



Luciana Prates Prisco

**Síntese de pós nanometricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para
otimização de seu coeficiente de expansão térmica na
forma maciça**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro
Agosto de 2012



LUCIANA PRATES PRISCO

**Síntese de pós nanométricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para
otimização de seu coeficiente de expansão térmica na
forma maciça**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profº. Bojan Marinkovic

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profº. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Profª. Paula Mendes Jardim

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profº. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de agosto de 2012.

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

Luciana Prates Prisco

Engenheira Química formada na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 1996.

Ficha Catalográfica

Prisco, Luciana Prates

Síntese de pós nanometricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para otimização de seu coeficiente de expansão térmica na forma maciça / Luciana Prates Prisco; orientador: Bojan Marinkovic. – 2012.

98 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Expansão térmica negativa. 3. Dilatometria. 4. Molibdatos. 5. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. 6. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. I. Marinkovic, Bojan. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Para minha família, Marcelus, Rafael
e Maria Beatriz pelo amor e carinho

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Bojan Marinkovic, fica difícil de descrever todo meu agradecimento por sua ajuda e dedicação com este trabalho, e principalmente por seus ensinamentos e paciência. Minha profunda admiração e amizade.

A minha amiga Maria Ismenia responsável por tudo isso ter iniciado e por ter me indicado como aluna ao Prof. Bojan.

A Juliana Viol pela colaboração no Laboratório de Fotocatalise, pela amizade e parceria.

Ao Marco Abreu pelos ensaios de DRS.

Ao Ronaldo e o Lorenzo pelas valiosas análises de difração.

Ao Yuri dos Santos pela grande ajuda no laboratório e ao Mauricio Monteiro pelas lindas imagens em MEV.

A Marcia Pradanoff que sempre esteve por perto com sua amizade e apoio nos momentos difíceis.

A Patricia Ponton pela amizade e companheirismo nas aulas. Nossos estudos juntos foram os mais produtivos.

Aos meus pais pela educação e exemplo que recebi desde criança e que me acompanham até hoje. A Betty Prisco por me salvar nos momentos difíceis!

A Rosa Maria Fatima dos Santos por cuidar de tudo enquanto eu estudava, sua ajuda não tem tamanho.

A Deus e a minha família, meu marido e filhos, pela compreensão e apoio em todas as etapas nessa conquista. Amo demais vocês.

Resumo

Prisco, Luciana Prates; Marinkovic, Bojan (Orientador). **Síntese de pós nanométricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para otimização de seu coeficiente de expansão térmica na forma maciça.** Rio de Janeiro, 2012. 98p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A síntese de pós nanométricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para otimização de seu coeficiente de expansão térmica na forma maciça tem como objetivo principal aproximar o comportamento térmico intrínseco e extrínseco do material. A expansão térmica intrínseca de escala atômica é medida por difração de raios-X a partir do aumento dos parâmetros de rede, por outro lado, a técnica de dilatométrica mede ambos os efeitos tanto intrínsecos quanto extrínsecos provenientes da microestrutura. Materiais anisotrópicos apresentam coeficientes de expansão térmica diferentes ao longo dos eixos cristalográficos, e com isso são encontradas maiores diferenças entre as propriedades intrínseca e maciça da expansão térmica. Dessa forma a aplicação desses materiais anisotrópicos na forma maciça é comprometida devido à formação de microtrincas. O $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foi obtido na forma nanométrica pela síntese por coprecipitação e na forma micrométrica pela síntese de sol-gel assistido com álcool polivinílico e por reação em estado sólido. Dessa forma o resultado de CET maciço obtidos pelos três métodos foram comparados entre si e também comparados aos existentes na literatura para comportamento intrínseco e maciço. Os resultados mostraram que o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma nanométrica possui resultado de CET maciço muito próximo ao intrínseco, diferente do obtido para o micrométrico e também do já reportado na literatura, o que confirma que a partir de um tamanho de cristal crítico não seria mais possível obter um mesmo CET intrínseco e maciço para um mesmo material.

Palavras-chave

Expansão térmica negativa; $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; Dilatometria.

Abstract

Prisco, Luciana Prates; Marinkovic, Bojan (Advisor). **Synthesis of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanometric powders for optimization of bulk coefficient of thermal expansion.** Rio de Janeiro, 2012. 98p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Optimization of the bulk thermal expansion coefficient of the $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ using nanometric powder in order to approximate the intrinsic and the extrinsic thermal properties. When a solid body is exposed to temperature variation, a change of dimensions will occur due to emergence of different effects originating at atomic (intrinsic) or microstructural (extrinsic) scales. The intrinsic thermal expansion is measured by X-ray diffraction from lattice parameters increase, on the other hand, the technique of dilatometric measures both the intrinsic as both extrinsic effects may then be defined as their CTE solid (bulk). Cubic materials exhibit isotropic behavior during thermal expansion, and thus may be insignificant variations between intrinsic and CTE's massive. Anisotropic materials have different coefficients of thermal expansion along the crystallographic axes, and presents major differences between the intrinsic properties and thermal expansion of the bulk, being mostly a bulk CTE smaller than the intrinsic one. The application of these anisotropic materials is difficult because bulk CTE massive changes expected due to formation of microcracks. The $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ was obtained by three routes :coprecipitation (nanometric way) , sol-gel assisted with polyvinyl alcohol (PVA) and by solid state reaction (micrometric ways). Thus the result of bulk CET obtained by the three methods were compared and also compared with those found in the literature for intrinsic behavior and bulk. The nanometric $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ showed a bulk linear CTE close to the intrinsic value, whereas micrometric one showed a negative bulk CTE ,which confirms that from a critical cristal size it is no possible to obtain bulk CTE close to the intrinsic one.

Keywords

Negative thermal expansion; $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$; Dilatometry.

Sumário

1. Introdução	16
2.Revisão Bibliográfica	20
2.1 Expansão Térmica	20
2.1.1. Coeficiente de Expansão Térmica (CET)	23
2.1.2. Efeitos Intrínsecos e Extrínsecos sobre CET	24
2.1.3. Materiais Cerâmicos com CET anisotrópicos	25
2.2. Mecanismos para a Expansão Térmica Negativa	33
2.2.1. Fônons de baixa frequência	34
2.2.2. Modelo de Unidade Rígida (RUM – do inglês Rigid Unit Mode)	36
2.3. Pre-Requisitos para ETN	37
2.4. Tipos de Compostos ETN	38
2.4.1. Família MO_2	38
2.4.2. Família AM_2O_7 e AM_2O_8	39
2.4.3. Família AMO_5 e $\text{A}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$	40
2.4.4. Família AO_3	41
2.4.5. Família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$	41
2.4.6. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	45
2.5. Síntese dos compostos $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	47
2.5.1. Coprecipitação	48
2.5.2. Reação em Estado Sólido	51
2.5.3. Método Sol-gel e sol-gel assistido com PVA	51
2.6. Aplicação	53
3. Objetivos	55
3.1. Objetivo Geral	55
3.2. Objetivos específicos	55
4. Materiais e Métodos	56
4.1. Amostras sintetizadas pelo método sol-gel com PVA	56
4.2. Co-Precipitação	58
4.3. Reação em Estado Sólido	61
4.4. DR-X	62
4.5. Microscopia	62
4.6. Análises Térmicas	63
4.7. FTIR	63
4.8. Densidade	63
4.9. BET	63
4.10. DR-S	64
4.11. Dilatometria	64
5. Resultados	65
5.1. Difração por Raio-X	65
5.2. Análises Térmicas	66
5.3. Microscopia Eletrônica das amostras PPA e PVA1	68

5.4 FTIR	74
5.5 Coeficientes de Expansão térmica “Bulk” (Maciço) e Intrínseca	76
5.6. Resultados obtidos nas amostras PP1 a PP16	78
5.7. Microscopia Eletrônica da amostra REE	79
5.8. Dilatometria	80
5.9. DRS	82
6. Discussão	84
6.1. CET Intrínseco e Maciço	84
6.2. Contribuição da anisotropia de expansão térmica sobre a geração de tensão térmica	85
6.3. Rota de Síntese e Microestrutura	89
6.4. DRS	91
7. Conclusão	56
8. Bibliografia	93

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema das vibrações A-O-M longitudinais e transversais	17
Figura 2: Numero de publicações por ano baseado na “ Web of Science search” para “ negative thermal expansion”. Observa-se que as primeiras publicações estão faltando, pois não utilizaram a palavra chave “NTE”	21
Figura 3: a) Gráfico esquemático da energia potencial em função da distância interatômica, ilustrando a comum assimetria do poço, e (b) ilustrando uma curva completamente simétrica de energia potencial em função da distância; neste caso não existe aumento da separação interatômica em função da temperatura.	22
Figura 4: Correlação entre a expansão térmica e o tamanho de grãos para o Al_2TiO_5 . Tamanho critico de grão do gráfico é de 3 a 4 μm	28
Figura 5: Dilatometria materiais idênticos Al_2TiO_5 exceto pela media de tamanhos de grãos: (A) 13,7 μm e (B) 2,4 μm	28
Figura 6: Coeficiente de expansão térmico do Nb_2O_5 (calculado pela divisão da expansão térmica global a 1000°C pela magnitude do intervalo de temperatura) em função da porosidade	29
Figura 7: Micrografias em MEV de Nb_2O_5 com 13% de porosidade, mostrando exemplo de: (A) trinca intergranular e (B) transgranular	31
Figura 8: Expansão térmica linear durante o aquecimento e resfriamento na sinterização de Nb_2O_5 com: A) 36%, B)25% e C)13% de porosidade. Emissão acústica (taxa de counts/5°C) para as três amostras durante o resfriamento: D), E) e F) respectivamente	32
Figura 9: Esquema das vibrações longitudinal e transversal	34
Figura 10: Contração térmica causada pelas vibrações transversais do oxigênio levando a aproximação dos cátions	35
Figura 11: Conforme a libração aumenta, a percepção de redução da ligação M-O também aumenta.	36
Figura 12: Estrutura esquematica da perovsqita como unidades octaedricas indicando a rotação nos vértices	37
Figura 13: Estrutura do AlPO_4 com tetraedros de AlO_4 e SO_4 compartilhando vértices.	38
Figura 14: Tetraedros OCu_4 e ligações O-Cu-O ao longo da direção {111}	39
Figura 15: Célula unitária do ZrW_2O_8 para temperaturas abaixo de 420K. A estrutura é caracterizada pelo compartilhamento de vértices entre Zr_6 e WO_4 e por um único tetraedro com 4 oxigênios não compartilhados com outros poliedros	40
Figura 16: Coeficiente de expansão térmica do $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas monoclinicas e ortorrômbicas	41
Figura 17: Estrutura do $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com octaedros YO_6 e tetraedros MoO_4 a 300 K	42

Figura 18: Parâmetros de rede para $A_2Mo_3O_{12}$ em função do tamanho do cátion A e da temperatura	43
Figura 19: Coeficiente de expansão térmica axial para os molibdatos de terras raras	43
Figura 20: Temperatura de transição de fase versus eletronegatividade do cátion A na serie $A_2M_3O_{12}$	44
Figura 21: $Al_2Mo_3O_{12}$ na estrutura ortorrombica (pbcn)	46
Figura 22: Distância das ligações de $Al_2Mo_3O_{12}$ na estrutura ortorrombica (pbcn)	46
Figura 23: Estrutura ortorrômica do $Al_2Mo_3O_{12}$	47
Figura 24: Difratogramas experimentais com refinamento pelo método de Rietveld para $Al_2Mo_3O_{12}$ monoclinico preparado por (a) coprecipitação calcinado a 750°C por 5h PPA, e (b) Sol-gel assistido com PVA calcinado 800°C por 0.5h PVA1.....	65
Figura 25: (a) Imagem em MET (b) SAED padrão do pó amorfo coprecipitado antes da calcinação.	68
Figura 26: Imagem em MET : a,b) nanocristais da $Al_2Mo_3O_{12}$ da PPA com os tamanhos entre 3 e 50 nm.	69
Figura 27: Imagem obtida em MEV-FEG a,b) para amostra PPA na forma de pó	70
Figura 28: Imagem obtida em MEV-FEG a,b) para amostra PPAM na forma maciça.	71
Figura 29: a,b) Imagens em MET da amostra PVA1 apresentando cristal na faixa de 1-2 μm	72
Figura 30: Imagem obtida em MEV a,b) para amostra PVA1 na forma de pó.....	73
Figura 31: Imagem obtida em MEV-FEG para a amostra PVA1M ; seta indicando trincas intergranulares e transgranulares.....	74
Figura 32: Imagens obtidas em MET para a amostra obtida por Reação em Estado solido.	79

Lista de Gráficos

Grafico 1: Energia em função do tamanho médio de cristal [24].....	27
Grafico 2: As curvas TGA/DTA dos pós precursores do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que deram origem as amostras (a) PPA, (b) PVA1	66
Grafico 3: Os espectros de Infravermelho para a amostra de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ obtida por sol-gel assistido com PVA na relação de moles 1:3 e calcinado por 0.5h nas temperaturas de (a) 350°C, (b) 500°C, (c) 680°C, (d) 800°C.	74
Grafico 4: Comportamento de expansão térmica por dilatométrica, no aquecimento e resfriamento, das amostras: a) PPAM e b) PVA1M	76
Gráfico 5: Gráfico da dilatométrica das amostras: PPAM, PP16M, PP11M, PP7M, PVA1M e REEM.....	80
Grafico 6: Curva de Refletância da amostra PP9 cujo resultado da banda proibida é de: $E_{bg} \approx 3,2\text{ev}$	82
Grafico 7: Curva de Refletância da amostra PP7 cujo resultado da banda proibida é de: $E_{bg} \approx 2,8\text{ev}$	82
Grafico 8 : Curva de Refletância das amostras PPA ($E_{bg} \approx 2,7\text{eV}$) e PVA1 ($E_{bg} \approx 3,2\text{eV}$).	83
Grafico 9: Curva de Refletância da amostra REE cujo resultado da banda proibida é de: $E_{bg} \approx 3,2\text{ev}$	83
Grafico 10: Tensão máxima de tração para cada uma das 400 combinações de policristais. Média estimada de 222 MPa com desvio padrão de 20 MPa.	88
Grafico 11: Tensão máxima de compressão para cada uma das 400 combinações de policristais. Média estimada de 205 MPa com desvio padrão de 16 MPa.....	88
Grafico 12: Densidade X Tamanho de cristal (antes da sinterização) para as amostras: PPAM , PP16M, PP11M, PP7M, PP13M e REEM	90

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação dos materiais cerâmicos segundo coeficiente de expansão térmica linear [16].	21
Tabela 2: Expansão térmica de alguns compostos obtidos por dilatométrica e por difração de raios-X.	24
Tabela 3: Expansão térmica maciça de materiais $A_2M_3O_{12}$ obtidos por dilatométrica.....	33
Tabela 4: Temperaturas das transições de fase das soluções sólidas [9].....	45
Tabela 5: Amostras obtidas pelo método sol gel com PVA	57
Tabela 6: Amostras obtidas pelo método de coprecipitação.	60
Tabela 7: Resultados de estrutura e de tamanho de cristal obtidos por difração de raios-X e analisados por Rietveld	78
Tabela 8: Relação dos CET's das amostras e respectivas faixas de temperatura..	81
Tabela 9: Valores da $\Delta\alpha_{\max}$ para os membros da mesma família à qual pertence $Al_2Mo_3O_{12}$	86

Lista de Equações

Equação 1: Parâmetro de Grüneisen.....	22
Equação 2: Coeficiente de Expansão Volumétrico	23
Equação 3: Coeficiente de Expansão Volumétrico	23
Equação 4 : Correlação do dos CET's para materiais isotrópicos.....	23
Equação 5: CET Linear	24
Equação 6: Tamanho crítico do cristal	25
Equação 7: Energia para formação de microtrincas	26
Equação 8: Reação de equilíbrio expressa por K_{ps}	49
Equação 9: Grau de supersaturação S	49
Equação 10: Raio crítico para a supersaturação	49
Equação 11: Componente α	50
Equação 12: Cálculo da tensão entre componentes.....	53
Equação 13: Calculo da tensão entre componentes de diferentes CET.....	53
Equação 14: Resistência a fratura por choque termico.....	53
Equação 15: Obtenção do $Al_2Mo_3O_{12}$ por reação em estado Sólido	61

A satisfação está no esforço e não apenas na realização final.
Mahatma Gandhi

Introdução

Grande parte dos materiais sólidos sofrem mudanças em suas dimensões de acordo com o aumento da temperatura, sendo mais comum a expansão térmica positiva, porém uma minoria se contrai ao ser aquecida, sendo chamada de materiais termomióticos (do grego “termo” para aquecimento e “mio” para contração) [1].

A razão pelo qual os sólidos possuem expansão térmica positiva (ETP) é compreendida em função do aumento no comprimento das ligações interatômicas o que levará a um aumento no seu volume. Este fenômeno pode ser explicado por meio da curva de energia potencial em função do espaçamento interatômico. O aquecimento aumenta a energia vibracional e devido à assimetria da curva de energia potencial ocorre o aumento da distância média interatômica. Quanto mais forte a ligação química, mais profundo será o poço de energia o que reduz sua assimetria e consequentemente a expansão térmica [2].

Materiais termomióticos são classificados em famílias de acordo com o tipo de conectividade entre os poliedros. A família $A_2M_3O_{12}$ é a qual pertence o Molibdato de alumínio, onde A= metal de transição trivalente, e $M=Mo^{+6}$ ou W^{+6} , se caracteriza, além da flexibilidade química, por apresentar com frequência transição de fase da estrutura monoclinica a ortorrômbica. A transição ocorre para a estrutura de maior simetria durante o aquecimento, por meio de uma transformação displaciva, sem quebra de ligações primárias. A estrutura desta família consiste em octaedros AO_6 compartilhando vértices com tetraedros MO_4 [3] [4].

A expansão térmica negativa (ETN) é atribuída ao movimento transversal do oxigênio ou de outro íon em coordenação 2, que produz um movimento coordenado de poliedros, proporcionando uma redução de volume do material. Este movimento se dá pela ligação M-O-M (sendo M= cátion e O = Oxigênio) em que além da vibração longitudinal ocorre a vibração transversal do oxigênio,

sendo as vibrações transversais favorecidas pela estrutura cristalina aberta, encontrada nas cerâmicas com ETN. Esses dois tipos de vibração são concorrentes, ou seja, enquanto a longitudinal leva ao aumento da ligação, a transversal gera a contração volumétrica, pela redução das distâncias entre os segundos vizinhos, Fig. 1 [2] [5]. Portanto, um requisito fundamental para haver predominância do efeito das vibrações transversais é uma forte ligação química do tipo A-O e M-O que provoca dessa forma a baixa expansão das ligações longitudinais.

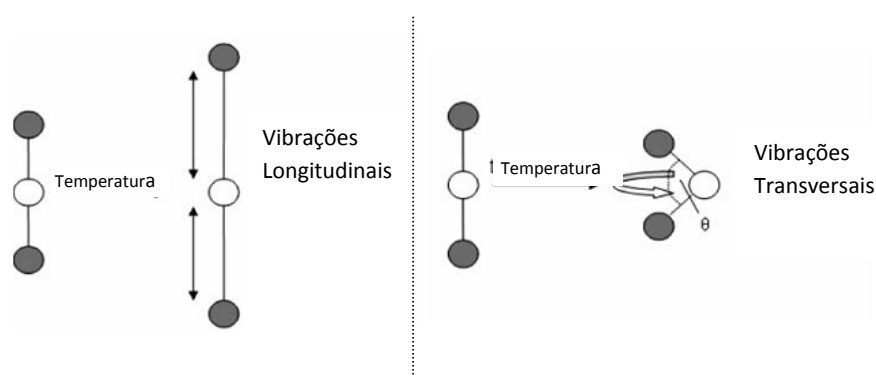


Figura 1: Esquema das vibrações A-O-M longitudinais e transversais [2]

Quando o sólido é submetido ao aumento de temperatura, a variação de suas dimensões pode ocorrer devido a dois efeitos: um intrínseco na escala atômica e o outro extrínseco devido as alterações na microestrutura. A expansão térmica intrínseca é medida por difração de raios-X ou de nêutrons, a partir do aumento dos parâmetros de rede, enquanto por outro lado, a técnica de dilatometria mede ambos os efeitos tanto intrínsecos quanto extrínsecos podendo ser então definido seu CET (coeficiente de expansão térmica) como maciço (bulk), incluindo ambos os efeitos. Materiais cúbicos apresentam comportamento isotrópico durante a expansão térmica, e com isso podem apresentar variações insignificantes entre os CETs intrínsecos e maciço. Materiais anisotrópicos apresentam coeficientes de expansão térmica diferentes ao longo dos eixos cristalográficos, e com isso são encontradas maiores diferenças entre as propriedades intrínseca e maciça da expansão térmica, sendo em sua grande maioria um CET do material maciço menor que o intrínseco, quando este primeiro

é medido da curva de aquecimento. Em um material policristalino, os grãos vizinhos possuem orientações cristalográficas diferentes, tendo, portanto expansões diferentes ao longo dos eixos gerando no aquecimento campos de tensão e deformação nos contornos de grãos, que eventualmente podem causar formação de microtrincas no resfriamento do material maciço após o processo de consolidação térmica. É o fechamento dessas microtrincas durante um novo aquecimento que irá gerar uma redução do coeficiente de expansão térmico do material maciço se comparado ao CET intrínseco. Essa discrepância é um sério obstáculo ao desencolimento e à aplicação destes materiais na forma maciça [6]. Estudos sobre esse efeito, vem sendo relatados na literatura [7] [8] para materiais anisotrópicos com expansão térmica positiva, mostrando que a formação de microtrincas ocorre, contudo, apenas quando os tamanhos dos cristalitos são superiores a um certo tamanho crítico. Isto significa que uma abordagem possível para reduzir, ou até mesmo para evitar, o efeito indesejado extrínseco ao CTE de materiais anisotrópicos é desenvolver peças maciças de cerâmica com cristalitos menores do que o tamanho crítico, possivelmente nanométricos.

De acordo com o processo de síntese aplicado pode-se obter mesma fase cristalina com tamanhos de cristais diferentes. As técnicas de síntese de cerâmicas são comumente classificadas em dois grupos: sínteses de alta energia, como reação do estado sólido, e de baixa energia como sol-gel, reações hidrotermicas e coprecipitação. Nesse trabalho foram utilizados os métodos de coprecipitação e de sol-gel assistido com álcool polivinílico (PVA) para a síntese do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma de pó, e seus CET, quando consolidados, são comparados com já obtidos por reação do estado sólido na literatura [9].

O método de reação do estado sólido é um processo muito utilizado e se baseia na obtenção de fases termodinamicamente estáveis a altas temperaturas derivadas da difusão do estado sólido. Para obter $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é necessário misturar estequiometricamente, na razão 1:3, os óxidos Al_2O_3 e MoO_3 e moer para que se obtenha uma mistura bastante homogênea com altíssima área de contato. Para evitar reações incompletas é necessário deixar a mistura exposta a temperaturas altas, durante tempos longos, o que resulta, com frequência, em crescimento dos cristais na faixa micrônica [1].

O método de sol-gel com o uso de PVA tem sido usado para sínteses de óxidos multicomponentes e monofásicos. O PVA atua como um agente quelante que inibe a segregação dos cátions formando um gel precursor uniforme, que após a calcinação resulta em um material monofásico, uniforme quimicamente e de cristais menores que os obtido por reação em estado sólido, visto que o método demanda menos energia para cristalização quando comparado ao de reação do estado sólido, devido a uma dispersão dos elementos no nível atômico [10].

O método de coprecipitação se baseia na mistura homogênea e estequiométrica de íons a nível atômico que após ocorrer a supersaturação, formam um precipitado amorfo, precursor. Vários solventes já foram reportados com sucesso, tais como ácidos, álcoois e, principalmente, o meio aquoso pela disponibilidade e baixo custo. As vantagens desse método são aliadas à possibilidade de poder proporcionar cristais nanométricos de distribuição uniforme, devido à possibilidade de se trabalhar com temperaturas de calcinação menores. Muitos fatores da síntese interferem no produto final, tais como, razão molar, pH, ordem de adição, velocidade e tempo de agitação [11] [12].

