilizando luz síncrotron, encontrando-se valores bem reduzidos para todos os sistemas estudados, a saber: para o $Al_2Mo_3O_{12}$, $\alpha_1 = 2,32 \times 10^{-6}/^\circ C$, para o $Cr_2Mo_3O_{12}$, $\alpha_1 = 0,65 \times 10^{-6}/^\circ C$ e para o $Fe_2Mo_3O_{12}$, $\alpha_1 = 1,72 \times 10^{-6}/^\circ C$.

Palavras-chave

Expansão térmica negativa; Síntese de óxidos; Óxidos cerâmicos; Molibdatos, Reação no estado sólido.

Abstract

Ari Sano, Mónica; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Orientador); Jardim, Paula Mendes (Co-orientadora); Marinkovic, Bojan (co-orientador). **Synthesis and characterization of low thermal expansion oxides.** Rio de Janeiro, 2007. 120p. Doctoral Thesis – Department of Material Science and Metallurgy. Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Negative and low thermal expansion materials have important potential applications as resistance to thermal shock, as well as, for odontological applications, printed circuit boards, optical components and to produce composites to compensate the positive thermal expansion of materials. For this reason, the study and production of materials with controlled thermal expansion have increased in the recent years. In the present work, some oxide families with structures that present this type of behavior were investigated. The thermal expansion in three systems of $A_2M_3O_{12}$ family was evaluated in order to produce materials with controlled thermal expansion through the chemical substitution of cation A with Al, Cr and Fe. The produced systems were: $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ (chromium – iron molybdate), $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ (chromium – aluminum molybdate) and $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ (aluminum - iron molybdate). Besides that, $HfMgMo_3O_{12}$ was synthesized to test the viability of substitution of trivalent cations for one divalent plus one tetravalent. It was possible to obtain single-phase solid solutions and their lattice parameters increased linearly with the increase of the largest cation content, following the Vegard's law. Thermal analysis carried out by DSC allowed the determination of the phase transition temperature from monoclinic ($P2_1a$) to orthorhombic ($Pbcn$) structure. The values were 200°C for $Al_2Mo_3O_{12}$, 403°C for $Cr_2Mo_3O_{12}$, and 512°C for $Fe_2Mo_3O_{12}$. Intrinsic thermal expansion coefficients were determined by X-rays diffraction using synchrotron radiation, and low values were found for all studied systems: $\alpha_1 = 2,32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ for $Al_2Mo_3O_{12}$, $\alpha_1 = 0,65 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ for $Cr_2Mo_3O_{12}$, and $\alpha_1 = 1,72 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ for $Fe_2Mo_3O_{12}$.

Keywords

Negative thermal expansion; Synthesis of oxides, Ceramic oxides; Molybdates, Solid state reaction.

Sumário

1	Introdução	20
2	Fundamento teórico	22
2.1.	Expansão Térmica	22
2.2.	Métodos para medição da expansão térmica:	26
2.3.	Expansão térmica anisotrópica	27
2.4.	Expansão Térmica Negativa (ETN)	30
2.4.1.	Estrutura cristalina dos materiais de expansão térmica negativa	33
2.4.2.	Família MO_2	33
2.4.3.	Família AMO_5	34
2.4.4.	Família AM_2O_7 e AM_2O_8	35
2.4.5.	Família AO_3	36
2.5.	Família $A_2M_3O_{12}$	37
2.5.1.1.	Efeito do raio catiônico	38
2.5.1.2.	Efeito da eletronegatividade	42
2.6.	Usos potenciais de materiais que apresentam expansão térmica baixa ou negativa	43
2.6.1.	Instrumentos de medição	43
2.6.2.	Resistência ao choque térmico	43
2.6.3.	Dispositivos ópticos	44
2.6.4.	FBG – Redes de Bragg em fibra óptica	44
2.6.5.	Circuitos eletrônicos	46
3	Procedimento Experimental	48
3.1.	Síntese das soluções sólidas	48
3.2.	Análise Morfológica	50
3.3.	Análise Estrutural	50
3.3.1.	Difração de Raios-X usando fonte convencional	51
3.3.2.	Difração de Raios-X utilizando Luz Síncrotron	51
3.3.2.1.	Indexação de um padrão de raios-x desconhecido.	54
3.3.2.2.	Refinamento de Le Bail	56

