

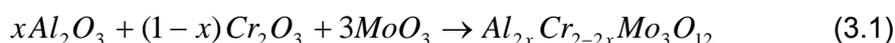
### 3 Procedimento Experimental

A expansão térmica foi estudada em três sistemas potencialmente interessantes para o desenvolvimento de materiais de expansão térmica controlada:  $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ ,  $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$  e  $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ , onde a fração “x” é igual a 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1. Para testar a presença de um cátion tetravalente e um divalente na posição A, foi também produzido o  $HfMgMo_3O_{12}$ . O método de síntese utilizado para todas as amostras foi o de reação no estado sólido, seguindo-se a caracterização por diversas técnicas, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (a temperatura ambiente e durante o aquecimento), análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).

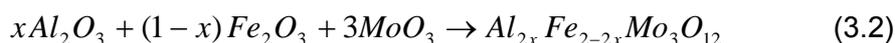
#### 3.1. Síntese das soluções sólidas

Para acelerar a síntese por reação no estado sólido, foi empregada a ativação mecânica dos reagentes utilizados, a saber:  $\alpha-Al_2O_3$  (ALCOA 99,5%),  $Fe_2O_3$  (Vetec 99,5%),  $MoO_3$  (Vetec 99,5% e Fluka 99,98%),  $Cr_2O_3$  (Vetec 99,5%),  $HfO_2$  (Aldrich 98%), e  $MgO$  (Fluka 99,5%) nas quantidades correspondentes à estequiometria das reações químicas descritas nas equações (3.1-3.4). A quantidade produzida por cada amostra foi de aproximadamente 8g.

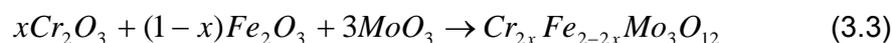
- ✓ Molibdato de Alumínio - Cromo



- ✓ Molibdato de Alumínio - Ferro



- ✓ Molibdato de Cromo - Ferro



✓ Molibdato de Háfio – Magnésio



Antes do processo de mistura, cada reagente foi submetido a um tratamento térmico. O  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  durante 3h com a finalidade de eliminar água superficial. Após o pré-tratamento, os reagentes foram pesados, nas quantidades estequiométricas, na balança analítica Ohaus Analytical Plus, com precisão de 0,1mg, e em seguida misturados e homogeneizados manualmente em gral de ágata durante 15 minutos.

O pó homogeneizado foi submetido ao processo de ativação mecânica em um moinho de bolas SPEX 8000M durante 10h, em dois ciclos de 5h com intervalo de 30 minutos. A seguir, foram preparadas pastilhas com diâmetro de 10mm e com espessura de aproximadamente 5mm. A pressão uniaxial aplicada durante a preparação das pastilhas foi de 250MPa. A amostra pastilhada foi colocada num cadinho de alumina e tratada termicamente por 36 horas a  $670^\circ\text{C}$ , utilizando o forno tubular Maitec – INTI FET 1600/H, com precisão de  $0,5^\circ\text{C}$ . A taxa de aquecimento utilizada foi de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Após o tratamento térmico, a pastilha foi pulverizada manualmente em gral de ágata por 10 minutos e mecanicamente no moinho de bolas SPEX 5100 por 30 minutos para a caracterização por difração de raios-X. Este processo de obtenção das amostras é uma otimização do processo descrito por Tyagi et al. [1], no qual, os reagentes pesados estequiometricamente eram tratados termicamente a  $650^\circ\text{C}$  durante 48h,  $700^\circ$  durante 24h e a  $800^\circ\text{C}$  durante 10h.

Além das soluções sólidas mencionadas, foi produzido o molibdato de ítrio-alumínio,  $\text{Al}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , para frações de  $x = 0,01; 0,05; 0,15; 0,5; 0,85$  e  $0,95$ . A síntese resultou na formação de duas fases, o que foi atribuído à grande diferença dos raios catiônicos  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , sugerindo que o  $\text{Y}^{3+}$  ( $1,01\text{\AA}$ ) seja grande demais para substituir o  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,54\text{\AA}$ ) na matriz do  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Apenas para a amostra correspondente a  $x = 0,01$ , foi observada uma solução quase monofásica [82].