A expansão dos materiais com o aumento da temperatura pode gerar diversos problemas, tais como trincas ou até mesmo fratura. Por isso o estudo de materiais termomioticos e/ou de CET próximo a zero se torna muito importante para aplicações na forma de pó como carga em compósitos cuja matriz apresente expansão térmica positiva alta ou diferente da desejada, e na forma maciça como revestimentos, circuitos eletrônicos e dispositivos óticos. Dessa forma, para materiais termomioticos anisotrópicos torna-se necessário anular os efeitos extrínsecos, garantindo assim a confiabilidade da aplicação na forma maciça do material baseado em suas propriedades intrínsecas.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Expansão Térmica

A primeira observação de composto que contrai após aquecimento, durante várias centenas de anos, foi a descoberta da "anomalia de densidade da água". O encolhimento de um sólido durante aquecimento foi documentada pela primeira vez por Scheel em 1907 [13] para quartzo e sílica fundida em baixas temperaturas, seguida pelos relatórios adicionais de materiais que contraem em várias faixas de temperatura aparecem na literatura ao longo dos anos. Estes relatos incluem silicatos de alumínio e lítio (LAS) nos anos 1950 e a descoberta da família de fosfato de sódio zircônio (NZP) nos anos de 1980. Esses materiais podem apresentar, dependendo da sua composição, uma expansão térmica positiva ou negativa dependendo do eixo cristalográfico que está sendo medido. Os termos como cerâmicas de baixa expansão (low expansion ceramics) e materiais de expansão térmica negativa ETN (NTE materials) são esporadicamente utilizados entre os anos 1960 e 1990 sendo o mais destacado o estudo da expansão térmica de ZrW_2O_8 na faixa de temperatura de 323 a 973K em 1968 por dilatometria e difração de Raios-X [14]. Em meados dos anos noventa, o grupo de pesquisa do professor Sleight identificou uma série de famílias de compostos com ETN, sendo que seus primeiros estudos foram nos materiais cúbicos ZrV_2O_7 e ZrW_2O_8 . Desde então, ao longo das últimas duas décadas, o campo de expansão térmica negativa expandiu-se rapidamente. Isto é evidente quando se acompanha o número de publicações do assunto nos últimos 50 anos Figura 2 [15].

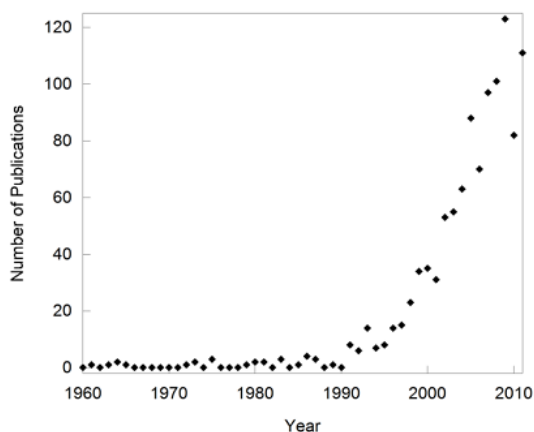


Figura 2: Numero de publicações por ano baseado na “Web off Science search” para “negative thermal expansion”. Observa-se que as primeiras publicações estão faltando, pois não utilizaram a palavra chave “NTE” [15].

Em 2012 foi proposto para esses materiais com ETN o termo termomiótico (do grego “termo” para aquecimento e “mio” para contração) [1]. Materiais termomióticos apresentam expansão térmica negativa, zero ou baixa expansão térmica positiva conforme classificação da tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos materiais cerâmicos segundo coeficiente de expansão térmica linear [16].

Grupo	Coeficiente de expansão térmica (α)
Grupo de alta expansão térmica:	$\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Grupo de média expansão térmica:	$2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Grupo de baixa expansão térmica:	$0 < \alpha < 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Grupo de expansão térmica negativa:	$\alpha < 0$

A razão pela qual os sólidos possuem expansão térmica positiva (ETP) é entendida primeiramente pelo aumento no comprimento das ligações interatômicas o que levará a um aumento no seu volume. Este fenômeno é explicado por meio da curva de energia potencial em função do espaçamento interatômico, figura 3. O aquecimento aumenta a energia vibracional e devido à assimetria da curva de energia potencial, ocorre o aumento da distância média interatômica. A taxa de variação (declive) da energia potencial é menor no lado

assimétrico da curva e assim, o comprimento de ligação média tende a aumentar com a temperatura. As ligações fortes têm poço de energia potencial íngreme, estreito e mais assimétrico, resultando em um menor aumento da distância interatômica e, conseqüentemente, um menor coeficiente de expansão térmica [2]

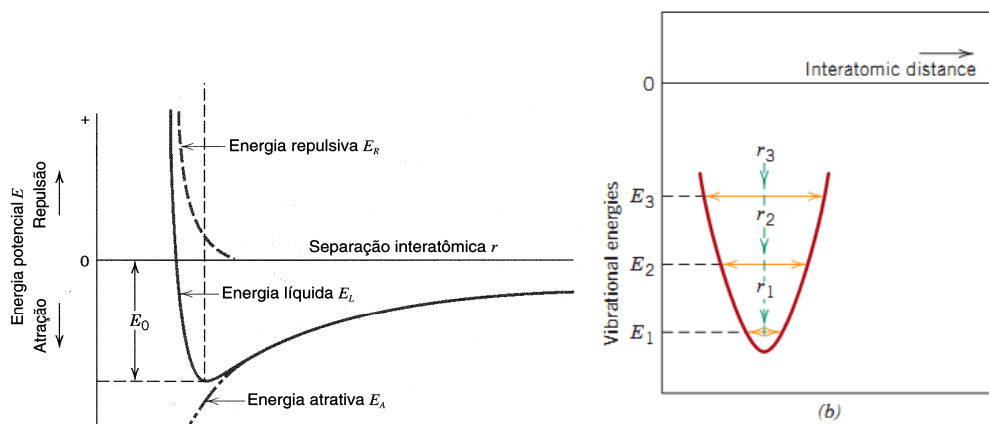


Figura 3: a) Gráfico esquemático da energia potencial em função da distância interatômica, ilustrando a comum assimetria do poço, e (b) ilustrando uma curva completamente simétrica de energia potencial em função da distância; neste caso não existe aumento da separação interatômica em função da temperatura. [17]

Como a expansão térmica positiva é resultado da natureza não harmônica das vibrações atômicas conforme assimetria da curva de energia potencial, para quantificar o resultado não harmônico das vibrações nos sólidos é utilizado o parâmetro modal de Grüneisen, γ_i , que mede a variação das frequências dos modos vibracionais (ω_i) com a variação do volume equação 1 [1].

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \right)$$

Equação 1: Parâmetro de Grüneisen

Para sólidos harmônicos (os que possuem um poço de energia potencial simétrico) ω_i é independente do volume, logo $\gamma_i = 0$. Quando o parâmetro de Grüneisen é diferente de zero, significa a presença de interações não harmônicas no sólido, e quanto maior a magnitude do parâmetro, maior anarmonicidade [1].

2.1.1

Coeficiente de Expansão Térmica (CET)

O coeficiente de expansão térmica volumétrico α_v a pressão constante pode ser definido em termos de volume pela equação 2, ou em termos de densidade conforme equação 3, onde V = volume, T = temperatura e ρ = densidade.

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Equação 2: Coeficiente de Expansão Volumétrico

$$\alpha_v = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

Equação 3: Coeficiente de Expansão Volumétrico

A expansão térmica pode ocorrer de forma isotrópica ou anisotrópica. Materiais isotrópicos sob efeito da temperatura sofrem a mesma expansão em qualquer uma das direções dos eixos cristalográficos. Dessa forma, $\alpha_{12}=\alpha_{13}=\alpha_{23}=0$ e $\alpha_{11}=\alpha_{22}=\alpha_{33}=\alpha_L$ e o CET volumétrico α_v e o CET linear α_L possuem a seguinte correlação expressa pela equação 4.

$$\alpha_L = \frac{\alpha_v}{3}$$

Equação 4: Correlação do dos CET's para materiais isotrópicos

Contudo, muitos materiais não possuem comportamento isotrópico sob efeito da temperatura, e a extensão de sua expansão vai depender da direção cristalográfica que está sendo medida. Dessa forma para se quantificar a expansão térmica anisotrópica, é comum defini-la em função de uma direção cristalográfica específica conforme equação 5.

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

Equação 5: CET Linear

Onde L é o comprimento de determinado eixo cristalográfico [18].

2.1.2

Efeitos Intrínsecos e Extrínsecos sobre CET

As variações dimensionais de um sólido ao ser submetido ao aumento de temperatura podem ocorrer de natureza intrínseca, consequência de suas vibrações atômicas, e extrínseca originada das mudanças microestruturais. A expansão térmica intrínseca é medida por difração de raios-X (ou de nêutrons) a partir da variação dos parâmetros de rede, enquanto por outro lado, a técnica de dilatométrica mede ambos os efeitos tanto intrínsecos quanto extrínsecos, podendo ser então definido o CET medido por esta técnica como maciço (bulk). Materiais cúbicos apresentam comportamento isotrópico durante a expansão térmica, e com isso podem ter variações insignificantes entre as propriedades intrínsecas e maciça como, por exemplo, ZrW_2O_8 no qual não foi registrada nenhuma diferença significativa entre os CET's intrínseco e maciço [19]. Materiais anisotrópicos apresentam coeficientes de expansão térmica diferentes ao longo dos eixos cristalográficos, e com isso podem ser encontradas diferenças muito significativas entre as propriedades intrínseca e maciça da expansão térmica, sendo em sua grande maioria um CET do material maciço menor, quando medido da curva de aquecimento, que o intrínseco conforme Tabela 2 [3] [6] [20].

Tabela 2: Expansão térmica de alguns compostos obtidos por dilatométrica e por difração de raios-X.

Composto	α [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$] Dilatométrica	α [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$] Raios-X	Referência
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-11,9	-9,36	[21]
$\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-9,94	-7,56	[21]
$\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-10,1	-6,04	[21]
$\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-3,0	+2,2	[22]
$\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-7,68	-6,02	[21]
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-11	-2,2	[3]
$\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-5	-1,1	[3]
$\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	-4,0	+4,2	[22]

2.1.3

Materiais Cerâmicos com CET anisotropicos

Em um material policristalino anisotrópico, os grãos vizinhos possuem planos cristalográficos diferentes, e essas orientações não uniformes, fazem com que ao serem submetidos à variação de temperatura no processo de consolidação térmica, ou seja, na sinterização, gerem campos de tensão interna. Quando o material é resfriado atingindo certo ΔT , os cristais se contraem desigualmente em diversas direções, gerando tensão interna que pode exceder o limite de resistência do material localmente causando pequenas fraturas internas que são chamadas de microtrincas. É o fechamento dessas microtrincas durante um novo aquecimento que irá gerar uma redução do coeficiente de expansão térmico do material maciço se comparado ao CET intrínseco. Essa discrepância é um serio obstáculo ao desenvolvimento e aplicação destes materiais cerâmicos na forma maciça, podendo comprometer seu CTE, resistência mecânica, integridade estrutural e condutividade térmica. Estudos sobre esse efeito vêm sendo relatados na literatura para materiais anisotrópicos de expansão térmica positiva, mostrando que a formação de microtrincas ocorre, contudo, apenas quando os tamanhos dos cristalitos são superiores a um determinado tamanho crítico. Portanto, uma abordagem possível para reduzir, ou até mesmo para evitar, o efeito indesejado extrínseco ao CTE de materiais anisotrópicos é desenvolver peças de cerâmica com cristalitos menores do que este tamanho crítico. A redução do tamanho do cristal está associada ao aumento da resistência mecânica devido à supressão de microtrincas até um determinado tamanho crítico de cristal G_{cr} [6] [7] [8] expresso pela equação 6:

$$G_{cr} = \frac{kf}{E(\Delta T \Delta \alpha_{max})^2}$$

Equação 6: Tamanho crítico do cristal

Onde K é uma função da geometria do cristal, f é a energia superficial de fratura, E é o Modulo de Young, ΔT é o intervalo de temperatura e $\Delta \alpha_{max}$ é a diferença máxima do coeficiente de expansão térmico linear [8].

Kuszyk e Bradt em 1973 [23] reportaram a influência do tamanho de grão médio nos efeitos da expansão termica anisotropica no MgTi_2O_5 , em que o aumento dos tamanhos médios de grãos levou à formação de microtrincas, predominantemente intergranulares, à redução do CET e ao aumento da histerese nos ensaios de dilatometria. A histerese pode ser definida como a área que se forma nas curvas de dilatometria ($\Delta L/L_0$ vs T), quando comparada à curva de aquecimento com a de resfriamento, sendo assim, quanto maior o fechamento de trincas no aquecimento, maior a diferença de comportamento entre as duas curvas e consequentemente maior a histerese. Para o MgTi_2O_5 os autores propuseram $3\mu\text{m}$ como o tamanho máximo de grão para que não houvesse a formação de microtrincas internas, com base em ensaios de dilatometria e em medições das propriedades mecânicas, tais como módulo de Young e módulo de ruptura. Estes autores também associaram o aumento do tamanho de grão com a formação de microtrincas, introduzindo um *critério de energia* que regeria o comportamento de materiais cerâmicos frágeis anisotrópicos sob a influência de temperatura. Os autores propõem que as relações diferentes das energias de deformação e de interfaces com o tamanho médio do cristal (grão) determinam o tamanho médio acima do qual é energeticamente favorecida a formação de microtrincas. Isso ocorre, pois a energia de deformação varia de forma cúbica, enquanto a de interface de forma quadrática com o tamanho de cristal, portanto, quando as microtrincas iniciam sua formação, uma parte da energia de deformação é liberada enquanto ao mesmo tempo uma energia de interface é estabelecida. Colocando este critério de energias para a formação de microtrincas em termos matemáticos obtemos a seguinte Equação 7 [23]:

$$E = - E_D d^3 + \gamma d^2 ,$$

Equação 7: Energia para formação de microtrincas

Onde E_D é a energia de deformação e γd é a energia de interface

Deste modo, é evidente que há um tamanho médio de cristal acima do qual o processo de formação de microtrincas é energeticamente favorável, pois sua formação levaria a redução da energia total do sistema, visto que a energia de deformação é liberada durante este processo seguindo uma dependência cúbica

em relação ao tamanho médio de cristal, enquanto uma nova energia interfacial é formada tendo uma dependência quadrática ao tamanho médio de cristal conforme ilustrado no gráfico 1.

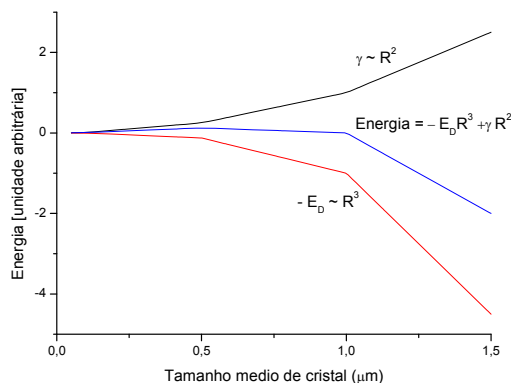


Gráfico 1: Energia em função do tamanho médio de cristal [24].

Onde:

γ - energia de superfície criada (devido à formação de microtrincas)

E_D - energia de deformação emitida (devido à existência de tensões normais nos contornos de grão) [24].

Parker e Rice [25] apresentaram uma correlação entre o tamanho médio (com variação na distribuição de grãos entre 2 a 25 μm) e o CET de Al_2TiO_5 , conforme Figura 4. Foi proposto que esse efeito se inicia a partir de um tamanho médio crítico entre 3 e 4 aonde a quantidade e o tamanho das microtrincas intergranulares se tornam significativas e a partir desse valor o CET vai diminuindo gradativamente conforme Figura 4. Esse resultado é estabelecido com as curvas obtidas pelo ensaio de dilatométrica, aonde o material com 2,4 μm de tamanho médio de grão não apresentou CET negativo nem histerese sendo similar ao CET do pó, já enquanto o mesmo material com tamanho médio de grão de 13,7 μm apresentou um CET muito menor que o calculado para o pó Fig.5 [25].

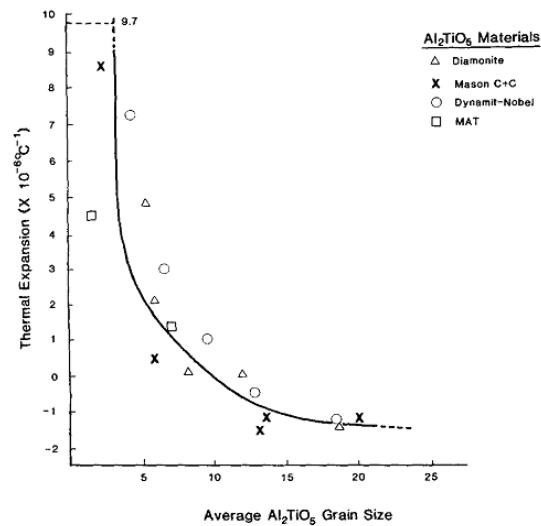


Figura 4: Correlação entre a expansão térmica e o tamanho de grãos para o Al_2TiO_5 . Tamanho crítico de grão do gráfico é de 3 a 4 μm [25]

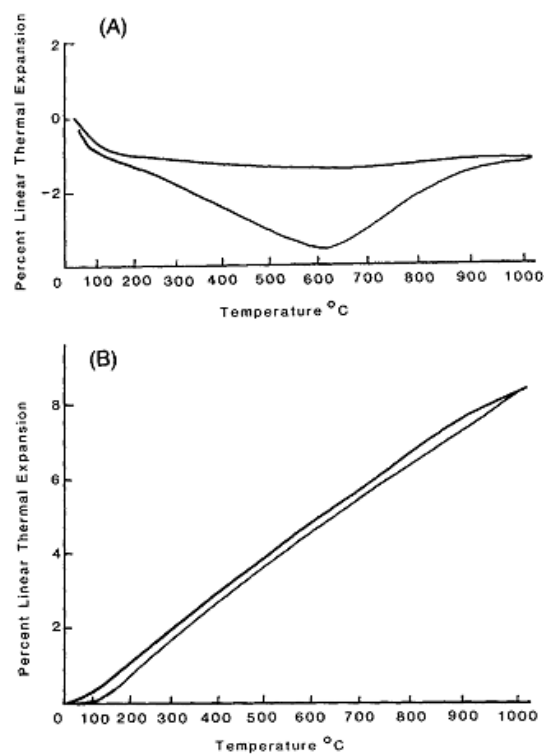


Figura 5: Dilatometria materiais idênticos Al_2TiO_5 exceto pela media de tamanhos de grãos: (A) 13,7 μm e (B) 2,4 μm [25]

A influência da densidade da amostra sobre o CET é amplamente discutida na literatura sendo inicialmente afirmado por Kirby [26] que a porosidade não afeta a expansão térmica de materiais cerâmicos. No entanto, Manning et al em 1972 [27] apresentaram uma correlação entre a porosidade e o CET do Nb_2O_5 conforme figura 6. Essa relação apresentada na figura 6 mostrou que a amostra mais porosa ($\approx 38\%$) apresentou o maior CET ($\approx 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), porém esse CET ainda é significativamente menor do que o CET intrínseco determinado para o Nb_2O_5 ($11,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [27]. Os autores propuseram 3 causas prováveis para explicar o aumento do CET em função do aumento da porosidade: 1) os poros poderiam atuar como finalizadores de trincas, 2) as amostras mais porosas sofrem a queima a temperaturas mais baixas e como as tensões internas são proporcionais à variação de temperatura, haveria menores tensões, 3) a densidade de trincas poderiam depender do tamanho do cristal e amostras mais porosas possuem cristais menores [27].

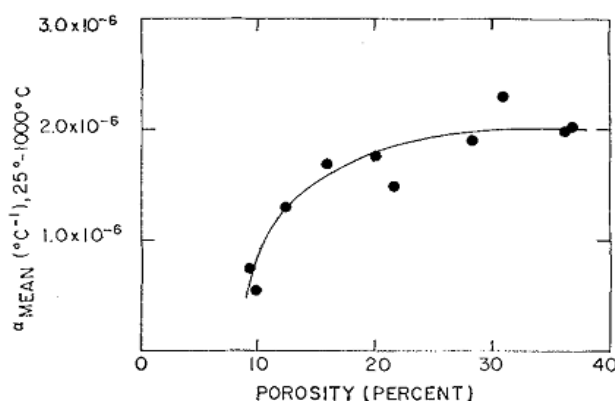


Figura 6: Coeficiente de expansão térmico do Nb_2O_5 (calculado pela divisão da expansão térmica global a 1000°C pela magnitude do intervalo de temperatura) em função da porosidade [27].

Srikanth e Subbarao [8] investigaram a presença das microtrincas por meio da emissão acústica no Nb_2O_5 relacionando as microtrincas encontradas na microestrutura com a expansão térmica. Emissões acústicas são ondas elásticas transientes resultantes da rápida liberação de energia no interior do material devido a qualquer microdeformação, tais como microtrincas ou transição de fase. Foram apresentadas também micrografias em MEV identificando trincas intergranulares e transgranulares fig.7. Os resultados de emissão acústica

mostraram claramente que os picos de emissão ocorrem na temperatura aonde as amostras param de contrair e começam a se expandir durante o resfriamento fig. 8. Essa temperatura foi considerada pelos autores como a ponto aonde as microtrincas tornam-se mais severas. Foi concluído também que a emissão acústica significativa ocorre num intervalo mais estreito de temperatura para as amostras menos porosas do que para amostras mais porosas sendo explicado esse resultado em função de materiais mais porosos possuírem mais baixa densidade de microtrincas. Por sua vez, o fechamento das microtrincas durante o aquecimento, não produz emissão acústica significativa [8]. Os autores concluíram com base nos resultados obtidos nas amostras prensadas a quente, que é mais pertinente estudar os dados de microtrincas em termos de tamanho de grãos do que de em termos de porosidade, da mesma forma que é mais pertinente se basear pelo tamanho máximo de grão aonde a microtrinca irá iniciar do que tamanho de grão médio. Quanto maior a temperatura de sinterização, maior será o tamanho médio dos grãos e conseqüentemente a porosidade irá reduzir. As amostras prensadas a quente apresentaram baixa emissão acustica e tamanho de grão pequeno, porém após o recozimento a 1250°C o grão aumento sem mudança na porosidade e, em consequencia, a emissão acústicas é muito ampliada.

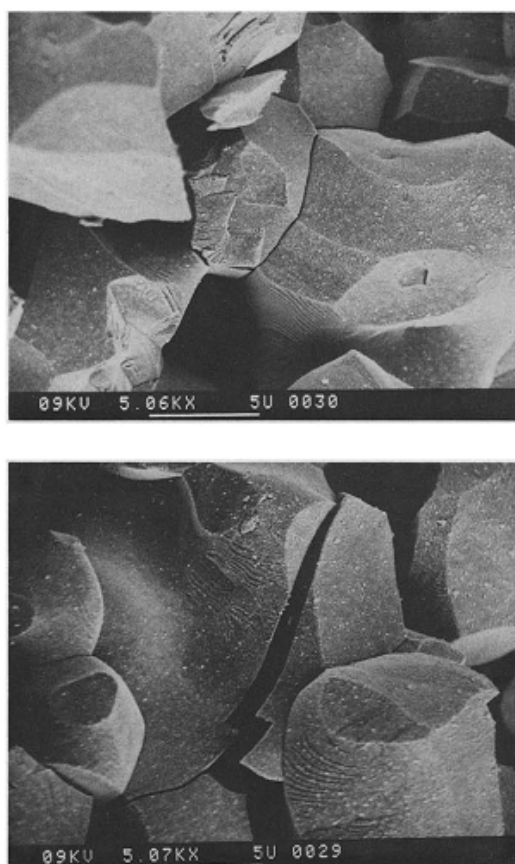


Figura 7: Micrografias em MEV de Nb₂O₅ com 13% de porosidade, mostrando exemplo de: (A) trinca intergranular e (B) transgranular [8].