3.4. Análise Térmica	58
4 Resultados	60
4.1. Análise das soluções sólidas: $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	60
4.1.1. Análise da solubilidade utilizando MEV	60
4.1.2. Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X	61
4.1.2.1. Determinação dos parâmetros de rede na estrutura monoclinica da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	61
4.1.2.2. Determinação dos parâmetros de rede na estrutura monoclinica da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	65
4.1.2.3. Determinação dos parâmetros de rede na estrutura monoclinica da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	69
4.1.3. Análise térmica por DSC	74
4.1.3.1. Determinação da temperatura de transição de fase da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	74
4.1.3.2. Determinação da temperatura de transição de fase da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	75
4.1.3.3. Determinação da temperatura de transição de fase da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	76
4.1.4. Difração de raios-X utilizando luz síncrotron <i>in situ</i> a alta temperatura	77
4.1.4.1. Determinação dos parâmetros de rede na estrutura ortorrômbica em função da temperatura da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	77
4.1.4.2. Determinação dos parâmetros de rede na estrutura ortorrômbica da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	81
4.1.4.3. Determinação dos parâmetros de rede na estrutura ortorrômbica da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	85
4.1.5. Determinação do Coeficiente de Expansão Térmica	89
4.1.5.1. Determinação do Coeficiente de Expansão Térmica da solução sólida $\text{Fe}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	89
4.1.5.2. Determinação do Coeficiente de Expansão Térmica da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	90
4.1.5.3. Determinação do Coeficiente de Expansão Térmica da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	91
4.1.6. Análise da perda de Peso por TGA	92
4.2. Análise do composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$	94

5 Discussão de resultados	100
5.1. Variação dos parâmetros de rede com a composição (x)	100
5.2. Influência da eletronegatividade na temperatura de transição de fase	103
5.3. Expansão térmica intrínseca x extrínseca	104
5.4. Tamanho do cátion A x expansão térmica	105
5.5. Estrutura do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$	109
6 Conclusões	110
7 Sugestões para futuros trabalhos	112
8 Referências Bibliográficas	113

Lista de figuras

- Figura 1 - Energia potencial versus distância interatômica para um sistema não harmônico, distância interatômica média aumenta em função da temperatura [3]. 23
- Figura 2 - Energia potencial versus distância interatômica para um sistema harmônico, distância interatômica média muda pouco em função da temperatura [3]. 23
- Figura 3 – Expansão térmica para o $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ por dilatometria, medições repetitivas para uma mesma amostra [15]. 28
- Figura 4 - Expansão térmica para o $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por dilatometria, medições repetitivas para uma mesma amostra [15]. 29
- Figura 5 - Representação esquemática das vibrações transversais das ligações M-O-M que conduzem a uma expansão térmica negativa em alguns óxidos de estrutura aberta [18]. 31
- Figura 6 - Esquema da contração térmica causada por movimento térmico. Os círculos preenchidos são os cátions e os vazios são os oxigênios. Quando os oxigênios vibram, os cátions são aproximados [14]. 31
- Figura 7 - Movimento dos octaedros como unidades rígidas (RUM) na estrutura ReO_3 [21]. 32
- Figura 8 - Estrutura tetragonal NbOPO_4 : octaedros NbO_6 e tetraedros PO_4 , apresenta contração ao longo dos eixos “a” e “b”, e expansão ao longo do eixo c [22]. 32
- Figura 10 – Tetraedros OCu_4 e ligações O-Cu-O ao longo da direção $\{111\}$ na cuprita [35]. 34
- Figura 11 - Estrutura tetragonal do NbOPO_4 vista ao longo do eixo c [38]. 35
- Figura 12 – Estrutura do composto cúbico $\text{A}^{4+}\text{M}^{5+}_2\text{O}_7$ [43] 35
- Figura 13 - Estrutura do $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ com octaedros ZrO_6 e tetraedros WO_4 compartilhando vértices [44]. 36
- Figura 14 - Movimento dos octaedros como unidades rígidas na estrutura tipo ReO_3 [20] 36
- Figura 15 – Estrutura do $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$: octaedros ScO_6 e tetraedros WO_4 unidos pelos vértices [20]. 37
- Figura 16 - Dimensões da célula unitária do $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da