Tentativas de produção de compostos com a formula  $\text{AHfMo}_3\text{O}_{12}$ , (A = cátion divalente Nb, Cu, Zn e Ni) foram realizadas sem êxito, já que sempre se obteve a presença de duas fases, sendo uma delas identificada como  $\text{HfMo}_2\text{O}_8$ .

Na Figura 24 observa-se de forma resumida o diagrama de fluxo do processo de obtenção utilizado para a síntese das soluções sólidas

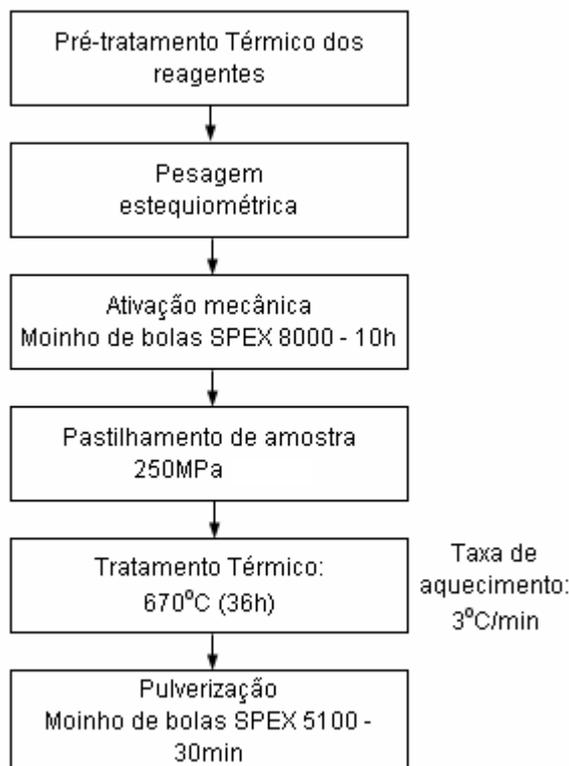


Figura 24 – Diagrama de fluxo do processo de síntese das soluções sólidas.

### 3.2. Análise Morfológica

As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, para observar a morfologia e confirmar a presença de um produto monofásico. Para determinar a composição elemental de regiões da amostra foi utilizada Espectroscopia de dispersão de energia (MEV/EDS). Empregaram-se os equipamentos MEV, Zeiss, DSM 960 e EDS Oxford. A aquisição das imagens foi realizada através do software INCA [83]. Para esta análise as amostras foram utilizadas na forma de pó com deposição de carbono para garantir a condutividade elétrica.

### 3.3. Análise Estrutural

A caracterização das amostras por difração de raios-X foi realizada em duas etapas: a temperatura ambiente, no DCMM – PUC-Rio, descrito no item 3.3.1 e durante aquecimento, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas (LNLS), descrito no item 3.3.2.

### 3.3.1. Difração de Raios-X usando fonte convencional

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X a temperatura ambiente, no equipamento Siemens D-5000, equipado com monocromador de grafite, utilizando comprimento de onda de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54178\text{\AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 10 a 50 graus ( $2\theta$ ), com passo de  $0,02^\circ$  e 10s de exposição.

Para a determinação dos parâmetros de rede das soluções sólidas, os difratogramas foram ajustados por refinamento de LeBail [84] através do software Topas [85]. Os parâmetros de rede iniciais foram obtidos de artigos [1;86-87] e da base de dados de padrões de difração de raios-X, Powder Diffraction Files, PDF (JCPDS 310642, JCPDS 230764, JCPDS 200309).