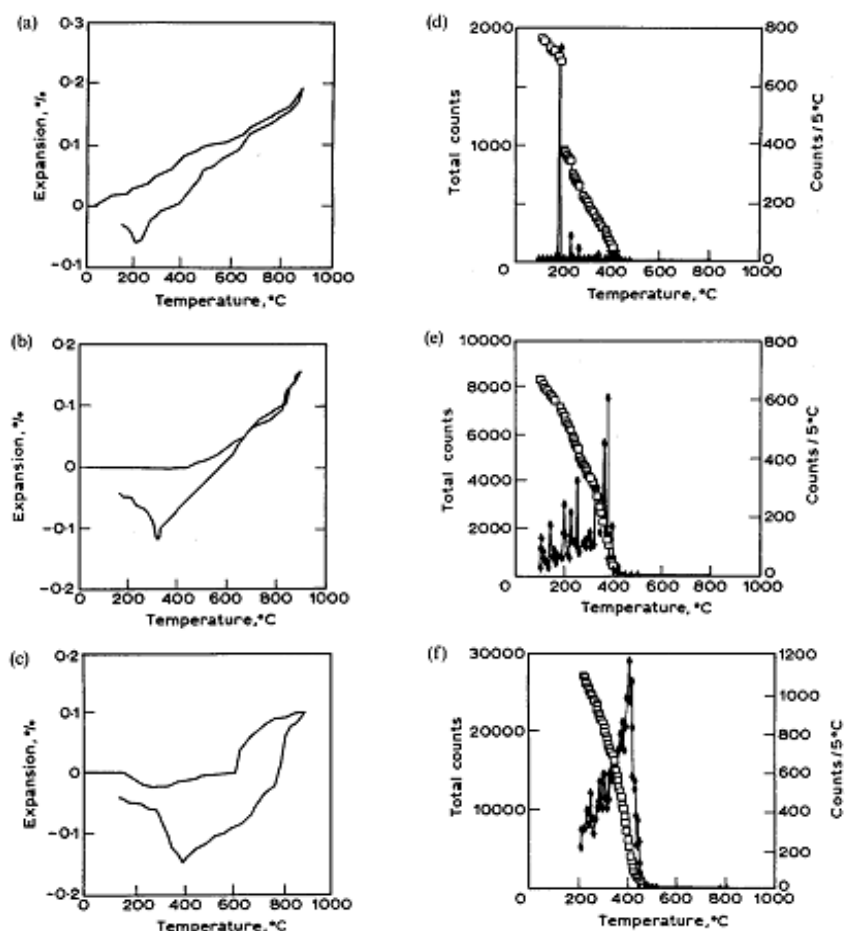


Figura 8: Expansão térmica linear durante o aquecimento e resfriamento na sinterização de Nb_2O_5 com: A) 36%, B) 25% e C) 13% de porosidade. Emissão acústica (taxa de counts/5°C) para as três amostras durante o resfriamento: D), E) e F) respectivamente [8].

Os coeficientes de expansão térmica de diversos materiais termomioticos maciços anisotrópicos do tipo $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foram reportados e apresentaram forte CET negativo devido as microtrincas conforme tabela 3 [3] [21] [28]. Sleight e Mary [3] sintetizaram o $\text{Al}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ que apresentou um comportamento térmico intrínseco quase isotrópico e consequentemente seus valores de CET medidos por difração de raios-X e dilatométrica se apresentaram muito próximos [22].

Tabela 3: Expansão térmica maciça de materiais $A_2M_3O_{12}$ obtidos por dilatométrica

Material	CET por dilatométrica α ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Referência
$\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-9,28	[3]
$\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-5	[3]
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-11	[3]
$\text{ScAlW}_3\text{O}_{12}$	-1	[3]
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-11,9	[19]
$\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-9,94	[21]
$\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-10,1	[21]
$\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-7,68	[21]
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-14,82	[28]
$\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-9,39	[28]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-2,83	[28]

2.2

Mecanismos para a Expansão Térmica Negativa

Marinek e Hummel publicaram em 1968 o primeiro artigo relativo ao estudo do CET negativo de materiais cerâmicos da família AM_2O_8 [14]. Eles apresentaram o CET negativo para o ZrW_2O_8 por difração de Raios-X e dilatométrica. Somente em 1995 Sleight [3] [5] redescobriu esse material, estudando os fenômenos interatômicos e acrescentando nos próximos anos novas famílias cerâmicas com ETN.

Não há exemplos conhecidos de sólidos com ETN em que os comprimentos de ligação interatômica diminui com o aquecimento. Em todos os casos até agora, o mecanismo subjacente para ETN é atribuído ao efeito de deslocamentos transversais vibracionais dos átomos de coordenação 2 gerando um movimento coordenado de poliedros, que leva a redução do volume. .

2.2.1

Fônons de baixa frequência

Este mecanismo se dá pela ligação M-O-M (sendo M= cátion e O = Oxigênio) que sob o efeito do aumento da temperatura, além da vibração longitudinal, ocorre também experimentalmente uma vibração transversal do oxigênio. Essas vibrações são concorrentes, ou seja, enquanto a longitudinal (vibração de alta energia) leva ao aumento da ligação, a transversal (de baixa energia) gera a contração figuras 9 e 10 [5] [2]. De acordo com a curva de energia potencial quanto mais forte a ligação, menor a expansão térmica, portanto fortes ligações químicas do tipo A-O e M-O são um dos requisitos fundamentais para haver predominância do efeito das vibrações transversais ocorrendo dessa forma a baixa expansão térmica das ligações. Dessa forma o mecanismo da vibração transversal pode ser expresso em termos de fônons de baixa energia, ativados ainda em temperaturas baixas, demonstrando estes modos de vibração um parâmetro modal de Grüneisen negativo.

Um fônon é um modo quantizado de vibração, podendo ter diferentes faixas de frequências (energias) e amplitudes. Determinados óxidos cerâmicos que apresentam ETN possuem em sua estrutura uma rede de poliedros (em geral, tetraedros e/ou octaedros) unidos pelos vértices, onde o oxigênio fica localizado nos vértices formando as ligações tipo M-O-M (cation-oxigênio-cation). Caso a ligação não fosse suficientemente forte, as vibrações longitudinais do oxigênio seriam predominantes causando assim um aumento das distâncias da ligação M-O e, conseqüentemente das ligações M-M [1] [29].

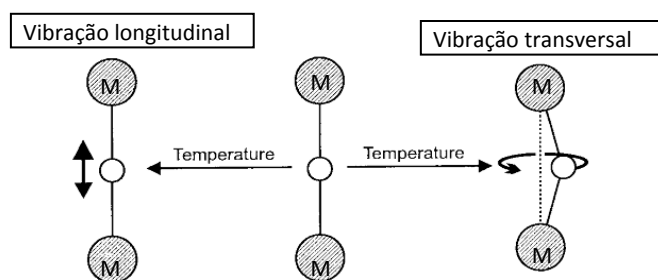


Figura 9: Esquema das vibrações longitudinal e transversal [29]

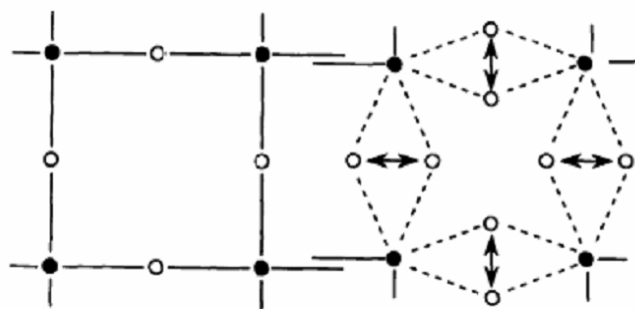


Figura 10: Contração térmica causada pelas vibrações transversais do oxigênio levando a aproximação dos cátions [5].

O aumento do tamanho do cátion, aumenta consequentemente o tamanho dos tetraedros ou octaedros, assim a distância entre os anios de oxigênio aumenta, resultando em uma diminuição na repulsão entre estes. A redução da força de repulsão diminui a rigidez dos poliedros permitindo as distorções. O efeito disso sobre NTE é mostrado na família $A_2M_3O_{12}$ ($M = W$ e cátions A que aceitam coordenação octaédrica), onde cada vez que aumenta o tamanho do cátion ' A ' aumenta o efeito do ETN. As rotações dos poliedros na estrutura $A_2M_3O_{12}$, ocorrem com distorções leves dos mesmos, mostrando assim que o aumento dos cátions resulta em aumento de contração de volume [2].

Ao se realizar ensaios de difração de Raios-X uma contração no comprimento de ligação Si-O é frequentemente observada em silicatos. Este efeito tem sido atribuído à libração. Libração (balanço ou oscilação) é uma vibração particular do movimento em uma direção específica relativa à ligação M-O. O ensaio em DRX proporciona como resultado uma distância aparente mais curta entre M e O e, portanto, não dá o comprimento de ligação atômica verdadeira, o efeito este representado esquematicamente na fig. 11. Fortes modos libracionais podem acompanhar as vibrações transversais e consequente contração da ligação. A diminuição no comprimento de ligação percebido de Si-O em zeólitos quando a temperatura é aumentada pode resultar em coeficientes de expansão térmica muito negativos.

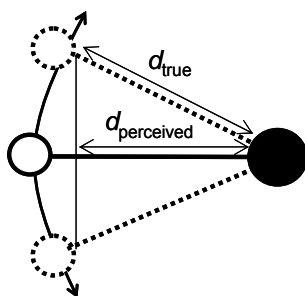


Figura 11: Conforme a libração aumenta, a percepção de redução da ligação M-O também aumenta. [1]

2.2.2

Modelo de Unidade Rígida (RUM – do inglês Rigid Unit Mode)

O Modelo de unidade Rígida é descrito na forma de poliedros como unidades rígidas que ao serem submetidos ao aumento de temperatura começam a se agitar sem sofrer distorções (sem mudanças nas ligações nem nos ângulos dos poliedros) e, assim, dar origem a vibrações transversais perpendiculares ao eixo de ligação M-O-M figura 12. Em geral, a energia associada a estas vibrações é baixa e as vibrações podem ser excitadas mesmo a baixas temperaturas. Em termos energéticos, a flexão ou rotação sobre a ligação M-O-M é muito mais favorável do que a distorção do poliedro, isto é devido à repulsão interatômicas entre anios de oxigênio ser muito forte. O modelo RUM foi originalmente desenvolvido para descrever o comportamento de uma grande classe de materiais (SiO_4 , TiO_6 , AlO_4) [30] com a estrutura de poliedros ligados por vértices. O modelo RUM também tem sido usado para fornecer informações sobre a estabilidade e as propriedades físicas das estruturas de silicatos. Em 1998, os investigadores utilizaram o modelo para explicar ETN em β -quartzo e também em ZrW_2O_8 ($\alpha_1 = -9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de 0,3-1050 K). Em certos sistemas, as rotações poliédricas dão origem a pequenas distorções nos poliedros, chamados de quase-RUM, e ocorrem, por exemplo, nas famílias AM_2O_7 e $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$. Uma investigação detalhada por Tao e Sleight [31] considerou a correlação entre RUM e o comportamento termomiotico para uma série de óxidos. Usaram um programa de computador desenvolvido por Hammonds et al. [32] para determinar se o modelo pode existir na estrutura dinâmica de óxidos, e descobriram que alguns

óxidos apesar de apresentarem RUM não possuem ETN conforme identificado para o ReO_3 . Tao e Sleight concluíram então que embora em alguns óxidos haja a presença de RUM acompanhada por ETN, não há uma simples correlação direta entre a presença ou ausência entre elas [1] [31].

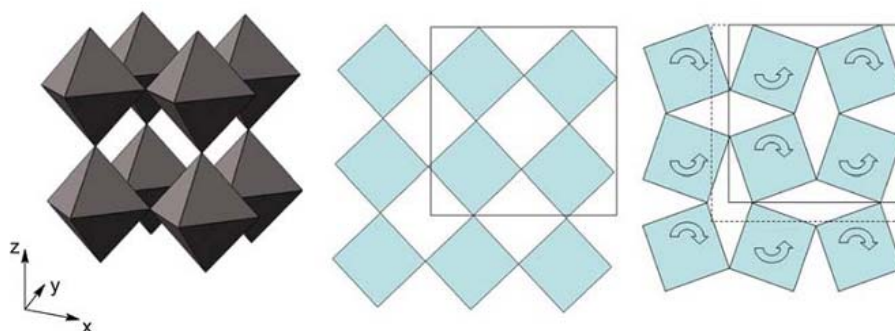


Figura 12: Estrutura esquemática da perovskita como unidades octaédricas indicando a rotação nos vértices [2]

Alguns materiais termomioticos apresentam polimorfismo, porém possuindo ETN em apenas uma modificação. Essa dependência da simetria tem sido estudada para uma variedade de sistemas, incluindo ZrW_2O_8 , $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e ZrV_2O_7 .

2.3

Pre-Requisitos para ETN

Pode-se então resumir os seguintes pre-requisitos para obtenção de ETN:

- A estrutura cristalina deve ser aberta, formada por poliedros interligados pelos vértices, ou seja, de baixa densidade, com topologia para suportar modalidades vibracionais transversais de baixa energia.
- Não deve conter íons, átomos ou moléculas intersticiais.
- O número de coordenação do oxigênio deve ser dois para permitir vibrações transversais.

- A ligação M-O deve ser forte para que a expansão térmica seja pequena, ou seja, a vibração térmica longitudinal deve ser baixa.
- Ausência de transições de fases para estruturas de baixa simetria ou de baixo volume específico.

2.4

Tipos de Compostos ETN

Para os óxidos cerâmicos com poliedros compartilhando vértices através do oxigênio foram reportadas cinco famílias que apresentam ETN [31].

2.4.1

Família MO_2

Essa família possui vários membros da família das zeólitas, sendo composta por silicatos, aluminosilicatos e aluminofosfatos cujo comportamento de expansão térmica pode ser anisotrópico ou isotrópico. A estrutura consiste em tetraedros (unidades quase rígidas e ideais) de SiO_4 (ou AlO_4 e PO_4) interligando uns aos outros pelos vértices. A maioria dessas estruturas quando contêm íons ou moléculas intersticiais, apresentam ETP, enquanto as estruturas sem íons ou moléculas intersticiais frequentemente apresentam NTE.

O aluminofosfato AlPO_4 possui uma estrutura hexagonal fig. 13 com forte contração nos eixos “a” e “c”, com $\alpha_L = -11,7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ na faixa de temperatura de -225 a 27°C [31].



Figura 13: Estrutura do AlPO_4 com tetraedros de AlO_4 e PO_4 compartilhando vértices. [31]

A ETN é observada também para os óxidos Cu_2O e Ag_2O . O Cu_2O é formado por tetraedros OCu_4 onde os átomos de cobre são localizados nos vértices, então a ETN é causada pela vibração transversal do Cu na ligação O-Cu-O como pode observar na fig. 14.

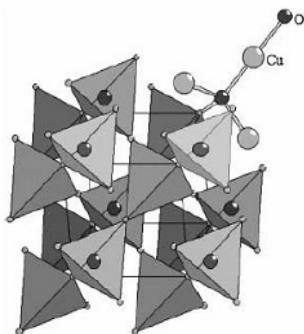


Figura 14: Tetraedros OCu_4 e ligações O-Cu-O ao longo da direção $\{111\}$ [2]

2.4.2

Família AM_2O_7 e AM_2O_8

A família AM_2O_8 , onde A pode ser qualquer cátion com coordenação octaédrica e $M = \text{W}$ ou Mo , tem sido bastante estudada devido a sua alta ETN. Sua estrutura possui unidades tetraédricas e octaédricas que compartilham vértices. Como exemplo o ZrW_2O_8 , onde os poliedros compartilham vértices sendo os 6 átomos de oxigênio em ZrO_6 compartilhados com o tetraedro WO_4 fig. 15.

Os tetraedros WO_4 possuem um oxigênio terminal que é importante na transição de fase a cerca de 450 K. Estes tetraedros são alinhados ao longo do cubo na direção $[111]$ com o oxigênio terminal e durante a transição de fase, esses átomos de oxigênio mudam de orientação e reagem com seu vizinho mais próximo (tetraedros), resultando na migração de oxigênio. A consequência do oxigênio terminal livre é o efeito incomum no estado sólido que aumenta o grau de liberdade, deixando RUM's ativas sob aquecimento. Como ZrW_2O_8 tem uma estrutura cristalina cúbica, ocorre contração isotrópica no aquecimento que reduz a probabilidade de microtrincas e é de particular interesse para uso em compósitos [2].

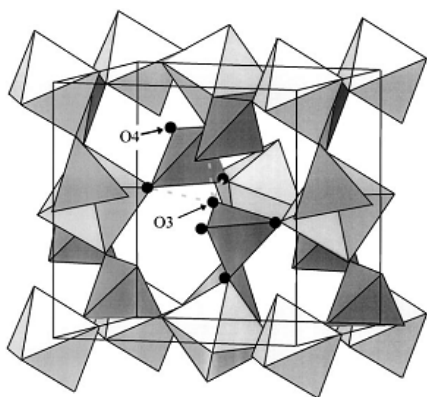


Figura 15: Célula unitária do ZrW_2O_8 para temperaturas abaixo de 420K. A estrutura é caracterizada pelo compartilhamento de vértices entre Zr_6 e WO_4 e por um único tetraedro com 4 oxigênios não compartilhados com outros poliedros [33].

A estrutura do ZrV_2O_7 , é similar a do ZrW_2O_8 , onde dois tetraedros WO_4 não ligados são substituídos por $\text{V}_2\text{O}_7(\text{M}_2\text{O}_7)$ compreendendo compartilhamento de vértices tetraedricos. Isso muda a simetria cristalográfica, mas a estrutura cristalina continua cúbica e o comportamento de NTE isotrópico são mantidos [2].

2.4.3

Família AMoO_5 e $\text{A}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$

As estruturas $\text{A}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ e AMoO_4 são semelhantes aos outros óxidos metálicos descritos anteriormente, tendo vértices ligandos octaedros e tetraedros, por A-O-M e M-O-M. Um estudo sobre $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$) sugeriu que NTE ocorreu ao longo de um grande intervalo de temperatura [2]. A expansão térmica negativa da estrutura AMoO_5 é anisotrópica acima 200°C , abaixo dessa temperatura ocorre uma transição de fase de ortorrômbica para monoclinica e comportamento ETP cuja causa tem sido atribuída ao movimento dos poliedros rígidos sobre um ligação fraca A-O-M.

2.4.4

Família AO_3

A rede cubica é a mais estudada nessa familia sendo constituída em octaedros AO_6 compartilhando seus vertices e que possuem movimento como unidades rigidas. Fazem parte dessa familia o ReO_3 e o TaO_2F , que apresentam expansão baixa, mas positiva [2].

2.4.5

Família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$

A familia representada pela formula $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, possui grande flexibilidade quimica onde A é um metal de transição trivalente ou Lantanideo de Lu até Ho e $\text{M} = \text{M}^{6+}$ ou Mo^{6+} apresentam ETN e transição de fase de monoclinica a ortorrômbica com o aumento da temperatura. Essa transição de fase ocorre de forma displaciva, sem quebra de ligações primárias. Geralmente é observada expansão térmica positiva anisotrópica na estrutura monoclinica onde os três eixos se expandem e expansão térmica negativa na estrutura ortorrômbica dependendo do tamanho do cation trivalente. A Fase monoclinica apresenta ETP, enquanto ortorrômbica possui comportamento termomiotico, como, por exemplo, o $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que possui transição de fase a 340°C e $\alpha_L = -1,85 \times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ (fig.16). O coeficiente de expansão térmica para $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ortorrômbica é correlacionado com o nivel de distorções do poliedro AO_6 [34]. Outra característica importante é o aumento das distorções em função da temperatura.

Structure	α			
	$\alpha_a [\times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}]$	$\alpha_b [\times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}]$	$\alpha_c [\times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}]$	$\alpha_l [\times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}]$
Monoclinic	12.1	13.3	18.8	12.4
Orthorhombic	5.46	-4.43	-6.41	-1.85

Figura 16: Coeficiente de expansão térmica do $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas monoclinicas e ortorrômbicas [34].

A estrutura do $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ consiste em octaedros AO_6 compartilhando vertices com tetraedros MO_4 , e tetraedros MO_4 compartilhando seus vertices com

octaedros AO_6 fig.17. A ETN é atribuída ao movimento transversal do oxigênio na ligação A-O-M que produz um movimento de poliedros [35].

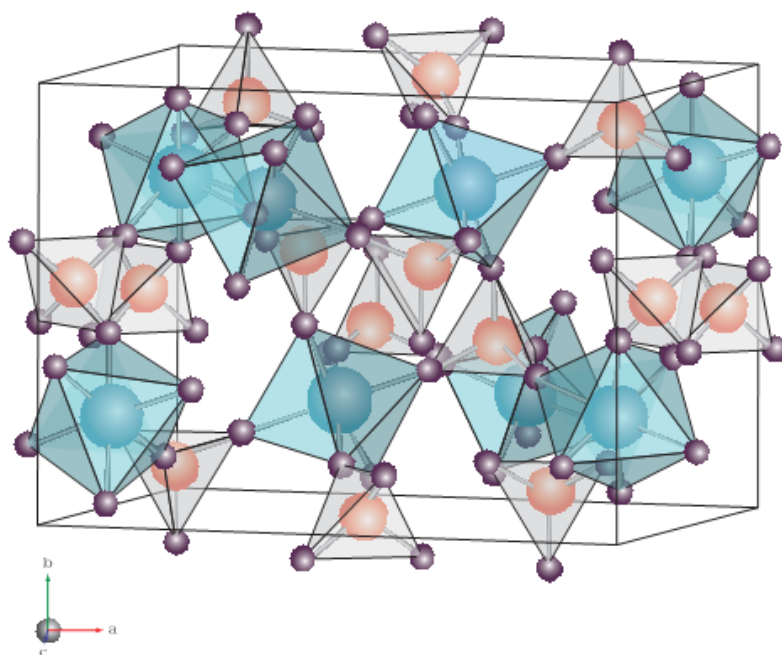


Figura 17: Estrutura do $Y_2Mo_3O_{12}$ com octaedros YO_6 e tetraedros MoO_4 a 300 K [36].

Cations menores formam octaedros AO_6 pequenos com fortes repulsões oxigênio-oxigênio, devido a redução da distância entre os anions. Estas repulsões conferem rigidez aos poliedros reduzindo o movimento coordenado dos poliedros. Dessa forma, aumentando o tamanho dos cations aumenta-se o tamanho dos poliedros, reduzindo a repulsão entre os anions o que facilita o movimento coordenado dos poliedros favorecendo a ETN. O efeito do tamanho dos cations foi confirmado através de estudos experimentais, como nos compostos $Sc_2W_3O_{12}$, $A_2W_3O_{12}$ e $Y_2W_3O_{12}$, onde uma clara progressão no aumento do tamanho dos cátions causou maiores ETN [2]. Sumithra [21] apresentou um estudo da ETN em molibdatos $A_2Mo_3O_{12}$ onde $A = Y, Er, Yb$ e Lu . Os compostos apresentam em suas estruturas vibrações transversais, são altamente higroscópicos e apresentam ETN após completa remoção das moléculas de água. Com a redução do tamanho do cation A^{3+} , o coeficiente de expansão térmica torna-se menos negativo. Como pode ser observado pelos resultados dos parâmetros de rede listados na fig.18 e nos resultados do coeficiente de expansão térmica axial fig.19.