temperatura, estrutura monoclinica a baixa temperatura e ortorrômbica a alta temperatura. A escala da esquerda é para os parâmetros “a” e “c”, e a escala da direita é para o eixo “b” [21].	38
Figura 17 – Coeficiente de expansão térmica em função do raio catiônico (A) para os molibdatos ($A_2Mo_3O_{12}$) e tungstatos ($A_2W_3O_{12}$) obtidos por difração de raios-X e dilatométrica.	41
Figura 18 – Análise termogravimétrica (TGA) do (a) $Y_2Mo_3O_{12}$, (b) $Er_2Mo_3O_{12}$, (c) $Yb_2Mo_3O_{12}$, (d) $Lu_2Mo_3O_{12}$ [69]	42
Figura 19 – Temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade para compostos da família $A_2Mo_3O_{12}$ [71].	43
Figura 20 - Mecanismo das redes de Bragg na fibra óptica	45
Figura 21 - Mudanças nas redes de Bragg conduzem a uma mudança no comprimento de onda do feixe refletido.	45
Figura 22 - FBG – sensores de temperatura	46
Figura 23 - Circuito integrado eletrônico: A expansão térmica diferencial pode causar empenamento, provocando fadiga nas junções ou trincas.	47
Figura 24 – Diagrama de fluxo do processo de síntese das soluções sólidas.	50
Figura 25 - Difratorômetro incorporado com câmara de alta temperatura para testes <i>in situ</i> - LNLS	52
Figura 26 – Porta-amostra de aço 310 utilizado na difração de Raios-X a alta temperatura – LNLS.	53
Figura 27 - Difractogramas registrando a transição da estrutura monoclinica (Temp. ambiente) para ortorrômbica (512°C) do $Fe_2Mo_3O_{12}$ ($\lambda=1,3777\text{Å}$).	53
Figura 28 – Cálculo da temperatura de transição de fase para o $Al_2Mo_3O_{12}$ a partir da curva DSC.	59
Figura 29 – Micrografias de feixe retro espalhado no MEV. à esquerda, $Cr_2Mo_3O_{12}$, à direita, $Al_2Mo_3O_{12}$.	60
Figura 30 - Micrografias de feixe retro espalhado no MEV. Acima: à esquerda, $Fe_2Mo_3O_{12}$, à direita, $AlCrMo_3O_{12}$. Abaixo: à esquerda, $FeCrMo_3O_{12}$, à direita, $AlFeMo_3O_{12}$.	61
Figura 31 – Difractograma da solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ a temperatura ambiente.	62
Figura 32 – Variação do eixo “a” (estrutura monoclinica – $P2_1/a$) para a	

solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	63
Figura 33 - Variação do eixo “b” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	63
Figura 34 - Variação do eixo “c” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	64
Figura 35-Variação do ângulo “ β ” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	64
Figura 36 - Variação do volume da célula unitária “V” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	65
Figura 37 - Difratoograma da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	66
Figura 38 - Variação do eixo “a” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	66
Figura 39 - Variação do eixo “b” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	67
Figura 40 - Variação do eixo “c” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	67
Figura 41 - Variação do ângulo “ β ”(estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	68
Figura 42 - Variação do volume da célula unitária “V” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	68
Figura 43 - Difratoograma da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	69
Figura 44 - Variação do eixo “a” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	70
Figura 45 - Variação do eixo “b” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	70
Figura 46 - Variação do eixo “c” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	71
Figura 47 - Variação do ângulo “ β ” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	71
Figura 48 - Variação do volume da célula unitária “V” (estrutura monoclinica – $\text{P}2_1/\text{a}$) para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	72
Figura 49 – Temperatura	74
Figura 50 - Temperatura de transição de fase (\square) e entalpia de transição (\bullet) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	75
Figura 51 - Temperatura de transição de fase (\square) e entalpia de transição (\bullet) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	76

Figura 52 – Difratogramas do $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a 420, 500, 650 e 750°C obtidos por difração de raios-X usando luz síncrotron.	77
Figura 53 - Variação do eixo “a” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	79
Figura 54 – Variação do eixo “b” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	80
Figura 55 - Variação do eixo “c” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	80
$\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	81
Figura 56 - Variação do volume da célula unitária (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	81
Figura 57 - Variação do eixo “a” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	83
Figura 58 - Variação do eixo “b” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	84
Figura 59 - Variação do eixo “c” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	84
Figura 60 - Variação do volume da célula unitária (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	85
Figura 61 - Variação do eixo “a” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	87
Figura 62 - - Variação do eixo “b” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	87
Figura 63 - - Variação do eixo “c” (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	88
Figura 64 - Variação do volume da célula unitária (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	88
Figura 65 – Coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica (α_a , α_b , α_c , $\alpha_V/3$) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	90
Figura 66 - Coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica (α_a , α_b , α_c , α_V) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	91
Figura 67 - Coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica (α_a , α_b , α_c , α_V) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	92
Figura 68 – Curva de análise térmica (TG) do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	93
Figura 69 - Curva de análise térmica (TG) do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	93
Figura 70 - Curva de análise térmica (TG) do $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	93