### 3.3.2. Difração de Raios-X utilizando Luz Síncrotron

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X a alta temperatura através de testes *in situ*, empregando um difratômetro que utiliza luz síncrotron como fonte de raios-X monocromático, com comprimento de onda  $\lambda=1,3777\text{\AA}$ . As experiências foram realizadas na linha D10B-XPD do LNLS operando no modo de alta resolução/média intensidade empregando um cristal analisador de Ge(111). Trabalhou-se na faixa de 10 a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0,004^\circ$ . O sistema incorpora uma câmara de alta temperatura como mostrado na Figura 25. As amostras foram analisadas na forma de pó utilizando um porta amostra de aço 310, ver Figura 26.

A calibração da temperatura do forno foi feita com um padrão de  $\text{MgO}$  comparando seu coeficiente de expansão térmica com os dados experimentais obtidos. Para a verificação dessa calibração da temperatura do forno, foram utilizados os óxidos  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  que apresentam transição de fase, da estrutura monoclínica ( $P2_1/a$ ) à ortorrômbica ( $Pbcn$ ) a 200, 403 e  $512^\circ\text{C}$  respectivamente. Para cada caso, foram obtidos difratogramas a temperatura ambiente e em temperaturas situadas em torno da transição de fase. A faixa de ângulos  $2\theta$  utilizada foi de  $19$  a  $21^\circ$ , onde são localizados os picos característicos da estrutura monoclínica e ortorrômbica, como observado para o molibdato de ferro, na Figura 27. Para a avaliação da expansão térmica obtiveram-se quatro difratogramas a diferentes temperaturas, acima da

temperatura de transição, exceto para o  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  para o qual foram obtidos três difratogramas.

Para a determinação da variação dos parâmetros de rede em função da temperatura das soluções sólidas, os difratogramas foram analisados por refinamento de LeBail [84] utilizando o software Topas [85], em seguida, realizou-se a determinação dos coeficientes de expansão térmica.

Para a determinação do grupo espacial do  $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$  utilizou-se o software Crysfire [88] e a avaliação dos parâmetros de rede em função da temperatura foi realizada por refinamento de LeBail [84]. Estes valores ainda não foram reportados na literatura já que o  $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$  é um novo material.

