

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

ESTUDO DA FORMAÇÃO DO AlNbO_4 NO SISTEMA
 $(x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5)$ POR TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE
RAIOS X E MICROSCOPIA ELETRÔNICA EM FUNÇÃO DA
COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO

por

Lucas Bonan Gomes

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

ESTUDO DA FORMAÇÃO DO AlNbO_4 NO SISTEMA
 $(x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5)$ POR TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE
RAIOS X E MICROSCOPIA ELETRÔNICA EM FUNÇÃO DA
COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO

Lucas Bonan Gomes

Mestre em Engenharia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CIP - Catalogação na Publicação

Gomes, Lucas Bonan

Estudo da Formação do AlNbO₄ no Sistema (x Al₂O₃ + 1-x Nb₂O₅) por Técnicas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica em Função da Composição e Temperatura de Tratamento Térmico / Lucas Bonan Gomes. -- 2016.

181 f.

Orientador: Carlos Pérez Bergmann.

Coorientador: Altair Sória Pereira.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Alumina. 2. Nióbia. 3. Difração de Raios X. 4. Microscopia Eletrônica. I. Bergmann, Carlos Pérez, orient. II. Pereira, Altair Sória, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Altair Sória Pereira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista (PPGFis/UFRGS)

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo (PPGCEM/UNESC)

Prof^a. Dr^a. Vania Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre

2016

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Gilda e Rogério, pelo apoio, compreensão, incentivo e amor incondicional em todos os momentos da minha vida, por propiciarem apenas boas oportunidades ao longo desta trajetória e por acreditarem no poder e na importância dos livros.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e Prof. Dr. Altair Sória Pereira pelo apoio indispensável e incansável ao longo destes anos de trabalho, pela excelência e extrema competência em suas áreas de atuação, pelos longos horários de orientação e discussões científicas que muitas vezes aconteciam nos finais de semana, pela confiança depositada em mim em diversas ocasiões, pelo acolhimento, incentivo, conselhos e dicas com o intuito de buscar os melhores caminhos, por propiciarem vivências e oportunidades às quais serei sempre grato e por me proporcionarem um grande crescimento pessoal e profissional. Muito obrigado!

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS) pelo acolhimento, disponibilização de infraestrutura e espaço físico, em especial ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves, aos colegas de pós-graduação, bolsistas de iniciação científica aos amigos Dr^a. Andrea Pokorny, Dr^a. Silvana da Dalt e Me. Jânio Venturini Jr.

Ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA/UFRGS) e ao Instituto de Física (IF/UFRGS) pelo acolhimento, disponibilização de infraestrutura e espaço físico, em especial ao Prof. Dr. Altair Sória Pereira e à Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretti.

Ao senhor Otelo José Machado, verdadeiro mestre da vida, pela excelência de seu trabalho, por compartilhar seus conhecimentos, pelos ensinamentos, troca de experiências, pelas infindáveis horas de debates sobre análises de difração de raios X (e tantas outras análises), pelas conversas e incontáveis histórias narradas nas horas do cafezinho e do almoço, pela amizade construída, pelos conselhos e dicas. Minha admiração ao senhor e meu muito obrigado!

Aos diversos bolsistas de iniciação científica que me acompanharam e que ajudaram a fazer com que este trabalho se concretizasse, Giordano Demoliner, Diego Gelain, Mateus Heck, Gustavo Longuercio, Kevin Ramish Pergher e aos meus queridíssimos Juan Hatzfeld dos Santos e Mariana Macedo Oliveira Lima.

Ao Matheus Dalan Boeira pelas constantes ajudas computacionais e tantas outras.

Ao Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista pelo suporte e pelas importantes contribuições para a realização deste trabalho.

Ao Núcleo de Laboratórios de Microscopia (NULAM) da Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) - Rio de Janeiro / RJ em especial à Dr^a. Sandra Landi e ao Me. Cristol de Paiva Gouvêa pela disponibilidade e atenção dispensada.

Ao Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis / SC em especial ao Professor Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira e à Ma. Sabrina Arcaro e ao amigo Me. Tiago Bender Wermuth.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF/UFRGS) em especial à Dra. Cláudia Fanezi e ao Eng. Douglas Martinazzi.

Ao Laboratório de Microsonda Eletrônica, Laboratório de Geologia Isotópica e ao Instituto de Geociências (IGEO/UFRGS) em especial ao Prof. Dr. André Sampaio Mexias, Prof^a. Dr^a. Márcia Elisa Boscato Gomes, Prof. Dr. Norberto Dani, Prof^a. Dr^a. Carla Cristine Porcher e aos técnicos Lucas Cardozo Jantsch e Susan Martins Drago.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CMM/UFRGS) em especial ao Tao Hasse.

Ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM/UFRGS) em especial ao Prof. Dr. Wilson Kindlein Junior.

Ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM/UFRGS).

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM/UFRGS).

À Escola de Engenharia (EE/UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M/UFRGS).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

A todos que de uma forma ou outra contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito obrigado.

Pois vens ver os segredos escondidos
Da natureza e do húmido elemento,
A nenhum grande humano concedidos
De nobre ou de imortal merecimento,
Ouve os danos de mi que apercebidos
Estão a teu sobejo atrevimento,
Por todo o largo mar e pela terra
Que inda hás-de subjugar com dura guerra.

Sabe que quantas naus esta viagem
Que tu fazes fizerem, de atrevidas,
Inimiga terão esta paragem,
Com ventos e tormentas desmedidas;
E na primeira armada que passagem
Fizer por estas ondas insofridas,
Eu farei de improviso tal castigo,
Que seja mor o dano que o perigo.

Aqui espero tomar, se não me engano,
De quem me descobriu suma vingança;
E não se acabará só nisto o dano
De vossa pertinace confiança,
Antes em vossas naus vereis cada ano,
Se é verdade o que meu juízo alcança,
Naufrágios, perdições de toda sorte,
Que o menor mal de todos seja a morte

Os Lusíadas, Canto V, 42, 43 e 44
Luís de Camões

SUMÁRIO

| | |
|--|--------------|
| AGRADECIMENTOS | V |
| LISTA DE FIGURAS | XII |
| LISTA DE TABELAS | XVIII |
| LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS | XX |
| RESUMO | XXII |
| ABSTRACT | XXIII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 ALUMINA (Al_2O_3)..... | 4 |
| 3.1.1 Formas Alotrópicas da Al_2O_3 | 4 |
| 3.2 NIÓBIA (Nb_2O_5)..... | 7 |
| 3.2.1 Formas Alotrópicas do Nb_2O_5 | 7 |
| 3.2.2 Estabilidade em Altas Temperaturas | 10 |
| 3.3 O SISTEMA Al_2O_3 - Nb_2O_5 | 12 |
| 3.3.1 Niobato de Alumínio ($AlNbO_4$)..... | 16 |
| 3.4 SINTERIZAÇÃO..... | 19 |
| 3.4.1 Sinterização em Estado Sólido | 20 |
| 3.4.2 Sinterização em Fase Líquida..... | 21 |
| 3.4.3 Sinterização por Vitrificação e por Fluxo Viscoso..... | 22 |
| 3.4.4 Sinterização no Sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 | 23 |
| 3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E O MÉTODO DE RIETVELD (MR)..... | 24 |
| 3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA | 29 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 30 |
| 4.1 MATERIAIS | 31 |

| | |
|--|------------|
| 4.2 MÉTODOS..... | 33 |
| 4.2.1 Preparação das Matérias-Primas..... | 33 |
| 4.2.2 Preparação e Queima dos Corpos-de-Prova | 37 |
| 4.2.3 Caracterização das Amostras..... | 38 |
| 4.2.3.1 Porosidade Aparente, Massa Específica, Absorção de Água e Densificação . | 38 |
| 4.2.3.2 Determinação da Área Superficial Específica..... | 38 |
| 4.2.3.3 Distribuição Granulométrica | 39 |
| 4.2.3.4 Difração de Raios X | 39 |
| 4.2.3.5 Fluorescência de Raios X (FRX) | 40 |
| 4.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 41 |
| 4.2.3.7 Feixe de Íons Localizados (FIB) para a Preparação de Amostra para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 41 |
| 4.2.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) | 47 |
| 4.2.3.9 Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS) por Microsonda Eletrônica..... | 47 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 49 |
| 5.1 DENSIFICAÇÃO..... | 49 |
| 5.2 DFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 53 |
| 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA | 76 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 106 |
| 6.1 QUANTO AO PAPEL NA DENSIFICAÇÃO DA MICROESTRUTURA | 106 |
| 6.2 QUANTO À IDENTIFICAÇÃO DAS FASES | 106 |
| 6.3 QUANTO À QUANTIFICAÇÃO DAS FASES | 106 |
| 6.4 QUANTO À ANÁLISE MICRO/NANOESTRUTURAL | 106 |
| 7. LIMITAÇÕES DA PESQUISA..... | 108 |
| 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 109 |
| 9. ANEXOS E APÊNCIDES..... | 110 |
| 9.1 PARÂMETROS DE ESTRUTURA CRISTALINA DA $Al_2O_3-\alpha$ | 110 |
| 9.2 PARÂMETROS DE ESTRUTURA CRISTALINA DO Nb_2O_5 EM SUA FASE α (H)... | 111 |
| 9.3 PARÂMETROS DE ESTRUTURA CRISTALINA DO $AlNbO_4$ | 114 |

| | |
|--|-----|
| 9.4 CORREÇÃO DAS CONTAGENS CORRESPONDENTES ÀS CONDIÇÕES DE MEDIDA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 115 |
| 9.5 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA Al_2O_3 APC-G | 119 |
| 9.6 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA Nb_2O_5 HP311 | 120 |
| 9.7 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DO $AlNbO_4$ | 121 |
| 9.8 AJUSTE DOS PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA DA Al_2O_3 E ESTIMATIVA DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD | 122 |
| 9.9 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0% – 1400°C..... | 127 |
| 9.10 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0% – 1500°C..... | 128 |
| 9.11 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0% – 1600°C..... | 129 |
| 9.12 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,15% – 1400°C..... | 130 |
| 9.13 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,15% - 1500°C | 131 |
| 9.14 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,15% - 1600°C | 132 |
| 9.15 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,5% - 1400°C | 133 |
| 9.16 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,5% - 1500°C | 134 |
| 9.17 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,5% - 1600°C | 135 |
| 9.18 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 2% - 1400°C | 136 |
| 9.19 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 2% - 1500°C | 137 |
| 9.20 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 2% - 1600°C | 138 |
| 9.21 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 4% - 1400°C | 139 |
| 9.22 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 4% - 1500°C | 140 |
| 9.23 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 4% - 1600°C | 141 |
| 9.24 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR WDS DA LINHA 1 PONTO A PONTO..... | 142 |
| 9.25 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR WDS DA LINHA 2 PONTO A PONTO..... | 144 |
| 9.26 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR WDS DA LINHA 3 PONTO A PONTO..... | 146 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 149

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1-1. Número de publicações associadas aos termos “Al ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ ” e “AlNbO ₄ ” (http://www.sciencedirect.com/ busca realizada em 30/10/2016)..... | 2 |
| Figura 3-1. Fases alotrópicas da Al ₂ O ₃ em função do aumento da temperatura (Adaptado de PAGLIA, 2004). | 5 |
| Figura 3-2. Visão tridimensional da Al ₂ O ₃ em sua fase α (COX <i>et al.</i> , 1980)..... | 6 |
| Figura 3-3. Visão tridimensional do Nb ₂ O ₅ em sua fase α (H) (MOMMA e IZUMI, 2011; NICO <i>et al.</i> , 2016). | 9 |
| Figura 3-4. Desvio da estequiometria do Nb ₂ O ₅ em função da PO ₂ e da temperatura (BALACHADRAN e EROR, 1982)..... | 12 |
| Figura 3-5. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ , sendo AN (AlNbO ₄), AN ₁₁ (AlNb ₁₁ O ₂₉) e AN ₄₉ (AlNb ₄₉ O ₁₂₄) (adaptado de ROTH <i>et al.</i> , 1981). | 13 |
| Figura 3-6. Ilustração esquemática do AlNbO ₄ , sendo (A) sua subunidade, (B) sua representação poliédrica no grupo espacial C2/m vista paralelamente pelos planos <i>a</i> e <i>c</i> e (B) pelo eixo <i>c</i> (ARDIT <i>et al.</i> , 2012)..... | 16 |
| Figura 3-7. Visão tridimensional do AlNbO ₄ (EFREMOV <i>et al.</i> , 1981). | 18 |
| Figura 3-8. Estágios da sinterização em estado sólido sendo (a) pó solto, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final (GERMAN, 2006). | 20 |
| Figura 3-9. Diagrama esquemático dos estágios de sinterização em presença de fase líquida (GERMAN, 1996). | 21 |
| Figura 4-1. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho. | 30 |
| Figura 4-2. Distribuição granulométrica dos materiais como recebidos. | 32 |
| Figura 4-3. Tamanho médio de partícula do Nb ₂ O ₅ em função do tempo de cominuição. | 33 |
| Figura 4-4. Distribuição granulométrica do Nb ₂ O ₅ após sequência de cominuições em moinho de recipiente vibratório. | 34 |
| Figura 4-5. Tamanho médio de partícula do composto Nb ₂ O ₅ em função do tempo de cominuição. | 36 |

| | |
|---|----|
| Figura 4-6. Difratoograma de raios X das amostras de Nb ₂ O ₅ como recebido e após 5, 10, 15, 20, 40 e 60s de cominuição em moinho de recipiente vibratório. | 36 |
| Figura 4-7. Posicionamento da amostra e colunas FIB e FEG separadas entre si em 52° (<i>tilt</i>). | 42 |
| Figura 4-8. Preparação da amostra para análise de MET: passos i, ii, iii e iv. | 44 |
| Figura 4-9. Preparação da amostra para análise de MET: passos v, vi e vii. | 45 |
| Figura 4-10. Preparação da amostra para análise de MET: passos viii ₍₁₎ , viii ₍₂₎ e ix. | 46 |
| Figura 5-1. Porosidade aparente em função do teor de Nb ₂ O ₅ das amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C por 60min. | 49 |
| Figura 5-2. Absorção de água em função do teor de Nb ₂ O ₅ das amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C por 60min. | 50 |
| Figura 5-3. Densificação em função do teor de Nb ₂ O ₅ das amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C por 60 min. | 52 |
| Figura 5-4. Leito de Al ₂ O ₃ nos quais as amostras foram posicionadas após sinterização a 1600°C. | 53 |
| Figura 5-5. Difratoograma de Rietveld da Al ₂ O ₃ APC-G. | 54 |
| Figura 5-6. Difratoograma de Rietveld do Nb ₂ O ₅ HP311. | 55 |
| Figura 5-7. Difratoograma de Rietveld do AlNbO ₄ | 56 |
| Figura 5-8. Difratoogramas de raios X das amostras sem adição de Nb ₂ O ₅ tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C. | 58 |
| Figura 5-9. Difratoogramas de raios X das amostras contendo 0,15% de Nb ₂ O ₅ tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) o destaque para os picos não indexados. | 59 |
| Figura 5-10. Difratoogramas de raios X das amostras contendo 0,5% de Nb ₂ O ₅ tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) e (c) o destaque para os picos não indexados. | 60 |
| Figura 5-11. Difratoogramas de raios X das amostras contendo 2% de Nb ₂ O ₅ tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) e (c) o destaque para os picos não indexados. | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 5-12. Difratoograma de raios X das amostras contendo 4% de Nb ₂ O ₅ tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) e (c) o destaque para os picos não indexados..... | 62 |
| Figura 5-13. Detalhe da região onde o pico em 32,39° 2θ está presente..... | 66 |
| Figura 5-14. Detalhe do pico entre 32 e 33° 2θ..... | 66 |
| Figura 5-15. Padrão de LaB ₆ utilizado para cálculo de tamanho de cristalito..... | 67 |
| Figura 5-16. Razão <i>c/a</i> da célula unitária da Al ₂ O ₃ em função da fração mássica de Nb ₂ O ₅ e da temperatura de sinterização. | 70 |
| Figura 5-17. Difratoogramas da amostra 2% sinterizada a 1500°C por (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h. | 72 |
| Figura 5-18. Difratoogramas da amostra 2% sinterizada a 1500°C por (a) 4h, (b) 5h e (c) 7,5h. | 73 |
| Figura 5-19. Imagens por MEV da amostra contendo 2% m/m de Nb ₂ O ₅ sinterizada a 1500°C por: (a) 1h (5000X), (b) 7,5h (1000X), (c) 7,5h (2500X) e (d) 7,5h (5000X)..... | 75 |
| Figura 5-20. Imagens por MEV dos pós de partida Al ₂ O ₃ (APC-G) (a) e Nb ₂ O ₅ (HP-311) (b) (5000X)..... | 76 |
| Figura 5-21. Imagens por MEV das amostras de Al ₂ O ₃ sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X)..... | 77 |
| Figura 5-22. Imagens por MEV das amostras contendo 0,15% m/m de Nb ₂ O ₅ sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X)..... | 78 |
| Figura 5-23. Imagens por MEV das amostras contendo 0,5% m/m de Nb ₂ O ₅ sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X)..... | 79 |
| Figura 5-24. Imagens por MEV das amostras contendo 2% m/m de Nb ₂ O ₅ sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X)..... | 80 |
| Figura 5-25. Imagens por MEV das amostras contendo 4% m/m de Nb ₂ O ₅ sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X)..... | 81 |
| Figura 5-26. Imagem por MEV e espectro de EDS da amostra contendo 0,15% m/m de Nb ₂ O ₅ e sinterizada a 1600°C. | 85 |
| Figura 5-27. Imagem por MEV e espectro de EDS da amostra contendo 2% m/m de Nb ₂ O ₅ e sinterizada a 1500°C. | 85 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5-28. Imagem por MEV e espectros de EDS da amostra contendo 4% m/m de Nb ₂ O ₅ e sinterizada a 1600°C..... | 87 |
| Figura 5-29. (a) Imagem por MEV, (b) Nb L α na cor vermelha, (c) Al K α na cor verde e (d) mescla de Nb L α e Al K α | 88 |
| Figura 5-30. Imagem por MEV dos perfis escolhidos (a) (Linha 1) e (b) (Linha 2) para serem analisados, utilizando-se uma tensão de aceleração de 15kV..... | 89 |
| Figura 5-31. Perfil de composição química da (a) Linha 1 e (b) Linha 2 para os elementos Al K α e Nb L α (15 kV)..... | 90 |
| Figura 5-32. Imagem por MEV do perfil escolhido (Linha 1) para ser analisado, utilizando-se uma tensão de aceleração de 6kV. | 91 |
| Figura 5-33. Perfil de composição química da Linha 3 para os elementos Al K α e Nb L α (6kV). | 92 |
| Figura 5-34. Amostra preparada no FIB mostrando a região de interesse com (a) 5 μ m e (b) 200 nm. | 94 |
| Figura 5-35. Negativo da imagem mostrando a região de interesse e sua região de interface, com 50 nm. | 95 |
| Figura 5-36. Imagem de MET de alta resolução do Alinhamento 1 mostrando a interface entre o grão de Al ₂ O ₃ e a região de interesse..... | 96 |
| Figura 5-37. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-36) do Alinhamento 1 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração. | 97 |
| Figura 5-38. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-36) do Alinhamento 1 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração e os valores das distâncias interplanares (<i>d</i>). | 98 |
| Figura 5-39. Imagem de MET de alta resolução do Alinhamento 2 mostrando a região de interesse. | 100 |
| Figura 5-40. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-1) do Alinhamento 2 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração e os valores das distâncias interplanares (<i>d</i>). | 101 |
| Figura 5-41. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-1) do Alinhamento 2 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração de planos correspondentes à matriz. | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figura 9-1. Representação esquemática da amostra e da região iluminada pelo feixe de raios X quando o comprimento da região iluminada é maior que o diâmetro da amostra. | 115 |
| Figura 9-2. Representação esquemática da amostra e da região iluminada pelo feixe de raios X, quando o comprimento da região iluminada é menor que o diâmetro da amostra, mas é maior que o produto ($r amostra$). ($sen 60^\circ$). | 117 |
| Figura 9-3. Difratoograma de Rietveld da Al_2O_3 APC-G em seu detalhamento. | 119 |
| Figura 9-4. Difratoograma de Rietveld da Nb_2O_5 HP311 em seu detalhamento. | 120 |
| Figura 9-5. Difratoograma de Rietveld do $AlNbO_4$ em seu detalhamento. | 121 |
| Figura 9-6. Difratoograma de Rietveld da amostra 0% sinterizada a $1400^\circ C$ em seu detalhamento. | 127 |
| Figura 9-7. Difratoograma de Rietveld da amostra 0% sinterizada a $1500^\circ C$ em seu detalhamento. | 128 |
| Figura 9-8. Difratoograma de Rietveld da amostra 0% sinterizada a $1600^\circ C$ em seu detalhamento. | 129 |
| Figura 9-9. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,15% sinterizada a $1400^\circ C$ em seu detalhamento. | 130 |
| Figura 9-10. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,15% sinterizada a $1500^\circ C$ em seu detalhamento. | 131 |
| Figura 9-11. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,15% sinterizada a $1600^\circ C$ em seu detalhamento. | 132 |
| Figura 9-12. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,5% sinterizada a $1400^\circ C$ em seu detalhamento. | 133 |
| Figura 9-13. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,5% sinterizada a $1500^\circ C$ em seu detalhamento. | 134 |
| Figura 9-14. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,5% sinterizada a $1600^\circ C$ em seu detalhamento. | 135 |
| Figura 9-15. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a $1400^\circ C$ em seu detalhamento. | 136 |
| Figura 9-16. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a $1500^\circ C$ em seu detalhamento. | 137 |