Rare earth molybdates (A cation size in 6 coordination)	Temp. (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
La ₂ Mo ₃ O ₁₂	RT	5.38(1)	5.38(1)	11.98(2)	346.8(8)
	473	5.382(4)	5.382(4)	12.009(5)	347.9(9)
	673	5.384(6)	5.384(6)	12.027(7)	348.7(7)
	873	5.391(3)	5.391(3)	12.063(6)	350.7(6)
	1073	5.393(2)	5.393(2)	12.103(4)	352.1(5)
Y ₂ Mo ₃ O ₁₂ (0.91 Å)	RT	10.044(3)	13.889(4)	9.954(2)	1388.6(6)
	473	9.986(5)	13.868(7)	9.916(2)	1373.2(8)
	673	9.964(7)	13.848(9)	9.895(3)	1365.3(1)
	873	9.952(5)	13.826(7)	9.883(3)	1359.9(9)
	1073	9.95(6)	13.816(7)	9.874(3)	1357.4(9)
Er ₂ Mo ₃ O ₁₂ (0.89 Å)	RT	10.025(6)	13.845(8)	9.918(3)	1376.6(1)
	473	9.980(5)	13.844(6)	9.892(2)	1366.7(8)
	673	9.966(4)	13.826(5)	9.873(2)	1360.4(6)
	873	9.941(6)	13.811(8)	9.862(3)	1354.0(9)
	1073	9.938(6)	13.808(8)	9.850(3)	1351.6(1)
Yb ₂ Mo ₃ O ₁₂ (0.868 Å)	RT	9.975(5)	13.774(8)	9.841(3)	1352.1(9)
	473	9.953(5)	13.768(7)	9.832(3)	1347.3(8)
	673	9.918(6)	13.753(1)	9.820(3)	1339.5(1)
	873	9.907(7)	13.746(1)	9.807(4)	1335.5(1)
	1073	9.895(9)	13.741(3)	9.800(1)	1332.5(4)
Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂ (0.861 Å)	RT	9.915(7)	13.702(1)	9.833(4)	1335.9(2)
	473	9.891(7)	13.701(1)	9.815(4)	1330.1(2)
	673	9.869(9)	13.695(4)	9.791(5)	1323.3(5)
	873	9.855(8)	13.685(3)	9.778(5)	1318.7(4)
	1073	9.846(8)	13.684(3)	9.772(5)	1316.6(4)

Figura 18: Parâmetros de rede para A₂Mo₃O₁₂ em função do tamanho do cátion A e da temperatura [21].

Rare earth molybdates	α_a ($\times 10^{-6}/K$)	α_b ($\times 10^{-6}/K$)	α_c ($\times 10^{-6}/K$)	α_l ($\times 10^{-6}/K$)
La ₂ Mo ₃ O ₁₂ (RT-1073K)	3.02	3.02	12.83	6.36
Y ₂ Mo ₃ O ₁₂ (RT-1073K)	-11.69	-6.57	-10.04	-9.36
Er ₂ Mo ₃ O ₁₂ (RT-1073K)	-10.84	-3.34	-8.57	-7.56
Yb ₂ Mo ₃ O ₁₂ (RT-1073K)	-10.02	-2.99	-5.21	-6.04
Lu ₂ Mo ₃ O ₁₂ (RT-1073K)	-8.69	-1.64	-7.75	-6.02

Figura 19: Coeficiente de expansão térmica axial para os molibdatos de terras raras [21]

Para essa família $A_2M_3O_{12}$ foi apresentado [3] [37] uma relação entre a temperatura de transição de fase, de monoclinica $P2_1/a$ para ortorrômbica $Pbcn$, e a eletronegatividade do cátion A^{3+} conforme figura 20. Foi proposto que quando a eletronegatividade do cátion A^{3+} aumenta a carga efetiva do oxigênio diminui e consequentemente a repulsão oxigênio-oxigênio também diminui, aumentando a temperatura de transição de fase, uma vez que é essa repulsão que força a transição de fase para uma estrutura de maior volume.

Outros estudos vêm sendo realizados com o objetivo de controlar a expansão térmica destes materiais onde são produzidas várias soluções sólidas onde o cation A pode ser diferentes cations trivalentes como exemplo: as soluções solidas $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ [9]. Os autores mostraram nesse trabalho que a temperatura de transição de fase também varia de acordo com a fração de cada cátion tabela 5. Esse feito é justificado também pela eletronegatividade do cation trivalente.

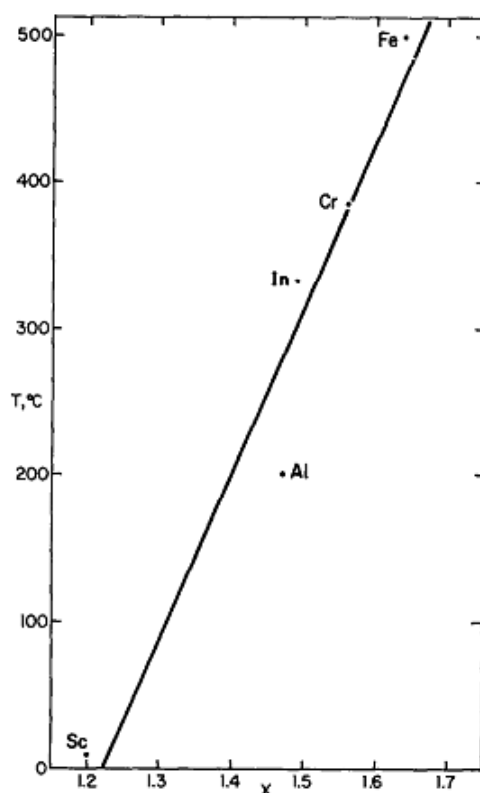


Figura 20: Temperatura de transição de fase versus eletronegatividade do cátion A na serie $A_2M_3O_{12}$. [37]

Tabela 4: Temperaturas das transições de fase das soluções sólidas [9].

$\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		$\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		$\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	
x	$T (^{\circ}\text{C})$	x	$T (^{\circ}\text{C})$	x	$T (^{\circ}\text{C})$
0	512.5	0	403.02	0	512.5
0.1	500.3	0.1	374.04	0.1	484.1
0.3	483.5	0.3	327.79	0.3	430.2
0.5	465.2	0.5	283.71	0.5	368.6
0.7	441.2	0.7	244.31	0.7	305.3
0.9	418.2	0.9	214.4	0.9	239.8
1	403	1	200.22	1	200.2

O cation A também pode ser um cation tetravalente e um divalente como, por exemplo, o composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ [35]. Esse composto foi sintetizado e caracterizado com estrutura ortorrômbica, não apresentando qualquer transição de fase na faixa de temperatura de 298 a 1013K. Apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica: $\alpha_L = 1,02 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

2.4.6

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Harrison [38] em 1995 obteve o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por reação do estado sólido e investigou por difratometria a estrutura ortorrômbica Pbcn do composto. Nessa estrutura foi identificado o Al formando octaedro com 6 oxigênios e ambos os Mo, cristalograficamente independentes, ligados tetradricamente com o oxigênio. Cada um dos seis oxigênio participa da ligação Al-O-Mo cujos valores de ângulo e distância estão relacionados nas figuras 21 e 22.

Atom	x	y	z	$U_{iso}(\text{\AA}^2)$
Al(1)	0.3786 (4)	0.2503 (5)	0.4655 (4)	0.0052 (9)
Mo(1)	0	0.4743 (4)	1/4	0.0075 (9)
Mo(2)	0.3554 (2)	0.3954 (3)	0.1163 (3)	0.0073 (6)
O(1)	0.1418 (3)	0.0870 (3)	0.0905 (3)	0.0130 (8)
O(2)	0.0673 (3)	0.3624 (3)	0.1260 (4)	0.0226 (8)
O(3)	0.2580 (3)	0.3175 (3)	1.0047 (4)	0.0200 (8)
O(4)	0.4078 (3)	0.0873 (4)	0.3398 (4)	0.0207 (9)
O(5)	0.4784 (3)	0.3180 (4)	0.0714 (4)	0.0206 (8)
O(6)	0.3324 (2)	0.3600 (3)	0.3007 (4)	0.0174 (8)

Figura 21: $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na estrutura ortorrômbica (pbcn) [38]

Al(1)–O(1)	1.875(5)	Al(1)–O(2)	1.906(5)
Al(1)–O(3)	1.855(5)	Al(1)–O(4)	1.899(5)
Al(1)–O(5)	1.926(5)	Al(1)–O(6)	1.889(5)
Mo(1)–O(2) × 2	1.734(4)	Mo(1)–O(4) × 2	1.746(4)
Mo(2)–O(1)	1.745(4)	Mo(2)–O(3)	1.738(4)
Mo(2)–O(5)	1.744(4)	Mo(2)–O(6)	1.733(4)
Al(1)–O(1)–Mo(2)	149.3(2)	Al(1)–O(2)–Mo(1)	169.6(3)
Al(1)–O(3)–Mo(2)	153.7(3)	Al(1)–O(4)–Mo(1)	149.6(3)
Al(1)–O(5)–Mo(2)	173.5(3)	Al(1)–O(6)–Mo(2)	144.6(3)

Figura 22: Distância das ligações de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na estrutura ortorrômbica (pbcn) [38]

Os CET's do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ já publicados são:

- Temperatura de transição de fase: 200°C [9]
- CET intrínseco na fase monoclinica: $9,51 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [39]
- CET intrínseco na fase ortorrômbica: $2,39 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [9]
- CET extrínseco na fase monoclinica: $8,65 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [28]
- CET extrínseco na fase ortorrômbica: $-2,83 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [28]

A estrutura do composto foi esquematizada conforme figura 23.

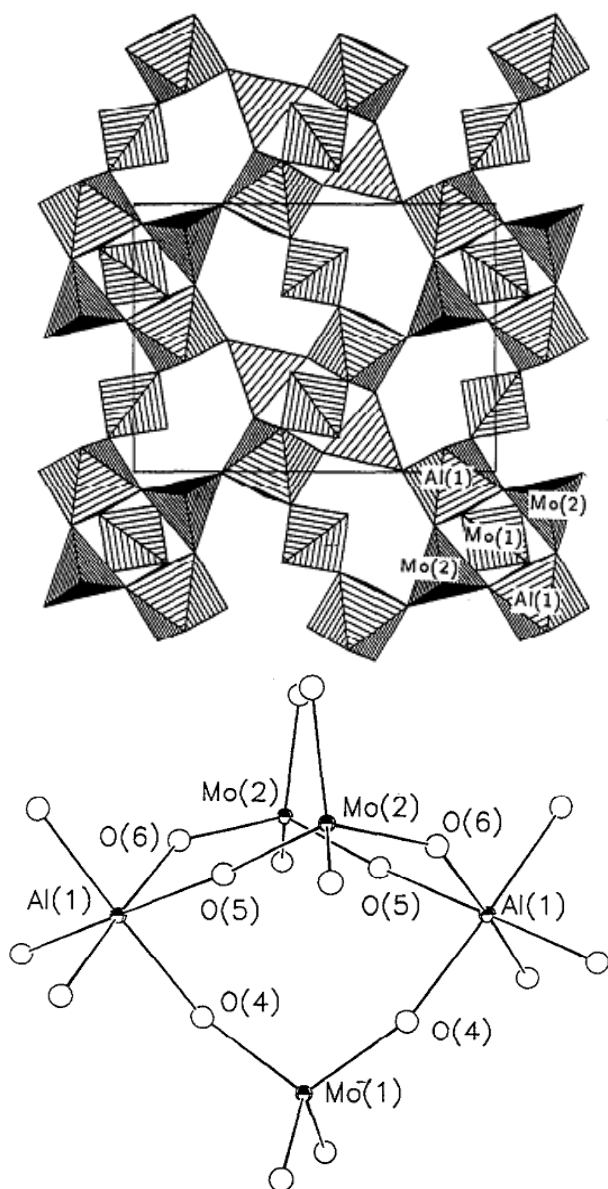


Figura 23: Estrutura ortorrômbica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [38]

2.5

Síntese dos compostos $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

O método de síntese mais tradicional para obter materiais cerâmicos é a reação no estado sólido. A descoberta de rotas de síntese mais eficientes permitiu um melhor controle da estrutura do cristal, morfologia e dopagem, entre outros, sendo chamadas estas rotas de rotas de química leve (“soft chemistry”). Métodos como deposição de vapor químico, coprecipitação, sínteses hidrotérmicas e sol-gel vêm sendo reportados com sucesso devido a permitirem a obtenção do

material com temperaturas de reação muito mais baixas. As reações em fase de gás e líquido, permitem uma difusão muito mais rápida em comparação com as utilizadas em estado sólido [40].

2.5.1

Coprecipitação

Atualmente, muitas sínteses de nanopartículas são realizadas por coprecipitação de produtos pouco solúveis em soluções aquosas, seguida de uma decomposição térmica desses produtos em óxidos. As reações de coprecipitação envolvem simultaneamente a ocorrência de nucleação, crescimento e precipitação. Devido a dificuldade em estudar cada processo separadamente o método não é um processo trivial, podendo ser mais complexo de acordo com a quantidade de diferentes cátions em solução. As reações de co-precipitação possuem as seguintes características:

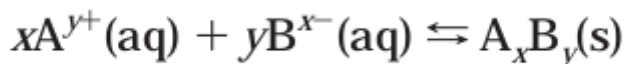
- os precipitados se originam de espécies solúveis formados sob condições de alta supersaturação,
- tais condições ditam que a nucleação será um passo fundamental do processo de precipitação e que um grande número de pequenas partículas será formada;
- as condições de supersaturação necessárias para induzir a precipitação geralmente são o resultado de uma reação química.

Dessa forma, quaisquer condições de reação que influenciem o processo de mistura tais como, taxa de adição de reagente e velocidade de agitação, devem ser consideradas relevantes para o tamanho do produto, a morfologia e a distribuição de tamanho de partícula [41].

Chang et al [42] estudaram o método de coprecipitação contínua em estado estacionário com o objetivo de obter partículas LDH (dupla camada de hidróxido) usando $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foram feitas sínteses com solventes provenientes de misturas de solventes orgânicos (etanol e água e monoetileno glicol e água). O material foi caracterizado em DRX, FTIR, BET, MEV e MET aonde os autores mostraram que o aumento na concentração dos cátions favorece

a redução dos cristais, aumento da área superficial e presença de componentes amorfos, sendo esse efeito mais leve ao se utilizar somente água como solvente.

Embora a precipitação possa ser induzida de várias formas, as reações químicas são o método mais comum para a síntese de nanopartículas. Geralmente, as reações químicas escolhidas resultam em produtos com baixa solubilidade, de forma a atingir rapidamente uma condição supersaturada [41].



A relação de equilíbrio entre o produto e os seus reagentes é expressa pela constante de solubilidade do produto K_{ps} (equação 8). Onde a_A e a_B são as atividades do cátion A e do ânion B em solução aquosa Eq.7.

$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y$$

Equação 8: Reação de equilíbrio expressa por K_{ps}

A chave para qualquer processo de precipitação é o grau de supersaturação S dado por Eq.9:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{ps}}$$

Equação 9: Grau de supersaturação S

Pode ser também expressa da forma: $S = C/C_{eq}$, onde C e C_{eq} são as concentrações do soluto na saturação e no equilíbrio respectivamente. Dessa forma a força motriz para a precipitação será $\Delta C = C - C_{eq}$.

A nucleação se inicia na solução supersaturada a partir de um raio crítico R^* dado por Equação 10:

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C}$$

Equação 10: Raio crítico para a supersaturação

Sendo α dado por Equação 11:

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) \nu C_{\infty}$$

Equação 11: Componente α

Onde σ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido, ν é o volume atômico do soluto, k é a Constante de Boltzmann, T é a temperatura e S o grau de supersaturação [41].

Para $R > R^*$ - partículas nucleadas crescem

Para $R < R^*$ - partículas nucleadas se dissolvem

A coprecipitação para síntese de óxidos pode ser dividida em duas categorias: as que produzem o óxido diretamente e as que produzem um precursor que devem ser submetidos a outros processos, tais como secagem, calcinação e etc. Os produtos das reações de coprecipitação, particularmente daquelas realizadas próximo à temperatura ambiente, são geralmente amorfos. Hidróxidos e carbonatos de metais misturados são precipitados a partir da solução e submetidos ao processo de calcinação.

A calcinação e a sinterização levam invariavelmente ao processo de aglomeração, felizmente os precursores como hidróxido, carbonato e oxalatos tendem a decompor-se a temperaturas baixas (até 400°C) [41].

Zhecheva et al. [12] relataram uma síntese bem sucedida de nanocristalino $Al_2W_3O_{12}$, por coprecipitação a partir de soluções aquosas de $Al(NO_3)_3$ e Na_2WO_4 à temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado e seco a 80 ° C durante várias horas, e usado como precursor que resultou em um pó cristalino nanométrico (com os tamanhos de cristalitos de 25 a 150 nm), após a queima a 800 ° C durante 5 h.

2.5.2

Reação em Estado Sólido

O método de reação em estado sólido é uma via de processamento bem conhecida para a obtenção de fases termodinamicamente estáveis a temperaturas elevadas por meio de difusão no estado sólido. A mistura dos óxidos precursores é feita utilizando um moinho de esferas em tempos bastante longos de até 10h com o objetivo de garantir a distribuição homogênea dos precursores e também uma elevada área de contato. As reações no estado sólido dependem fortemente da área de contato entre os óxidos dos reagentes, enquanto a moagem também auxilia na ativação mecânica dos pós precursores. Nesse processo ocorre a formação de defeitos planares (superficiais) e defeitos lineares (deslocamentos) e/ou pontuais de não equilíbrio (defeitos Schottky e Frenkel), devido às tensões e temperaturas elevadas na zona de impacto. As concentrações crescentes de defeitos durante moagem aceleram a auto-difusão e, portanto, a reação no estado sólido, dessa forma podendo-se dizer que um pó ativado mecanicamente teria um maior coeficiente de autodifusão em comparação com outro não-ativado.

A cinética é bastante lenta e por isso torna-se necessário fazer um tratamento térmico prévio elevado nos pós-precursores, como por exemplo, MoO_3 e Al_2O_3 para obtenção de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Como é muito difícil obter uma mistura perfeita e uma área de contato ideal, obtém-se como produto final uma fase termodinamicamente estável com cristais grandes em áreas mais bem misturadas e menores em outras áreas. É um método que tem como vantagem a formação de fases termodinamicamente estáveis e por isso é amplamente utilizado, por outro lado tem como desvantagem reações incompletas, demanda de alta energia e obtenção de cristais com dimensões grandes [1].

2.5.3

Método Sol-gel e sol-gel assistido com PVA

A principal vantagem do método sol-gel sobre o método de reação por estado sólido, é que a formação de um gel precursor permite uma mistura atômica

de ions bem homogênea, mais estequiometricamente favorável com distâncias interatômicas menores (micrônicas e sub micrônicas) facilitando a difusão consequentemente menores tempos de reação. Além disso, a homogeneidade do gel precursor possibilita um razão cationica mais precisa o que permite a obtenção de óxidos ternários, quaternários e consequentemente favorece o estudo de variações dos CET's dos materiais termomioticos como, por exemplo, da família $A_2M_3O_{12}$ aonde diferentes cátions e razões catiônicas alteram o comportamento da expansão térmica [9]. Contou a principal vantagem do método sol-gel sobre o método de reação por estado sólido é ser mais energeticamente eficiente, pois necessita de menores temperaturas e tempos de reação.

Existem muitas variedades de processos sol-gel sendo a mais comum uma formada por uma suspensão que pode ser iniciada por diferentes precursores, tais como alcóxidos, ou sais, seguido por uma transformação em um gel viscoso. Os processos por sol-gel podem ser divididos em tradicional ou aquosa, e não hidrolítica. Tradicionais rotas de sol-gel incluem os estágios de hidrólise e condensação. Estas reações entre alcóxidos de metal e pequenas quantidades de água em solventes orgânicos levam ao processo de hidrólise. A reação de hidrólise e condensação são reações entre alcóxidos de metal e pequenas quantidades de água em solventes orgânicos que levam ao processo de hidrólise. Neste processo, a quebra da ligação metal-oxigênio é o passo limitante na taxa de reação, resultando numa cinética significativamente diferentes para diferentes metais. Uma limitação do processo sol-gel aquoso é que para óxidos metálicos mistos, onde os componentes apresentam taxas de hidrólise muito diferentes, pode ser necessário abrandar a hidrólise do precursor mais reactivo, tornando o processo mais caro e de difícil controle da homogeneidade [1].

Atualmente estudos de síntese por sol-gel assistido com PVA, foram reportados com sucesso, pois apresentam um processo de síntese mais rapido, e com obtenção de particulas menores um exemplo é a obtenção de $Al_2Mo_3O_{12}$ [10]. O PVA foi dissolvido em água e em seguida as soluções aquosas de sais de Al e Mo foram adicionados. O PVA atua como agente quelante, envolvendo e cobrindo os ions metálicos, evitando a sua precipitação e formando um gel precursor. Durante o processo de formação do gel, os grupos-OH a partir das cadeias de PVA interagem com os cations e formam núcleos de precipitação

isolados uns dos outros. Após a secagem durante várias horas a 100 ° C é obtido então o xerogel, que quando submetido a temperatura de a 600 ° C a 700 ° C em tempos curtos, de 15 a 20 minutos, obteve-se um pó de fase única com tamanhos de cristalitos em escala submicrônica. A relação estequiométrica de cations e PVA é um parâmetro importante para a controle dos tamanhos dos cristalitos [10].

2.6

Aplicação

A aplicação de materiais termomioticos pode ser classificada em duas vertentes. A primeira seria para sistemas multicomponentes em que se deseja reduzir ou aproximar o CET entre os componentes, e para isso um dos componentes seria elaborado como compósito cuja carga seria um material termomiotico. A aproximação do CET dos componentes se justifica pela redução das tensões internas conforme equações 12 e 13.

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{ou} \quad \sigma = E \alpha \Delta T,$$

Equação 12: Cálculo da tensão entre componentes

Onde σ = tensão, E = modulo de Young .

Ao se analisar a equação 12 pode-se concluir que quanto menor o $\Delta\alpha$ entre os componentes, maior será o ΔT da aplicação do sistema.

A segunda vertente para aplicação seria para aumento da resistência a fratura ao choque térmico do material maciço, monofásico, conforme equação 14: Onde quanto menor o CET do material maior será a resistência a fratura.

$$R = \frac{K \sigma_p}{\alpha E}$$

Equação 13: Resistência à fratura por choque termico

Calculo do R = resistência ao choque térmico, onde K = condutividade térmica, σ_p = tensão de ruptura

A partir dessas duas vertentes, materiais termomioticos têm usos potenciais em muitos campos científicos e de engenharia em que a expansão térmica deve ser controlada como, por exemplo, fibras óticas eletrônicas. O silicato de alumínio lítio (LAS), sistema de vidro cerâmico, foi amplamente comercializado como um composto para atingir expansão térmica próxima de zero ao longo de um intervalo amplo de temperaturas. Estas cerâmicas de vidro têm excelente resistência ao choque térmico, devido às suas CETs baixa [1].

A grande variedade de materiais termomioticos descobertos desde 1996 ainda não encontraram aplicações comerciais, e uma limitação é o custo devido na sua composição conterem metais de transição que encarecem o produto final. No entanto, o grande número de patentes recentes sobre esses materiais testemunha seu potencial uso [15].

A utilização em compósitos tem sido atraentes como carga objetivando um CET próximo de zero. ZrW_2O_8 foi incorporado no aço 4J36 em 40% em volume reduzindo o CET de $6,38 \times 10^{-6}$ para $0,55 \times 10^{-6}^\circ C$ entre 25 – 100°C [43], e também em polímeros como resina epoxi, resinas fenolicas e poliamidas, tendo obtido significantes reduções de CET variando de 30% para resinas fenólicas, 52% em poliamidas e 60% em epoxi para cargas de 40% em volume [44] [45] [46].

Materiais termomioticos têm sido muito propostos para utilização em pneumáticos e equipamento industrial para melhorar a sua capacidade de resistir a altas temperaturas. Várias cerâmicas porosas termomioticas exibem alta resistência e durabilidade química a altas temperaturas para o uso em conversores catalíticos. Varias aplicações potenciais também se apresentam um campo da ótica como substratos para grades reticulados de difração [1].