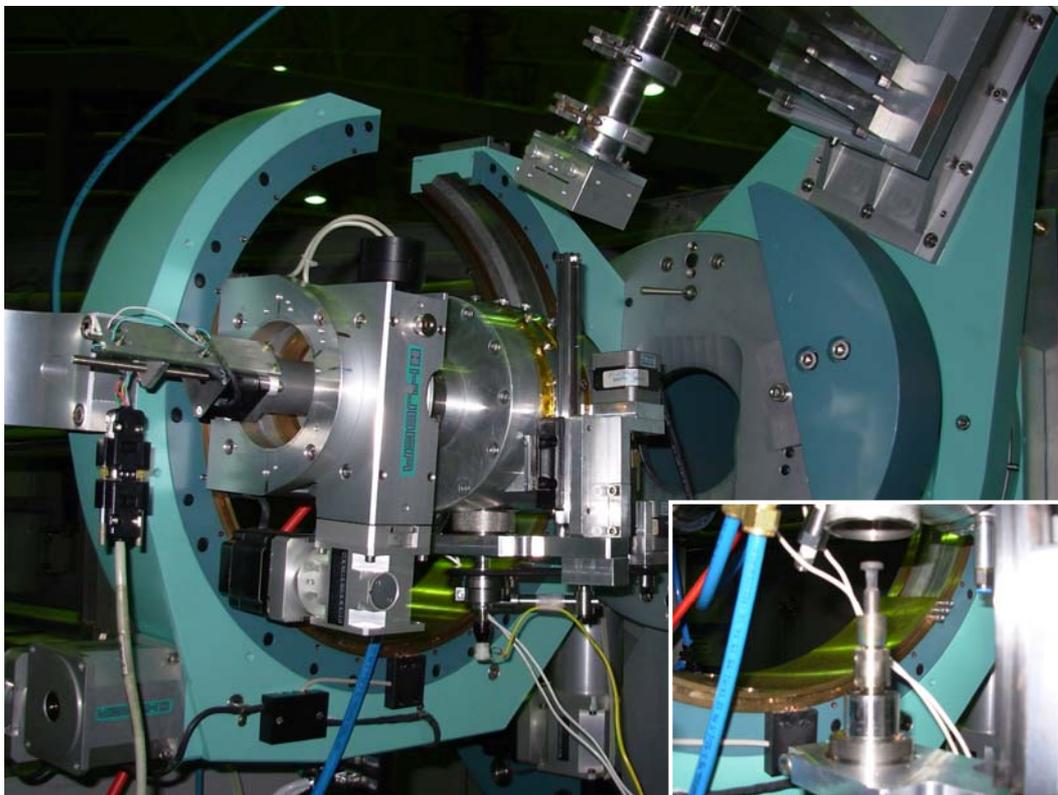


Figura 25 - Difratômetro incorporado com câmara de alta temperatura para testes *in situ* - LNLS



Figura 26 – Porta-amostra de aço 310 utilizado na difração de Raios-X a alta temperatura – LNLS.

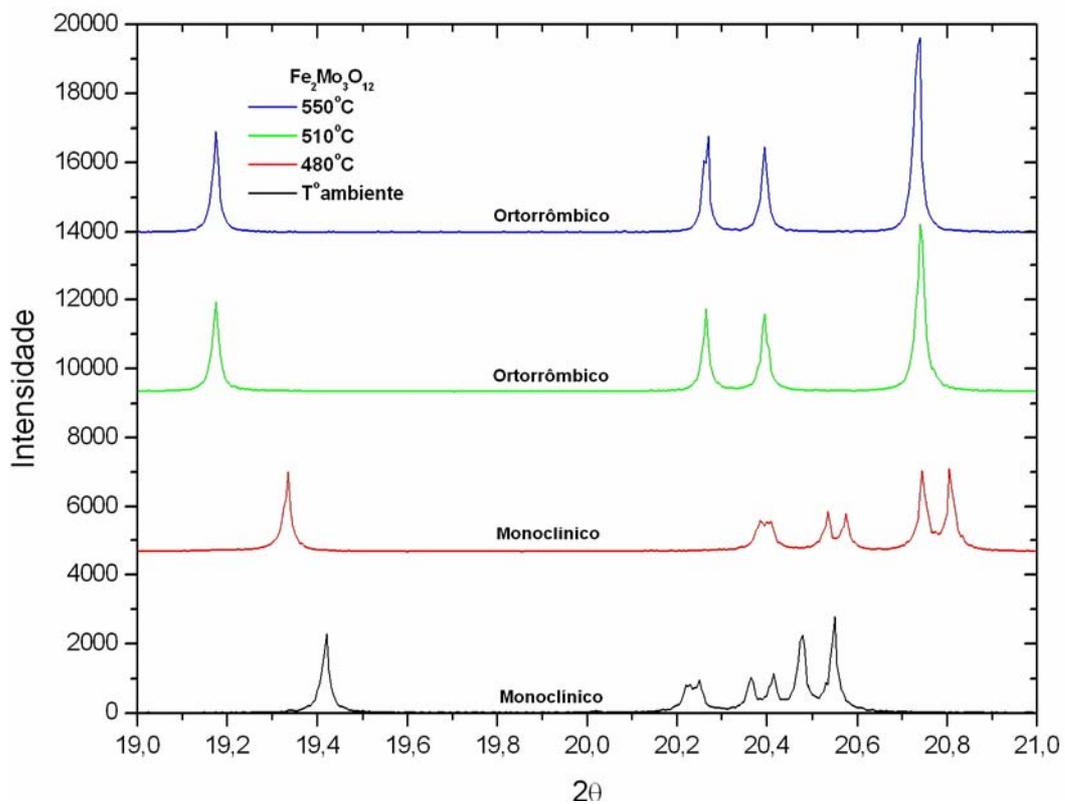


Figura 27 - Difratoformas registrando a transição da estrutura monoclinica (Temp. ambiente) para ortorrômica (512°C) do Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (λ=1,3777Å).