| | |
|--|-----|
| Figura 9-17. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento..... | 138 |
| Figura 9-18. Difratoograma de Rietveld da amostra 4% sinterizada a 1400°C em seu detalhamento..... | 139 |
| Figura 9-19. Difratoograma de Rietveld da amostra 4% sinterizada a 1500°C em seu detalhamento..... | 140 |
| Figura 9-20. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento..... | 141 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3-1. Propriedades físicas da Al_2O_3 nas CNTP (AUERKARI, 1996)..... | 4 |
| Tabela 3-2. Informações sobre a estrutura cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (COX <i>et al.</i> , 1980). | 6 |
| Tabela 3-3. Propriedades físicas do Nb_2O_5 nas CNTP (GRAHAM <i>et al.</i> , 2001). | 7 |
| Tabela 3-4. Informações sobre a estrutura cristalina do Nb_2O_5 em sua fase α (H) (GATEHOUSE e WADSLEY, 1964). | 10 |
| Tabela 3-5. Porcentual de perda de massa e o desvio de estequiometria do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}$ (BLUMENTHAL <i>et al.</i> , 1965). | 11 |
| Tabela 3-6. Informações sobre a estrutura cristalina do AlNbO_4 (EFREMOV <i>et al.</i> , 1981). .. | 17 |
| Tabela 4-1. Especificações dos materiais de acordo com informações dos fabricantes..... | 31 |
| Tabela 4-2. Composição química dos materiais por FRX em porcentagem mássica dada em óxidos..... | 32 |
| Tabela 4-3. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica dos materiais. | 32 |
| Tabela 4-4. Valores de tamanho de partícula para as amostras de Nb_2O_5 submetidas à moagem em moinho de recipiente vibratório. | 35 |
| Tabela 5-1. Parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld da Al_2O_3 APC-G. | 54 |
| Tabela 5-2. Parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld do Nb_2O_5 HP311. | 55 |
| Tabela 5-3. Parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld do AlNbO_4 | 56 |
| Tabela 5-4. Comparativo entre os picos de origem não identificada e os da fase NaNbO_3 | 65 |
| Tabela 5-5. Estimativa do tamanho de cristalito dos picos desconhecidos. | 68 |
| Tabela 5-6. Estimativa de quantificação de fases pelo Método de Rietveld para as amostras contendo 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C. | 69 |
| Tabela 5-7. Comparativo entre os valores das distâncias interplanares (d) entre os padrões de difração de elétrons da região de interesse mostrados na Figura 5-38 e das fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e AlNbO_4 | 99 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5-8. Comparativo entre os valores das distâncias interplanares (d) entre os padrões de difração de elétrons da região de interesse mostrados na Figura 5-40 e das fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e AlNbO_4 | 102 |
| Tabela 9-1. Parâmetros de estrutura cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (COX <i>et al.</i> , 1980)..... | 110 |
| Tabela 9-2. Parâmetros de estrutura cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (GATEHOUSE e WADSLEY, 1964). | 111 |
| Tabela 9-3. Parâmetros de estrutura cristalina do AlNbO_4 (EFREMOV <i>et al.</i> , 1981)..... | 114 |
| Tabela 9-4. Ajuste dos parâmetros de célula unitária da Al_2O_3 e estimativa de quantificação de fases pelo Método de Rietveld para as amostras contendo 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C..... | 122 |
| Tabela 9-5. Quantificação de composição química por WDS da Linha 1 ponto a ponto em porcentagem de óxido, mássica e atômica. | 142 |
| Tabela 9-6. Quantificação de composição química por WDS da Linha 2 ponto a ponto em porcentagem de óxido, mássica e atômica. | 144 |
| Tabela 9-7. Quantificação de composição química da Linha 3 ponto a ponto em porcentagem de óxido, mássica e atômica. | 146 |

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

| | |
|----------------------|---|
| % m/m | porcentual mássico |
| ® | registrado |
| °C | graus Celsius |
| °C.min ⁻¹ | graus Celsius por minuto |
| Å | ångström |
| atm | atmosferas |
| CBMM | Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração |
| CNTP | condições normais de temperatura e pressão |
| cps | contagens por segundo |
| DRX | difração de raios X |
| EDS | <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> – espectroscopia de raios X por dispersão de energia |
| EPMA | Microsonda Eletrônica (<i>electron probe microanalysis</i>) |
| FEG | <i>field emission gun</i> – emissor de campo |
| FFT | <i>fast Fourier Transform</i> – transformada de Fourier rápida |
| FIB | <i>focused ion beam</i> – feixe de íon localizado |
| FP | <i>fundamental parameter</i> – parâmetro fundamental |
| FRX | fluorescência de raios X |
| FWHM | <i>full width at half maximum</i> – largura total a meia altura |
| g | gramas |
| g.cm ⁻³ | gramas por centímetro cúbico |
| g.mol ⁻¹ | gramas por mol |
| GIS | <i>gas injection system</i> – sistema de injeção de gás |
| GOF | <i>goodness-of-fit</i> – fator de qualidade do refinamento |
| h | horas |
| HAADF | <i>high-angle annular dark-field</i> – campo escuro anular de alto ângulo |
| HRTEM | <i>high-resolution transmission electron microscopy</i> – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |

| | |
|---------------------------------|--|
| JCPDS | <i>Joint Comittee on Powder Diffraction Standards</i> |
| K | Kelvin |
| kV | quilovolt |
| ln | logaritmo natural |
| log | logaritmo |
| LOI | <i>loss on ignition</i> – perda ao fogo |
| m ² .g ⁻¹ | metros quadrados por grama |
| mA | miliampére |
| MAUD | <i>Material Analysis Using Diffraction</i> |
| MET | microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| mg | miligrama |
| min | minutos |
| mm | milímetros |
| mols% | porcentagem em mols |
| MPa | mega Pascal |
| MR | método de Rietveld |
| nA | nanoampére |
| P.A. | pureza absoluta |
| PO ₂ | pressão parcial de oxigênio |
| ppm | partes por milhão |
| s | segundos |
| STEM | <i>scanning transmission electron microscopy</i> – microscopia eletrônica de transmissão por varredura |
| TEM | <i>transmission electron microscopy</i> – microscopia eletrônica de transmissão |
| u.a. | unidades arbitrárias |
| WDS | <i>wavelength-dispersive spectroscopy</i> – espectroscopia por dispersão de comprimento de onda |
| µm | Micrometro |

RESUMO

Neste trabalho, a formação da fase AlNbO_4 no sistema ($x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5$) foi estudada por técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica. 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 foram incorporados em $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ e sinterizados a 1400, 1500 e 1600°C durante 60 min a uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os sinterizados foram analisados por difração de raios X, tendo o ajuste dos picos de difração e as fases formadas quantificadas pelo Método de Rietveld. Os materiais produzidos também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura tendo a composição química de pontos específicos da amostra analisada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Mapas de raios X característicos e perfis de composição química microestrutural também foram analisados por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda através de microsonda eletrônica. Detalhes da microestrutura foram escolhidos para uma investigação mais aprofundada e removidos da microestrutura original por meio de feixe de íons localizados e analisados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os resultados mostraram que uma fase de origem não identificada se formou a partir da adição de 0,15% m/m de Nb_2O_5 em $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ e que a fase estável do sistema, AlNbO_4 foi verificada por difração de raios X a partir de 0,5% m/m de Nb_2O_5 . Também se verificou que todo o Nb_2O_5 foi consumido durante a sinterização das amostras. Os ajustes dos picos de difração pelo Método de Rietveld permitiram concluir que não existem distorções significativas na rede cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ e que nenhum vestígio de solubilidade do Nb na $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ foi observado. O AlNbO_4 pôde ser quantificado pelo Método de Rietveld apenas para as amostras contendo 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 , excluindo-se do refinamento os picos da fase de origem não identificada. As análises por microscopia eletrônica de varredura mostram que com o aumento do teor de Nb_2O_5 incorporado há um aumento de fase intergranular no sinterizado. Mostra, também, que o Nb_2O_5 atua como agente de sinterização da $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ favorecendo o aumento de seus grãos e de sua densificação. A análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrou que a região de interesse e a região de interface possuem orientações cristalográficas distintas. O padrão de difração de elétrons desta região mostrou que a mesma possui estrutura monocristalina e está associada à fase AlNbO_4 . Mostrou, ainda, que esta região monocristalina está em uma matriz com orientação distinta e que nesta orientação puderam ser verificadas distâncias interplanares correspondentes às distâncias interplanares dos picos de origem não identificada.

ABSTRACT

In this work, the AlNbO_4 phase formation in the system ($x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5$) was studied by X-ray diffraction and electron microscopy techniques. 0; 0.15; 0.5; 2 and 4 Nb_2O_5 wt% were added in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and sintered at 1400, 1500 and 1600°C for 60 min using a heating rate of $2.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The sintered samples were analyzed by X-ray diffraction, with the adjustment of the diffraction peaks and the formed phases quantified by Rietveld Method. The samples were also analyzed by scanning electron microscopy and the chemical composition of specific points of the sample analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy. Characteristic X-ray maps and microstructural chemical composition profiles were analyzed by wavelength dispersion spectroscopy through an electron microprobe. Details of the microstructure were chosen for further investigation and removed from the original microstructure by focused ion beam system and analyzed by high resolution transmission electron microscopy. The results showed that an unidentified phase was formed when 0.15 Nb_2O_5 wt% were added in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and that the stable phase of the system, AlNbO_4 was verified by X-ray diffraction after the addition of 0.5 Nb_2O_5 wt%. It was also found that all Nb_2O_5 was consumed during the sintering of the samples. Adjustments of the diffraction peaks by Rietveld Method allowed to conclude that no significant distortions in the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystalline lattice were observed and that no trace of Nb solubility in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was verified. AlNbO_4 could be quantified by Rietveld Method only for samples containing 2 and 4 Nb_2O_5 wt%, after excluding the peaks of the unidentified phase. The scanning electron microscopy analysis shows that the increase of the incorporated Nb_2O_5 content increases the intergranular phase in the sintered samples. It also shows that Nb_2O_5 acts as a sintering agent for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ favoring the increase of its grains and its densification. High resolution transmission electron microscopy showed that the interest region and the interface region have different crystallographic orientations. The electron diffraction pattern of this region showed a monocrystalline structure and it was associated to the AlNbO_4 phase. It also showed that the monocrystalline region is in a different orientation matrix and in this orientation, interplanar distances corresponding to the interplanar distances of the unidentified peaks could be verified.

1. INTRODUÇÃO

A alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos com maior número de aplicações industriais, principalmente quando elevadas resistências mecânicas e refratariedade são requeridas.

No entanto, devido ao seu alto ponto de fusão (2050°C), sua total densificação somente é obtida em temperaturas de sinterização muito elevadas, próximas a 1600°C , o que torna seu processo de produção dispendioso, pelo alto consumo energético envolvido (ACCHAR, 1985; HSU, 2005; FARD *et al.*, 2011). Comumente, são utilizados diversos aditivos de sinterização, para reduzir a temperatura de queima e a fim de proporcionar-lhe propriedades específicas, otimizando sua produção.

Aditivos, como MgO e SiO_2 , permitem um controle da microestrutura do produto final, barrando o crescimento excessivo do tamanho de grão, melhorando a sinterabilidade e conferindo propriedades mecânicas mais elevadas ao material produzido (GITZEN, 1970; ACCHAR, 1985; SANTOS *et al.*, 1998; HSU *et al.*, 2008).

Entre outros aditivos de sinterização da alumina, destaca-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) ou nióbia, o qual vem sendo utilizado já há alguns anos com o intuito de se obter aluminas altamente densificadas a temperaturas mais baixas e menores tempos de sinterização.

O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi apresentado à comunidade científica por Müller e Nicholson (1962), em estudo onde amostras de Al_2O_3 e Nb_2O_5 foram sinterizadas em diferentes temperaturas e analisadas por difração de raios X, a fim de se verificar a formação de fases intermediárias do sistema.

Layden (1963), por sua vez, propôs um diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, que vem sendo utilizado até os dias atuais.

Kasparyan *et al.* (1970) e Andreev *et al.* (1971) também realizaram estudos sobre o equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e, eventualmente, independente de haver algumas divergências na região rica em nióbia, seus estudos são unânimes quanto ao fato de que, entre 0 e 50 mol% ou 0 e 72% m/m de Nb_2O_5 a temperaturas de até 1560°C , as únicas fases presentes são Al_2O_3 e o niobato de alumínio (AlNbO_4). A partir desta temperatura, tem-se Al_2O_3 e outra fase líquida.

No entanto, outros autores como Coates e Kay (1958), Matsuo *et al.* (1976) e Zhang *et*

al. (2013) identificaram em seus estudos outras fases, como AlNb_3O_9 , $\text{AlNb}_2\text{O}_{6,5}$ e $\text{AlNb}_{25}\text{O}_{64}$, respectivamente, que não figuram no diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Diante dessas contradições, o estudo da formação de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ como um sistema binário de óxidos metálicos foi diminuindo com o passar das décadas, uma vez que os trabalhos publicados mais recentemente enfatizam suas propriedades e aplicações tecnológicas, como a obtenção de sinterizados com propriedades microestruturais específicas, suportes para processos catalíticos entre outros.

A Figura 1-1 mostra o número de publicações associadas ao termo “ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Nb}_2\text{O}_5$ ” e ao termo “ AlNbO_4 ” nos últimos dez anos no banco de periódicos *Science Direct*.

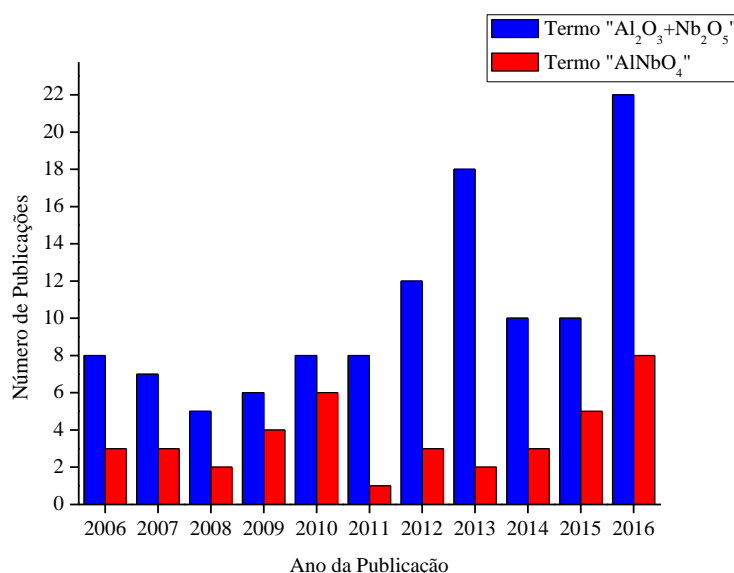


Figura 1-1. Número de publicações associadas aos termos “ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Nb}_2\text{O}_5$ ” e “ AlNbO_4 ” (<http://www.sciencedirect.com/> busca realizada em 30/10/2016)

Para que se possam desenvolver materiais que apresentem as propriedades de interesse para suas finalidades, é necessário conhecer-se a relação entre o surgimento de fases por reações entre seus constituintes, em função da variação de sua composição e das temperaturas de processamento. É nesse contexto que se insere este trabalho, ao buscar uma melhor compreensão sobre o surgimento da fase AlNbO_4 , quando o Nb_2O_5 é usado como aditivo de sinterização da Al_2O_3 .

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a formação da fase AlNbO_4 no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ por técnicas de difração de raios X e de microscopia eletrônica a partir de diferentes composições de partida e diferentes temperaturas de sinterização visando investigar a formação de fases deste sistema.

Para atingir o objetivo geral proposto, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- i) Produzir materiais contendo diferentes teores mássicos de Nb_2O_5 em Al_2O_3 sinterizados a diferentes temperaturas;
- ii) Verificar, por meio de difração de raios X a formação da fase AlNbO_4 durante o processamento;
- iii) Quantificar, por meio de ajuste matemático dos padrões de difração de raios X pelo Método de Rietveld, as fases presentes nos materiais obtidos;
- iv) Identificar e estudar possíveis contradições na formação de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$;
- v) Analisar, por meio de microscopia eletrônica a microestrutura formada em função dos parâmetros de sinterização para identificar a formação da fase AlNbO_4 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALUMINA (Al₂O₃)

O óxido de alumínio, Al₂O₃, ou simplesmente alumina, forma-se naturalmente como um mineral conhecido como coríndon, tipicamente em gemas de alto valor agregado, como o rubi e a safira.

Os pós de Al₂O₃ são produzidos em larga escala, a partir do mineral bauxita, através do processo Bayer. A bauxita é, primariamente, um hidróxido de alumínio coloidal misturado com hidróxido de ferro entre outras impurezas. Por meio do processo Bayer, a Al₂O₃ é tratada com soda cáustica e precipitada como hidróxido de alumínio purificado, que, então, pode passar por tratamentos térmicos para a obtenção da Al₂O₃ em sua fase estável, Al₂O₃.α.

A Al₂O₃ é utilizada nas mais variadas formas, como, por exemplo, na fabricação de porcelanas, artefatos de laboratório (cadinhos, almofarizes, pistilos, entre outros), componentes médicos, abrasivos, refratários, artefatos balísticos e armamentos, entre outras diversas aplicações da cerâmica avançada.

A Tabela 3-1 apresenta as propriedades físicas da Al₂O₃, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Tabela 3-1. Propriedades físicas da Al₂O₃ nas CNTP (AUERKARI, 1996).

| | |
|-----------------------------|---|
| Nome IUPAC | Óxido de alumínio |
| Fórmula Molecular | Al ₂ O ₃ |
| Massa Molar | 101,96 g.mol ⁻¹ |
| Densidade | 3,95 - 4,1 g.cm ⁻³ |
| Ponto de Fusão | 2050°C |
| Solubilidade em Água | Insolúvel |
| Solubilidade | Insolúvel em éter etílico Praticamente insolúvel em etanol |

3.1.1 Formas Alotrópicas da Al₂O₃

A Al₂O₃ possui diversas formas alotrópicas metaestáveis em função da temperatura, conforme observado na Figura 3-1, até sua transformação final em Al₂O₃.α.

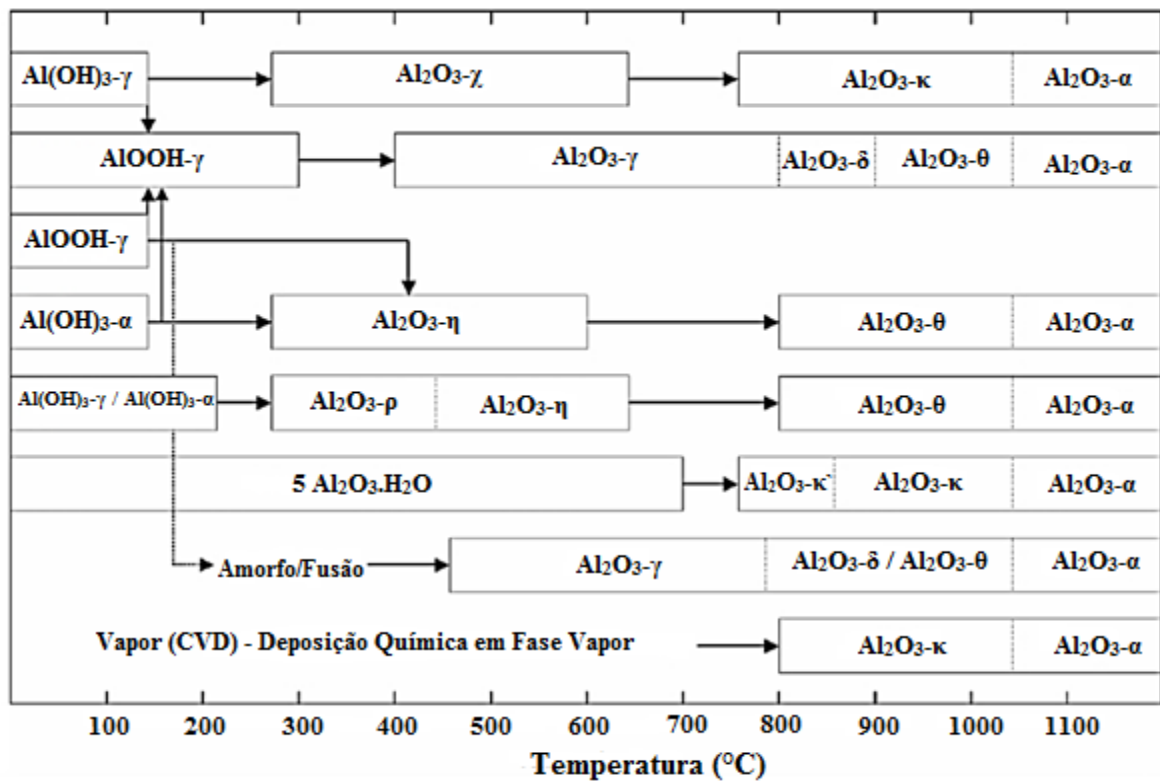


Figura 3-1. Fases alotrópicas da Al_2O_3 em função do aumento da temperatura (Adaptado de PAGLIA, 2004).