3

Objetivos

3.1

Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho é estudar a expansão térmica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na sua forma maciça, procurando aproximar o máximo possível os resultados de dilatométrica do material maciço com os encontrados na literatura para CET intrínseco da forma de pó. Para isso a principal estratégia foi estudar métodos de síntese que favorecessem a obtenção do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com cristais de tamanho nanométricos.

3.2

Objetivos específicos

- Obter $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em escala nanométrica por meio de diferentes rotas de síntese;
- Consolidar o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma maciça, obtendo um material que mantenha o comportamento de expansão térmica próximo ao intrínseco;
- Comparar como os parâmetros do método de síntese refletem na morfologia e tamanho de cristal;
- Estudar as propriedades elétricas do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma nanométrica e micrônica por meio da determinação de sua banda proibida

4

Materiais e Métodos

Foram adotados para obtenção do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanométrico, as seguintes rotas de síntese: método tradicional de reação em estado sólido, método sol gel assistido com PVA [10] e o método de coprecipitação [12]. O $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma de pó obtido por sol-gel assistido com PVA (amostras PVA1 a PVA7). e por reação em estado sólido (REE) não foi obtido na forma nanométrica. Por outro lado, foi obtido $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanométrico seguindo o método de coprecipitação (amostra PPA e PPB).

Seguindo-se a caracterização dos pós pelas técnicas de: Difração de raios-X (temperatura ambiente), Análise Térmica Diferencial (DTA), termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de Transmissão (MET), de Varredura (MEV), (FEG) e Infra-Vermelho (FTIR).

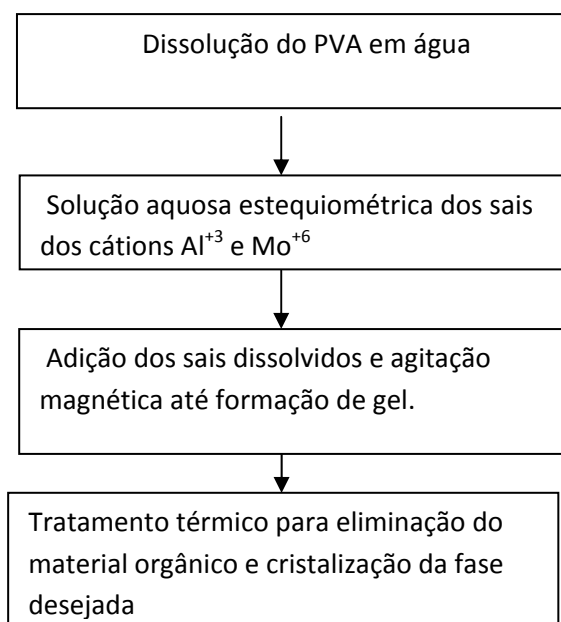
Suas propriedades foram estudadas pelos ensaios de Dilatometria, Determinação de área superficial (BET), DRS.

As amostras em pó PVA1, PPA e RRE foram sinterizadas em forno tubular Maitec – INTI FET 1600/H, com precisão de $0,5^\circ\text{C}$ prensadas a 200kgf por 1 minuto e depois sinterizadas no mesmo forno. As amostras foram analisadas por FEG, dilatometria e DRS.

4.1

Amostras sintetizadas pelo método sol-gel com PVA

As amostras foram preparadas seguindo uma relação entre o número de moles dos reagentes e o número de moles de PVA 1:1,5 e 1:3 e sintetizadas conforme o fluxograma a seguir:



Fluxograma 1: Síntese pelo método sol-gel utilizando PVA

Seguiu-se o seguinte procedimento:

- Adicionado PVA em 50 mL de água destilada e deixado em agitação magnética a 100°C até dissolvê-lo.
- Pesagem dos sais na razão estequiométrica de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e sua dissolução em 50 mL de água destilada.
- As soluções dos sais são então adicionadas ao polímero dissolvido, seguido pela agitação magnética por 24 horas a 100°C, para formação do gel.
- O pó precursor foi tratado termicamente utilizando forno tubular Maitec – INTI FET 1600/H, com precisão de 0,5°C, conforme tabela 5.

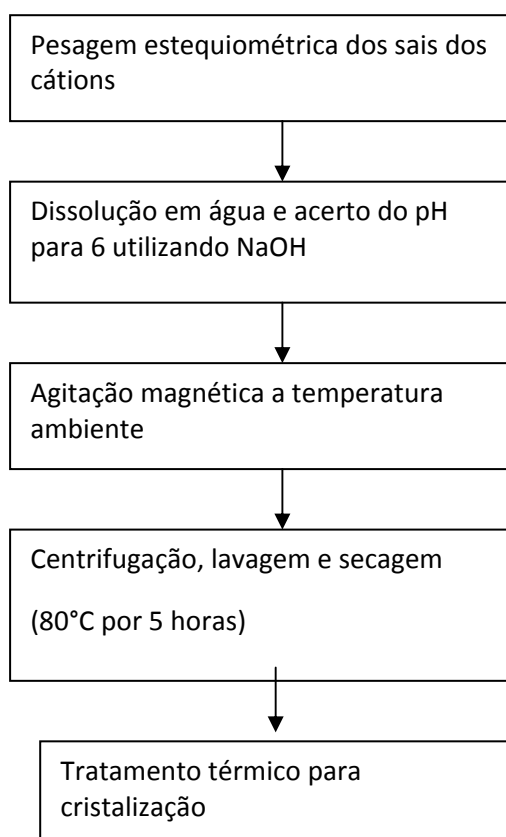
Tabela 5: Amostras obtidas pelo método sol gel com PVA

Amostra	Relação molar	Temperatura °C	Tempo (min.)
PVA1	1:3	800	30
PVA2	1:1,5	650	120
PVA3	1:1,5	680	30
PVA4	1:3	650	20
PVA5	1:3	680	30
PVA6	1:3	700	45
PVA7	1:1,5	650	60

4.2

Coprecipitação

As amostras PPA e PPB foram preparadas a partir de soluções molares iguais para os reagentes (0,1M) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo a estequiometria garantida pela quantidade volumétrica de cada solução. A síntese seguiu o fluxograma 2 .



Fluxograma 2: Síntese por coprecipitação

Seguiu-se o seguinte procedimento:

- Preparação das soluções de 0,1M dos sais de cátions
- Quantidade em mililitros estequiométrica das soluções
- Mistura das soluções no bécher e agitação magnética a temperatura ambiente
- Acerto do pH para 6 com NaOH 1M (ocorre precipitação)
- Agitação magnética rápida a temperatura ambiente por 20 horas

- Filtração
- Secagem 80°C por 5 horas
- Tratamento térmico foi de 750°C por 5 horas para a amostra PPA e 740°C por 2 horas para a amostra PPB, ambos com taxa de aquecimento de 30°C/min.

A amostra PPB ainda apresentou material amorfo ao ser analisada em MET e por isso seguiu-se com a caracterização da amostra PPA que resultou em tamanhos nanométricos de cristais.

A partir dos resultados da amostra PPA tentou-se compreender a importância de alguns parâmetros de síntese com o objetivo de otimizar o método e verificar a influência destes parâmetros (tais como: concentração de reagentes, tempo de síntese, velocidade de agitação, taxa de calcinação e de resfriamento) sobre a formação de material monofásico e o tamanho médio dos cristais no produto final, porém sem a intenção de se realizar um estudo aprofundando deste assunto complexo. Utilizando o software Minitab 16 [47], foi feito um planejamento de experimentos somando um total de 16 experimentos. As amostras foram preparadas a partir de soluções molares iguais para os reagentes (0,1M ou 0,2M) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e a estequiometria foi garantida pela quantidade volumétrica de cada solução. A síntese seguiu o fluxograma 2 e os parâmetros estão listados na tabela 6:

Tabela 6: Amostras obtidas pelo método de coprecipitação.

Experimento	Amostra	Concentração (M)	Tempo de mistura (horas)	Agitação (rpm)	Taxa de calcinação (°C/min)	Resfriamento no forno Sem taxa definida
1	PPA1	0,1	10	562,5	30	Dentro
2	PPA2	0,1	20	562,5	30	fora
3	PPA3	0,1	10	1125	30	fora
4	PPA4	0,1	20	1125	30	dentro
5	PPA5	0,2	10	562,5	30	fora
6	PPA6	0,2	20	562,5	30	dentro
7	PPA7	0,2	10	1125	30	dentro
8	PPA8	0,2	20	1125	30	fora
9	PPA9	0,1	10	562,5	10	fora
10	PPA10	0,1	20	562,5	10	dentro
11	PPA11	0,1	10	1125	10	dentro
12	PPA12	0,1	20	1125	10	fora
13	PPA13	0,2	10	562,5	10	dentro
14	PPA14	0,2	20	562,5	10	fora
15	PPA15	0,2	10	1125	10	fora
16	PPA16	0,2	20	1125	10	dentro

Para essas 16 sínteses foi adotado o seguinte procedimento:

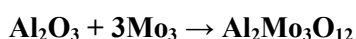
- Preparação das soluções 0,1M ou 0,2M dos sais de cátion
 - Quantidade em mililitros estequiométrica das soluções
 - Mistura das soluções no béquer e agitação magnética a temperatura ambiente.
- Para a agitação magnética a velocidade máxima do equipamento IKA-C-MAG HS 7 é de 1500rpm, correspondente ao número 4. Com isso os valores escolhidos para a síntese correspondem a 1125rpm e 562,5rpm respectivamente.
- Acerto do pH para 6 com NaOH 1M(ocorre precipitação)
 - Agitação magnética lenta ou rápida a temperatura ambiente por 10 a 20 horas
 - Centrifugação ou filtração

- Secagem 80°C por 5 horas
- Tratamento térmico a 750°C por 5 horas
- Resfriamento ocorreu lentamente dentro do forno (sem controle da taxa), ou fora do forno, ou seja, ao se completar as 5 horas a amostra foi retirada do forno e resfriada a temperatura ambiente (resfriamento mais rápido).

4.3

Reação em Estado Sólido

A amostra REE foi preparada a partir dos reagentes: α -Al₂O₃ (Alcoa 99,5%) e MoO₃ (Vetec 99,5%) nas quantidades estequiométricas correspondentes a estequiometria da reação química Equação 15.



Equação 14: Obtenção do Al₂Mo₃O₁₂ por reação em estado Sólido

Antes do processo de mistura cada reagente foi submetido a um tratamento térmico a 500°C por 3 horas. 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.

Foi preparada uma pastilha com diâmetro de 10 mm e com espessura de aproximadamente 5 mm. 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°C, em forno tubular Maitec – INTI FET 1600/H, com precisão de 0,5°C.

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.

4.4

DR-X

As amostras PVA1, PPA e PPB foram caracterizadas por Difração de raios-X a temperatura ambiente usando o equipamento Siemens D-5000 com tubo de Cr. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 20° to 95° (2θ), com passo de 0.02° e 10s de exposição por passo. As amostras PP1 a PP16 foram caracterizadas por Difração de raios-X a temperatura ambiente usando o equipamento Brucker D8Advance DAVINCI com tubo de Cu na faixa de $10 - 60^\circ$ (2θ), com passo de 0.02° , rotação de 15rpm e tempo de exposição de 0,21s por passo.

As análises dos difratogramas foram feitas pelo método refinamento de Rietveld utilizando o software Topas-Academic [48].

4.5

Microscopia

As amostras na forma de pó foram analisadas morfologicamente por Microscópios eletrônicos de varredura (MEV), JEOL 6510LV e JEOL 6701F (fonte de emissão de campo FEG) com deposição de carbono para garantir a condutividade elétrica utilizando feixe de elétrons secundário. As amostras pastilhadas foram lixadas nas lixas de granulação 220, 320 400 600 1200 e depois polidas com pasta de diamante com granulação de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$ e para então serem atacadas com ácido fosfórico em ebulição. Foram analisadas no microscópio MEV-FEG (JEOL 6701F). O microscópio de Transmissão eletrônica MET JEOL-2010 operando a 200 kV e equipado com câmera Gatan CCD, foi utilizado para análises de pó dispersa em álcool isopropílico e ultrassom e então gotejada numa grade de filme de carbono suportado pela grade de cobre.

4.6

Análises Térmicas

Para análises térmicas das amostras, os métodos térmicos empregados foram Análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial térmica (DTA) utilizando os equipamentos Setaram Setsys Evolution sem fluxo gasoso e Perkin-Elmer DTA-7, respectivamente. A taxa de aquecimento dos ensaios foi de 10°C/min, para análise das temperaturas de decomposição orgânica e inorgânica, bem com a de cristalização do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

4.7

FTIR

Foram feitas análises por espectroscopia de Infra-Vermelho (IV) das amostras em pó cuja síntese foi realizada pelo método sol-gel com PVA e em seguida tratadas termicamente por 0,5h a 350°C, 500°C, 680°C e 800°C, resfriadas fora do forno. O equipamento utilizado foi espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR com resolução de 0,5 cm^{-1} pastilhadas com KBr.

4.8

Densidade

A densidade foi calculada pesando-se a amostra em balança analítica Shimatzu AY220 resolução 0,0001g e medindo seu comprimento e diâmetro utilizando-se paquímetro Mitutoyo 530-104B-10 resolução 0,05mm.

4.9

BET

A área específica foi determinada pelo ensaio de adsorção de N_2 a -196°C no Instrumento Micromeritics TriStar 3000V6.03. As amostras em pó são pré tratadas a 120°C sobre vácuo de 50mTorr, e após a caracterização da adsorção calculou-se a área específica por meio da equação BET.

4.10

DR-S

Os Espectros de refletância difusa na região de UV-Visível (200–800 nm) (DRS) foram adquiridos a temperatura ambiente em Espectrômetro Perkin-Elmer Lambda 900, utilizando-se uma alfa-alumina como padrão de refletância. As amostras em pó foram pré-tratadas a 120°C/12 h e deixadas resfriar em dessecador. O coeficiente de absorção dos material é relacionado com a reflectância (R) pela função $F(R) = (1-R)^2/2R$ de Kubelka–Munk e a energia de banda proibida ótica é estimada pelo gráfico $(F(R)h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (energia do foton), extrapolando-se uma linha reta da porção linear para $(F(R)h\nu)^{1/2} = 0$, assumindo transição indireta.

4.11

Dilatometria

As amostras PPA e PVA1 foram pastilhadas a 500kgf por 1 minuto e sinterizadas a 790°C por 24 horas e então obteve-se as amostras maciças PPAM para a amostra nanométrica obtida por coprecipitação e PVAM para a amostra micrométrica obtida por sol-gel assistido com PVA. Os ensaios de dilatometria foram realizados nas amostras pastilhadas. O equipamento utilizado foi Dilatômetro DIL 402C com acurácia de 1% para $\Delta L/L_0$ no intervalo de temperatura de 40°C to 700°C. A taxa de aquecimento aplicada foi de 10°C/min. O resfriamento não é controlado pelo equipamento, mas os valores de $\Delta L/L_0$ versus temperatura podem ser medidos e registrados.

5

Resultados

5.1

Difração por Raios-X

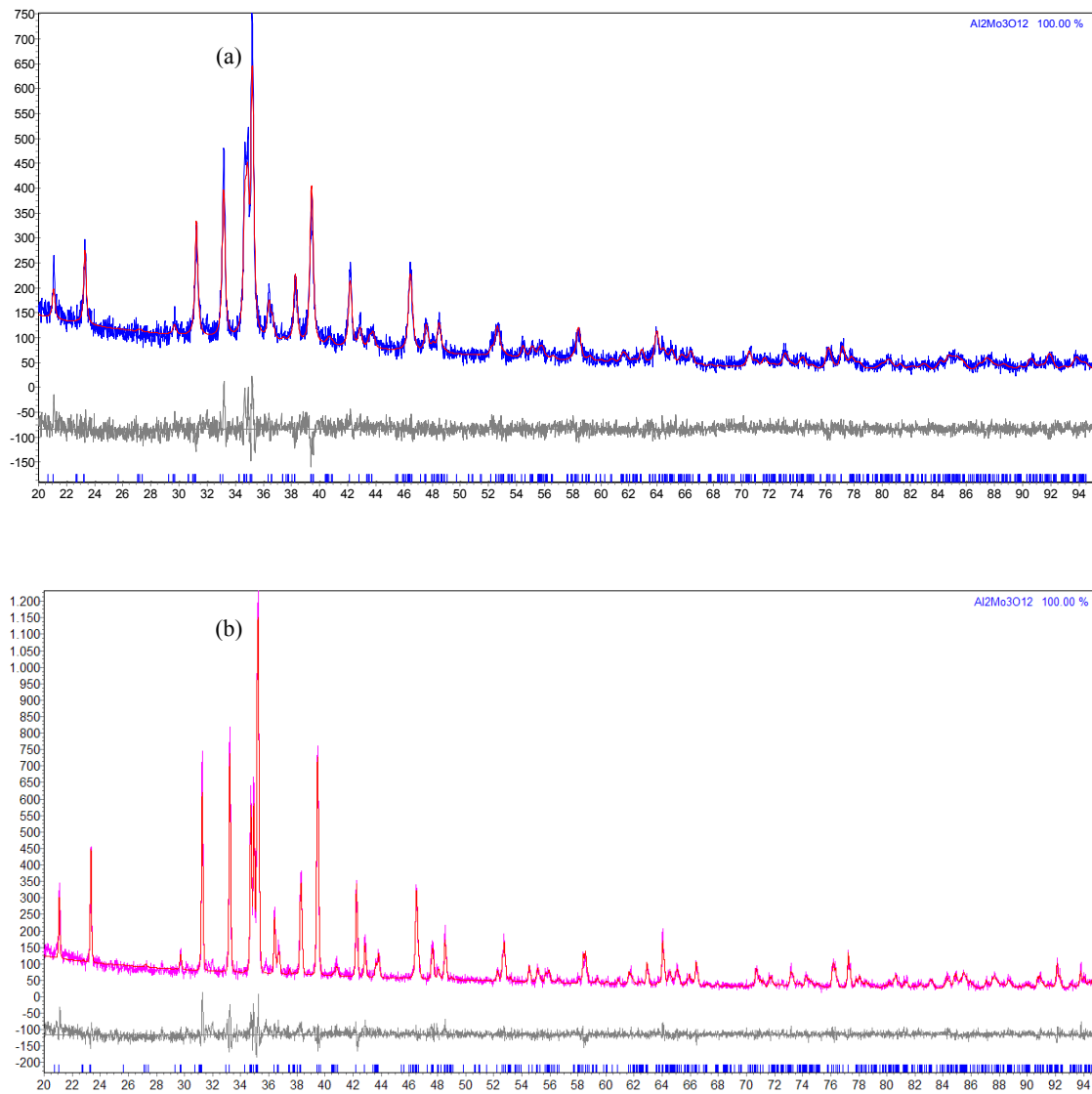


Figura 24: Difratogramas experimentais com refinamento pelo método de Rietveld para $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ monoclínico preparado por (a) coprecipitação calcinado a 750°C por 5h PPA, e (b) Sol-gel assistido com PVA calcinado 800°C por 0.5h PVA1.

Os difratogramas de ambas as amostras obtidos a temperatura ambiente mostrados nas figuras 24(a) e 24(b) ajustados pelo refinamento Le Bail [49] utilizando TOPAS [48], apresentam material cristalino, monofásico com estrutura monoclinica (P21/a) e forneceram resultado de tamanho médio de cristais de 40 nm para a amostra PPA. O alargamento das linhas de difração da amostra PVA1 referente à contribuição proveniente do tamanho de cristalitos foi insignificante e, portanto não foi possível determinar o tamanho médio de cristalitos de forma confiável por DRX. Os métodos de MEV, MET e BET foram utilizados para avaliar este parâmetro na amostra PVA1.

5.2

Análises Térmicas

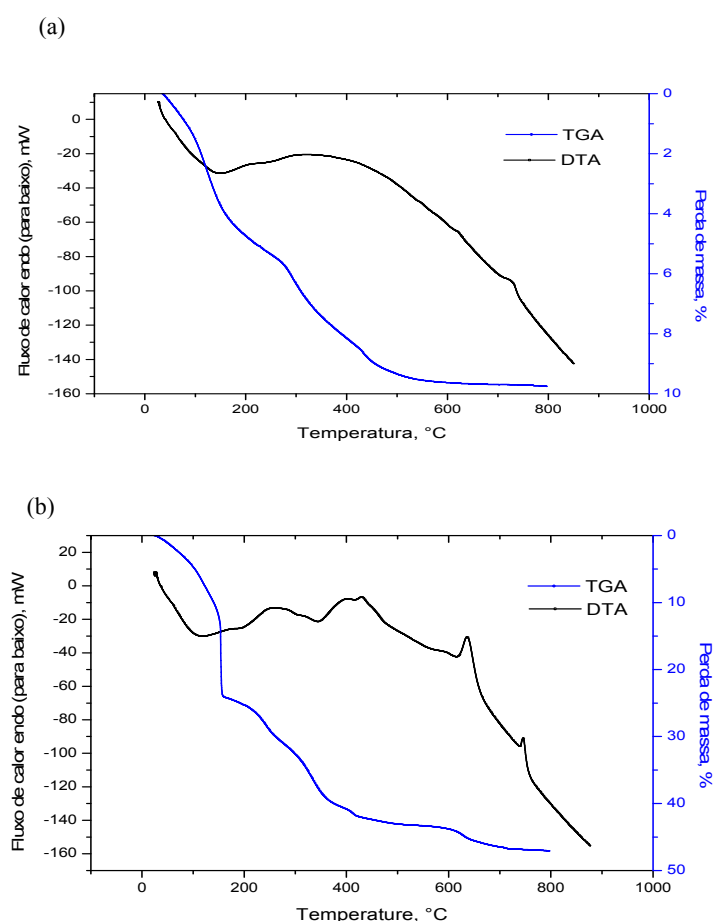


Gráfico 2: As curvas TGA/DTA dos pós precursores do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que deram origem as amostras (a) PPA, (b) PVA1

A cristalização da amostra PPA se inicia a partir de 700°C conforme indicado pelo pico exotérmico observado na curva de DTA (gráfico 2a). O pico endotérmico observado no intervalo de temperaturas entre 25°C e 300°C pode ser explicado como o estágio de saída de espécies voláteis como água, amônia e nitratos eventuais. Zhecheva et al., [12] analisaram a emissão de gases durante o aquecimento do pó precursor de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ obtido por coprecipitação e detectaram somente água, sendo isso justificado pelo fato de na síntese realizada por Zhecheva et al., [12] não foram empregados sais de amônia e em consequência disso sem evidências de amônia gasosa. A curva de TGA (gráfico 2a) apresenta uma perda de massa 9% em peso na faixa de temperatura entre 25°C e 500°C, o que é consistente com os picos obtidos no DTA confirmando assim a perda de água e provavelmente amônia.

Os resultados obtidos pela curva DTA do pó precursor sintetizado por sol-gel assistido com PVA gráfico 2b mostram um conjunto de dois picos endotérmicos abaixo da temperatura de 250°C associado a saída de água (abaixo de 150°C) e com decomposição por oxirredução de nitratos (redução de nitratos para NO_x) e PVA (oxidação), entre 150 e 250°C. O terceiro pico endotérmico observado entre as temperaturas de 300°C e 400°C podem ser explicado como a degradação de espécies carboxilas formadas durante a oxidação do PVA. A decomposição final do resíduo orgânico de PVA é expresso por um pico de reação exotérmica identificado ~ 600°C [14] [28] [50]. Durante essa forte reação exotérmica a temperatura real de calcinação é maior do que a nominal (~ 600°C) e desidroxilação de Al-OH e Mo-OH com parcial cristalização de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ está ocorrendo logo em seguida [14]. O último pico exotérmico acima de 700°C é referente à cristalização final do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mostrando a mesma temperatura encontrada na curva do pó precursor obtido por coprecipitação.

A interpretação das curvas de DTA que ocorrem até ~ 700°C, como uma emissão continua de diferentes espécies orgânicas e inorgânicas é validada pela curva de TGA, que ilustra uma expressiva perda de massa (~ 52 wt%) desde a temperatura ambiente até 700°C.

5.3

Microscopia Eletrônica das amostras PPA e PVA1

O pó obtido por coprecipitação, ainda sem o estágio de calcinação, foi estudado por MET e SAED, fig. 25 a,b, confirmando assim se tratar de um pó amorfo.