### 3.3.2.1. Indexação de um padrão de raios-x desconhecido.

A estrutura cristalina de uma substância determina seu padrão de difração, especificamente, o tipo e o tamanho da célula unitária determinam as posições angulares  $2\theta$  enquanto o arranjo dos átomos na célula unitária determina as intensidades relativas das linhas de difração [89]. Preliminarmente, devem-se considerar os seguintes pontos para a obtenção do difratograma:

1. A faixa de ângulos  $2\theta$  do difratograma deve ser a mais ampla possível.
2. A orientação das partículas de pó deve ser aleatória para preservar as intensidades relativas das linhas de difração.
3. O difratograma não deve conter linhas pertencentes a outras fases.

A determinação de uma estrutura desconhecida pode ser dividida em três passos:

1. O sistema cristalino e o grupo espacial são obtidos a partir da indexação do padrão de difração, na qual um índice de Miller é atribuído a cada linha de difração. O tamanho da célula unitária é deduzido através das posições angulares,  $2\theta$ , das linhas de difração.
2. O número de átomos por célula unitária é calculado através do tamanho da célula unitária, composição química e densidade.
3. As posições dos átomos na célula unitária são deduzidas das intensidades relativas.

A indexação de um padrão de difração é importante para determinar as dimensões da célula unitária e reconstruir a rede em três dimensões. Assim o difratograma fornece três tipos de informação: a posição dos picos, a forma dos picos e a intensidade integrada dos picos.

Os princípios básicos do processo de indexação de um difratograma desconhecido [90] são apresentados a seguir:

O produto escalar de dois vetores no espaço recíproco pode ser escrito pela equação (3.5):

$$r_{hkl}^* \cdot r_{hkl}^* = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) \quad (3.5)$$

Resolvendo o produto escalar resulta na equação (3.6):

$$\begin{aligned} (r_{hkl}^*)^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = & h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* \\ & + 2klb^* c^* \cos \alpha + 2hla^* c^* \cos \beta^* \end{aligned} \quad (3.6)$$

A distância interplanar pode ser relacionada com a lei de Bragg de acordo com a equação (3.7):

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (3.7)$$

Para indexação do difratograma, a quantidade  $1/d_{hkl}^2$  ou  $10^4/d_{hkl}^2$  é atribuída à variável  $Q_{hkl}$ , equação (3.8):

$$Q_{hkl} = \frac{10^4}{d_{hkl}^2} \quad (3.8)$$

Combinando as equações (3.7) e (3.8) percebe-se que  $Q_{hkl}$  e  $\sin(\theta)$  estão correlacionados seguinte forma, equação (3.9):

$$Q_{hkl} = \left( \frac{200}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \theta \quad (3.9)$$

As equações (3.6) e (3.7) combinadas fornecem relações lineares entre os valores de Q observados e os parâmetros  $a_{ij}$  (relacionados à rede recíproca). O número de parâmetros  $a_{ij}$  varia de um a seis dependendo do sistema cristalino (simetria), conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Relações entre Q e os parâmetros  $a_{ij}$  na célula unitária recíproca (David et al. 2003).

Simetria	Q
Cúbica	$Q = (h^2 + k^2 + l^2)a_{11}$
Tetragonal	$Q = (h^2 + k^2)a_{11} + l^2.a_{33}$
Hexagonal	$Q = (h^2 + hk + k^2)a_{11} + l^2.a_{33}$
Ortorrômica	$Q = h^2.a_{11} + k^2.a_{22} + l^2.a_{33}$
Monoclínica	$Q = h^2.a_{11} + k^2.a_{22} + l^2.a_{33} + hl.a_{13}$
Triclínica	$Q = h^2.a_{11} + k^2.a_{22} + l^2.a_{33} + hka_{12} + kl.a_{23} + hl.a_{13}$

$$a_{11} = Ka^{*2}; a_{22} = Kb^{*2}; a_{33} = Kc^{*2}; a_{12} = K.2a^*b^* \cos \gamma; a_{13} = K.2a^*c^* \cos \beta; a_{23} = K.2b^*c^* \cos \alpha; K = 10^4$$