A Tabela 3-2 apresenta informações sobre a estrutura cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, de acordo com a ficha ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) número 31545 (COX *et al.*, 1980).

Tabela 3-2. Informações sobre a estrutura cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (COX *et al.*, 1980).

| | |
|---|--|
| Fórmula Química | Al_2O_3 |
| Nome Mineral | Coríndon |
| Simetria | Hexagonal |
| Grupo Espacial | R-3c |
| Número de Fórmulas por Célula Unitária (Z) | 6 |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = b = 4,7640 \text{ \AA}$ $c = 13,0091 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |

Os parâmetros completos da estrutura cristalina da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ são apresentados em Anexos e Apêndices, Tabela 9-1.

A Figura 3-2 mostra a estrutura cristalina, em visão tridimensional, da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, de acordo com a ficha ICSD número 31545 (COX *et al.*, 1980).

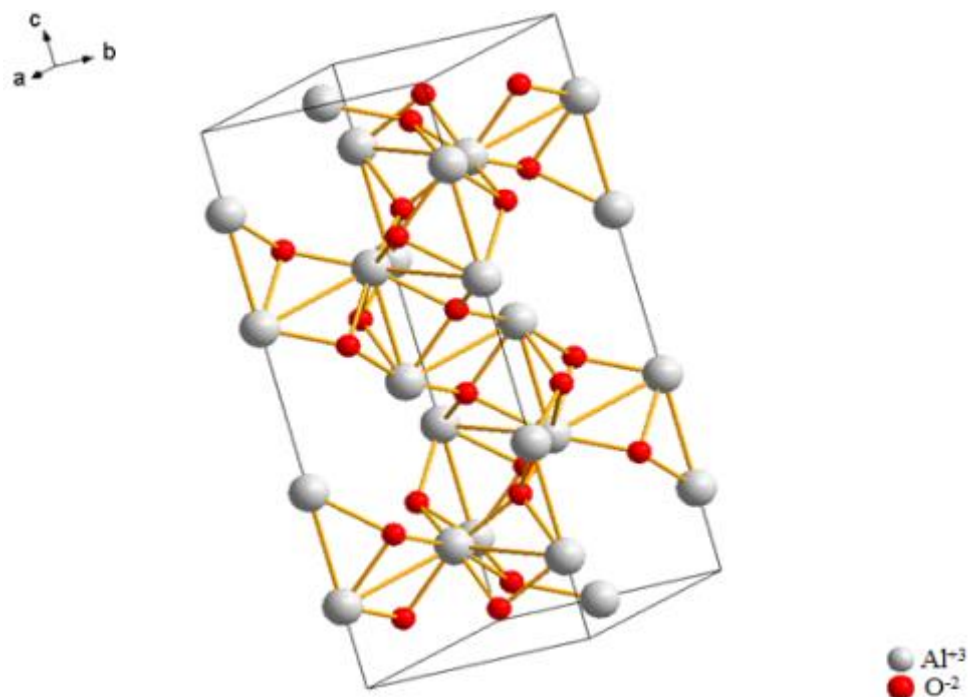


Figura 3-2. Visão tridimensional da Al_2O_3 em sua fase α (COX *et al.*, 1980).

3.2 NIÓBIA (Nb₂O₅)

O Brasil destaca-se no cenário mundial como o maior produtor de nióbia (pentóxido de nióbio, Nb₂O₅) e seus derivados. Estima-se que as reservas nacionais de pericloro (matéria-prima rica em Nb₂O₅) em Araxá, Minas Gerais, de propriedade da CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração são suficientes para cobrir a demanda mundial desse óxido e seus derivados durante os próximos 500 anos (ACCHAR, 1985).

Entre suas propriedades químicas e físicas, destacam-se suas características anfotéricas, elevada acidez, comportamento semicondutor tipo *n* dependendo da matriz na qual inserido e grande capacidade de absorção de energia na região do ultravioleta. Atualmente, este composto é considerado um material promissor para aplicação como adsorvente, sensor de gases, células solares, componentes eletrocromáticos, lentes ópticas, materiais eletro cerâmicos, baterias e catalisadores (KOFSTAD e ANDERSON, 1961; LOPES *et al.*, 2014; CBMM, 2015).

O Nb₂O₅ é o principal óxido formado durante a oxidação do Nb (nióbio) em temperaturas superiores a 500°C, possuindo a forma termodinamicamente mais estável do sistema nióbio-oxigênio (BALACHADRAN e EROR, 1982; NICO *et al.*, 2016).

A Tabela 3-3 apresenta as propriedades físicas do Nb₂O₅ nas CNTP.

Tabela 3-3. Propriedades físicas do Nb₂O₅ nas CNTP (GRAHAM *et al.*, 2001).

| | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Nome IUPAC | Óxido de nióbio (V) |
| Fórmula Molecular | Nb ₂ O ₅ |
| Massa Molar | 265,81 g.mol ⁻¹ |
| Densidade | 4,6 g.cm ⁻³ |
| Ponto de Fusão | 1450 - 1512°C |
| Solubilidade em Água | Insolúvel |
| Solubilidade | Solúvel em ácido fluorídrico (HF) |

3.2.1 Formas Alotrópicas do Nb₂O₅

O Nb₂O₅ possui uma elevada complexidade estrutural devido ao acentuado polimorfismo característico, relacionado ao método e variáveis de síntese, natureza dos

precursores, tempo e temperatura de processamento (HOLTZBERG *et al.*, 1957; KO e WEISMANN, 1990; NICO *et al.*, 2016).

De acordo com Kofstad e Anderson (1961), o Nb₂O₅ apresenta 5 modificações cristalinas: δ (TT), γ (T), β (M), α (H) e α' .

Nico *et al.* (2016) salientam que a diferenciação na nomenclatura das fases polimórficas do Nb₂O₅, se dá pela complexidade e contradições a respeito do sistema nióbio-oxigênio ao longo dos anos. Alguns autores utilizam uma sequência de letras gregas, como é comum para a maioria dos sistemas estudados. Schäfer *et al.* (1966) decidiram nomear as fases polimórficas do Nb₂O₅ com base na temperatura na qual eram obtidas: TT, T, M e H, do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, ou seja, baixa-baixa, baixa, média e alta, respectivamente. Estas nomenclaturas são aceitas e utilizadas até os dias atuais.

A fase δ (TT) é sugerida como uma forma de baixa cristalinidade da fase γ (T), enquanto que as fases β (M) e α (H) são cristalinas (KOFSTAD e ANDERSON, 1961).

Ainda de acordo com Kofstad e Anderson (1961), a transformação γ (T) para α (H) acontece em torno de 830°C. Os autores confirmam, também, que esta mudança de fase é dependente da taxa de aquecimento. Essa transformação de fase mostrou-se irreversível, sugerindo que a fase γ (T) é metaestável. Tanto a fase γ (T) quanto a fase α (H) foram indexadas com células unitárias monoclinicas.

A Figura 3-3 mostra a estrutura cristalina, em visão tridimensional, do Nb₂O₅ em sua fase α (H).

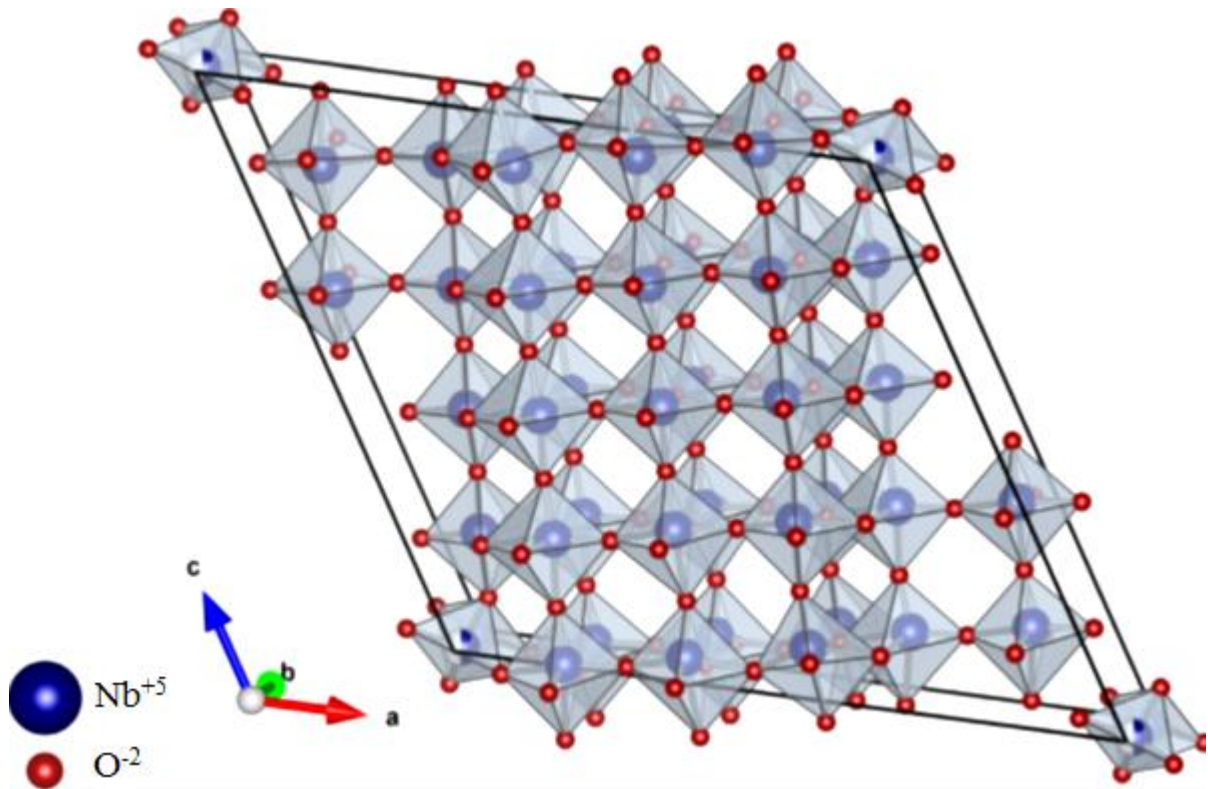


Figura 3-3. Visão tridimensional do Nb_2O_5 em sua fase α (H) (MOMMA e IZUMI, 2011; NICO *et al.*, 2016).

Sua estrutura cristalina é formada por octaedros de NbO_6 conectados pelas arestas ou vértices, que podem ser distorcidos ou não distorcidos em diferentes graus (LOPES *et al.*, 2014).

A Tabela 3-4 apresenta informações sobre a estrutura cristalina do Nb_2O_5 em sua fase α (H), de acordo com a ficha ICSD número 16605 (GATEHOUSE e WADSLEY, 1964).

Tabela 3-4. Informações sobre a estrutura cristalina do Nb₂O₅ em sua fase α (H)
(GATEHOUSE e WADSLEY, 1964).

| | |
|---|--|
| Fórmula Química | Nb ₂ O ₅ |
| Simetria | Monoclínica |
| Grupo Espacial | P1 2/m1 |
| Número de Fórmulas por Célula Unitária (Z) | 14 |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = 21,153 \text{ \AA}$ $b = 3,8233 \text{ \AA}$ $c = 19,3560 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 119,8^\circ$ |

Os parâmetros completos da estrutura cristalina do Nb₂O₅ em sua fase α (H) são apresentados em Anexos e Apêndices, Tabela 9-2.

3.2.2 Estabilidade em Altas Temperaturas

O Nb₂O₅-H, estável em temperaturas acima de 830°C, é considerado um composto não estequiométrico. Esta característica se deve a deficiência de oxigênio (Nb₂O_{5-x} com $x \leq 0,2$) a temperaturas entre 1350 a 1400°C. Ao estudarem o comportamento termogravimétrico do Nb₂O₅-H em altas temperaturas, Kofstad e Anderson (1961) observaram que a mudança da massa da amostra em função da temperatura e da pressão de oxigênio correspondia à mudança na estequiometria do óxido. Portanto, assumindo que os defeitos presentes na estrutura do óxido sejam vacâncias do íon oxigênio, a mudança da massa corresponde à mudança no número de sítios de vacância do íon oxigênio na estrutura.

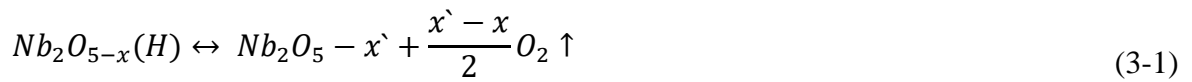
O desvio de estequiometria (x em Nb₂O_{5-x}), a partir de mudanças na massa das amostras também foi estudado por Blumenthal *et al.* (1965) através de medidas termogravimétricas, cujos valores percentuais de perda, assim como os valores de x , podem ser observados na Tabela 3-5.

Tabela 3-5. Porcentual de perda de massa e o desvio de estequiometria do Nb₂O₅-H
(BLUMENTHAL *et al.*, 1965).

| Temperatura (°C) | Perda de Massa Média (%) | x em Nb ₂ O _{5-x} | (5 - x) em Nb ₂ O _{5-x} |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| 889 ± 8 | 0,68 ± 0,07 | 0,113 ± 0,011 | 4,887 |
| 990 ± 10 | 0,86 ± 0,04 | 0,143 ± 0,007 | 4,857 |
| 1090 ± 10 | 0,96 ± 0,04 | 0,159 ± 0,007 | 4,841 |

Balachadran e Eror (1982) observaram que o desvio de estequiometria do Nb₂O₅-H, como função da pressão parcial de oxigênio (PO₂), mostrou duas regiões distintas. Na primeira região, x é proporcional a PO₂^{-1/6}, enquanto, na segunda região, x apresenta-se independente da PO₂ (PO₂ > 10⁻⁶ atm), conforme Figura 3-4.

De acordo com estes autores, o desvio de estequiometria é função da PO₂ e da temperatura, podendo ser expresso de acordo com a Eq. (3-1).



onde:

- i) $x = f(\text{temperatura})$
- ii) $x' = f(PO_2)$

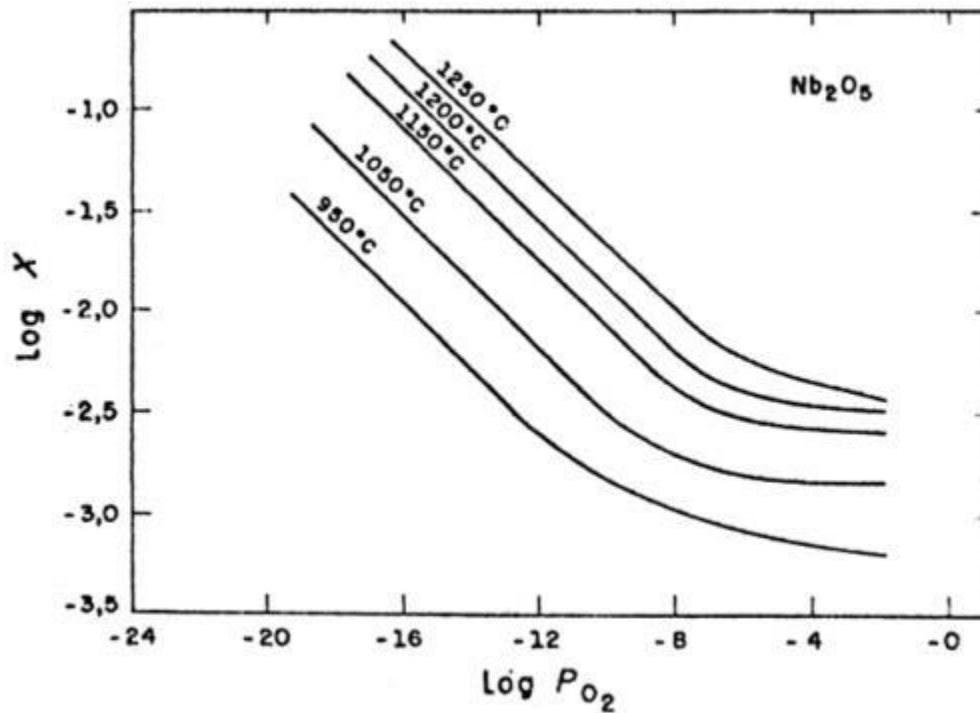


Figura 3-4. Desvio da estequiometria do Nb_2O_5 em função da P_{O_2} e da temperatura (BALACHADRAN e EROR, 1982).

Kofstad e Espevik (1965) verificaram, em estudo sobre a oxidação do Nb_2O_5 entre 1200 a 1700°C, que em 1400°C inicia-se uma mudança relacionada à transição sólido-líquido do Nb_2O_5 . Com o aumento da temperatura, essa transição torna-se mais importante, acarretando na volatilização do óxido e, conseqüentemente, na perda de sua massa.

3.3 O SISTEMA $Al_2O_3-Nb_2O_5$

Os primeiros estudos relacionados ao sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$ datam do início da década de 1960 quando Müller e Nicholson (1962) verificaram o comportamento dielétrico deste sistema. Layden (1963), a partir dos resultados obtidos por Müller e Nicholson (1962), elaborou o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$, o qual vem sendo utilizado até os dias atuais, conforme adaptação de Roth *et al.* (1981), apresentada na Figura 3-5.

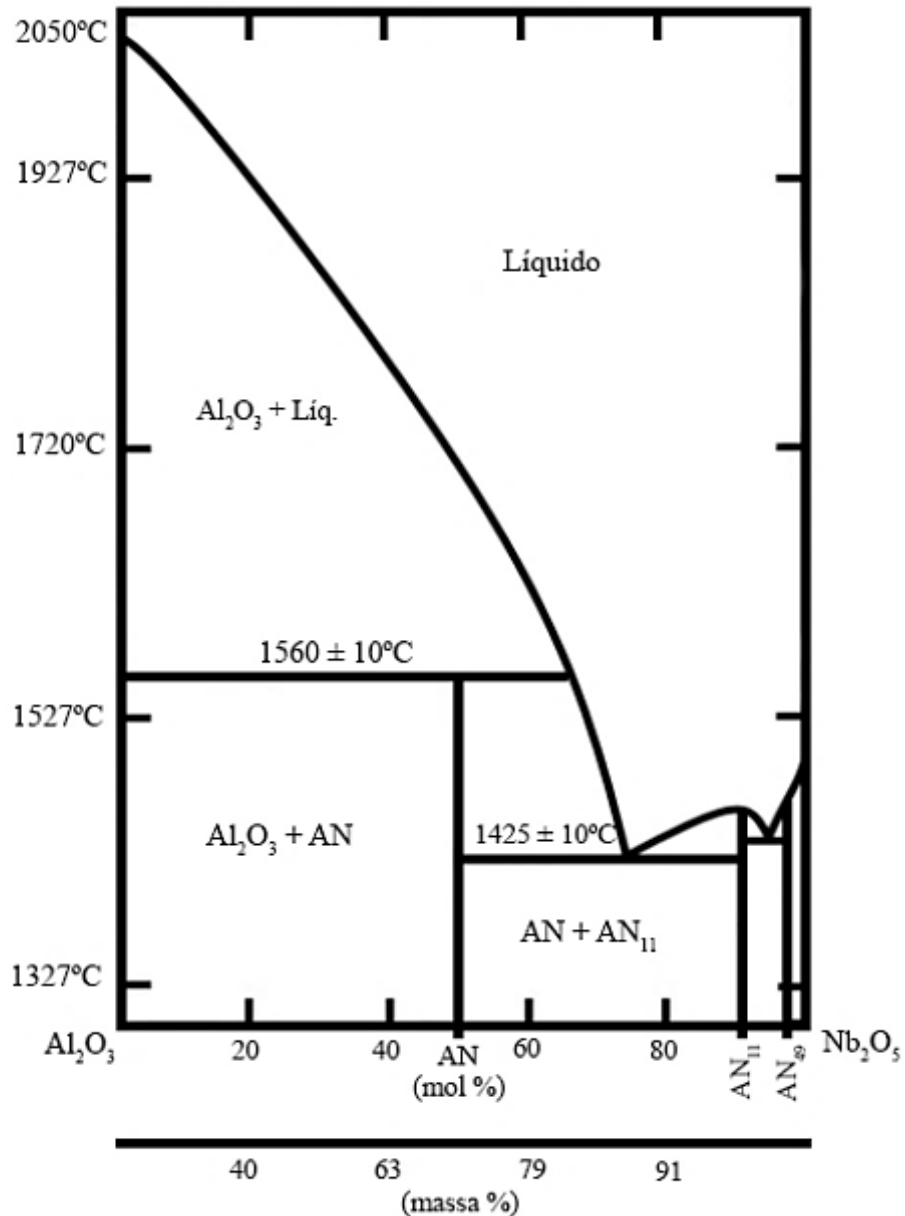


Figura 3-5. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 , sendo AN (AlNbO_4), AN_{11} ($\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$) e AN_{49} ($\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$) (adaptado de ROTH *et al.*, 1981).