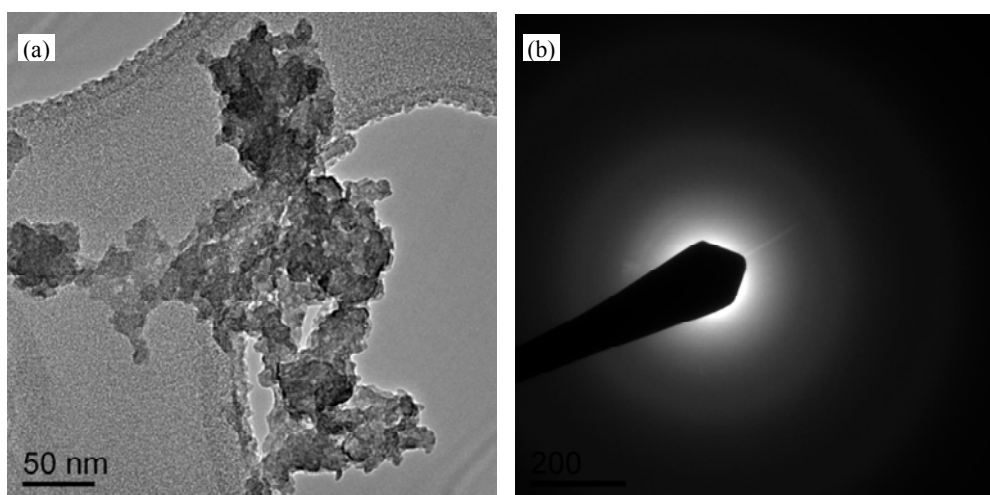


Figura 25: (a) Imagem em MET (b) SAED padrão do pó amorfo coprecipitado antes da calcinação.

A amostra PPA cujo resultado do difratograma mostrou se tratar de uma amostra completamente cristalina foi analisada em MET, apresentando uma ampla faixa de tamanhos de nanocristais de 3nm a 50nm, figuras 26a e b. A amostra também foi analisada em MEV-FEG confirmando cristais nanométricos menores que 50nm, figuras 27a e b. As análises de BET para a amostra PPA forneceu um resultado de área superficial de 30 m²/g. Utilizando esse resultado de área superficial de 30 m²/g e a densidade teórica de $\rho=3.495 \text{ g/cm}^3$ para o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ monoclinico, podemos calcular o tamanho de cristal médio (r), assumindo cristais esféricos, em 28nm, aplicando a seguinte relação S (área superficial) = $3/r\rho$, validando assim os resultados de tamanho médio de cristalitos obtidos por DRX, MEV-FEG e MET.

A amostra PPA após pastilhada e sinterizada foi então obtida na forma maciça (PPAM) e analisada em MEV FEG, Figuras 28a e b. Os resultados mostraram que após a sinterização os cristais cresceram ficando na faixa de 100nm.

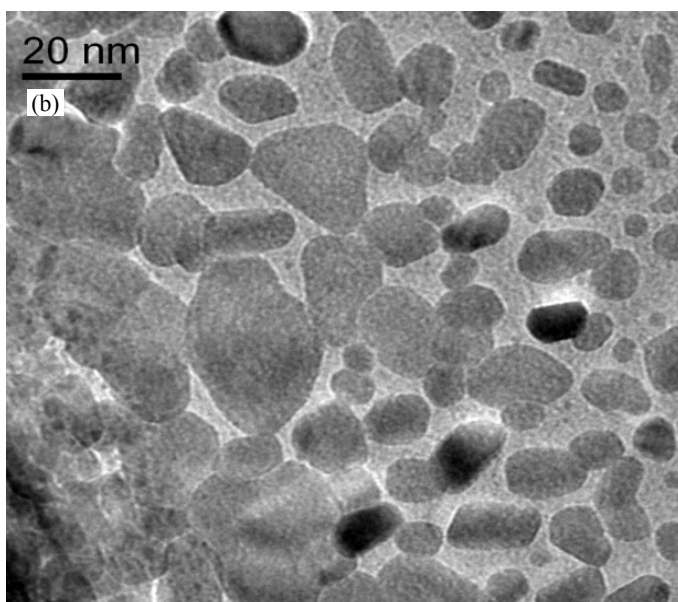
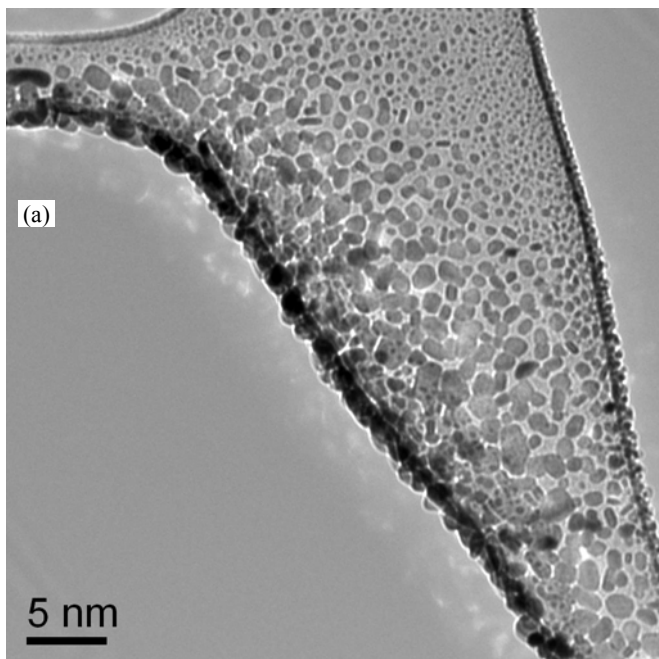


Figura 26: Imagem em MET: a, b) nanocristais da $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ da PPA com os tamanhos entre 3 e 50 nm.

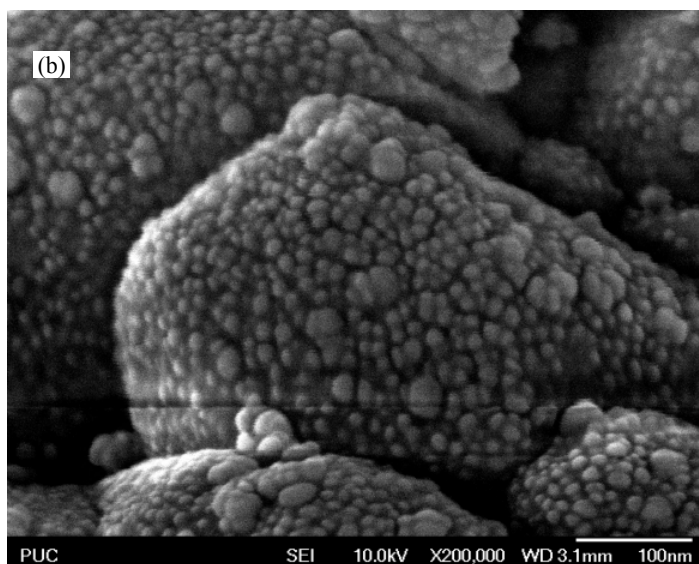
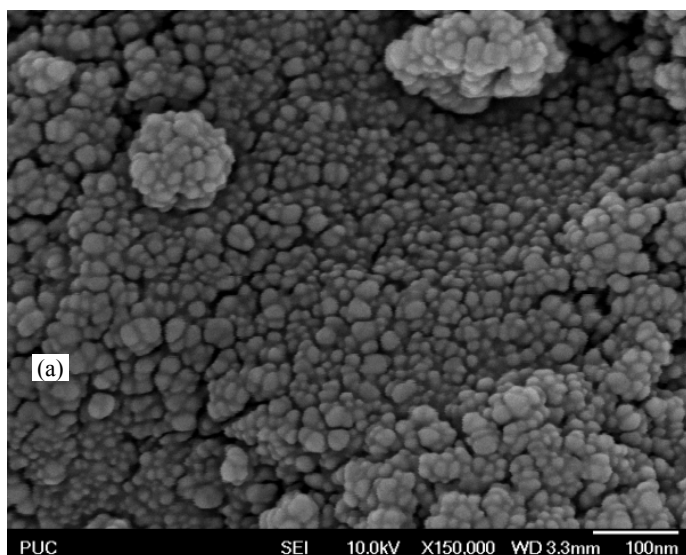


Figura 27: Imagem obtida em MEV-FEG a,b) para amostra PPA na forma de pó

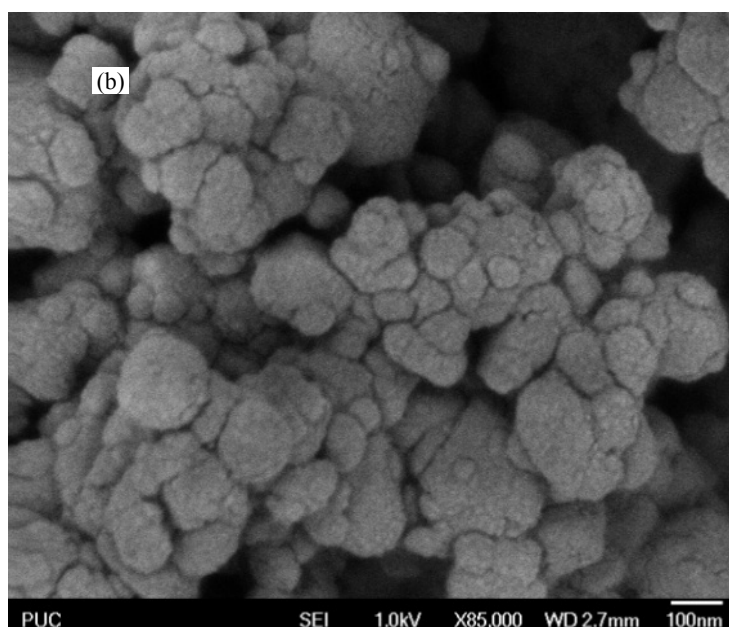
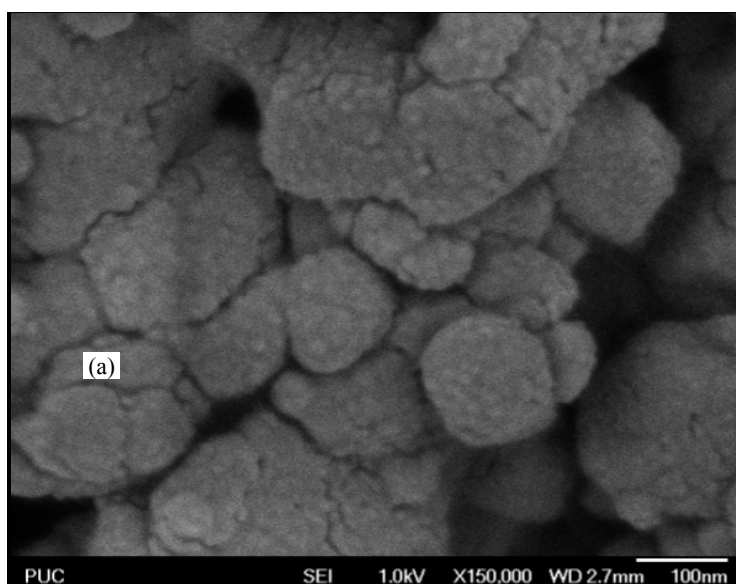


Figura 28: Imagem obtida em MEV-FEG a, b) para amostra PPAM na forma maciça.

A amostra PVA1 analisada em MET, figuras 29a e b, apresentou cristais com tamanho médio na faixa de 1-2 μm . Esse resultado é coerente com o obtido pela imagem em MEV figura 30 a e b. O tamanho de cristais observado por MEV e MET é confirmado pela área superficial de apenas 0.3 m^2/g . Baseado no resultado de área superficial o tamanho médio do cristal estimado, considerando partículas esféricas, é de 2.8 μm .

A amostra PVA1 após pastilhada e sinterizada foi então obtida na forma maciça PVA1M e analisada em MEV FEG, figura 31. Os resultados mostraram que após a sinterização os cristais cresceram para 10 μ m em media, com aparecimento de trincas intergranulares e transgranulares.

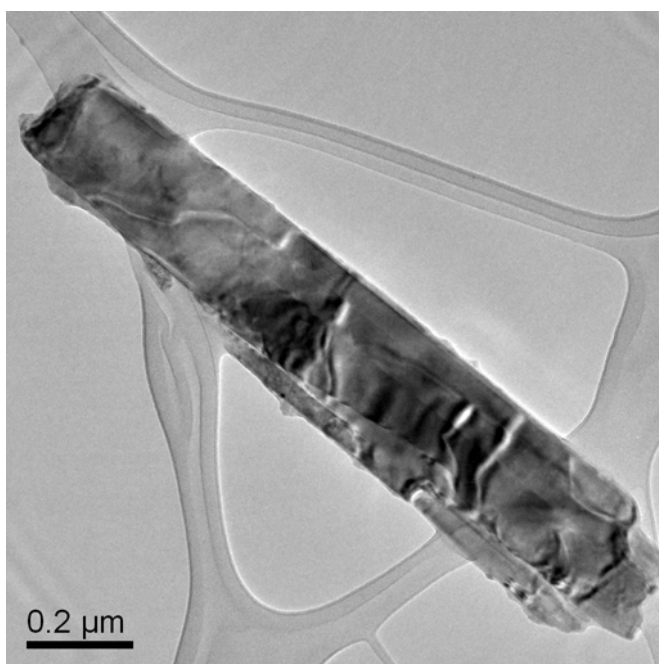
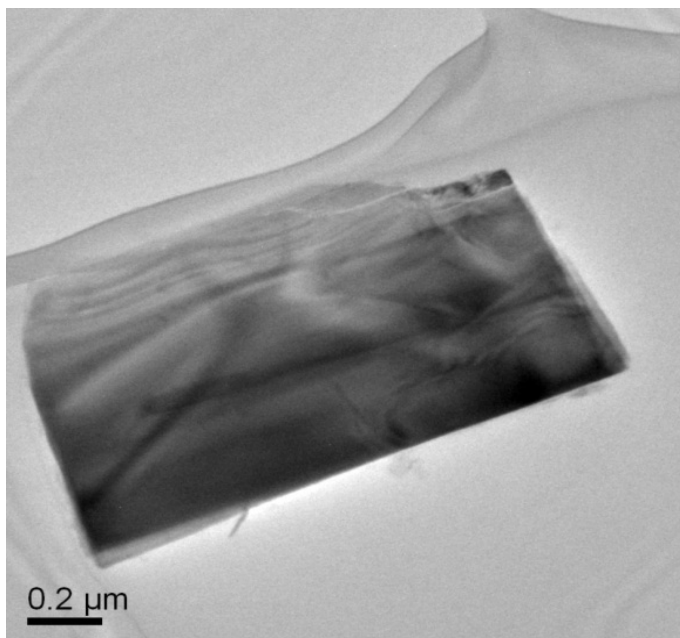


Figura 29: a, b) Imagens em MET da amostra PVA1 apresentando cristal na faixa de 1-2 μ m.

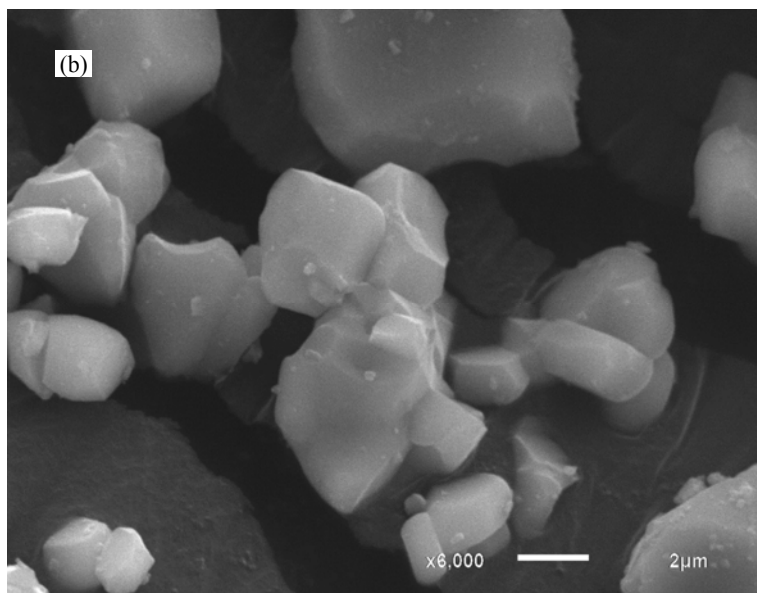
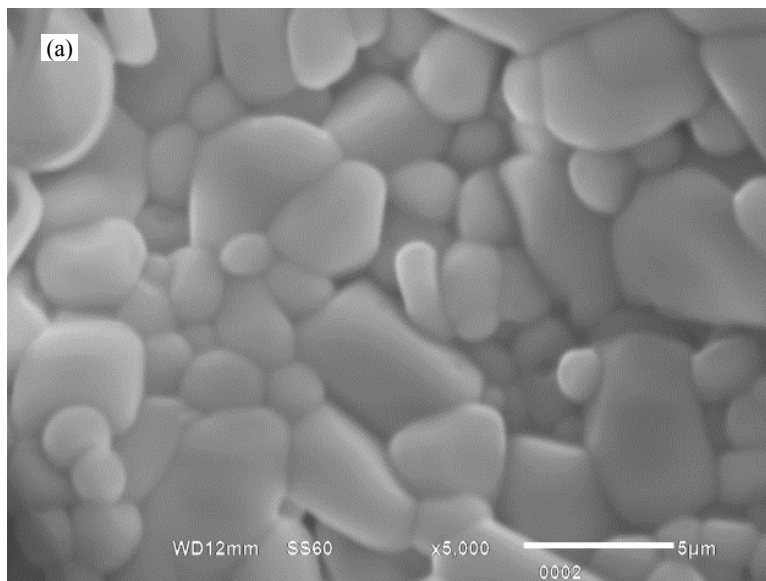


Figura 30: Imagem obtida em MEV a,b) para amostra PVA1 na forma de pó.

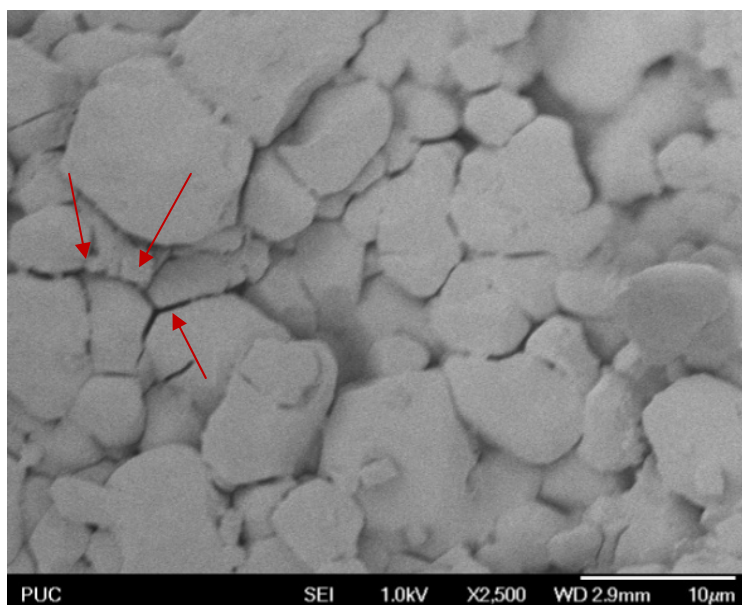


Figura 31: Imagem obtida em MEV-FEG para a amostra PVA1M ; seta indicando trincas intergranulares e transgranulares.

5.4

FTIR

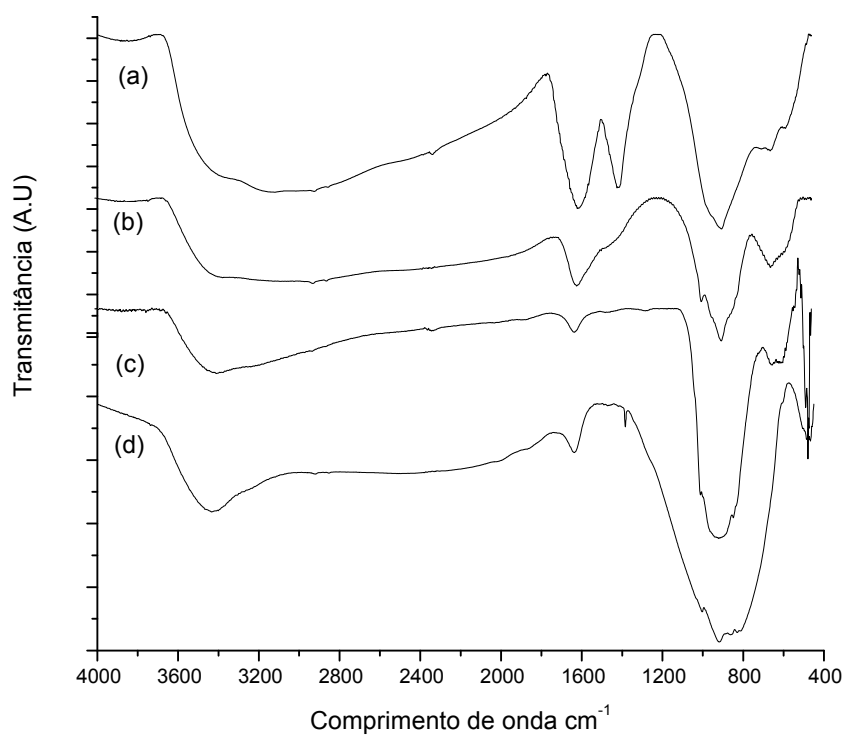


Gráfico 3: Os espectros de Infravermelho para a amostra de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ obtida por sol-gel assistido com PVA na relação de moles 1:3 e calcinado por 0.5h nas temperaturas de (a) 350°C, (b) 500°C, (c) 680°C, (d) 800°C.

A amostra calcinada a 350°C (gráfico 3a) exibe uma banda de absorção em torno de 1400 cm⁻¹ correspondente a ligações C-O do grupo carboxílico formado na oxirredução nas temperaturas entre 150 e 250 °C [51] confirmando assim o pico identificado na curva DTA nessa faixa de temperaturas (gráfico 2b). Na amostra calcinada a 500°C essa banda desaparece confirmando o pico endotérmico entre 300 e 400°C como a degradação de carboxilatos. As bandas de absorção na faixa de comprimento de onda de 800 - 1000 cm⁻¹ observadas nas amostras calcinadas a 680°C e 800°C (gráfico 3c,d) podem ser atribuídas às ligações MoO₄ [52], enquanto que as bandas situadas entre 400 – 550 cm⁻¹ das mesmas amostras podem ser identificadas como as vibrações de octaédros AlO₆ [53] [54], confirmando dessa forma a cristalização do Al₂Mo₃O₁₂ sendo iniciada após o último estágio da decomposição orgânica nas temperaturas acima de 600°C. As bandas com comprimentos de onda entre 3600 – 2000 cm⁻¹ e a banda em 1615 cm⁻¹ são referentes a vibrações de deformação, de moléculas de água (gráfico 3 a-d).