Para cada valor de Q é necessário calcular os três índices cristalográficos (hkl). No caso da estrutura triclínica, a equação (3.10) deve ser satisfeita:

$$Q_{obs} - \Delta < h^2.a_{11} + k^2.a_{22} + l^2.a_{33} + hka_{12} + kl.a_{23} + hl.a_{13} < Q_{obs} + \Delta \quad (3.10)$$

Se todos os ângulos de Bragg ( $\theta$ ) medidos têm a mesma exatidão, então  $\Delta$  (erro permitido em relação ao  $Q_{obs}$ ) será uma função de  $\theta$

### 3.3.2.2. Refinamento de Le Bail

O método iterativo de Le Bail é baseado no método de Rietveld [91] para determinação do chamado “fator de estrutura observado”. O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas fazendo uso de dados de difração de raios-x ou nêutrons. A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado.

O cálculo do chamado “fator de estrutura observado” no método de Rietveld é motivado pela necessidade de se calcular um parâmetro de ajuste do modelo cristalino proposto ao difratograma experimental que estivesse fundamentado nos fatores de estrutura calculados e observados. O método de Rietveld faz uma aproximação para calcular “fatores de estrutura observados”, na qual a área do pico é proporcional ao quadrado da magnitude do fator de

estrutura, então o problema é reduzido ao cálculo da área do pico. No entanto, para os picos sobrepostos, a intensidade integrada observada para dois picos que se sobrepõem [92], é dada pelas equações (3.11) e (3.12):

$$A_{1(obs)} = \sum_i \frac{A_{1(calc)} \cdot q_{1(i)}}{A_{1(calc)} \cdot q_{1(i)} + A_{2(calc)} \cdot q_{2(i)}} (obs(i) - Back(i)) \quad (3.11)$$

$$A_{2(obs)} = \sum_i \frac{A_{2(calc)} \cdot q_{2(i)}}{A_{1(calc)} \cdot q_{1(i)} + A_{2(calc)} \cdot q_{2(i)}} (obs(i) - Back(i)) \quad (3.12)$$

Onde:

- ✓  $A_k = j_k |F_k|^2$  são as intensidade integradas, ( $j_k$  é o fator de multiplicidade, e  $|F_k|$  é a magnitude do fator de estrutura).
- ✓  $q_{k(i)} = c_{k(i)} H_{k(i)}$ , onde  $c_{k(i)}$  contém os fatores de Lorentz-polarização, absorção e extinção, e  $H_{k(i)}$  é a forma normalizada do pico  $k$ th.
- ✓  $(obs(i) - Back(i))$  é a contribuição do pico observado para o  $i$ th ponto no padrão de difração.

Combinando as equações (3.7) e (3.8) temos equação (3.13):

$$A_{1(obs)} + A_{2(obs)} = \sum_i (obs(i) - Back(i)) \quad (3.13)$$

O que indica que a soma das áreas dos picos observados avaliados pelo método de Rietveld é sempre igual a área menos o background dos picos de Bragg observados no difratograma.

Quando não existe um modelo estrutural (caso do método de LeBail), não existem os valores determinados para os “fatores de estrutura calculados” mas, por outro lado, estes sempre existem no método de Rietveld, então utilizando a equação (3.13), se assume que todas as intensidades integradas são inicialmente iguais (por exemplo iguais a 1). Já após a primeira iteração, os picos isolados terão uma intensidade observada igual a área observada abaixo dos picos de Bragg. As áreas (intensidades) observadas, calculadas na iteração  $n$ , são utilizadas na iteração  $n+1$  como as áreas (intensidades) calculadas. Para superposição de  $N$  picos, utiliza-se a equação (3.14):

$$A_m^{(n+1)}(obs) = \sum_i^n \frac{A_m^n(obs) \cdot q_{m(i)}}{\sum_{n=1}^N A_m^n(obs) \cdot q_{n(i)}} (obs(i) - Back(i)) \quad (3.14)$$