Os estudos realizados por Müller e Nicholson (1962), Layden (1963), Kasparyan *et al.* (1970), Isupiova *et al.* (1970) e Andreev *et al.* (1971) são unânimes com relação ao fato de que entre 0 – 50 mol% (ou 0 – 72% m/m) de Nb_2O_5 são encontradas as fases Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (AlNbO_4 - niobato de alumínio). No entanto, existem divergências com relação à região rica em Nb_2O_5 .

Müller e Nicholson (1962), além de proporem que o AlNbO_4 é a única fase intermediária do sistema, estimam que sua fusão ocorre em $1550 \pm 20^\circ\text{C}$. Em seu trabalho,

citam os estudos realizados por Coates e Kay (1958), que mencionam a existência do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ (AlNb_3O_9) e discordam da existência de tal composto, alegando que os picos da fase AlNb_3O_9 são, na verdade, picos sobrepostos aos do AlNbO_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}$ e que a fase AlNb_3O_9 , portanto, não figura entre as fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Isupiova *et al.* (1970) e Andreev *et al.* (1971) concordam com as observações de Müller e Nicholson (1962) com relação à fusão do AlNbO_4 a 1550°C e apontam que, na região do diagrama em que a concentração de Nb_2O_5 é mais elevada, são encontradas apenas mais duas fases: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$) e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 49\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$), em acordo com o diagrama proposto por Layden (1963) apresentado na Figura 3-5.

Zhang *et al.* (2013), utilizando elevados teores de Nb_2O_5 em Al_2O_3 , observaram as fases AlNbO_4 , $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, previstas no sistema. No entanto, ao incorporarem 2,5% m/m de Al_2O_3 ao Nb_2O_5 , identificaram a fase $\text{AlNb}_{25}\text{O}_{64}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$), não prevista no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Matsuo *et al.* (1976), em experimento utilizando um par de discos sinterizados de Al_2O_3 , verificaram a formação da fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{AlNb}_2\text{O}_{6,5}$), que não figura em nenhum outro diagrama de equilíbrio de fases proposto na literatura. Observaram, também, que o processo de reação consistia em uma transferência de Nb_2O_5 para a Al_2O_3 , sendo a quantidade reagida maior com o aumento de tempo e temperatura, concluindo, então, que o processo se dá por difusão e é termicamente ativado.

Também observaram que as taxas de reação foram função da densidade dos discos sinterizados de Al_2O_3 e determinaram que a difusão envolvida no fenômeno seja difusão superficial e por contorno de grão.

Como salientado por Acchar (1985), o trabalho de Matsuo *et al.* (1976) sugere a possibilidade de formação de uma fase distinta do AlNbO_4 e que as contradições, encontradas na região mais rica em Nb_2O_5 no diagrama de equilíbrio de fases do sistema, podem estar relacionadas à instabilidade estequiométrica deste composto. O autor sugere que os procedimentos adotados durante a preparação e aquecimento das amostras pode induzir a alterações estequiométricas antes mesmo de atingida a temperatura de equilíbrio visada.

Além dos trabalhos já discutidos, outros estudos relacionados ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ visando à obtenção e aplicação de materiais com elevada densificação e, portanto, elevada resistência mecânica podem ser destacados.

Betinelli *et al.* (1988) produziram Al_2O_3 com até 95% de sua densidade teórica, por sinterização por fase líquida a 1400°C , utilizando óxidos metálicos como TiO_2 , Nb_2O_5 e MoO_3 , comprovando que a utilização destes aditivos propicia a sinterização da Al_2O_3 em temperaturas inferiores às usualmente necessárias para sinterização por reação em estado sólido.

Santos *et al.* (1998) estudaram o efeito da adição de Nb_2O_5 na condutividade térmica da Al_2O_3 , indicando que a presença de Nb_2O_5 eleva entre 3 a 6% a condutividade térmica da Al_2O_3 .

Jin *et al.* (2000) investigaram o efeito da adição de Nb_2O_5 na sinterização de Al_2O_3 dopada com Y_2O_3 , MgO e ZrO_2 . Eles constataram que foi possível obter materiais altamente densificados em temperaturas inferiores a 1400°C com acentuado aumento da tenacidade à fratura, em comparação à Al_2O_3 pura.

Yang *et al.* (2004) analisaram o efeito da adição de Al_2O_3 e Nb_2O_5 na sinterização da ZrO_2 estabilizada com Y, chegando à conclusão que ambos os compostos modificaram o equilíbrio do sistema, devido às vacâncias catiônicas do tipo Frenkel.

Cabral (2008) estudou o efeito da adição de Y_2O_3 e Nb_2O_5 em Al_2O_3 , visando à produção de materiais aplicáveis à engenharia aeronáutica e espacial, bem como o emprego militar como blindagem, devido à elevada dureza e eficiência térmica dos materiais produzidos.

Hsu *et al.* (2008) estudaram o efeito da adição de Nb_2O_5 na densificação e no crescimento dos grãos da Al_2O_3 e obtiveram densidades próximas à densidade teórica da Al_2O_3 totalmente densificada em temperaturas de 1400°C e em tempos de sinterização reduzidos.

Muitos estudos relacionam o sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 à obtenção de materiais com propriedades de blindagem balística, como Acchar (1985), Sousa (1999), Acchar *et al.* (2000), Acchar *et al.* (2001), Gomes (2004), Silva e Melo (2005), Cabral (2008), Trindade (2012), Silva *et al.* (2014), Trindade *et al.* (2014a), Trindade *et al.* (2014b), devido à possibilidade de se obter materiais altamente densificados em temperaturas de sinterização mais baixas.

Existem, ainda, estudos em que o sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 vem sendo empregado como suportes para utilização em processos catalíticos, reações parciais de oxidação, produção de filmes finos sólidos, sensores, entre outros. No entanto, estes trabalhos utilizam metodologias diferentes das classicamente empregadas, como é o caso da sinterização. Entre eles, podem ser destacados os estudos de Védrine *et al.* (1996), Weissman (1996), Silva *et al.* (2000), Schmal *et al.* (2003), Li *et al.* (2004), Braga *et al.* (2005), Abdel *et al.* (2006), Kim *et al.* (2007), Li *et al.* (2007) e Silva (2010).

3.3.1 Niobato de Alumínio (AlNbO₄)

Sua estrutura cristalina, originada de uma estrutura tipo ReO_3 , é formada a partir de subunidades de quatro octaedros MO_6 cujas arestas são compartilhadas. Essas subunidades são conectadas entre si por arestas compartilhadas nas direções a e b e vértices paralelos ao eixo c , formando uma rede tridimensional (PEDERSEN, 1962; MOROSIN, 1965; ARDIT *et al.*, 2012).

Pedersen (1962) descreveu a estrutura cristalina do AlNbO₄ como um arranjo de octaedros não equivalentes, $M1$ e $M2$, que possuem em seu centro íons de Al e Nb, respectivamente, de forma completamente ordenada, conforme Figura 3-6.

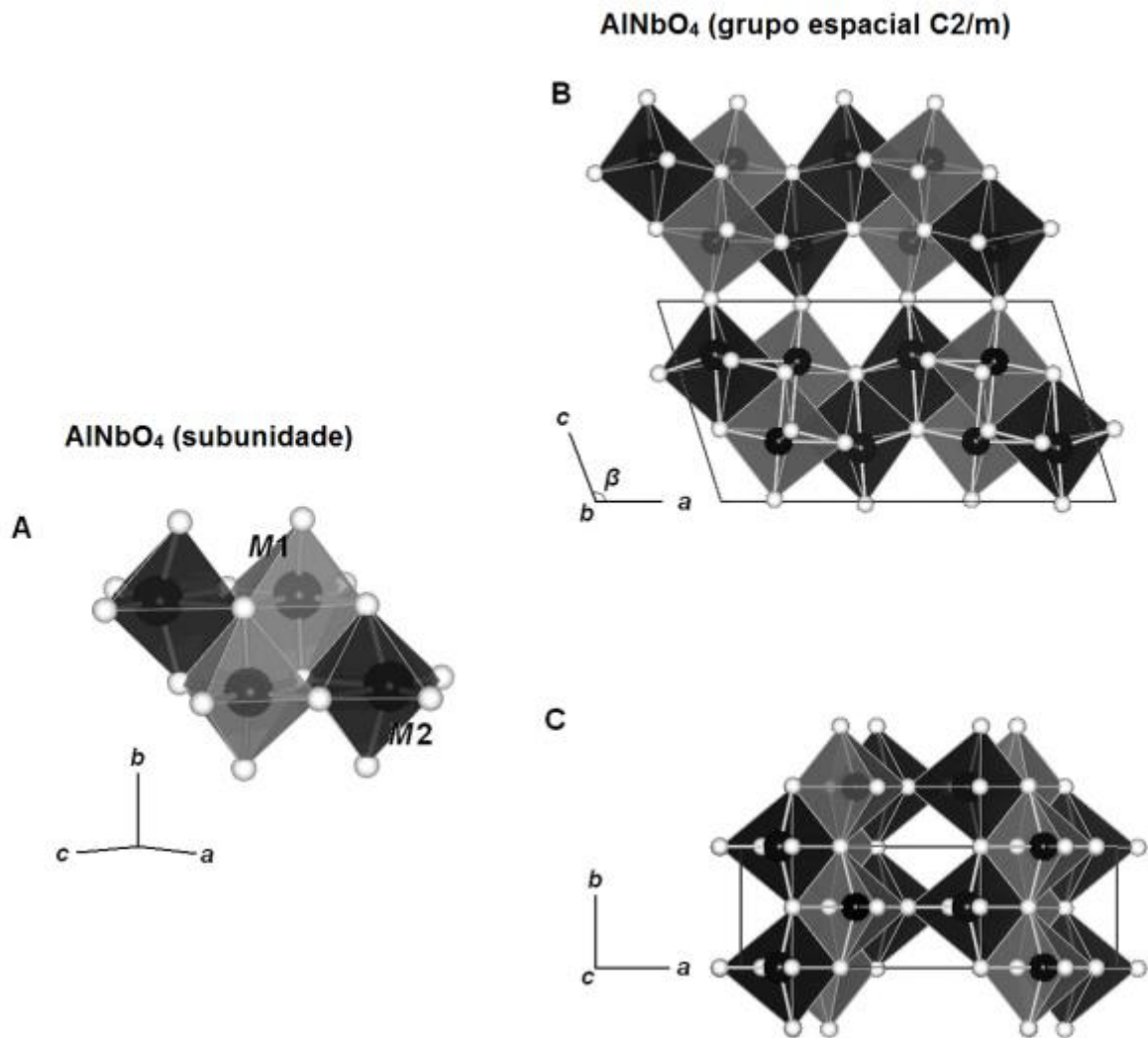


Figura 3-6. Ilustração esquemática do AlNbO₄, sendo (A) sua subunidade, (B) sua representação poliédrica no grupo espacial C2/m vista paralelamente pelos planos a e c e (C) pelo eixo c (ARDIT *et al.*, 2012).

Posteriormente, a estrutura do AlNbO_4 foi refinada, revelando uma ocupação parcialmente desordenada dos sítios dos átomos metálicos com cerca de 20% de grau de inversão entre os dois octaedros ($\text{Al}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_6$ e $\text{Al}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_6$ para os sítios $M1$ e $M2$, respectivamente (EFREMOV *et al.*, 1981; GREIS *et al.*, 1996).

Balamurugang *et al.* (2012) identificaram por difração de raios X e difração de elétrons uma fase polimórfica do AlNbO_4 atribuída ao sistema cristalino ortorrômbico de acordo com a ficha JCPDS 26-0030. No entanto, a grande maioria das fichas cristalográficas deste composto o atribui ao sistema cristalino monoclinico.

A Tabela 3-6 apresenta informações sobre a estrutura cristalina do AlNbO_4 , de acordo com a ficha ICSD número 20342 (EFREMOV *et al.*, 1981).

Tabela 3-6. Informações sobre a estrutura cristalina do AlNbO_4 (EFREMOV *et al.*, 1981).

| | |
|---|--|
| Fórmula Química | AlNbO_4 |
| Simetria | Monoclínica |
| Grupo Espacial | $C2/m$ |
| Número de Fórmulas por Célula Unitária (Z) | 4 |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = 12,151 \text{ \AA}$ $b = 3,735 \text{ \AA}$ $c = 6,486 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107,63^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |

Os parâmetros completos da estrutura cristalina do AlNbO_4 são apresentados em Anexos e Apêndices, Tabela 9-3.

A Figura 3-7 mostra a estrutura cristalina, em visão tridimensional, da fase AlNbO_4 .

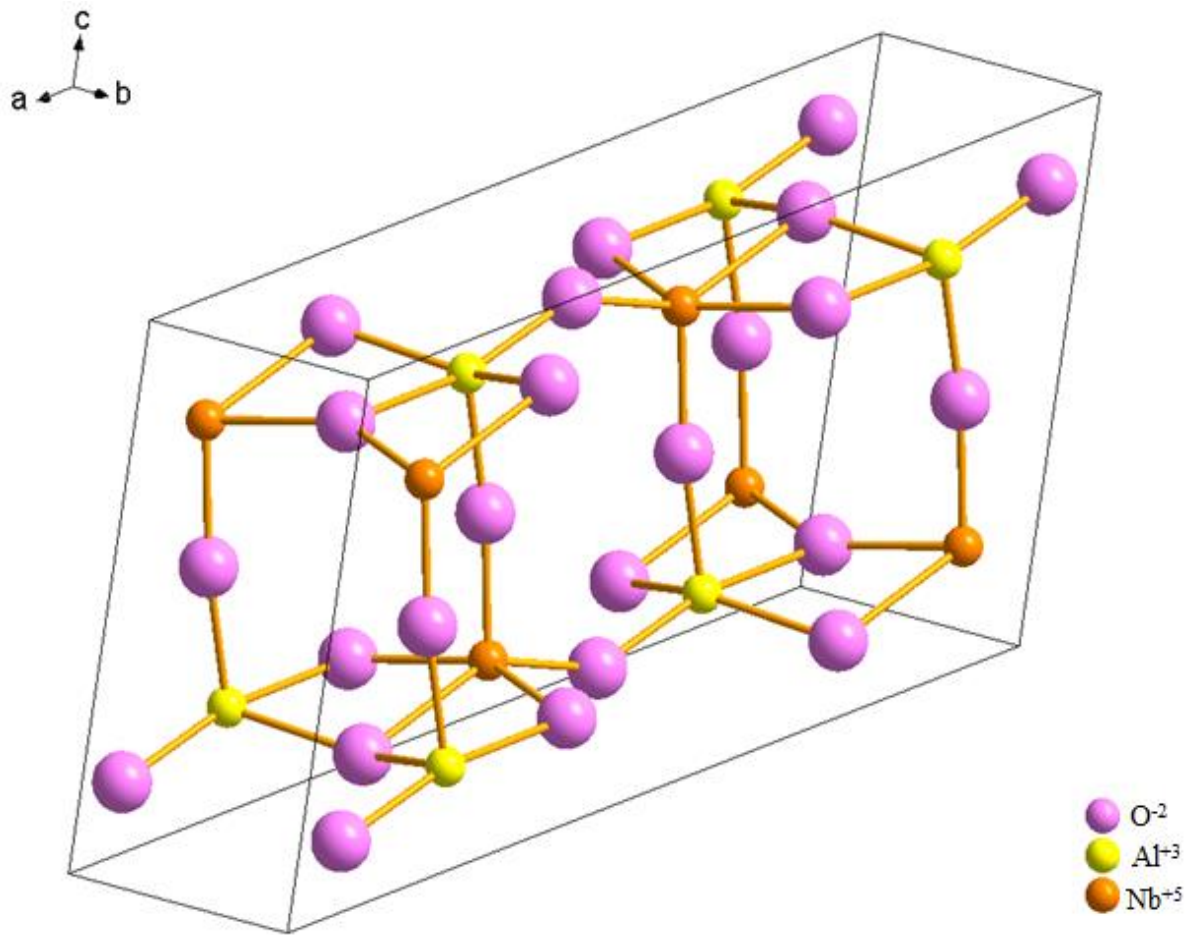


Figura 3-7. Visão tridimensional do AlNbO_4 (EFREMOV *et al.*, 1981).

Sabe-se que, em estudos de sinterização de Al_2O_3 utilizando Nb_2O_5 como aditivo, o AlNbO_4 se faz presente como fase líquida nos contornos de grão da Al_2O_3 . Esta fase atua como um agente de controle de crescimento de grãos para a obtenção de microestruturas específicas.

Blasse e Lam (1978) ao estudarem as propriedades ópticas do AlNbO_4 e GaNbO_4 realizaram a preparação do AlNbO_4 a partir da reação entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Nb_2O_5 a 1350°C , no entanto, não informaram a estequiometria utilizada.

Courtine e Eon (1980) também estudaram as propriedades do AlNbO_4 e GaNbO_4 como possíveis catalisadores para a redução termodinâmica do V_2O_5 . Neste estudo, o AlNbO_4 foi produzido a partir da reação em estado sólido entre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e Nb_2O_5 a 1150°C por 48h. No entanto, também não informaram a estequiometria utilizada.

Balamurugang *et al.* (2012) produziram pós nanométricos de AlNbO_4 por complexos químicos (*niobium-citrate process*) com a finalidade de estudar seu comportamento como

sensor de detecção de gases e verificaram que o mesmo possui uma aplicação promissora na detecção de gases alcoólicos em baixas concentrações (ppms).

Outros estudos deste composto estão relacionados ao seu efeito na corrosão de ligas intermetálicas como apresentados por Franz *et al.* (2010), Kong *et al.* (2010), Li *et al.* (2011), Peng, *et al.* (2013).

Seu comportamento dielétrico e eletroquímico também vem sendo estudado, conforme os trabalhos de Kong *et al.* (2010), Mani *et al.* (2010), Seritha e Varadaraju (2013) e Jin *et al.* (2014).

3.4 SINTERIZAÇÃO

Classicamente, a sinterização pode ser compreendida como um fenômeno de transporte termicamente ativado de material na forma de pó ou de um compacto poroso, no qual para a redução da energia livre do sistema, há uma diminuição da área superficial gerando um aumento do contato entre as partículas com consequente diminuição do volume e da geometria dos poros (THÜMMLER e OBERACKER, 1993).

A energia livre do sistema, associada às superfícies, pode ser reduzida pela:

- i) Diminuição da área superficial devido à iniciação e/ou crescimento dos pescoços (ponto de contato entre as partículas) e à eliminação da rugosidade superficial das partículas, por difusão em superfície ou evaporação – condensação;
- ii) Diminuição do volume dos poros (densificação) por transporte de material das fronteiras do grão para as superfícies dos poros;
- iii) Redução da área superficial associada às fronteiras de grão pelo seu crescimento;
- iv) Eliminação de defeitos ligados à estrutura atômica e cristalina (lacunas, vacâncias e deslocamentos).

A cinética da sinterização depende da interação entre estes fenômenos, bem como de sua interdependência, além das características do pó utilizado (forma, tamanho, distribuição granulométrica, pureza entre outros) (GERMAN, 1996; CHIANG *et al.*, 1997; BARSOUM, 1997).

3.4.1 Sinterização em Estado Sólido

A sinterização em estado sólido envolve essencialmente três estágios: inicial, intermediário e final, conforme Figura 3-8.

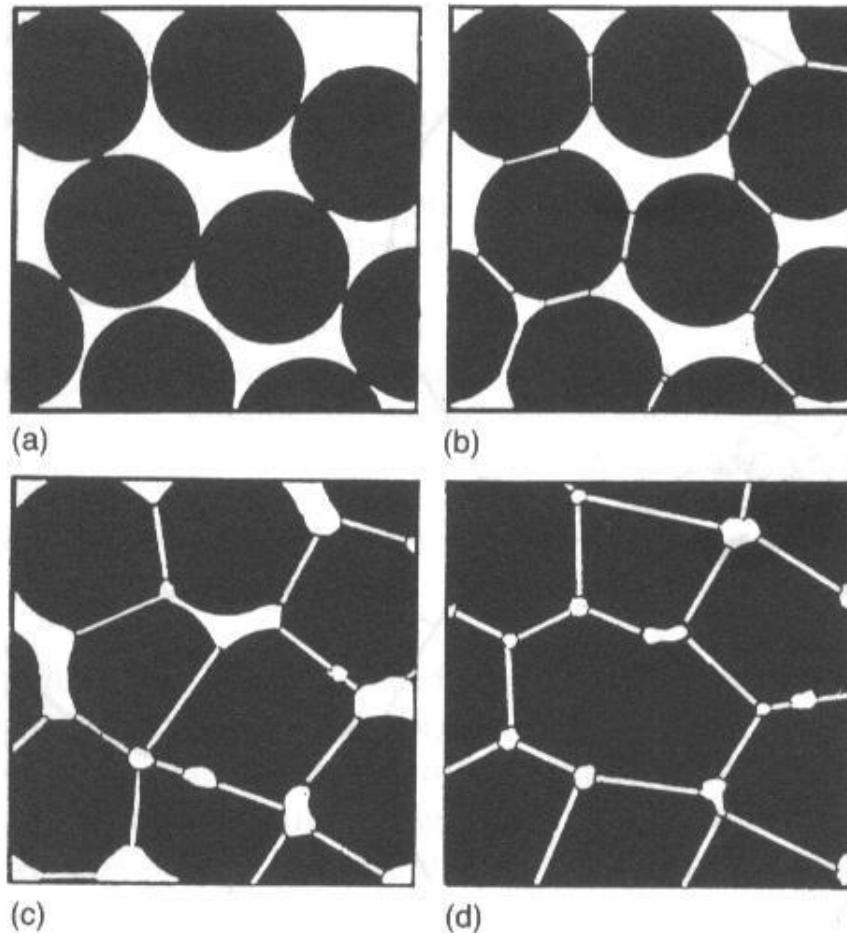


Figura 3-8. Estágios da sinterização em estado sólido sendo (a) pó solto, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final (GERMAN, 2006).