5.5

Coeficientes de Expansão térmica “Bulk” (Maciço) e Intrínseca

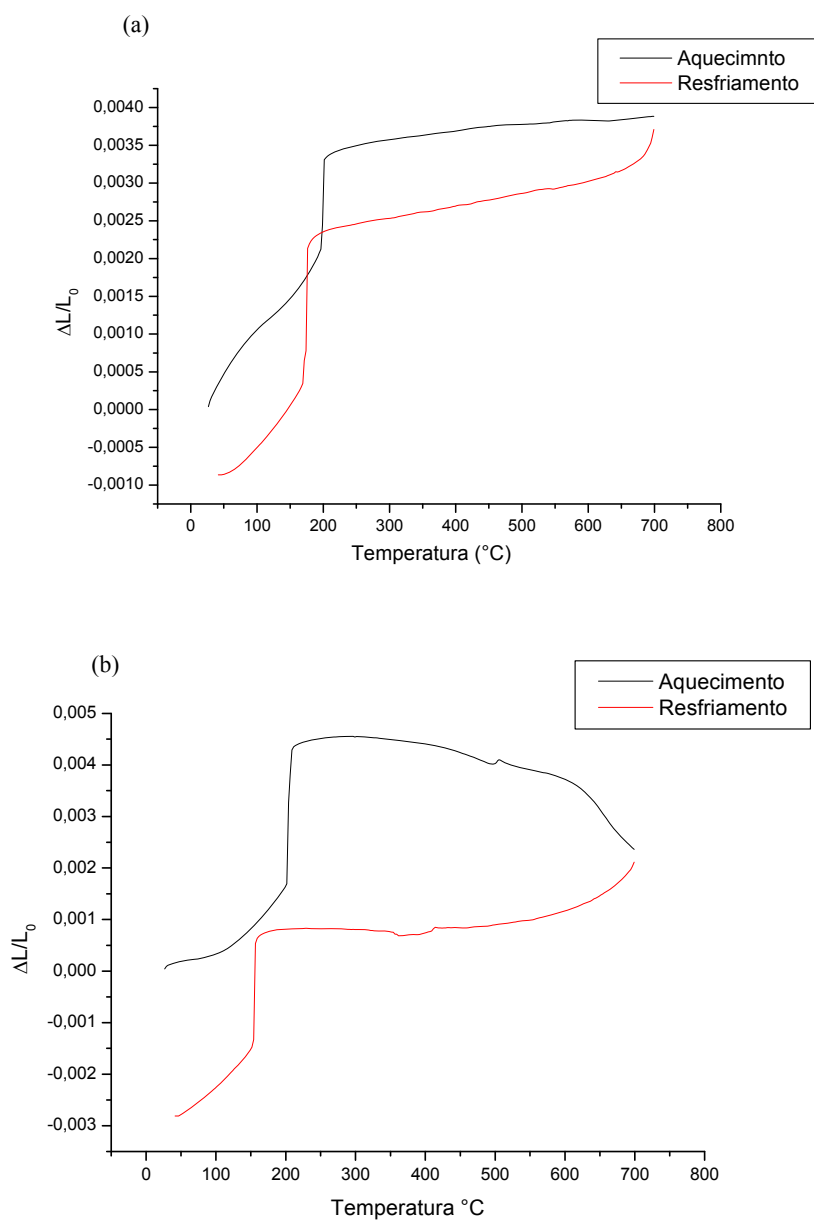


Gráfico 4: Comportamento de expansão térmica por dilatometria, no aquecimento e resfriamento, das amostras: a) PPAM e b) PVA1M

As curvas dilatométricas das amostras maciças identificadas como PPAM (proveniente do pó nanométrico obtido por coprecipitação) e PVA1M (proveniente do pó micrométrico obtido por sol-gel assistido com PVA), apresentaram a transição de fases a 200°C, da fase monoclínica (mais densa) para a fase ortorrômbica (menos densa) gráficos 4a e 4b respectivamente. O CET intrínseco já conhecido da fase ortorrômbica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresenta baixa expansão térmica intrínseca positiva ($\alpha_i = 2.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) dentro da faixa de temperatura de 250°C – 650°C, conforme estimado por Ari et al., [20]. A amostra PPA1M apresentou um CET maciço de $0,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 200°C e 700°C, conforme avaliado para a curva de aquecimento, ou seja, bastante próximo do intrínseco, enquanto a amostra PVA1M apresentou um CET maciço negativo ($\alpha_i = -2.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) no intervalo de temperatura de 200°C – 620°C, seguido então de um CET ainda mais negativo ($\alpha_i = -35.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) entre as temperaturas de 620°C a 700°C.

5.6

Resultados obtidos nas amostras PP1 a PP16

Tabela 7: Resultados de estrutura e de tamanho de cristal obtidos por difração de raios-X e analisados por Rietveld

Amostr a	Número de fases cristalinas presentes	Tamanho médio do cristal por Cristalografia (nm)	% da densidade teórica	Área específic a (m ² /g)	Tamanho médio de cristal por BET	Tamanho médio de cristal por MET
PP1	monofásica	120	65,32	-	-	
PP2	polifásica	10000	90,62	-	-	
PP3	polifásica	10000	96,88	-	-	
PP4	monofásica	167	66,95	-	-	
PP5	polifásica	10000	83,98	-	-	
PP6	monofásica	71	65,63	11	78nm	Menor 100nm
PP7	monofásica	1182	75,56	0,65	1,3μm	1μm em media
PP8	monofásica	364	60,75	-	-	
PP9	monofásica	10000	65,87	-	-	
PP10	monofásica	1402	60,31	-	-	
PP11	monofásica	354	60,83	1,9	451nm	
PP12	monofásica	144	58,76	4,44	195nm	
PP13	monofásica	1369	81,55	0,47	1,8μm	
PP14	polifásica	756	61,57	-	-	
PP15	polifásica	10000	93,16	1,3	660nm	
PP16	monofásica	169	61,57	3,45	249nm	

Os resultados obtidos para tamanho de cristal por cristalografia via análise Le Bail não puderam ser analisados pelo software Estatístico Minitab [47] devido a 5 experimentos resultarem em material polifásico, enquanto 5 experimentos ultrapassaram o limite de medição de tamanho de cristal, levando ao tamanho máximo permitido pela análise de 10000nm tabela 7. Com isso, não foi possível analisar a influência das variáveis de síntese, tais como tempo de mistura, velocidade de mistura, concentração molar, taxa de calcinação e resfriamento sobre o tamanho de cristal médio obtido em diferentes sínteses.

5.7

Microscopia Eletrônica da amostra REE

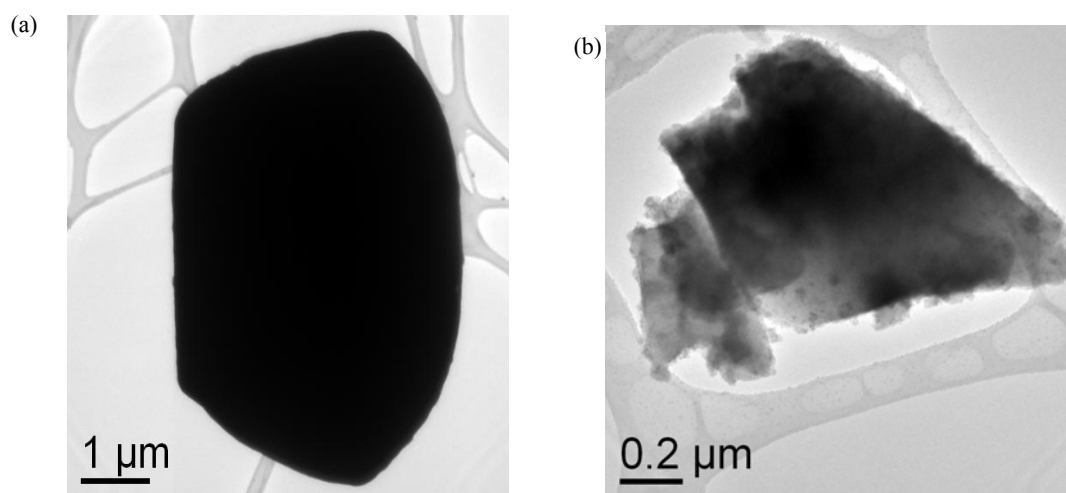


Figura 32: Imagens obtidas em MET para a amostra obtida por Reação em Estado sólido.

A amostra obtida por reação em estado sólido, apresenta tamanhos de cristal de 1μm a 4μm imagens 32a e 32b.

5.8

Dilatometria

As amostras PP7, PP11, PP16 e REE foram pastilhadas e então obteve-se as amostras maciças PP7M, PP11M, PP16M e REEM.

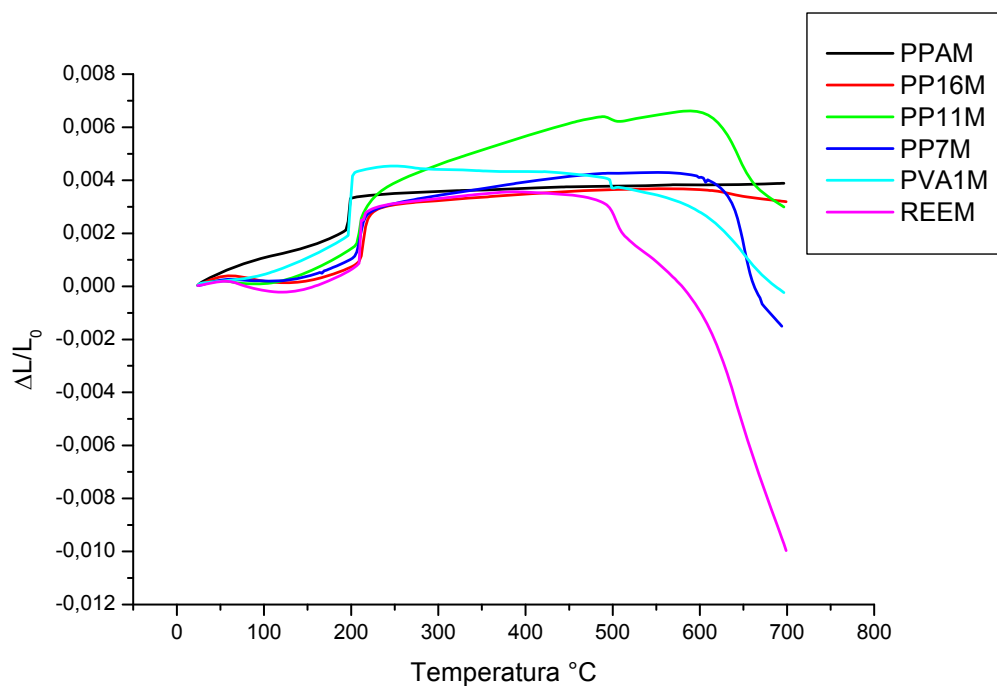


Gráfico 5: Gráfico da dilatométrica das amostras: PPAM, PP16M, PP11M, PP7M, PVA1M e REEM.

O gráfico 5 ilustra a diferença da expansão térmica de acordo com o tamanho do cristal de cada amostra. Os coeficientes de expansão térmica estão descritos na tabela 8 a seguir:

Tabela 8: Relação dos CET's das amostras e respectivas faixas de temperatura

Amostra	Tamanho de cristal (DRX)	CET ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Faixa	CET ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Faixa
PPAM	40nm (DRX)	$8,99 \times 10^{-7}$	210 $^{\circ}\text{C}$ – 700 $^{\circ}\text{C}$	-	-
PP16M	169nm (DRX)	$8,56 \times 10^{-7}$	220 $^{\circ}\text{C}$ – 700 $^{\circ}\text{C}$	-	-
PP11M	354nm (DRX)	$8,57 \times 10^{-6}$	220 $^{\circ}\text{C}$ – 600 $^{\circ}\text{C}$	$-42,9 \times 10^{-6}$	600 $^{\circ}\text{C}$ – 700 $^{\circ}\text{C}$
PP7M	1182 (DRX)	$3,73 \times 10^{-6}$	210 $^{\circ}\text{C}$ – 600 $^{\circ}\text{C}$	$-70,2 \times 10^{-6}$	600 $^{\circ}\text{C}$ – 700 $^{\circ}\text{C}$
PVA1M	De 1 μm a 3 μm (MEV)	$-2,17 \times 10^{-6}$	210 $^{\circ}\text{C}$ – 620 $^{\circ}\text{C}$	$-35,1 \times 10^{-6}$	620 $^{\circ}\text{C}$ – 700 $^{\circ}\text{C}$
REEM	De 1 μm a 4 μm (MET)	$-5,92 \times 10^{-6}$	220 $^{\circ}\text{C}$ – 580 $^{\circ}\text{C}$	$-89,9 \times 10^{-6}$	580 $^{\circ}\text{C}$ – 700 $^{\circ}\text{C}$

Os resultados na tabela 8 representados no gráfico 5 mostram a redução no CET de acordo com o tamanho do cristal. Ao se observar também as faixas de temperatura, nota-se que para cristais maiores que 169nm o comportamento da expansão térmica no aquecimento é mais irregular com uma forte queda no CET a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$. Essa queda forte não foi observada para a amostra PPA de 41nm e é pouco acentuada para a amostra PP16 de 169nm. A partir da amostra PP11 a queda é tão acentuada que o calculo do CET foi feito para duas regiões para uma faixa mais baixa de temperatura e outra maior.

5.9

DRS

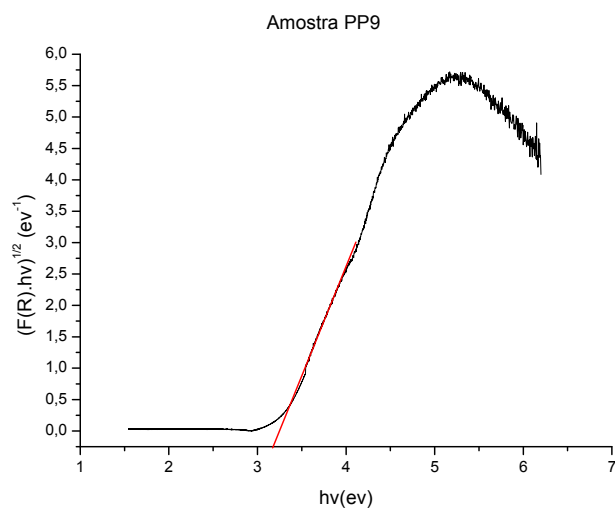


Grafico 6: Curva de Refletância da amostra PP9 cujo resultado da banda proibida é de: $E_{bg} \approx 3,2\text{eV}$.

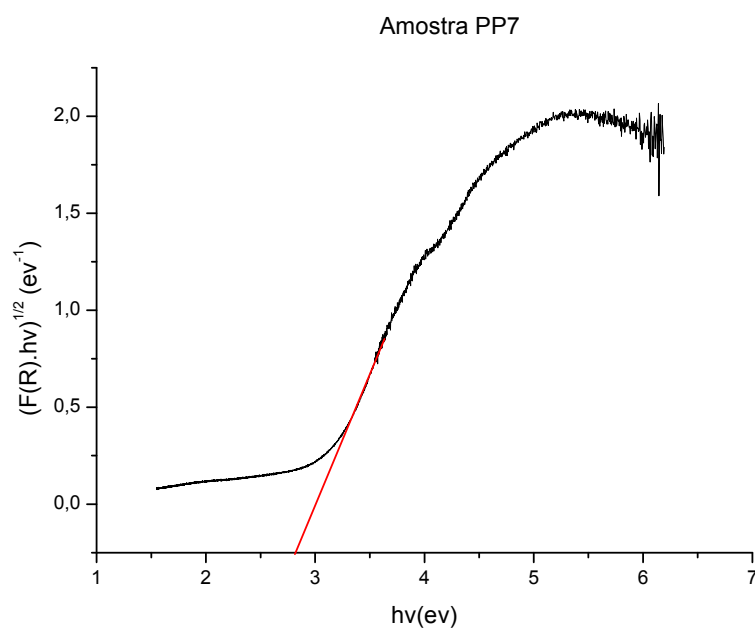


Grafico 7: Curva de Refletância da amostra PP7 cujo resultado da banda proibida é de: $E_{bg} \approx 2,8\text{eV}$.

Gráfico 8: Curva de Refletância das amostras PPA ($E_{bg} \approx 2,7\text{EV}$) e PVA1 ($E_{bg} \approx 3,2\text{EV}$).

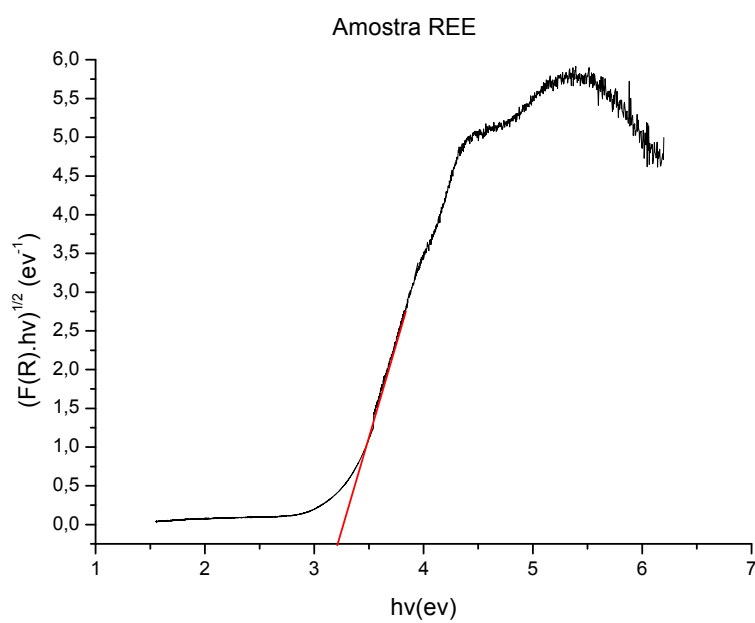


Gráfico 9: Curva de Refletância da amostra REE cujo resultado da banda proibida é de: $E_{bg} \approx 3,2\text{eV}$.

Discussão

6.1

CET Intrínseco e Maciço

A grande diferença de CET maciço entre as amostras PPAM (100nm) e PVA1M (10 μ m) é explicada pela grande diferença microestrutural das amostras conforme ilustrado nas figuras 28a, 28b e 31. A amostra PPAM é muito mais porosa apresentando 54,8% da densidade teórica, com tamanhos de cristais médios de aproximadamente 100nm mesmo após sinterização fig.28a e 28b. Por outro lado, a amostra PVA1M é muito mais densa com 82,3% da densidade teórica e com tamanhos de cristais médios maiores que 10 μ m fig. 31. A microestrutura da amostra PVA1M apresenta microtrincas intergranulares e transgranulares (identificadas com setas) figura 31. Considerando os resultados já obtidos com Nb₂O₅ e outros materiais cerâmicos com expansão térmica anisotrópica [8] [23] pode-se dizer que o tamanho dos cristais da amostra PVA1M estaria acima do tamanho crítico para o Al₂Mo₃O₁₂, sendo então responsável pela formação de severas microtrincas formadas no resfriamento. A amostra nanométrica PPAM apresentou uma curva de dilatométrica muito próxima ao comportamento intrínseco com baixa expansão térmica no aquecimento e com uma histerese muito menor considerando a curva de resfriamento (gráfico 4a). Ao contrario disso, a curva de dilatométrica da amostra PVA1M possui um comportamento muito diferente do intrínseco, mostrando expansão térmica negativa nas temperaturas entre 200°C e 620°C, sendo esta adicionalmente acentuada em temperaturas superiores a 620°C, além de uma histerese muito acentuada se comparada com a amostra PPAM (gráfico 4b). Esta redução de CET, quando comparado com a amostra PPAM, é devido ao fechamento das microtrincas no aquecimento, acarretando em contração da amostra.

Srikanth et al., [8] concluíram por meio da emissão acústica que as microtrincas são fechadas de uma forma gradual com o aquecimento tendo um forte acréscimo de fechamentos justamente no intervalo de temperatura entre 600

e 750°C. Outra evidência de que os fechamentos de microtrincas são acentuados em temperaturas superiores a 600°C é a forte dependência do módulo de Young no Nb₂O₅ que aumenta fortemente nesse mesmo intervalo conforme relatado por Manning e Hunter [27], sendo justificado pelo forte fechamento de trincas nessa faixa de temperatura.

Pode-se dizer então que o processo de fechamento das microtrincas é ativado termicamente com base nos mecanismos de transporte de massa comuns em sinterização. A curva de aquecimento da amostra PVA1M (gráfico 4b) e os resultados apresentados no gráfico 5 e na tabela 8, adicionalmente, corroboram com os resultados dos Srikanth et al. [8] e Manning e Hunter [27] sobre a cura de microtrincas maior em temperaturas acima 600°C, já que ocorre a mudança brusca na inclinação da curva dilatométrica em torno de 600°C, indicando uma alta expansão térmica negativa como consequência da aceleração do processo de cura de microtrincas nessas temperaturas. No início do resfriamento da amostra PVA1M ocorre a redução do seu comprimento, como seria esperado com base nas suas propriedades intrínsecas térmicas, no entanto devido a formação das microtrincas a amostra se expande a partir de 350°C.

A influência microestrutural no CET de matérias anisotrópicas também é confirmada pelos resultados apresentados no gráfico 5 e na tabela 8, em que as expansões térmicas das amostras se diferenciam cada vez mais da intrínseca de acordo com o aumento dos seus cristais conforme também mostrado por Parker e Rice [25] que propuseram um tamanho crítico de cristal entre 3 µm e 4µm para o Al₂TiO₅. A partir dos resultados obtidos para o Al₂Mo₃O₁₂ pode-se dizer que o tamanho crítico de cristal é bem menor que o do Al₂TiO₅.

6.2

Contribuição da anisotropia de expansão térmica sobre a geração de tensão térmica

Mesmo quando o coeficiente de expansão térmica é baixo ($\alpha \leq 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) como no caso do Al₂Mo₃O₁₂ pode haver geração de tensões térmicas significativas ao longo do processo de resfriamento após a consolidação térmica,

i.e. sinterização, devido à alta anisotropia de expansão térmica desta fase na estrutura ortorrômbica [55]. Estas tensões térmicas podem resultar, se suficientemente altas, em formação de microtrincas quando satisfeito o critério de energias [23]. Anisotropia de expansão térmica pode ser expressa por meio de $\Delta\alpha_{\max}$ que se define como a diferença máxima entre os CTEs axiais. No caso do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\Delta\alpha_{\max} \cong 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Na Tabela (9) a seguir podemos observar alguns valores da $\Delta\alpha_{\max}$ para os membros da mesma família à qual pertence $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Tabela 9: Valores da $\Delta\alpha_{\max}$ para os membros da mesma família à qual pertence $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [9], [56]

Structure	Fit Range / K	$\alpha_a / 10^{-6}$ K^{-1}	$\alpha_b / 10^{-6}$ K^{-1}	$\alpha_c / 10^{-6}$ K^{-1}	$\alpha_l / 10^{-6}$ K^{-1}	$\Delta\alpha_{\max} / 10^{-6}$ K^{-1}
$\text{In}(\text{HfMg})_{0.5}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$						
Monoclinic ($P2_1/a$)	298 - 398	15	25	22	20	
Orthorhombic ($Pnma$)	498 – 923	-4.2(1)	5.0(1)	-2.0(1)	-0.4	9.2
$\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$						
Orthorhombic	643 – 1033	-4.4	5.46	-6.41	-1.85	11.87
$\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$						
Orthorhombic	298 – 1013	-3.44	8.0	-1.49	1.02	11.44

Recentemente Prisco et al., [56] calcularam as tensões térmicas máximas de tração e de compressão, geradas em amostras policristalinas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentando orientações diferentes entre os cristalitos. O método escolhido para abordar este problema foi a análise por elementos finitos através do qual foram simulados 400 padrões diferentes de contato entre 64 cristais que compunham cada amostra. Cada um dos padrões continha uma única orientação cristalográfica entre os 64 cristais presentes. Abordando 400 diferentes combinações de orientações cristalográficas entre os cristais calculou-se uma distribuição das

tensões térmicas máximas de tração e de compressão podendo ser geradas, ao longo de um resfriamento através de 700°C, numa amostra monofásica de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Considerou-se os coeficientes axiais de expansão térmica apresentados anteriormente [9] enquanto os valores para o módulo de Young e o coeficiente de Poisson foram estabelecidos em 22GPa e 0,3, conforme sugerido anteriormente para os materiais desta família [57]. O baixo módulo de Young destes materiais indica que sua resistência mecânica não é alta.