Os seis fatores que afetam a intensidade relativa das linhas de difração no difratograma de um policristal (pó) são brevemente descritos a seguir [89]:

- ✓ **Fator de estrutura:** descreve a influência do arranjo dos átomos no feixe difratado, mas é independente da forma e tamanho da célula unitária.
- ✓ **Fator de multiplicidade:** definido pela contribuição no feixe difratado por planos hkl com a mesma distância interplanar “d”.
- ✓ **Fator de Lorentz:** define a difração que acontece em ângulos de incidência ligeiramente diferentes ao ângulo de Bragg.
- ✓ **Fator de polarização:** utilizado quando o feixe incidente é não polarizado.
- ✓ **Fator de absorção:** definido pelo coeficiente de absorção do material,
- ✓ **Fator de temperatura:** define a influência da temperatura na vibração dos átomos.

### 3.4. Análise Térmica

Para análise térmica das amostras, os métodos térmicos empregados foram calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). O calorímetro DSC Perkin Elmer DSC-7 foi utilizado para a determinação da temperatura de transição de fase das soluções sólidas, na faixa de temperatura de 40 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Utilizou-se atmosfera de argônio e cadinhos de Al.

Para todas as soluções sólidas, a análise por DSC no aquecimento, apresentou um pico endotérmico correspondente à transição de fase da estrutura monoclinica (P2<sub>1</sub>/a) para ortorrômbica (Pbcn).

Como exemplo do cálculo da temperatura de transição de fase, a Figura 28 mostra a curva DSC para o molibdato de alumínio: as linhas tracejadas (vermelho) representam a linha de base, as linhas pontilhadas (azul)

representam a tangente, enquanto a interseção das duas linhas corresponde à temperatura de transição de fase. Neste trabalho, a temperatura de transição de fase de todas as amostras foi calculada utilizando o software PYRIS [93]. No exemplo para o  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  observa-se um pico endotérmico a  $200,2^\circ\text{C}$ , correspondente à transição de fase de monoclinica para ortorrômbica.

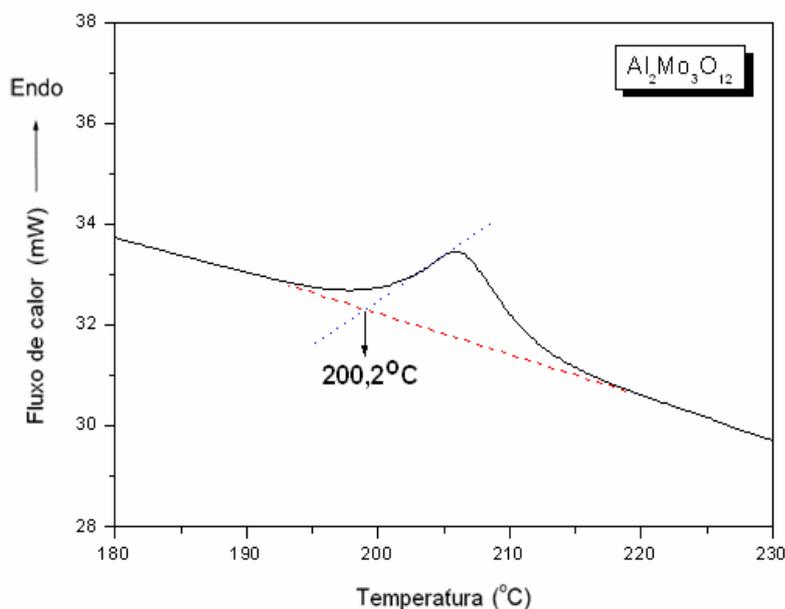


Figura 28 – Cálculo da temperatura de transição de fase para o  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  a partir da curva DSC.

A balança termogravimétrica TGA modelo Setaram Setsys Evolution, foi utilizada para determinação da perda de massa pela liberação de água superficial ou estrutural e decomposição do composto. Trabalhou-se na faixa de temperatura de 50 a  $800^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 10 e  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , em condições atmosféricas normais e cadinhos de Pt.