No estágio inicial, há um rearranjo das partículas do pó solto e formação de ligações fortes na região dos pescoços, que correspondem aos pontos de contato entre as partículas. Neste momento, a densidade do corpo verde aumenta de 60 para 65% da densidade teórica do material.

No estágio intermediário, ocorre um crescimento do tamanho dos pescoços e a porosidade é reduzida consideravelmente. As partículas aproximam-se entre si causando retração no corpo verde e simultaneamente formam-se os contornos de grão, que passam a se movimentar. Os grãos maiores crescem em função dos menores. Este estágio dura enquanto os

canais de poros estiverem interconectados e é considerado encerrado quando os poros tornam-se isolados. Neste estágio, a densidade aumenta de 65 para 90% da densidade teórica.

Já no estágio final, os poros tornam-se isolados e localizam-se preferencialmente nos contornos de grão, cuja permanência nesta região é importante para que sejam eliminados, uma vez que a difusão pelos contornos de grão é mais rápida e mais eficiente. Neste estágio, também, ocorre o crescimento do tamanho de grão (GERMAN, 1996; BARSOUM, 1997).

3.4.2 Sinterização em Fase Líquida

A sinterização em fase líquida envolve a presença de um líquido viscoso, quando os pós, misturados, são inicialmente aquecidos até a temperatura onde forma-se a fase líquida (RICHERSON, 2006).

A formação da fase líquida depende dos reagentes utilizados, sendo verificada por meio de pontos eutéticos, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema. A presença desta fase pode aumentar a taxa de sinterização, razão pela qual é amplamente explorada na fabricação de cerâmicos à base de vidro (GERMAN, 1996).

A densificação durante a sinterização em presença de fase líquida ocorre em estágios, conforme ilustra a Figura 3-9.



Figura 3-9. Diagrama esquemático dos estágios de sinterização em presença de fase líquida (GERMAN, 1996).

De acordo com a Figura 3-9, pode-se observar que após a mistura dos pós, há um rearranjo das partículas, de forma que o elemento (aditivo) responsável pela formação de fase líquida esteja intimamente misturado com as demais partículas. Atingindo-se a temperatura em que há a formação da fase líquida (eutético), há uma solução-reprecipitação, em que as

partículas em fase líquida englobam as demais partículas entre o contorno de grão. Neste estágio, poros também são encontrados entre os contornos de grão. Segue-se, então, a sinterização em estado sólido, com a diminuição e/ou eliminação dos poros ainda presentes nos contornos de grão até a densificação do material (GERMAN, 1996).

A fase líquida presente deriva da adição de um elemento formador desta fase, como por exemplo, o Nb_2O_5 na Al_2O_3 .

Para que a fase líquida seja efetiva, ela deve existir em quantidade suficiente para ocupar os espaços entre as partículas, deve molhar as partículas e ser parcialmente solúvel na fase sólida (BARSOUM, 1997).

3.4.3 Sinterização por Vitrificação e por Fluxo Viscoso

Além da sinterização em estado sólido e a sinterização em fase líquida, podem ser citadas, ainda, a sinterização por vitrificação e a sinterização por fluxo viscoso.

Na sinterização por vitrificação, para uma mistura de pós onde um grande volume de fase líquida (tipicamente acima de 25% do volume sólido inicial) é formada durante o aquecimento, há um preenchimento dos poros remanescentes por esta fase líquida abundante, resultando em um material denso. Durante o resfriamento da fase líquida, pode ocorrer a cristalização ou a vitrificação (formação de fase vítrea). A sinterização por vitrificação é especialmente importante para a produção de cerâmicas às quais as matérias-primas são de origem natural, como as argilas (JONGHE e RAHAMAN, 2003).

Já na sinterização por fluxo viscoso, uma massa consolidada de partículas vítreas é aquecida até e/ou acima de sua temperatura de amolecimento, ou temperatura de transição vítrea. Neste tipo de sinterização, a densificação ocorre por fluxo viscoso de matéria vítrea sob a influência da tensão superficial. O fluxo viscoso também pode ser obtido pela substituição de uma matéria-prima que origina uma fase líquida reativa por uma fase vítrea pré-obtida. A sinterização por fluxo viscoso tem sua aplicação na produção de cerâmicas vitrificadas ou pré-vitrificadas, como por exemplo, cerâmicas de revestimento (JONGHE e RAHAMAN, 2003; GIBERTONI *et al.*, 2005).

3.4.4 Sinterização no Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

A utilização de aditivos de sinterização (impurezas, dopantes) com o intuito de conferir propriedades particulares aos materiais é comum no processamento de pós.

A introdução de Nb_2O_5 possibilita uma alteração na estrutura de defeitos da Al_2O_3 . A estrutura de defeitos consiste no conjunto de defeitos pontuais em um cristal iônico assegurando a neutralidade de carga no cristal (ACCHAR, 1985).

Classicamente, os defeitos pontuais são descritos como descontinuidades nos arranjos atômicos ou iônicos de uma estrutura cristalina. Podem ser intrínsecos quando defeitos são criados para que o equilíbrio termodinâmico em cristais iônicos seja mantido, ou extrínsecos quando impurezas são adicionadas com a finalidade de determinar a concentração de um dado defeito e/ou provocar o surgimento de outros (ACCHAR, 1985; ASKELAND e WRIGHT, 2014).

Os defeitos pontuais intrínsecos podem ser do tipo Frenkel ou Schottky. O defeito Frenkel envolve um par composto por uma lacuna catiônica ou um cátion intersticial. O defeito Schottky consiste em um par composto por uma lacuna catiônica e uma lacuna aniônica (CALLISTER, 2008).

Os defeitos extrínsecos podem ocorrer por desvios de estequiometria (relação entre a concentração do metal e a do oxigênio) ou por impurezas (ACCHAR, 1985).

A presença de íons aliovalentes, ou seja, de cátions de valência diferente da matriz, provoca um desequilíbrio de cargas dentro do cristal, resultando uma carga líquida diferente de zero. Para restaurar a neutralidade de carga, a presença de íons aliovalentes resulta na formação de defeitos pontuais positivos ou negativos na sub-rede dos cátions ou ânions, aumentando a concentração de defeitos no cristal (ROCHA, 1981; ACCHAR, 1985).

Com relação aos mecanismos de sinterização no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Acchar (1985) e Matsuo *et al.* (1976) sugerem que, quando pequenas frações de Nb_2O_5 com Al_2O_3 são misturadas, na temperatura de 1400°C , portanto, abaixo da temperatura de fusão do Nb_2O_5 , ocorre difusão superficial e por contorno de grão, sendo que este último pode propiciar a formação de uma segunda fase entre os grãos de Al_2O_3 , se não houver uma completa homogeneização das matérias-primas. Salienta, também, que sendo o cátion Nb^{+5} ($0,64 \text{ \AA}$) maior que o Al^{+3} ($0,53 \text{ \AA}$), é pouco provável a formação de solução sólida substitucional na Al_2O_3 , isto é, baixa difusividade da estrutura da Al_2O_3 (difusão volumétrica).

Hassan *et al.* (2014) verificaram a formação de fase intergranular neste sistema, a partir da observação de um ponto eutético a 1425°C, sugerindo que neste ponto pode ocorrer a densificação do material por sinterização por fase líquida.

Trindade *et al.* (2014b) afirmam que quando 4% m/m de Nb₂O₅ é incorporado a Al₂O₃ e sinterizado a 1400°C, ocorre sinterização por fase sólida, pois ocorreria abaixo da temperatura do ponto eutético do sistema Al₂O₃-Nb₂O₅, de 1425 ± 10°C, conforme Figura 3-5. Segundo os autores, a sinterização por fase sólida ocorreria através de defeitos associados à substituição do Al³⁺ pelo Nb⁵⁺ na rede da Al₂O₃.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E O MÉTODO DE RIETVELD (MR)

Os raios X, por possuírem comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas, podem sofrer difração pelos átomos de uma estrutura cristalina, sendo este fenômeno, a essência da difração de raios X.

A difração de raios X é a principal técnica de caracterização de materiais cristalinos em nível de estrutura cristalina.

Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente pelos elétrons de um átomo. Quando os átomos que geram este espalhamento estão arranjados de maneira sistemática, apresentando entre eles distâncias próximas do comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que as relações de fase entre as ondas espalhadoras tornam-se periódicas, o que determina a formação de máximos de difração em ângulos particulares (CULLITY, 1978).

O Método de Rietveld (MR) é reconhecido como uma ferramenta poderosa na análise estrutural de materiais policristalinos. O método baseia-se no refinamento de parâmetros instrumentais e da amostra, definidos a partir de modelos matemáticos, que procuram descrever a forma do padrão total de difração, coletado a partir de métodos do tipo pó. Como resultado, podem ser obtidas diversas informações sobre as fases presentes em um determinado material, como suas características cristalográficas, grau de deformação estrutural, tamanho de cristalito, bem como a quantificação da composição de fases desse material (BISH e POST, 1993; CORDEIRO, 2009; DINNEBIER e BILLINGE, 2009; LEITE, 2012; RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969).

Para a descrição do padrão de difração, é necessário o uso de uma função que descreva adequadamente os perfis observados. Rietveld (1967) propôs inicialmente para a função de

perfil uma distribuição Gaussiana com *FWHM* (*full width at half maximum* – largura total a meia altura), descrita por CAGLIOTI *et al.* (1958).

Com a evolução do método, várias funções têm sido propostas para uma descrição mais adequada do perfil dos picos. Entre essas, a de uso mais difundido é a Pseudo-Voigt, que consiste em uma combinação linear de uma função Gaussiana e Lorentziana, conforme Eq. (3-2) (YOUNG, 1982).

$$\phi = \eta L + (1 - \eta)G \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3-2)$$

onde:

i) G representa uma função Gaussiana, de área unitária, conforme Eq. (3-3).

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\Gamma_k \sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{4\ln 2(2\theta_i - 2\theta_k)}{\Gamma_k}\right]^2} \quad (3-3)$$

ii) L representa uma função Lorentziana, de área unitária, de acordo com a Eq. (3-4).

$$L = \frac{2}{\pi \Gamma_k} \left[1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\Gamma_k^2} \right]^{-1} \quad (3-4)$$

A quantificação baseia-se no fato de que cada fase tem seu próprio padrão de difração, caracterizado por picos com posições e intensidades relativas específicas. O padrão de difração resultante é uma superposição dos padrões de difração de cada fase, sendo a intensidade integral (área) dos picos de cada fase proporcional à sua porcentagem na amostra, que pode ser expressa em termos volumétricos ou mássicos (PHILLIPPO *et al.*, 1997; McCUSKER *et al.*, 1999; WILL, 2006).

O MR possibilita o refinamento de diversos parâmetros a partir de uma coleta de dados por análise de difração de raios X, com relação sinal/ruído e resoluções adequadas.

O efeito de cada parâmetro de refinamento sobre o padrão de difração possui um modelamento matemático específico, já consolidado pela bibliografia existente em diferentes

livros sobre Difração de Raios X e Refinamento Matemático pelo Método de Rietveld, publicados no decorrer dos anos. Cabe, neste trabalho, revisar os parâmetros refináveis e os modelamentos matemáticos de maior importância para a obtenção dos objetivos específicos almejados, os quais serão apresentados a seguir.

O MR consiste no ajuste dos picos de difração teóricos, calculados a partir de informações cristalográficas, ao padrão de difração medido experimentalmente. O critério para esse ajuste é a minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as contagens calculadas e observadas na faixa angular medida, conforme Eq. (3-5) (PHILLIPPO *et al.*, 1997; WILL, 2006).

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (3-5)$$

onde:

- i) $w_i = \frac{1}{\sqrt{y_{obs}}}$ é uma função de peso;
- ii) y_{obs} é a contagem observada no i-ésimo passo;
- iii) y_{calc} é a contagem calculada no i-ésimo passo.

A quantidade y_{obs} é obtida diretamente a partir dos dados coletados no difratômetro. A quantidade y_{calc} é fornecida pela Eq. (3-6) (CORDEIRO, 2009; YOUNG, 2002).

$$y_{calc} = S_R \sum_p S_p Ab \sum_k |F(hkl)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_s L_k P_k + y_{bi} \quad (3-6)$$

onde:

- i) S_R é uma função para ajustar os efeitos de rugosidade de superfície, pois essa se trata de uma característica da amostra e não de cada fase e está fora do somatório;
- ii) S_p é o fator de escala para a fase p ;
- iii) Ab é um fator de absorção, que no caso de uma medida usando uma geometria tipo Bragg-Brentano, corresponde ao inverso do coeficiente de absorção da amostra;
- iv) $F(hkl)$ é o fator de estrutura;
- v) $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra;

- vi) A_s é uma função de assimetria de perfil;
- vii) L_k contém os fatores de Lorentz e polarização;
- viii) P_k é uma função de orientação preferencial;
- ix) y_{bi} é a contribuição de radiação de fundo.

O termo f_j pode ser descrito pela Eq. (3-7).

$$f_j = f_{j_0} e^{-B_j \left(\frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda} \right)^2} \quad (3-7)$$

onde:

- i) f_j é o fator de espalhamento;
- ii) B_j é o deslocamento atômico (vibração atômica/vibração térmica) do átomo j ;
- iii) f_{j_0} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso.

De acordo com Schwarzenbach *et al.*, (1989), em uma análise de Rietveld existe uma incerteza sobre $y_{obs.}$, denominada $\sigma[y_{obs.}]$ ou incerteza padrão. O verdadeiro significado de $\sigma[y_{obs.}]$ é que se pode conhecer o verdadeiro valor da contagem de $y_{cal.}$ em um dado ângulo, por uma medida realizada infinitas vezes de $y_{obs.}$, de forma que $y_{cal.} = y_{obs.} \pm \sigma[y_{obs.}]$.

No entanto, a incerteza associada ao valor de $y_{obs.}$ é dada por $\sigma^2[y_{obs.}] = \langle y_{obs.} - \langle y_{obs.} \rangle \rangle^2$, onde $\langle y_{obs.} \rangle$ é o valor médio de $y_{obs.}$. Quando as intensidades são medidas diretamente por contagens de fótons individuais ou de nêutrons no detector, o valor esperado reduz-se a $\sigma^2[y_{obs.}] = y_{obs.}$, ou seja, a incerteza padrão depende da raiz quadrada da contagem observada.

A função minimização é ponderada pela função peso w_i e a função, neste caso é o inverso da incerteza padrão $w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_{obs.}]}$.

O índice R_{wp} , que avalia a qualidade de refinamento calculando a diferença percentual da contagem calculada e observada ponto a ponto, conforme Eq. (3-8).

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs.} - y_{cal.})^2}{\sum_i w_i (y_{obs.})^2} \quad (3-8)$$

Em um modelo ideal, o valor médio de $(y_{obs.} - y_{cal.})^2$ pode ser igual a $\sigma^2[y_{obs.}]$ e o valor esperado de $w_i (y_{obs.} - y_{cal.})^2$ é igual a um.

Neste caso, o que se poderia obter com este modelo ideal é o melhor valor possível que jamais pode ser obtido para um conjunto de dados reais. O melhor valor possível para R_{wp} é chamado de *R-esperado*, ou simplesmente R_{esp} , conforme Eq. (3-9) (YOUNG, 2002).

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{obs.})^2} \quad (3-9)$$

onde:

- i) N é o número de pontos calculados.

A partir das grandezas R_{wp} e R_{esp} , pode-se estabelecer um fator de qualidade do refinamento, também conhecido como “*goodness-of-fit*” ou simplesmente GOF, dado pela Eq. (3-10) (JANSEN *et al.*, 1994).

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (3-10)$$

McCusker *et al.*, (1999) relatam um problema referente a este fator, em que baixos valores de R_{esp} , provenientes de uma boa coleta de dados, podem superestimar valores de S . De maneira análoga, altos valores de R_{esp} podem implicar em baixos valores de S . Desta forma, deve-se levar em conta o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a curva de diferença $y_{obs.} - y_{cal.}$

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Técnicas analíticas de microscopia eletrônica como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), microsonda eletrônica (EPMA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) são muito versáteis e importantes para a caracterização de materiais em 2 ou 3 dimensões (INKSON, 2016).

A elevada resolução espacial das técnicas de MEV e MET permite a análise dos materiais desde a escala micrométrica até a nanométrica, seja para a obtenção de imagens ou para a caracterização química. Além disso, são análises não destrutivas e complementares a outras técnicas avançadas de caracterização de materiais (INKSON, 2016).

A MET é uma importante técnica para a análise e caracterização de materiais em escala nanométrica, uma vez que, informações sobre a estrutura cristalina de uma determinada amostra podem ser verificadas, por exemplo, pela utilização de difração de elétrons (WILLIAMS e CARTER, 2009).

No entanto, as amostras a serem analisadas pela técnica de MET, precisam possuir dimensões muito pequenas, além de espessuras finas, na ordem de 100 nm para uma análise típica de MET ou entre 10 e 50 nm para análises de MET em alta resolução (HRTEM) (WILLIAMS e CARTER, 2009).

Para se obter uma amostra com as dimensões necessárias para serem analisadas por MET, uma série de técnicas de preparação de amostras estão disponíveis. Entre as técnicas disponíveis, a preparação de amostra por feixe de íons localizados (*focused ion beam* – FIB) está se tornando mais disponível aos pesquisadores, embora o custo de um equipamento FIB seja muitas vezes maior que o próprio microscópio eletrônico de transmissão (WILLIAMS e CARTER, 2009).

O FIB é uma coluna acoplada a um MEV que permite que regiões da amostra possam ser desbastadas (*milling*) utilizando-se um feixe de íons. Um canhão de íons produz um feixe controlado de íons de Ga que são disparados em uma área pré-determinada da amostra, manipulando-se, assim, regiões de interesse da microestrutura da amostra (YAO, 2007; WILLIAMS e CARTER, 2009).

No Capítulo 4, Procedimentos Experimental, sub capítulo 4.2.3.7 é explicado detalhadamente a preparação de uma amostra para análise por MET utilizando-se a técnica de FIB.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 4-1 mostra o fluxograma com a metodologia desenvolvida para alcançar os objetivos propostos para este trabalho.

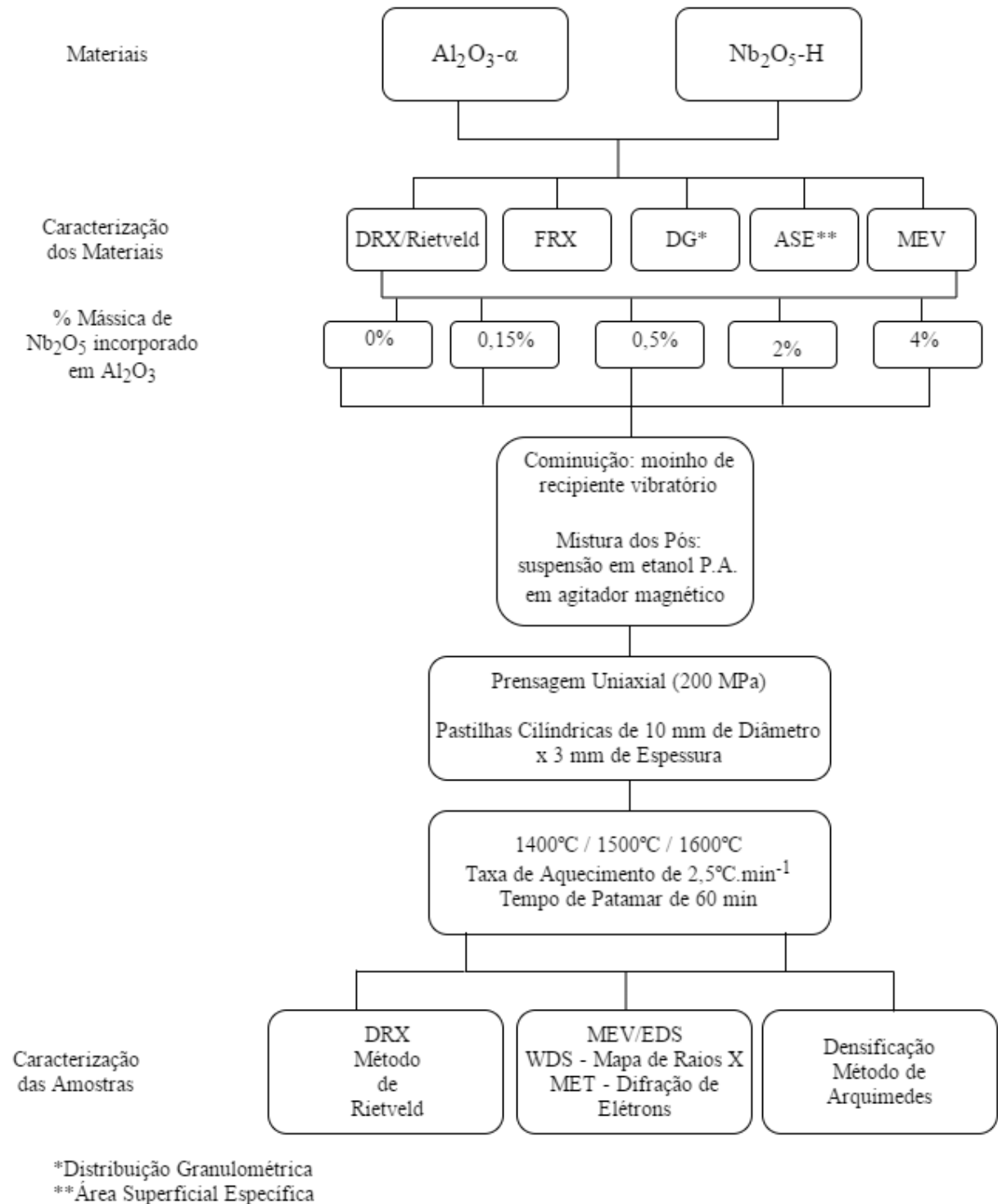


Figura 4-1. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- i) Al_2O_3 bicalcinada, denominada APC-G, fornecida pela Alcoa Alumínio do Brasil.
- ii) Nb_2O_5 , denominado HP311, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

A Tabela 4-1 apresenta as especificações dos materiais, de acordo com informações dos fabricantes.