Figura 71 - Micrografia de feixe retro espalhado no MEV e análise de EDS do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$	94
Figura 72 – Padrão de difração do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$, estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pnma.	96
Figura 73 - Variação do eixo “a” (estrutura ortorrômbica – Pnma) do composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	97
Figura 74 - Variação do eixo “b” (estrutura ortorrômbica – Pnma) do composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	98
Figura 75 - Variação do eixo “c” (estrutura ortorrômbica – Pnma) do composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	98
Figura 76 - Variação do volume da célula unitária “V” (estrutura ortorrômbica – Pnma) do composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura.	99
Figura 77 - Curva de análise térmica (TG) do $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$	99
Figura 78 – Variação do eixo cristalográfico “a” das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$)	101
Figura 79 - Variação do eixo cristalográfico “b” das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$).	101
Figura 80 - Variação do eixo cristalográfico “c” das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$).	102
Figura 81 - Variação do volume “V” das soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (na estrutura monoclinica, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$)	102
Figura 82 – Variação da temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade do cátion A^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+}).	103
Figura 83 - Variação da temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade do cátion A (ponderado), para as soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, e $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	104
Figura 84 – Variação das distâncias médias da ligação Cr-O em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	107
Figura 85 – Variação das distâncias médias da ligação Mo-O em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	108
Figura 86 - Variação das distâncias médias do Cr-Mo em função da	

temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

108

Figura 87 - Variação dos ângulos médios da ligação Cr-O-Mo em função da temperatura para o $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

109

Lista de tabelas

Tabela 1 – Expansão térmica de alguns compostos $A_2M_3O_{12}$ obtidos por dilatométrica e difração de raios-X.	29
Tabela 2 – Classificação arbitrária dos materiais cerâmicos segundo a expansão térmica [17].	29
Tabela 3 – Materiais de baixa expansão térmica [17]	30
Figura 9 - Estrutura da chabazita [28].	33
Tabela 4 – Expansão térmica para compostos $A_2W_3O_{12}$ (DRX) e raio iônico do cátion A na posição octaédrica.	39
Tabela 5 - Expansão térmica para compostos $A_2Mo_3O_{12}$ (DRX) e o raio iônico do cátion A na posição octaédrica.	39
Tabela 6 - Expansão térmica para compostos $A_2M_3O_{12}$ por dilatométrica.	40
Tabela 7 – Relações entre Q e os parâmetros a_{ij} na célula unitária recíproca (David et al. 2003).	56
Tabela 8 – Parâmetros de rede da solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$	73
Tabela 9 - Parâmetros de rede da solução sólida $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$	73
Tabela 10 - Parâmetros de rede da solução sólida $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$	73
Tabela 11 – Temperatura de transição de fase da solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ obtidos por DSC.	74
Tabela 12 - Temperatura de transição de fase da solução sólida $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ obtidos por DSC.	75
Tabela 13 - Temperatura de transição de fase da solução sólida $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ obtidos por DSC.	76
Tabela 14 – Temperaturas avaliadas nos testes de difração de raios-X a alta temperatura para a solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$.	77
Tabela 15 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $Fe_2Mo_3O_{12}$.	78
Tabela 16 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, para $x = 0,3$ ($Cr_{0,6}Fe_{1,4}Mo_3O_{12}$).	78
Tabela 17 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, para $x = 0,5$ ($CrFeMo_3O_{12}$).	78
Tabela 18 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, para $x = 0,7$ ($Cr_{1,4}Fe_{0,6}Mo_3O_{12}$).	79

Tabela 19 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	79
Tabela 20 - Temperaturas avaliadas nos testes de difração de raios-X a alta temperatura para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	81
Tabela 21 – Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, para $x = 0,3$. ($\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)	82
Tabela 22 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, para $x = 0,5$ ($\text{AlCrMo}_3\text{O}_{12}$)	82
Tabela 23 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, para $x = 0,7$. ($\text{Al}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)	83
Tabela 24 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	83
Tabela 25 - Temperaturas avaliadas nos testes de difração de raios-X a alta temperatura para a solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	85
Tabela 26 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, para $x = 0,5$. ($\text{AlFeMo}_3\text{O}_{12}$)	86
Tabela 27 - Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pbcn) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, para $x = 0,7$. ($\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)	86
Tabela 28 – Valores dos coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_v$) da solução sólida $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	89
Tabela 29 - Valores dos coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_v$) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	90
Tabela 30 - Valores dos coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_v$) da solução sólida $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.	91
Tabela 31 – Análise EDS para a área 1 (Figura 71) identificada como HfMo_2O_8 .	94
Tabela 32 - Análise EDS para a área 2 (Figura 71) identificada como $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$.	95
Tabela 33 – Parâmetros de rede (estrutura ortorrômbica – Pnma) do composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$.	97
Tabela 34 – Coeficiente de expansão térmica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ reportados por raios-X e dilatométrica.	105
Tabela 35 - Coeficientes de expansão térmica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ correlacionado com o raio iônico.	106

Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância
Sócrates