O Gráfico 10 mostra a distribuição das tensões térmicas máximas de tração, enquanto o gráfico 11 ilustra a mesma distribuição para o caso das tensões de compressão. As tensões de tração alcançam e ultrapassam 200 MPa dependendo da orientação cristalográfica específica, sendo a média estimada em 222 MPa (± 20). As tensões na faixa superior a 200 MPa podem ser consideradas muito acima do limite de resistência do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ considerando que uma cerâmica muito mais rígida como Al_2O_3 com $E = 402\text{GPa}$ [58] possui um limite de resistência entre 200 e 600 MPa [59] dependendo do grau de sinterização. Deste modo podemos concluir que as condições de resfriamento aplicadas para as amostras estudadas e as características térmicas e mecânicas do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ possam proporcionar tensões térmicas trativas superiores ao limite de resistência do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e, portanto induzir formação de microtrincas no resfriamento quando o critério de energia estiver satisfeito [23]. As tensões máximas térmicas compressivas mostraram um valor médio de 205 MPa (± 16). Deste modo podemos induzir que as tensões compressivas não seriam a fonte da geração de microtrincas, pois além de serem mais baixas é conhecido que uma cerâmica frágil é bem mais resistente para as tensões de compressão. Uma eventual contribuição das tensões de compressão sobre o material poderia se manifestar através do processo de transições de fases, para modificações mais densas, induzidas por pressões. Não se sabe ainda se existe uma modificação mais densa para o caso do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, porém é conhecido que o $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ possui uma transição desta natureza que ocorre a uma tensão de compressão de 300 MPa [60].

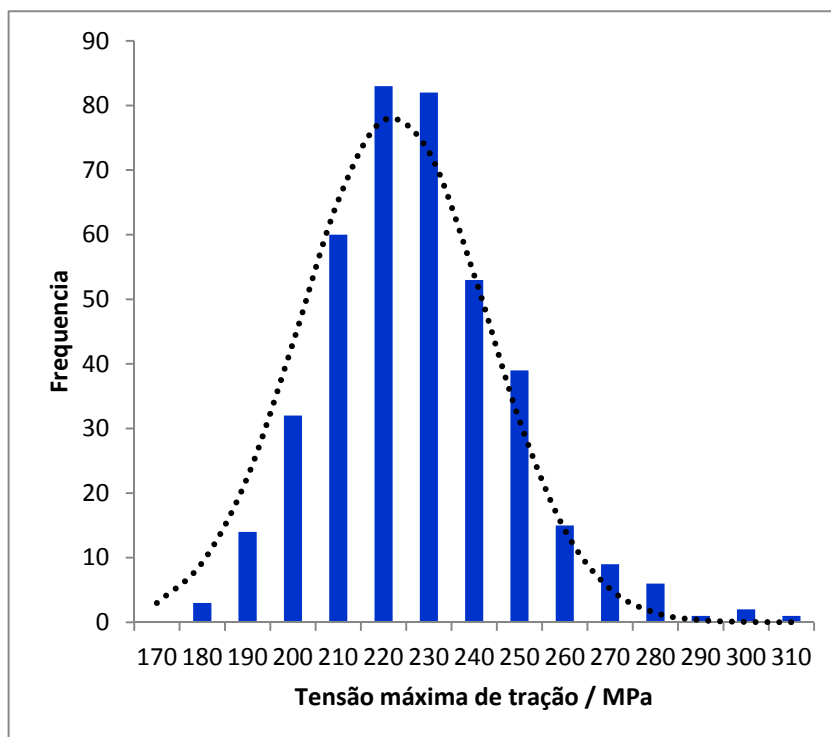


Gráfico 10: Tensão máxima de tração para cada uma das 400 combinações de policristais. Média estimada de 222 MPa com desvio padrão de 20 MPa.

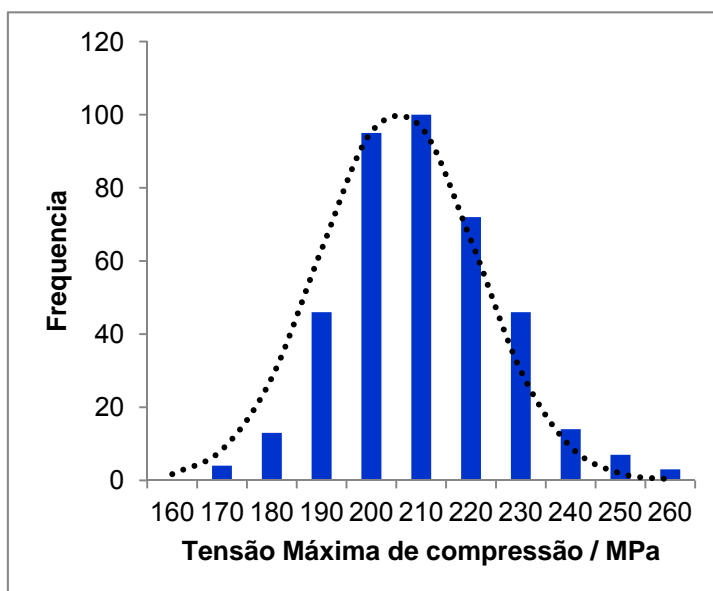


Gráfico 11: Tensão máxima de compressão para cada uma das 400 combinações de policristais. Média estimada de 205 MPa com desvio padrão de 16 MPa.

6.3

Rota de Síntese e Microestrutura

Ao se analisar os resultados da tabela 8 com os parâmetros de síntese da tabela 6, observa-se que todas as amostras polifásicas foram resfriadas mais rapidamente, ou seja, ao completar 5 horas a 750°C foram imediatamente retiradas do forno. Das 16 amostras preparadas pelo planejamento de experimentos, 8 amostras foram resfriadas fora do forno, sendo que 5 foram obtidas na forma polifásica (PP2, PP3, PP5, PP14 e PP15). As outras 3 amostras resfriadas fora do forno (PP8, PP9 e PP12) pode se descartar também a amostra PP9 pois ao se fazer a análise LeBail [49] dos dados cristalográficos, não foi possível determinar o tamanho de cristal, pois ultrapassou o limite de medição. Por outro lado, as amostras PP8 e PP12 são monofásicas e apresentam tamanhos de cristais de 364nm e 144nm respectivamente, mesmo tendo sido resfriadas fora do forno. Ao se comparar os parâmetros de síntese utilizados na preparação dessas duas amostras observa-se que ambas tiveram tempo de mistura de 20 horas e velocidade de agitação de 3 (1125rpm), comprovando que as condições de reação que possam influenciar o processo de mistura são relevantes para o tamanho do produto, a morfologia e a distribuição de tamanho de partícula conforme afirmado em [41] [42].

A síntese de Reação por Estado Sólido estudada pela amostra REEM obteve resultados ainda mais negativos ($-5,92 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) do que os obtido por anteriormente por Tiagi et al [28] ($-2,83 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), utilizando o mesmo método. Vale ressaltar que a dilatométrica realizada pelos autores [28] teve seu resultado refinado, ou seja, foram executados diversos ciclos e descartados os que apresentavam (na opinião dos autores) influência de microtrincas, por sua vez o ensaio de dilatométrica executado nesse trabalho foi realizado em apenas um ciclo.

Por outro lado a amostra PVA1M (cujo tamanho de cristal é menor que o da amostra REE) obtida por método sol gel assistido com PVA, obteve um resultado muito próximo ($-2,17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) ao obtido por Tiagi et al [28].

O gráfico 12 ilustra uma correlação entre a densidade (% da teórica) e o tamanho de cristal, que apresenta uma relação semelhante a uma das razões

possíveis listadas por Manning et al [27] para justificar a influência da porosidade no CET da amostra: a densidade aumenta de acordo com o aumento do tamanho do cristal. Ressalta-se que nesse trabalho ela atinge um valor de aproximadamente 82% para tamanhos de 1,4 μm (amostra PP7M) e se mantém constante nesse valor mesmo para tamanhos de cristal de 4 μm (amostra REEM). Os autores propuseram como possível justificativa da influência da porosidade no CET (ilustradas na figura 6) como sendo o fato de que as densidades de trincas poderiam depender do tamanho do cristal, e por sua vez amostras porosas comumente possuem cristais menores do que amostras mais densas. Os resultados do gráfico 11 relacionados com os listados na tabela 10, não apresentam o mesmo comportamento do CET em relação a densidade conforme obtido por Manning et al [27] caso esse dados sejam avaliados somente pelo valor do CET, porém levando em consideração a redução na faixa de temperatura para medição do CET e seu valor na segunda faixa de temperatura, pode-se dizer que as amostras menos densas podem ter menores densidades de trincas conforme proposto pelos autores [27].

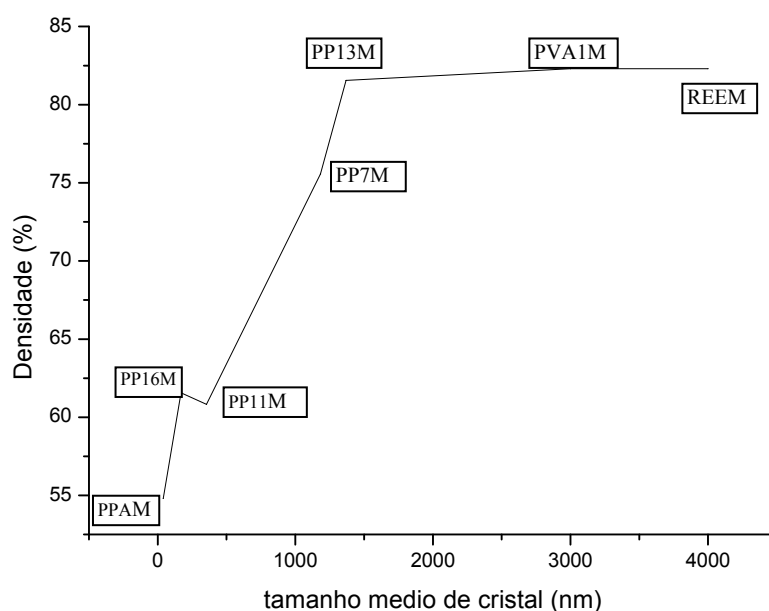


Gráfico 12: Densidade X Tamanho de cristal (antes da sinterização) para as amostras: PPAM, PP16M, PP11M, PP7M, PP13M e REEM

6.1

DRS

Os resultados apresentados nos gráficos 6 a 9 mostram que amostras contendo cristais menores (de até $1,2\mu\text{m}$) apresentam banda proibida menor ($2,8\text{eV}$) que as amostras de maior tamanho de cristal ($3,2\text{eV}$). Essa diferença pode ser explicada pela maior concentração de defeitos, como vacâncias de oxigênio no material. Asthana et AL [61] e Phuriwat et al. [62] obtiveram uma redução de 11,57% e 1,2% respectivamente na banda proibida do ZnO nanométrico e atribuíram esses resultados a defeitos planares e defeitos eletrônicos como vacâncias de oxigênio e vacâncias de Zn.

O material que possui menor tamanho de cristal possui também maior área de interface entre os grãos, considerando que vacâncias de oxigênio se encontram preferencialmente nessa interface [63], pode-se dizer que esse fato levaria a uma redução na banda proibida, uma vez que defeitos eletrônicos são doadores ou receptores de elétrons e seus respectivos níveis de energia são localizados dentro da banda proibida.

Conclusão

- O método de coprecipitação é uma rota de síntese adequada para a obtenção de matérias em escala nanométrica, porém seus parâmetros tais como; tempo de reação, agitação, concentração e parâmetros de calcinação devem ser muito bem controlados e ajustados, sendo ainda mais críticos para síntese que contenham mais de um cátion.
- A influência microestrutural de materiais anisotrópicos no seu CET se confirma com os resultados obtidos para o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ devido à abertura de microtrincas no processo de resfriamento (após sinterização) quando o critério de energia é satisfeito, ou seja, tensões térmicas trativas são superiores ao limite de resistência do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Ao se realizar um novo aquecimento nesse material é então ativado termicamente o processo de fechamento dessas microtrincas com base nos mecanismos de transporte de massa comuns. Como resultado se obtém um CET no aquecimento menor do que o CET intrínseco do material, comportamento esse que se torna mais crítico a temperaturas acima de 600°C a seguir então obtém no resfriamento a formação de uma histerese devido à nova abertura das microtrincas.
- $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma maciça porosa e cuja morfologia seja composta de materiais nanométricos (até 170nm) pode manter seu CET próximo ao CET intrínseco. A partir do tamanho crítico de 170nm inicia uma forte queda no CET a partir de 600°C . Essa queda se acentua até o tamanho de cristal atingir $1\mu\text{m}$, pois a partir daí o CET de toda a fase ortorrômbica se torna negativo e cada vez mais distante do comportamento intrínseco.
- A banda proibida do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pode ser reduzida quando o material é obtido com tamanho de cristais de até aproximadamente $1\mu\text{m}$ devido ao aumento da interface intergranular ser maior e consequentemente concentrar maior quantidade de defeitos eletrônicos.

Bibliografia

- [1] C. P. Romao, K. J. Miller, C. A. Whitan, M. A. White e B. A. Marinkovic, “Negative thermal expansion (thermomimetic) materials,” em *in press in Comprehensive Inorganic Chemistry 2.*, Edited by K. Poeppelmeier, 2012.
- [2] W. Miller, C. W. Smith, D. S. Mackenzie e K. E. Evans, *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 5441 - 5451, 2009.
- [3] J. S. O. Evans, T. A. Mary e A. W. Sleight, “Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family,” *J. Solid State Chem.*, vol. 133, pp. 580-583, 1997.
- [4] J. EVANS, T. MARY e A. SLEIGHT, “Negative thermal expansion materials,” *Physica B*, vol. 241 243, pp. 311-316, 1998.
- [5] A. Sleight, “Thermal Contraction,” *Elsevier Science - Endeavour*, pp. 19 (2) pp 64 - 68, 1995.
- [6] A. Sleight, *Nature Publishing Group*, vol. 425, p. 674, 2003.
- [7] W. R. Buessem, W. W. Kreigel e H. Palmour, “Mechanical Properties of Engineering Ceramics”, New York: Interscience, 1961, p. 127.
- [8] V. Srikanth e E. C. Subbarao, *Ceram. Int.*, vol. 18, pp. 251-261, 1992.
- [9] B. Marinkovic, M. Ari, P. Jardim, F. Rizzo e F. Ferreira, “Thermal Expansion of $\text{Cr}_2\text{xFe}_{2-2\text{x}}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{xFe}_{2-2\text{x}}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{xCr}_{2-2\text{x}}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ solid solutions,” *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 181 1472-1479, 2008.
- [10] M. Ari, K. Miller, B. Marinkovic, P. Jardim, R. Avillez, F. Rizzo e M. White, *J Sol-Gel Technol*, vol. 58, pp. 121-125, 2011.
- [11] S. Janasi e e. al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 238, pp. 168-172, 2002.
- [12] E. Zhecheva, R. Stoyanova, S. Ivanova e V. Nikolov, *Solid State Sciences*, vol. 12 , pp. 2010-2014, 2010.

- [13] K. Scheel, "Versuche ueber die ausdehnung fester koerper, insbesondere von quarz in richtung der hauptachse, platin, palladium und quarzglas bei der temperatur der fluessigen luft.," *Verh.Deutsch. Phys. Ges.*, vol. 9, pp. 3-23, 1907.
- [14] C. MARTINEK e F. A. HUMMEL, "Linear Thermal Expansion of Three Tungstates," *J. Am. Ceram.Soc. -Discussions and Notes*, vol. 51 N°4, pp. 227-228, 1968.
- [15] C. Lind, "Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we stand?," *Materials*, vol. 5, pp. 1125-1154, 2012.
- [16] R. Roy, D. K. Agrawal e H. A. McKinstry, "VERY LOW THERMAL EXPANSION COEFFICIENT MATERIALS," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 19 , pp. 59-81, 1989.
- [17] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction.*, New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [18] J. N. Grima, V.Zammit e R.Gatt, "Negative Thermal Expansion," *J.Malta Chamber of Scientists (Xjenza)*, vol. 11, pp. 17-29, 2006.
- [19] J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian e A. W. Sleight, *Chem. Mater.*, vol. 8 , pp. 2809-2823, 1996.
- [20] S.Sumithra e A. Umarji, *Mat. Res. Bull.*, vol. 40, p. 167, 2005.
- [21] A. U. Sumithra S., "Negative thermal expansion in rare earth molybdates," *Solid State Sciences*, pp. (8) pp 1453 - 1458, 2006.
- [22] A.W.Sleight e T.A.Mary, *J. Mater. Res*, vol. 14 n°3, pp. 912-915, 1999.
- [23] J. Kuszyk e R. Bradt, "Influence of grain size on thermal expansion anisotropy in MgTi₂O₃," *J. Am.Ceram. Soc.* , vol. 56 N°8, pp. 420-423, 1973.
- [24] Kingery, *Introduction to ceramics*, p. 200.
- [25] F.J.Parker e R.W.Rice, *J. Am. Ceram. Soc.*,, vol. 72 (12), pp. 2364-2366, 1989.
- [26] R. K. KIRBY, "Thermal expansion of ceramics," em *Mechanical and thermal properties of ceramics*, National Bureau of Standards US Special Publication N°303, 1969, pp. 41-61.

- [27] W. R. MANNING, H. O. Jr., F. W. CALDERWOOD e D. W. STACY, "Thermal Expansion of Nb₂O₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55 N°7, pp. 342-347, 1972.
- [28] A. Tyagi, S. Achary e M. Mathews, "Phase transition and negative thermal expansion in A₂(MoO₄)₃ system (A=Fe³⁺, Cr³⁺ and Al³⁺)," *Journal of Alloys and Compounds* 339, vol. 339, p. 207–210, 2002.
- [29] J. S. O. Evans, "Negative thermal expansion materials," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3317–3326, 1999.
- [30] M. T. Dove, K. O. Trachenko, M. G. Tucker e D. Keen, *A. Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 39, pp. 1-33, 2000.
- [31] J. T. a. A. Sleight, "The role of rigid unit modes in negative thermal expansion," *Journal of Solid State Chemistry*, pp. vol173 442 - 448, 2003.
- [32] K. D. Hammonds, M. T. Dove, A. P. Giddy e Heine, *V. Am. Mineral.*, vol. 79, p. 1207–1209, 1994.
- [33] A. K. G. Ramirez, "Large Low Temperature SpecificHeat in the Negative Thermal Expansion Coumpound ZrW₂O₈," *Phys Rev Lett*, p. 80 (22) :4903, 1998.
- [34] M. B.A., P. Jardim, M. Ari, F. Rizzo, R. Avillez e F. Ferreira, "In₂Mo₃O₁₂: A low negative thermal expansion coumpound," *Thermochimica Acta*, pp. 499 pp 48-53, 2010.
- [35] B. Marinkovic, P. Jardim, M. Ari, R. Avillez, F. Rizzo e F. Ferreira, "Low positive thermal expansion in HfMgMo₃O₁₂," *Physica Status Solid B*, pp. 245 N°11 pp2514 - 2519, 2008.
- [36] B. A. Marinkovic, M. Ari, R. R. d. Avillez, F. Rizzo, F. F. Ferreira, K. J. Miller, M. B. Johnson e M. A. White, "Correlation Between AO₆ Polyhedral Distortion and Negative Thermal Expansion in the A₂M₃O₁₂ Family," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 2886-2894, 2009.
- [37] A. W. SLEIGHT e L. H. BRIXNER, "A New Ferroelastic Transition in Some A₂(MO₄)₃ Molybdates and tungstates," *J. SOLID STATE CHEMISTRY*, vol. 7, pp. 172-174, 1973.

- [38] W. T. A. Harrison, "CRYSTAL STRUCTURES OF PARAELASTIC ALUMINUM MOLYBDATE AND FERRIC MOLYBDATE, β $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ AND β $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$," *Materials Research Bulletin*, vol. 30, pp. 1325-1331, 1995.
- [39] Bojan, "dado ainda não publicado," 2012.
- [40] C. Lind, S. D. Gates, N. M. Pedoussaut e T. I. Baiz, "Novel Materials through Non-Hydrolytic Sol-Gel Processing: Negative Thermal Expansion Oxides and Beyond," *Materials*, vol. 3, pp. 2567-2587, 2010.
- [41] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko e C. J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 3893–3946, 2004.
- [42] Z. Chang, D. Evans, X. Duan, C. Vial, J. Ghanbaja, V. Prevot, M. d. Roy e C. Forano, "ynthesis of $[\text{Zn}-\text{Al}-\text{CO}_3]$ layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions," *J. of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2766-2777, 2005.
- [43] W. Xin, Z. Jianfu, Z. Yanghuan, Z. Jinglin, L. Fengshuang e W. Xinlin, "Synthesis and thermal expansion of 4J36/ZrW₂O₈ composites," *RARE METALS*, vol. 29, pp. 371-375, 2010.
- [44] J.-I. Tani, H. Kimura, K. Hirota e H. Kido, "Thermal expansion and mechanical properties of phenolic resin/ZrW₂O₈," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, p. 3343–3347, 2007.
- [45] X. Chu, R. Huang, H. Yang, Z. Wu, J. Lu, Y. Z hou e L. Li, "The cryogenic thermal expansion and mechanical properties of plasma modified ZrW₂O₈ reinforced epoxy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, p. 3367–3374, 2011.
- [46] L. Sullivan e C. Lukehart, " Zirconium tungstate (ZrW₂O₈)/polyimide nanocomposites exhibiting reduced coefficient of thermal expansion," *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 2136–2141, 2005.
- [47] M. Inc, "Minitab 16 Statistical Software," Pensilvania, EUA, 2012.
- [48] B. A. GmbH, *Topas - General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, version 2.1*, Technical Reference, User's Manual, 2003.

- [49] A. LeBail, *Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting*. In: Prince, E., Taliek, J.K. (Eds.), *Accuracy in Powder Diffraction II*, Gaithersburg, MD.: Special Publication 846, 213, National Institute of Standards and Technology, 1992.
- [50] G. M. Clark e W. P. Doyle, *Spectrochimica Acta*, vol. 22, pp. 1441-1447, 1966.
- [51] C.-H. Lu e K. Saha, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 20, p. 27–34, 2001.
- [52] B. Domenichini, B. Gillot, L. Bouet, P. Tailhades e A. Rousset, *J. Solid State Chem*, vol. 103, pp. 16-24, 1993.
- [53] C. Mo, Z. Yuan, L. Zhang e C. Xie, *Nanostruct. Mater.*, vol. 2, pp. 47-54, 1993.
- [54] P. TARTE, *Spectrochimica Acta*, vol. 23A, p. 2127 to 2143, 1967.
- [55] M.Ari, P. Jardim, B. Marinkovic, F.Rizzo e F. Ferreira, *J. Solid State Chem.*, vol. 181, pp. 1472-1479, 2008.
- [56] K. J. Mille, C. P. Romao, M. Bieringer, B. A. Marinkovic, L. Prisco e M. A. White, “Near-Zero Thermal Expansion in $\text{In}(\text{HfMg})_{0.5}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$,” *J Am Ceram Soc*, vol. artigo submetido, 2012.
- [57] L. Prisco, C. Romao, M. A. White e B. A. Marinkovic, *artigo ainda não submetido*, 2012.
- [58] K. J. Miller, M. B. Johnson, M. A. White e B. A. Marinkovic, “Low-temperature investigations of the open-framework material $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$,” *Solid State Commun*, vol. 152 [18] , pp. 1748-1752, 2012.
- [59] N. M. G. Carter C. Barry.
- [60] R. W. Rice, vol. 32, p. 1673–1692, 1997.
- [61] T. Varga, A. P. Wilkinson, C. Lind, W. A. Bassett e C.-S. Zha, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 17, p. pp. 4271–4283, 2005.
- [62] A. Asthana, K. Momeni, A. Prasad, Y. K. .. Yap e R. Yassar, “On the correlation of crystal defects and band gap properties of ZnO nanobelts,” *Appl Phys A* , vol. 105, p. 909–914, 2011.

- [63] P. Jitti-a-porn, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk e O. Patarapaiboolchai, "Defects and the optical band gap of ZnO nanoparticles prepared by a grinding method," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12 N1, pp. 85-89, 2011.
- [64] Y. CHIANG, E. LAVIK, I. KOSACKI e H. TULLER, "Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline $\text{CeO}_2\text{-x}$," *Journal of Electroceramics*, vol. 1:1, pp. 7-14, 1997.