Tabela 4-1. Especificações dos materiais de acordo com informações dos fabricantes.

| | Al_2O_3 (APC-G) | Nb_2O_5 (HP311) |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Pureza (%) | 99,7 | 98,5 |
| Na₂O (%) | 0,1 | 0,0005 |
| CaO (%) | - | - |
| Fe₂O₃ (%) | 0,028 | 0,001 |
| SiO₂ (%) | - | 0,001 |
| Perda ao Fogo (%) | 0,031 | 0,5 |

A Tabela 4-2 apresenta a composição química dos materiais analisados por fluorescência de raios X (FRX) com o fechamento dado em óxidos.

Tabela 4-2. Composição química dos materiais por FRX em porcentagem mássica dada em óxidos.

| Amostra | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Ta ₂ O ₅ | CaO | In ₂ O ₃ | Ga ₂ O ₃ | LOI* | Total |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|
| Al ₂ O ₃ (APC-G) | 99,35 | - | 0,29 | 0,12 | 0,01 | - | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,05 | 99,99 |
| Nb ₂ O ₅ (HP311) | 0,44 | 98,34 | 0,26 | 0,12 | 0,50 | 0,20 | - | - | - | 0,13 | 99,99 |

*LOI (Loss on Ignition) = perda ao fogo

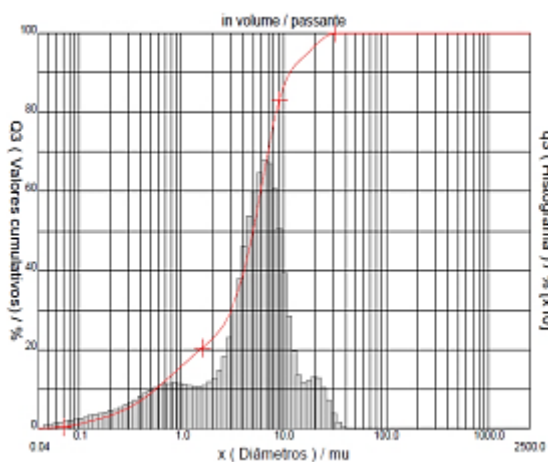
A Tabela 4-3 apresenta a distribuição granulométrica, determinada por dispersão a laser e área superficial específica, determinada pelo método BET dos materiais utilizados.

Tabela 4-3. Distribuição do tamanho de partícula e área superficial específica dos materiais.

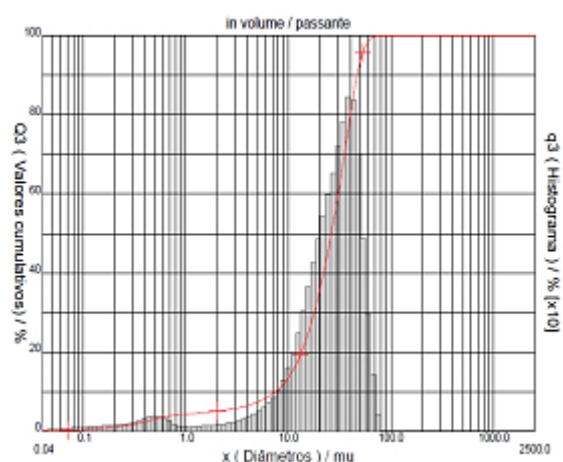
| Matéria-prima | D ₁₀₍₁₎ (µm) | D ₅₀₍₁₎ (µm) | D ₉₀₍₁₎ (µm) | D _{médio(1)} (µm) | Área superficial específica ⁽²⁾ (m ² .g ⁻¹) |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| Al ₂ O ₃ (APC-G) | 0,6 | 5 | 11,5 | 5,9 | 5,255 |
| Nb ₂ O ₅ (HP311) | 7,4 | 26,3 | 46,7 | 26,9 | 3,270 |

⁽¹⁾ CILAS, 1180 LIQUID ⁽²⁾ Quantachrome, NOVA 1000e

A Figura 4-2 mostra a distribuição granulométrica dos materiais como recebidos.



Al₂O₃ (APC-G) como recebida



Nb₂O₅ (HP311) como recebido

Figura 4-2. Distribuição granulométrica dos materiais como recebidos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das Matérias-Primas

A fim de se obter uma menor diferença entre o tamanho médio das partículas, os pós de Nb_2O_5 foram submetidos à cominuição em moinho planetário de jarros tipo “periquito”, utilizando um jarro revestido de alumina com capacidade para 250 mL e esferas de alumina com diâmetro de aproximadamente 20 mm. Utilizou-se uma proporção volumétrica de 1:1 entre as esferas e o pó. O tempo de cominuição foi de 360 min, sendo uma amostra do pó retirada de 30 em 30 min para verificação do tamanho médio de partícula, conforme Figura 4-3.

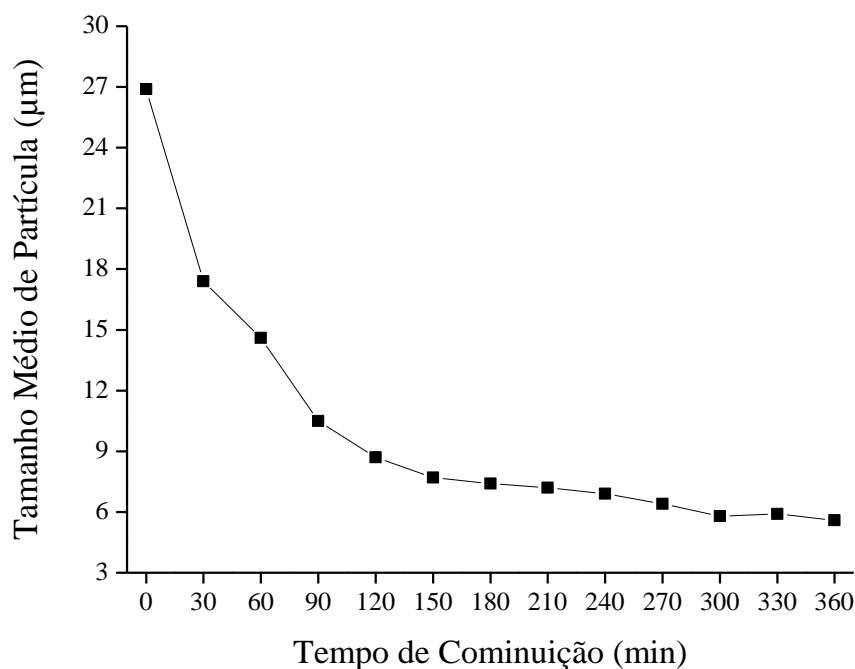
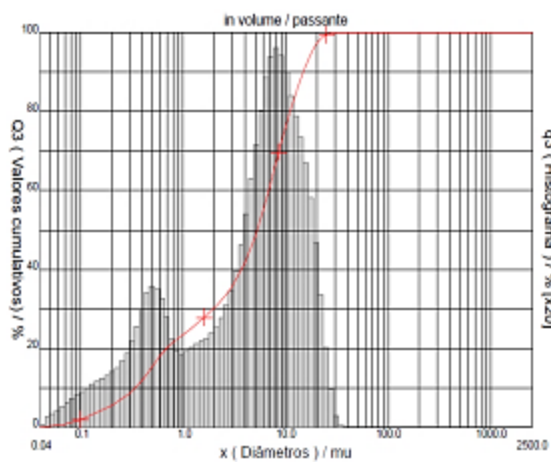
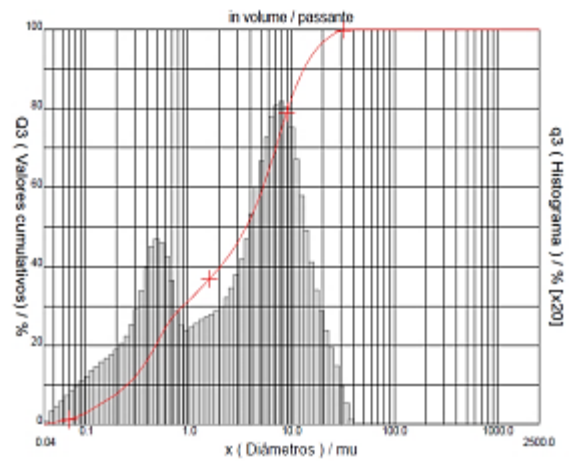


Figura 4-3. Tamanho médio de partícula do Nb_2O_5 em função do tempo de cominuição.

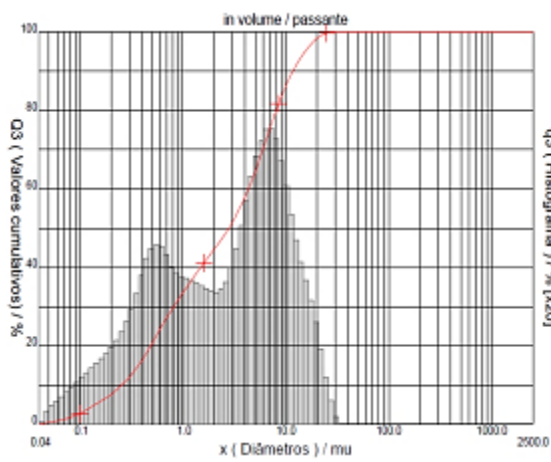
Tendo em vista o elevado tempo decorrido para a obtenção de um pó com tamanho médio de partícula em torno de $5,7 \mu\text{m}$, o Nb_2O_5 foi submetido à cominuição em moinho de recipiente vibratório (ASTECA) revestido e constituído de corpos moedores de W durante 5, 10, 15, 20, 40 e 60 s, sendo o tamanho de partícula medido em função do tempo, conforme Figura 4-4.



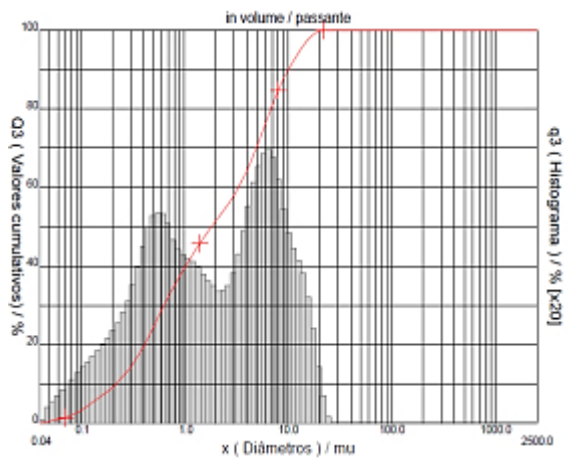
5 segundos



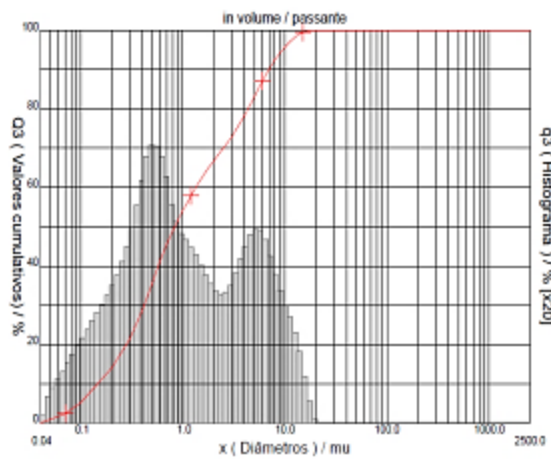
10 segundos



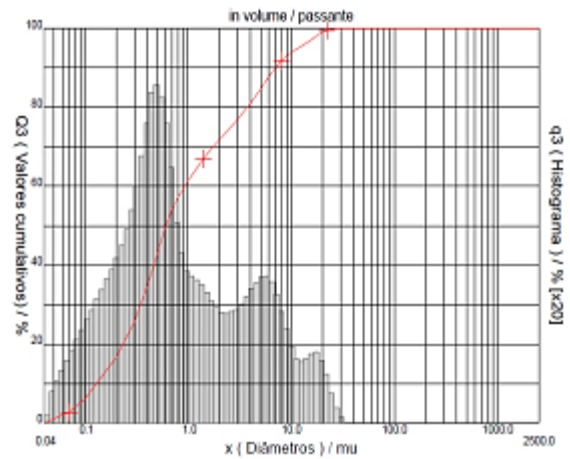
15 segundos



20 segundos



40 segundos



60 segundos

Figura 4-4. Distribuição granulométrica do Nb_2O_5 após sequência de cominuições em moinho de recipiente vibratório.

De acordo com o observado na Figura 4-4, todas as amostras submetidas à cominuição apresentaram um comportamento bimodal em suas distribuições granulométricas. No entanto, com o aumento do tempo de cominuição há um deslocamento do perfil granulométrico, no qual os valores acumulados mostram-se maiores para partículas menores.

A distribuição granulométrica do pó de partida, ilustrada na Figura 4-2, também apresenta um leve comportamento bimodal. Como esta tendência se mostra mais acentuada com o aumento de tempo de cominuição, sugere-se que o processo de moagem é efetivo na diminuição do tamanho de partícula. No entanto, as partículas não foram homogeneamente cominuídas. Tal fato se mostra evidente ao se comparar os valores de D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ do pó de Nb_2O_5 submetido à cominuição em moinho de recipiente vibratório (Tabela 4-4).

Tabela 4-4. Valores de tamanho de partícula para as amostras de Nb_2O_5 submetidas à moagem em moinho de recipiente vibratório.

| Amostragem | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{90} (μm) | $D_{\text{médio}}$ (μm) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| Como recebida | 7,4 | 26,3 | 46,7 | 4,3 |
| 5s | 0,3 | 5,2 | 14,8 | 6,4 |
| 10s | 0,2 | 3,6 | 13,2 | 5,4 |
| 15s | 0,2 | 2,8 | 11,7 | 4,6 |
| 20s | 0,2 | 1,8 | 10 | 3,7 |
| 40s | 0,1 | 0,8 | 6,9 | 2,4 |
| 60s | 0,1 | 0,6 | 7 | 2,4 |

Entretanto, ao se realizar o mesmo comparativo entre tamanho médio de partícula em função do tempo de cominuição, é possível observar que por meio do processo de moagem em moinho de recipiente vibratório, obtiveram-se partículas menores em tempos consideravelmente menores, conforme Figura 4-5. Diante deste fato, a cominuição por moinho de recipiente vibratório foi adotada para a cominuição do Nb_2O_5 .

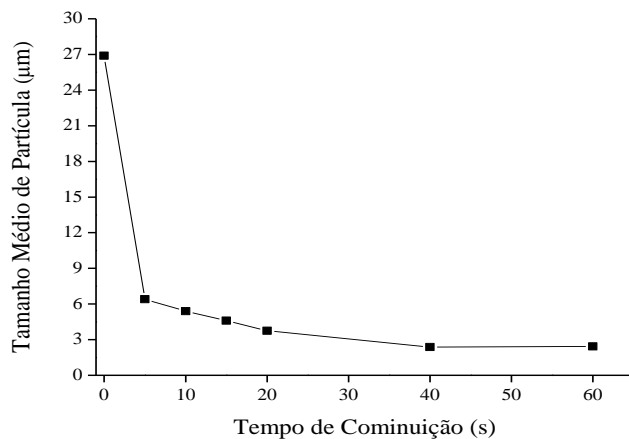


Figura 4-5. Tamanho médio de partícula do composto Nb_2O_5 em função do tempo de cominuição.

A fim de verificar se os meios de moagem contribuíram para a contaminação dos pós de partida, análises de difração de raios X foram realizadas para cada tempo de moagem (Figura 4-6).

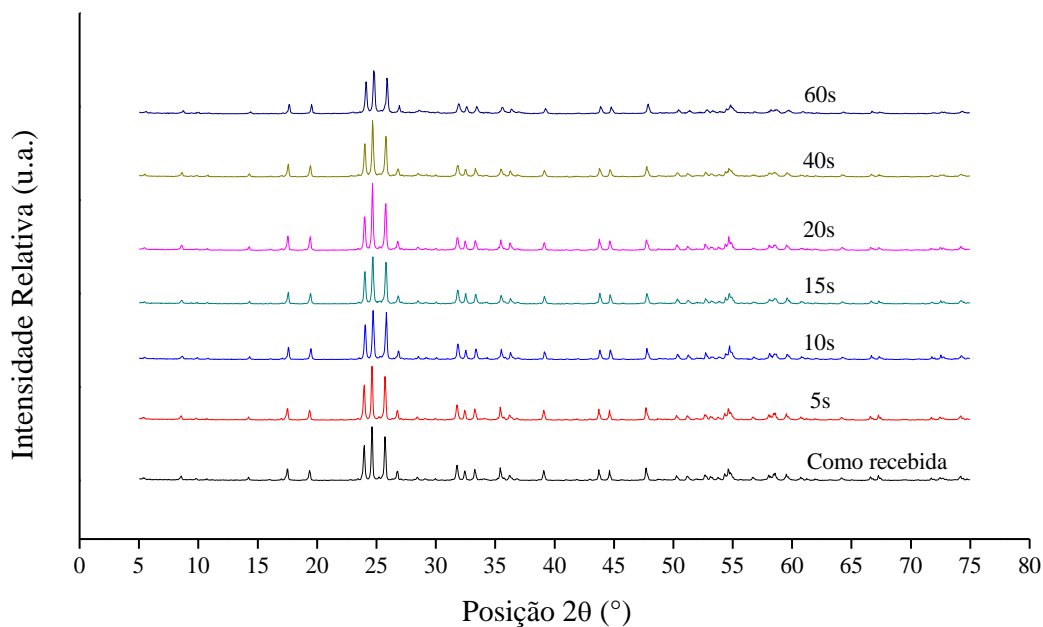


Figura 4-6. Difratograma de raios X das amostras de Nb_2O_5 como recebida e após 5, 10, 15, 20, 40 e 60s de cominuição em moinho de recipiente vibratório.

Não é possível identificar, a partir da Figura 4-6, a presença de uma nova fase cristalina com o aumento do tempo de cominuição, nem qualquer evidência da formação de uma fase amorfa. Logo, se há contaminação pelos meios de moagem, esta contaminação não é significativa ou ficou abaixo da sensibilidade da análise de DRX.

No entanto, é possível verificar um alargamento dos picos para as amostras cominuídas por 40 e 60s, especialmente visíveis no intervalo de 55 a 65° 2 θ , possivelmente relacionado à diminuição da cristalinidade do pó, pela deformação de sua rede cristalina em função do vigoroso processo de cominuição adotado, também verificado pelo aumento significativo da fração de partículas submicrométricas após cominuição (Figura 4-4).

4.2.2 Preparação e Queima dos Corpos-de-Prova

O Nb₂O₅ após cominuído por 40s em moinho de recipiente vibratório foi incorporado à Al₂O₃ (APC-G) em frações mássicas de 0; 0,15; 0,5; 2 e 4%. Os pós foram misturados em etanol P.A. por 30 min sob vigorosa agitação em agitador magnético. Após, a suspensão foi seca em estufa a 85°C por 24h.

Os pós secos e homogeneizados foram prensados uniaxialmente (200 MPa), sem utilização de ligantes orgânicos em pastilhas de 10 mm de diâmetro por aproximadamente 3 mm de espessura. Para cada formulação foram preparadas 10 pastilhas.

As pastilhas a verde foram submetidas a queima em forno tipo mufla, marca Lindberg, modelo LCC256PCPMC. Um cadinho de Al₂O₃ foi colocado sobre as pastilhas, a fim de minimizar o gradiente de temperatura dentro do forno.

As amostras foram queimadas durante 60 min nas temperaturas de 1400, 1500 e 1600°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2,5°C.min⁻¹ e resfriamento lento dentro do forno.

Alternativamente buscou-se produzir um padrão de AlNbO₄, misturando-se 70% m/m de Nb₂O₅ a 30% m/m de Al₂O₃ afim de se obter uma amostra conformada na forma de um disco com as mesmas dimensões descritas acima que, então, foi sinterizada a 1500°C por 60 min utilizando uma taxa de aquecimento de 2,5°C.min⁻¹ e resfriamento lento dentro do forno.

4.2.3 Caracterização das Amostras

4.2.3.1 Porosidade Aparente, Massa Específica, Absorção de Água e Densificação

As densidades e porosidades aparentes foram medidas pelo método de Arquimedes (ASTM C373, 2006) utilizando-se água deionizada como meio de imersão em balança analítica marca Chyo, modelo JS-110 com precisão de 0,0001g.

Foram utilizadas para os cálculos 10 amostras de cada formulação.

A porosidade aparente foi determinada de acordo com a Eq. (4-1).

$$\text{Porosidade Aparente} = \left[\frac{(\text{Massa Saturada} - \text{Massa Seca})}{(\text{Massa Saturada} - \text{Massa Suspensa})} \right] \cdot 100 \quad (4-1)$$

A massa específica foi determinada de acordo com a Eq. (4-2).

$$\text{Massa Específica} = \left[\frac{(\text{Massa Seca})}{(\text{Massa Saturada} - \text{Massa Suspensa})} \right] \quad (4-2)$$

A absorção de água foi determinada de acordo com a Eq. (4-3).

$$\text{Absorção de Água} = \left[\frac{(\text{Massa Saturada} - \text{Massa Seca})}{(\text{Massa Seca})} \right] \cdot 100 \quad (4-3)$$

A densificação das amostras foi determinada, levando-se em consideração as frações de cada fase, tomando-se como referência a densidade teórica de cada fase.

4.2.3.2 Determinação da Área Superficial Específica

A determinação de área superficial específica foi realizada por adsorção molecular de nitrogênio a 77K (-196,15°C) em equipamento Quantachrome, NOVA 1000_e e calculadas pelo método BET (Brunauer, Emmett and Teller) (BARRETT *et al.*, 1951).

4.2.3.3 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada em um granulômetro por dispersão a *laser* CILAS, modelo 1180 LIQUID, com faixa de análise de 0,04 a 2500 μm .

4.2.3.4 Difração de Raios X

A coleta dos difratogramas para a identificação das fases presentes nos pós de partida utilizados se deu em um difratômetro marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 40 kV e 40 mA. Foram analisados diferentes intervalos angulares em passo de $0,05^\circ/1\text{s}$ em 2θ . Foram usadas fendas de divergência e anti-espalhamento de $0,5^\circ$, fenda programável de recebimento de 0,1 mm e máscara de 10 mm.

Para a quantificação de fases pelo MR, foram coletados difratogramas em um difratômetro marca Siemens, modelo D-500, equipado com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 40 kV e 17,5 mA.

Em função das dimensões limitadas das amostras, as medidas para quantificação de fases foram realizadas em duas etapas:

- i) primeira etapa: intervalo em 2θ de 10 a $31,5^\circ$, usando passo de $0,02^\circ/4\text{s}$ em 2θ , com fendas de divergência de $0,3^\circ$ e $0,3^\circ$ e anti-espalhamento de 1° e $0,15^\circ$ e supressor de 5 mm de diâmetro;
- ii) segunda etapa: intervalo em 2θ de $31,5$ a 80° , usando passo de $0,02^\circ/2\text{s}$ em 2θ , com fendas de divergência de 1° e 1° e anti-espalhamento de 1° e $0,15^\circ$ e supressor de 5 mm de diâmetro.

Para a amostra AlNbO_4 foi analisado o intervalo em 2θ de 10 a 80° , usando passo de $0,02^\circ/4\text{s}$ em 2θ , com fendas de divergência de 1° e 1° e anti-espalhamento de 1° e $0,15^\circ$.

Para uma resolução mais fina de conjuntos de picos específicos, foram realizadas medidas em intervalos de 1° de 2θ , utilizando um passo de $0,01^\circ/200\text{s}$ em 2θ .

Para estes mesmos conjuntos de picos específicos foram determinados o tamanho de cristalito a partir da Eq. (4-4), também conhecida como Equação de Scherrer (WILSON e LANGFORD, 1978; MONSHI *et al.*, 2012).

$$D_{Scherrer} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4-4)$$

onde:

- i) K corresponde a um fator de forma (*shape factor*), sendo um número constante, tipicamente igual a 0,9 para partículas esféricas;
- ii) λ corresponde ao comprimento de onda do feixe de raios X, igual a 1,54178 Å;
- iii) β corresponde a *FWHM* (*full width at half maximum* – largura total a meia altura) após compensação do alargamento instrumental, em radianos;
- iv) θ corresponde ao ângulo de Bragg.

A quantificação e ajuste das fases cristalinas pelo Método de Rietveld foi realizada usando o *software* livre MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*), idealizado por Lutteroti *et al.* (1999).

Considerando que as análises de difração de raios X foram realizadas em duas etapas, alterando-se as fendas de divergência e anti-espalhamento e o tempo de passo em amostra monolítica com diâmetro de aproximadamente 10 mm, houve a necessidade de realizar a correção das contagens correspondentes às duas condições de medida.

A forma como as contagens correspondentes às condições de medida foram corrigidas são apresentadas, em detalhes, em Anexos e Apêndices, item 9.4.

4.2.3.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química elementar foi determinada por espectrometria por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios X por comprimento de onda da marca Shimadzu, modelo XRF 1800 operando com tubo de Ru.

A minimização dos efeitos de matriz foi realizada por um algoritmo patenteado pelo fabricante do equipamento chamado de método FP (*Fundamental Parameter*).

4.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando microscópio marca Zeiss, modelo MA10, operando a 15 kV.

A análise química de determinadas regiões na microestrutura da amostra foi realizada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (*EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) (Oxford X-ACT).

As amostras em forma de pastilhas foram embutidas utilizando-se resina acrílica, em molde cilíndrico com diâmetro de 30 mm e altura de 20 mm e polidas em politriz automática marca Buehler, modelo Minimet 1000. Durante o polimento, foram utilizadas pastas diamantadas em ordem decrescente de granulometria até $\frac{1}{4}$ de μm em diferentes panos de polimento. Também foi variada a carga aplicada, tempo e velocidade de polimento. Por fim, as amostras foram submetidas a banho ultrassônico em meio alcóolico para eliminar a presença de resquícios de pastas de polimentos e, então, recobertas com uma fina camada de carbono.

Optou-se pela não revelação dos contornos de grão uma vez que, durante os pré-testes, amostras de sacrifício foram atacadas quimicamente por ácido fosfórico fervente e após, verificou-se que importantes informações da microestrutura foram perdidas. A revelação dos contornos de grão por tratamento térmico também foi descartada, com o intuito de evitar que fenômenos de difusão termicamente ativados ocorressem após as amostras já terem sido sinterizadas.

4.2.3.7 Feixe de Íons Localizados (FIB) para a Preparação de Amostra para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Optou-se, a partir das imagens obtidas por MEV, analisar detalhadamente por microscopia eletrônica de transmissão uma região específica da microestrutura de uma das amostras chamada de região de interesse. Para isso, foi necessária a utilização da técnica de feixe de íons localizados para a preparação da amostra.

A preparação de amostra para análise por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada utilizando-se um microscópio marca FEI, modelo Helios NanoLab 650 com colunas FIB (*focused ion beam*) de íons de Ga e FEG (*field emission gun*) de elétrons, separadas entre si em 52° (*tilt*).



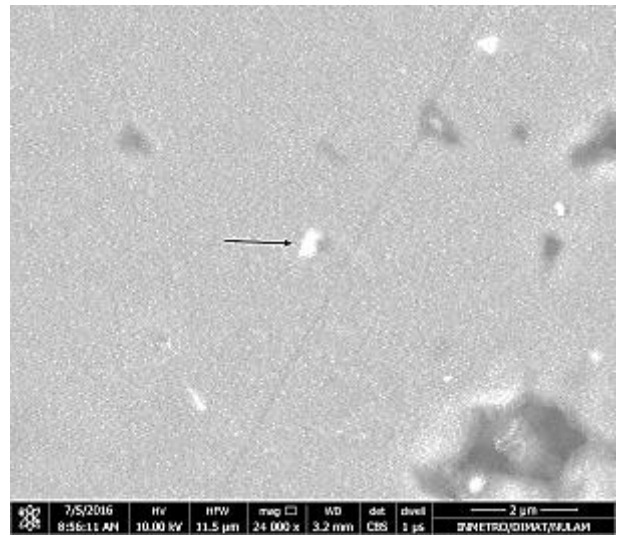
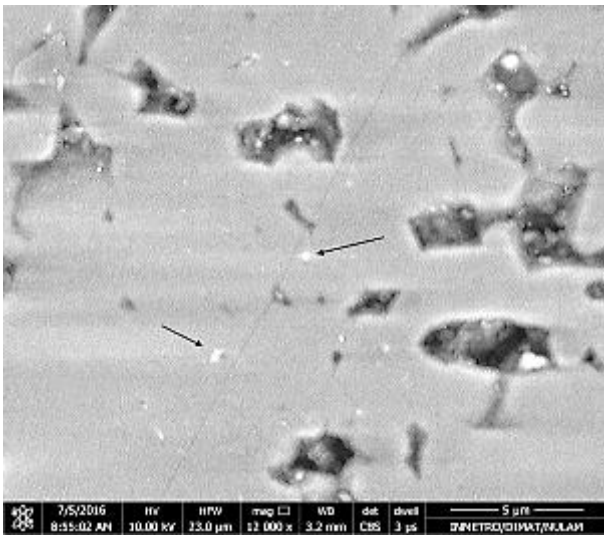
Figura 4-7. Posicionamento da amostra e colunas FIB e FEG separadas entre si em 52° (*tilt*).

A deposição de Pt foi realizada por GIS (*gas injection system*) utilizando um gás metalorgânico contendo Pt em sua composição. Os íons FIB interagem com o gás de forma a quebrar sua molécula, desprendendo a Pt que, então, é depositada sobre o material.

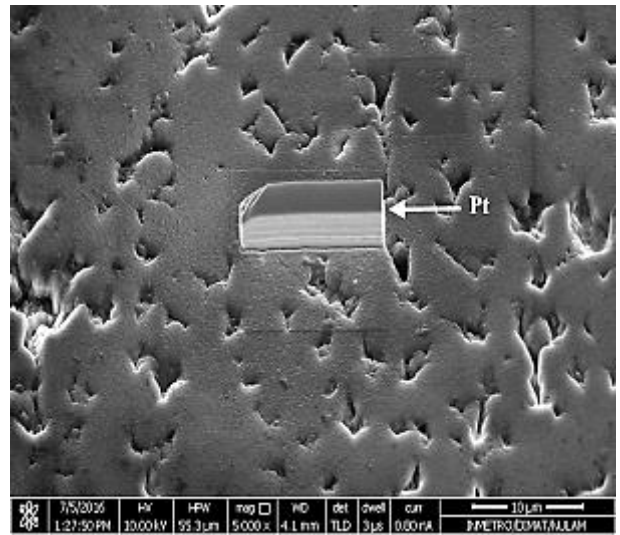
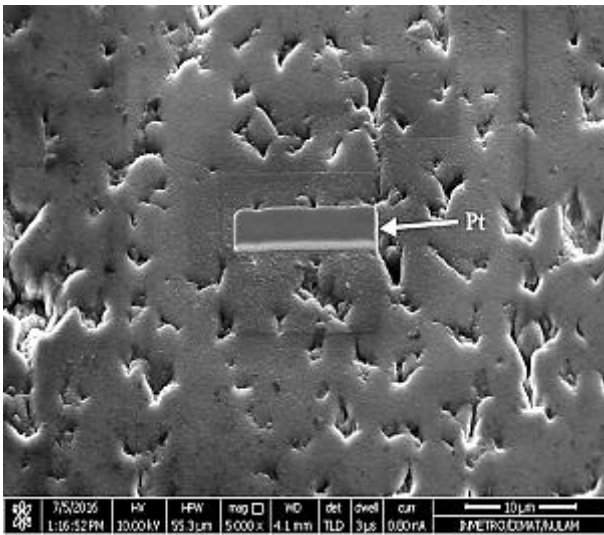
A preparação da amostra por FIB seguiu os seguintes passos, ilustrados na Figura 4-8, Figura 4-9 e Figura 4-10.

- i) Localização da área de interesse. A verificação da existência de Al e Nb na área de interesse foi comprovada a partir de EDS, acoplada ao sistema;
- ii) Deposição de 100 a 200 nm de Pt induzida por feixe de elétrons sobre a área de interesse (2 kV / 0,8 nA);
- iii) Deposição de 2 μm de Pt induzida por FIB sobre a área de interesse (30 kV / 0,43 nA);
- iv) Desbaste (*milling*) lateral em torno da Pt para a formação de trincheiras (*trenches*) (30 kV / 0,43 nA);
- v) Desbaste lateral e inferior para remoção da lamela (*U shape*) (30 kV / 0,43 nA);
- vi) Aproximação do micromanipulador de W e realização de solda de Pt induzida por FIB (30 kV / 0,23 nA);

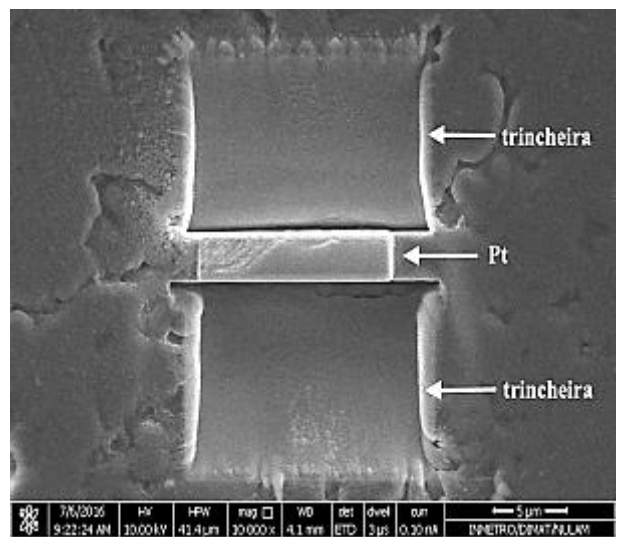
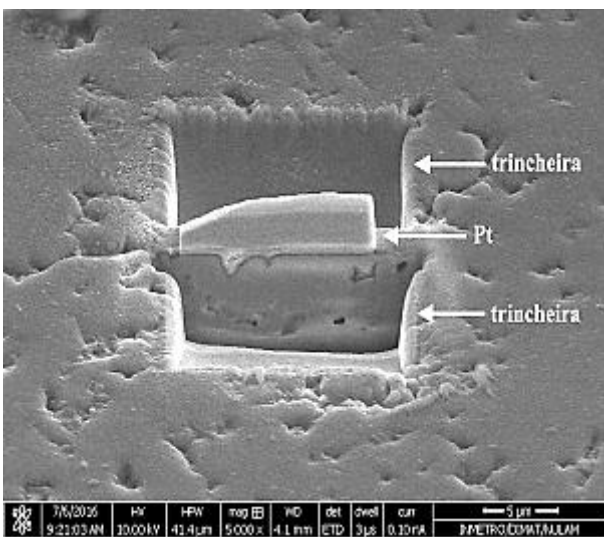
- vii) Remoção da lamela;
- viii) Aproximação e soldagem do suporte (*grid*) de Cu e remoção do micromanipulador por FIB;
- ix) Desbaste da lamela até espessura adequada para a realização de MET (100 nm).



Passo i

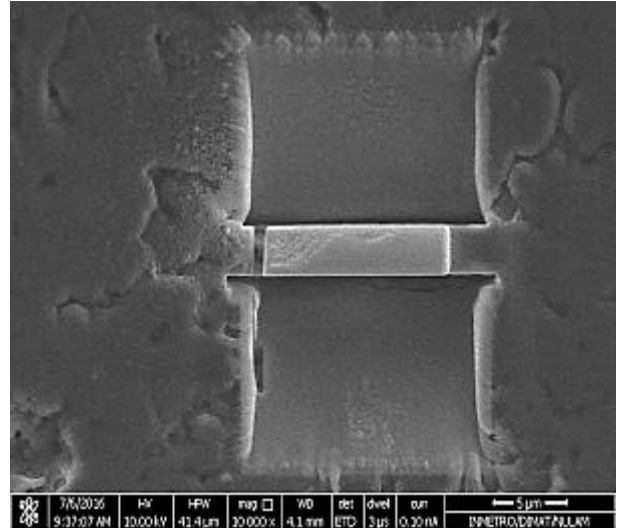
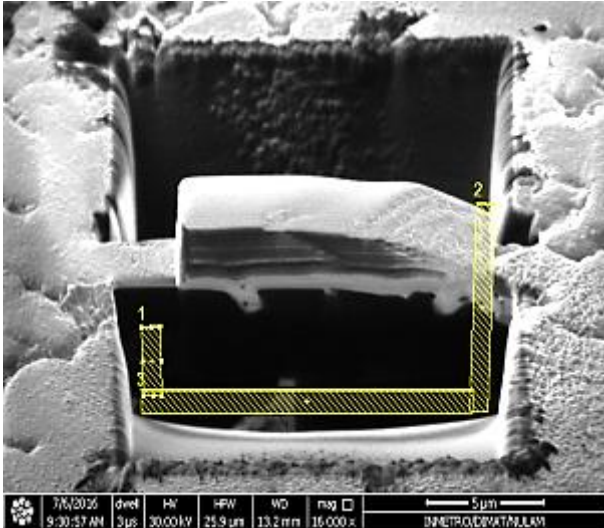


Passos ii e iii

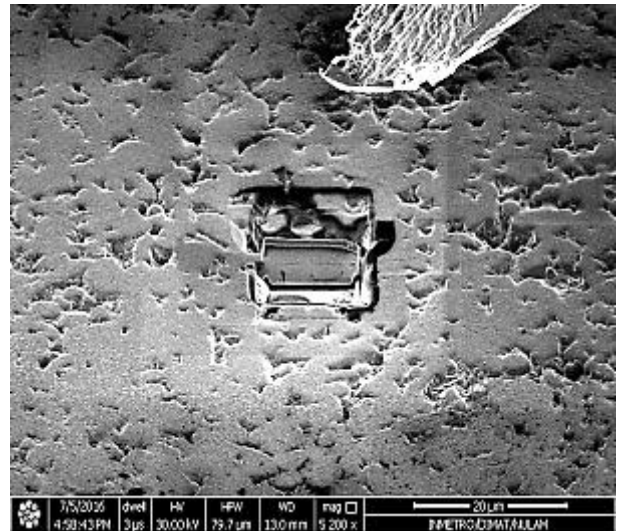
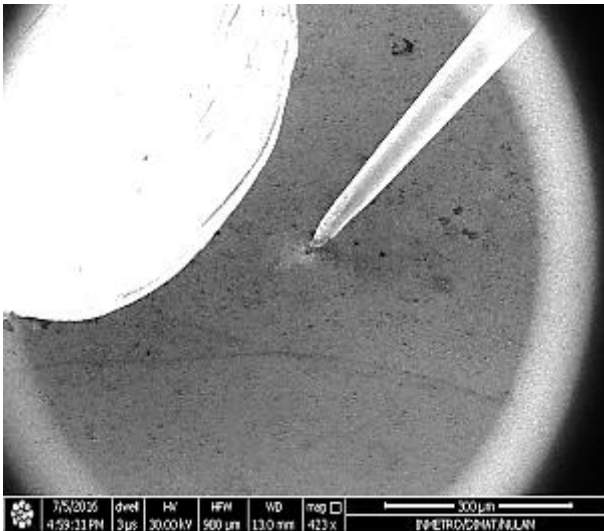


Passo iv

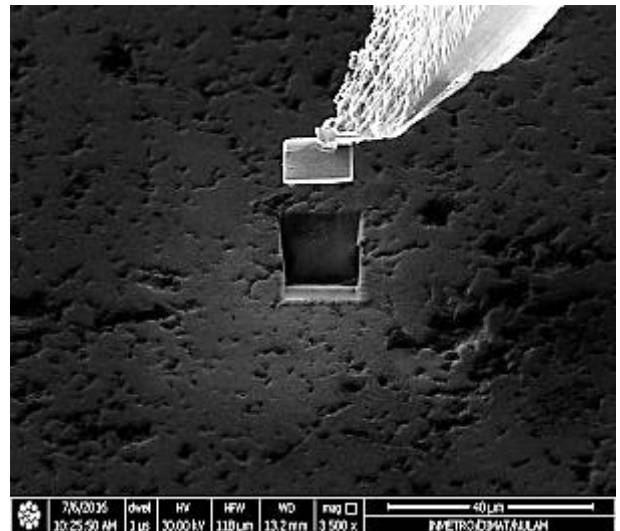
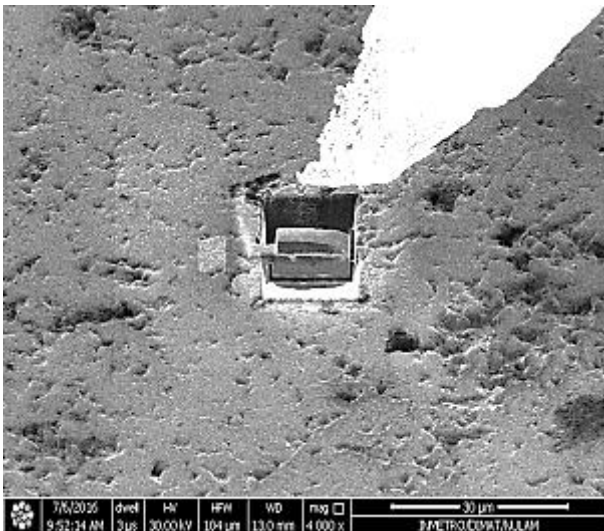
Figura 4-8. Preparação da amostra para análise de MET: passos i, ii, iii e iv.



Passo v

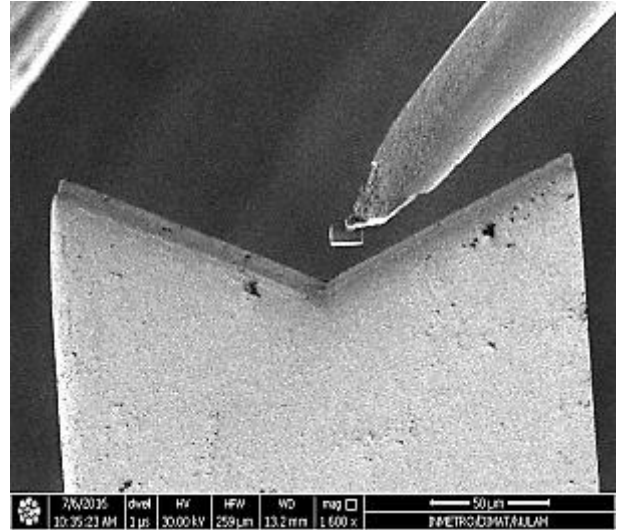
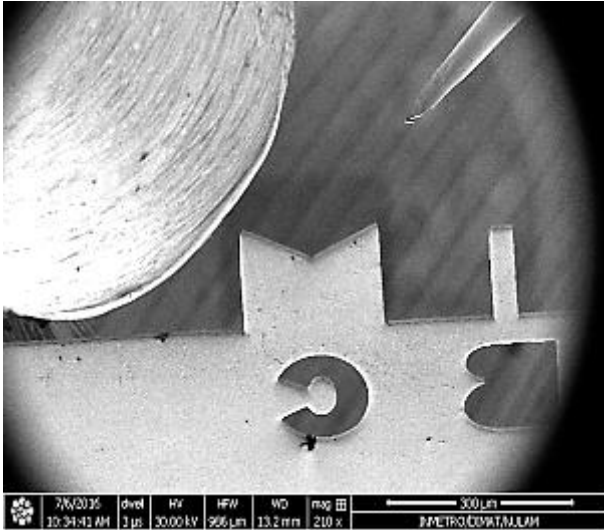


Passo vi

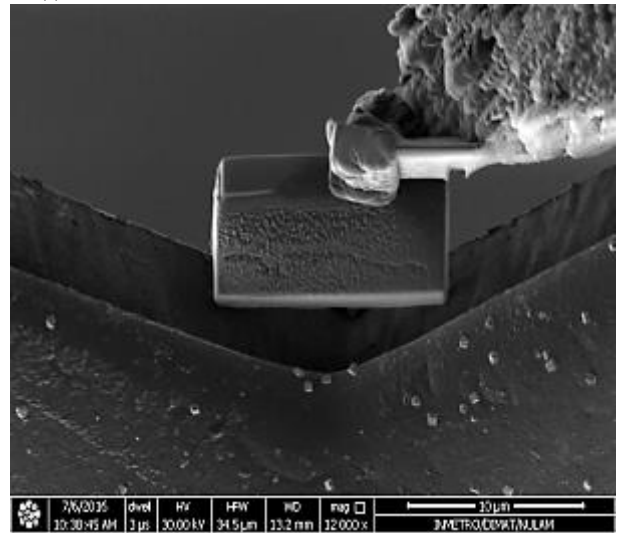
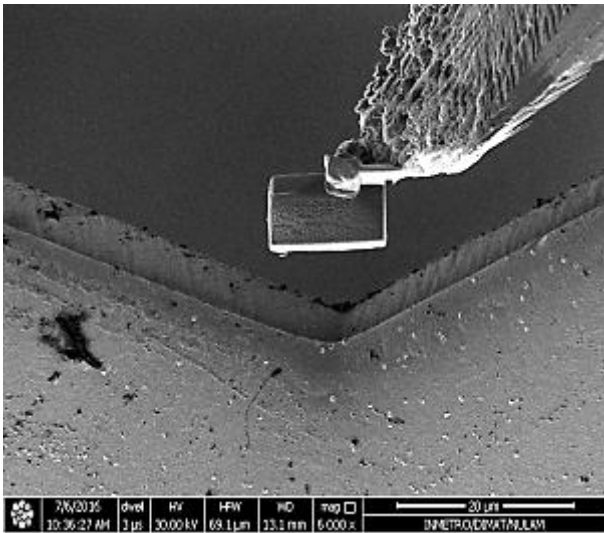


Passo vii

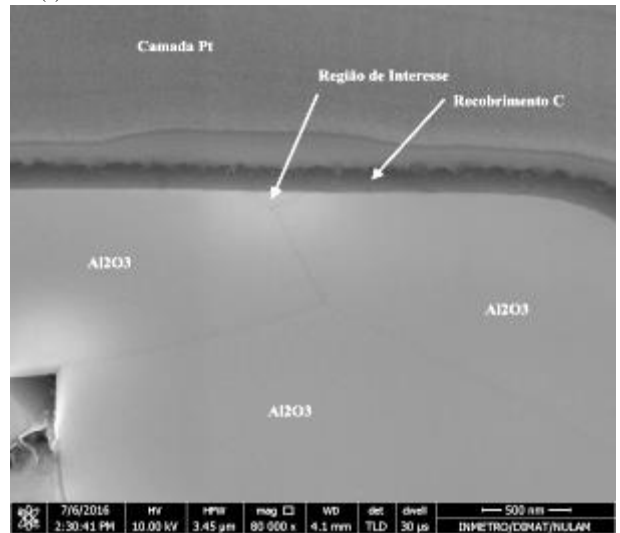
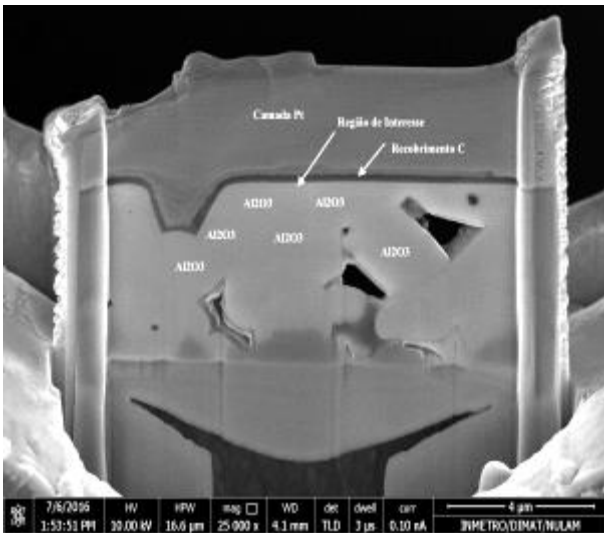
Figura 4-9. Preparação da amostra para análise de MET: passos v, vi e vii.



Passo viii (1)



Passo viii (2)



Passo ix

Figura 4-10. Preparação da amostra para análise de MET: passos viii (1), viii (2) e ix.

A preparação da amostra por FIB foi realizada no Núcleo de Laboratórios de Microscopia (NULAM) da Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) no Rio de Janeiro / RJ.

4.2.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Após a preparação por FIB, a amostra foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM – high-resolution transmission electron microscopy*) em microscópio marca FEI, modelo Titan 80-300 com corretor de aberração esférica, operando em 300 kV.

Foram adquiridas imagens em modo TEM (*transmission electron microscopy*) e imagens em modo varredura STEM (*scanning transmission electron microscopy*). As imagens STEM foram adquiridas através de um detector anular de alto ângulo, proporcionando a aquisição de imagens de campo escuro anular (*HAADF – high-angle annular dark-field*).

Espectros pontuais de EDS foram obtidos em modo STEM. As imagens de HRTEM e as respectivas análises por FFT (*fast Fourier Transform*) foram analisadas no software *Digital Micrograph®*.

As análises foram realizadas no Núcleo de Laboratórios de Microscopia (NULAM) da Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) no Rio de Janeiro / RJ.

4.2.3.9 Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS) por Microsonda Eletrônica

A análise quantitativa de composição química e a obtenção de mapas de raios X característicos de determinadas regiões da amostra foram realizadas através de espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (*WDS – wavelength-dispersive spectroscopy*) usando uma microsonda eletrônica marca Cameca, modelo SXFive, operando a 6 e 15 kV e 20 nA. Foram utilizados, para a calibração do equipamento, padrões de Al_2O_3 (99,99% de pureza) e Nb metálico (99,99% de pureza).

A amostra escolhida para a análise foi a 4% m/m de Nb_2O_5 sinterizada a 1600°C. A preparação da amostra envolveu o polimento de sua superfície utilizando pasta diamantada até $\frac{1}{4}$ de μm , seguida de limpeza em banho ultrassônico em dois estágios, sendo o primeiro em

meio aquoso com detergente neutro por 5 min, seguido do segundo estágio em meio alcoólico por 5 min.

Por fim, a amostra foi seca em estufa a 45°C e recoberta por uma camada de carbono de aproximadamente 20 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DENSIFICAÇÃO

A Figura 5-1 e a Figura 5-2 mostram os valores de porosidade aparente e absorção de água em função da fração mássica de Nb_2O_5 para as amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C.

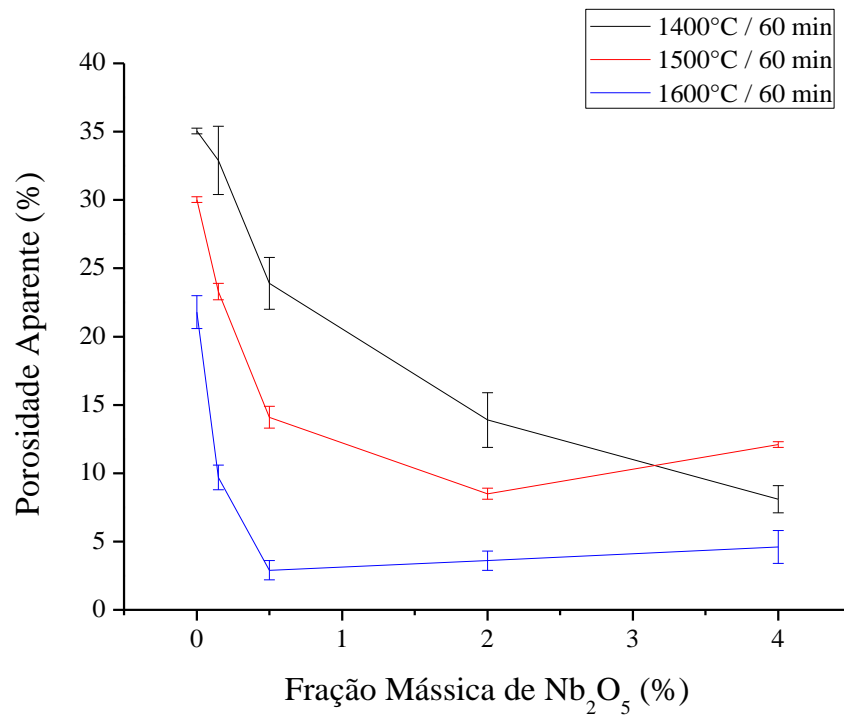


Figura 5-1. Porosidade aparente em função do teor de Nb_2O_5 das amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C por 60min.

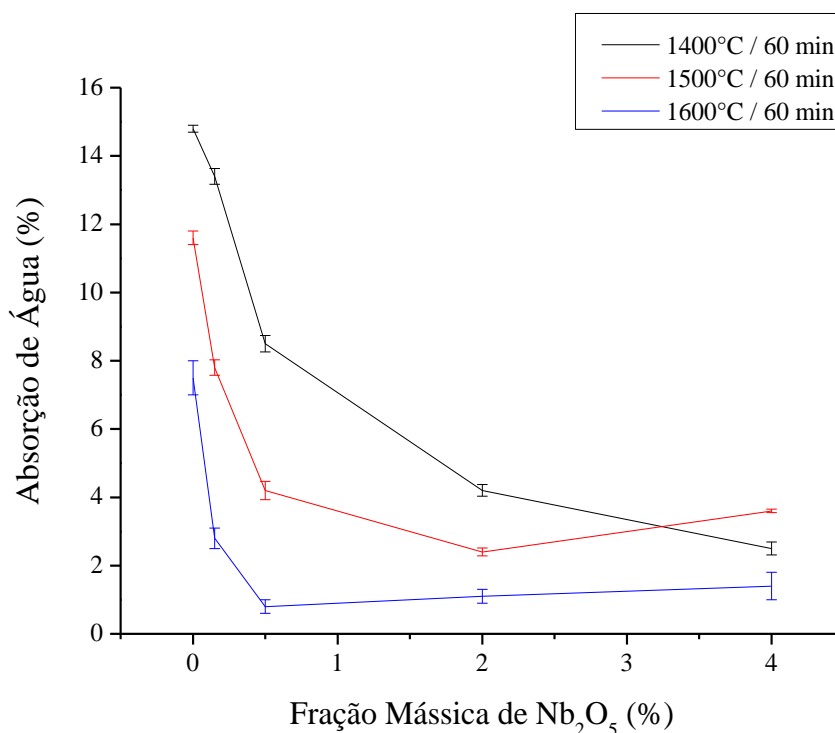


Figura 5-2. Absorção de água em função do teor de Nb₂O₅ das amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C por 60min.

A partir dos resultados obtidos pelo Método de Arquimedes, observou-se uma tendência decrescente nos valores de porosidade aparente (porosidade aberta, Figura 5-1) e, conseqüentemente, na absorção de água (Figura 5-2) com o aumento do teor de Nb₂O₅ incorporado em Al₂O₃. A redução dos valores torna-se mais pronunciada com o aumento da temperatura de sinterização.

Embora os valores de porosidade aparente possuam maiores desvios padrão para as amostras sinterizadas a 1400°C, verificou-se que as amostras contendo até 2% m/m de Nb₂O₅ são menos porosas quando sinterizadas a 1500 e 1600°C.

Quando 4% m/m de Nb₂O₅ foi utilizado, considerando-se os desvios padrão, é possível verificar que as amostras sinterizadas a 1400 e 1600°C possuem praticamente a mesma porosidade.

Este comportamento poderia indicar que, se mantendo a concentração de 4% m/m de Nb₂O₅, amostras com o mesmo nível de porosidade seriam obtidas tanto a 1400 quanto a 1600°C. Do ponto de vista energético, a redução de 200°C para a obtenção de materiais menos

porosos é um fator importante. Nesta mesma concentração de Nb_2O_5 a 1500°C , observou-se um aumento da porosidade, atribuído a erros experimentais.

No entanto, ao observar os valores de porosidade para as amostras sem adição de Nb_2O_5 , verificou-se que mesmo a uma temperatura de 1600°C , amostras com cerca de 20% de porosidade foram obtidas, muito acima do desejado para materiais altamente densificados.

Nesse sentido, pode-se inferir que o tempo de patamar utilizado (60 min) foi demasiadamente curto, o que impossibilitou a eliminação da porosidade excessiva das amostras, o que certamente faz sentido para as amostras sem utilização de Nb_2O_5 .

O que se verificou, no entanto, é que a redução da porosidade das amostras é bastante considerável com o uso de Nb_2O_5 como aditivo de sinterização e que o uso de Nb_2O_5 em conjunto com a temperatura possibilitou a obtenção de materiais menos porosos e mais densos.

Considerando o Nb_2O_5 como um composto volátil a partir de um eutético a $1425 \pm 10^\circ\text{C}$, longos tempos de patamar e elevadas temperaturas são desaconselháveis, uma vez que nestes casos, tempo e temperatura favoreceriam essencialmente mecanismos de sinterização por fase sólida, anulando ou diminuindo a contribuição do Nb_2O_5 na sinterização por fase líquida.

Além destes fatores, longos tempos de patamar e temperaturas de sinterização podem afetar no crescimento dos grãos e, por sua vez, as propriedades mecânicas do sinterizado.

Para a obtenção de materiais densos e pouco porosos, então, deve-se observar cuidadosamente os efeitos sinérgicos de teor de aditivo, temperatura e tempo de sinterização.

Com a diminuição da porosidade aparente e, conseqüentemente, da absorção de água, as amostras contendo maior teor de Nb_2O_5 e sinterizadas em temperaturas mais elevadas, apresentaram, em geral os maiores valores de densificação, conforme observado na Figura 5-3.

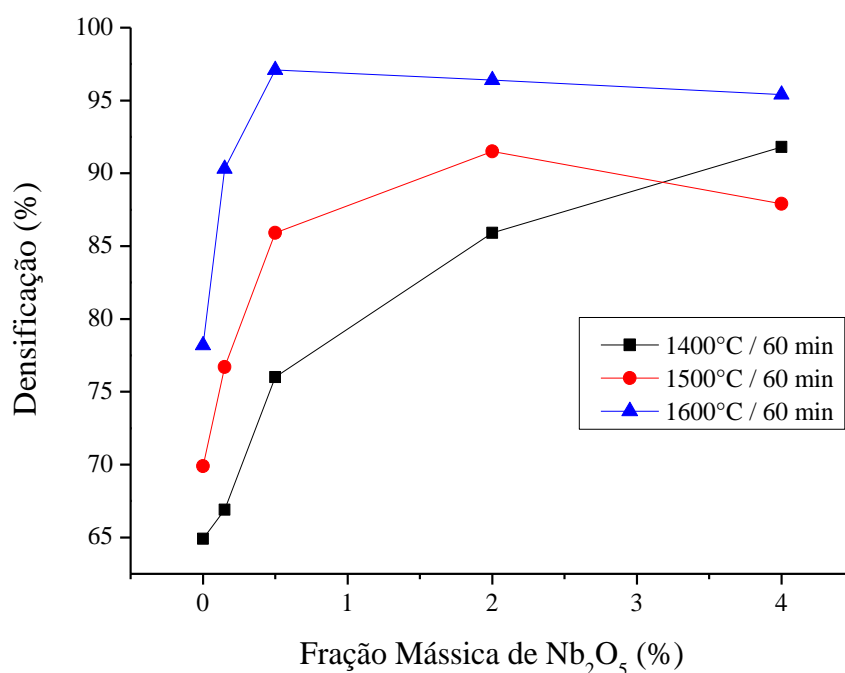


Figura 5-3. Densificação em função do teor de Nb₂O₅ das amostras sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C por 60 min.

Considerando o tempo de patamar utilizado para as temperaturas de sinterização das amostras, o aumento da densificação das amostras contendo Nb₂O₅ em comparação ao das amostras contendo Al₂O₃ sem aditivo é bastante pronunciado, como, por exemplo, a densificação das amostras sinterizadas a 1400°C, que passa de 65% sem aditivo para 92% com 4% m/m de Nb₂O₅.

Para as amostras sinterizadas a 1600°C, verificou-se que com 0,5% m/m de Nb₂O₅, uma densificação de 97% foi obtida. O aumento do teor de Nb₂O₅ nesta temperatura, no entanto, não modificou de maneira significativa os valores de densificação das amostras.

Os resultados aqui observados estão condizentes com os obtidos por Acchar (1985), Hsu *et al.* (2008), Ai *et al.* (2012), Zhang *et al.* (2013), Hassan *et al.* (2014), Trindade *et al.* (2014a), (2014b) e (2014c). Todos os autores confirmam que o Nb₂O₅ atua promovendo a sinterização da Al₂O₃ com o aumento de sua densificação.

Hassan *et al.* (2014) atribuem o aumento da densificação e diminuição da porosidade aparente com o aumento do teor de Nb₂O₅ incorporado e aumento da temperatura de

sinterização a similaridade entre os raios iônicos Al^{3+} (0,535 Å) e Nb^{5+} (0,69 Å), que facilita a difusão dos íons pelos contornos de grão da Al_2O_3 , aumentando a densificação do material.

Hsu *et al.* (2008) afirmam que a adição de Nb_2O_5 em Al_2O_5 possibilita a obtenção de materiais altamente densificados em temperaturas de sinterização de 100 a 150°C menores que as temperaturas comumente utilizadas.

Acchar (1985) verificou que, após a sinterização a 1600°C houve um amarelamento do refratário do forno utilizado e atribuiu este fenômeno à volatilização do Nb_2O_5 . Neste trabalho também foi observado um amarelamento do leito de Al_2O_3 nos quais as amostras foram posicionadas após sinterização a 1600°C, conforme Figura 5-4.



Figura 5-4. Leito de Al_2O_3 nos quais as amostras foram posicionadas após sinterização a 1600°C.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 5-5 mostra a caracterização da Al_2O_3 APC-G por DRX, tendo seus parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld e apresentados na Tabela 5-1.

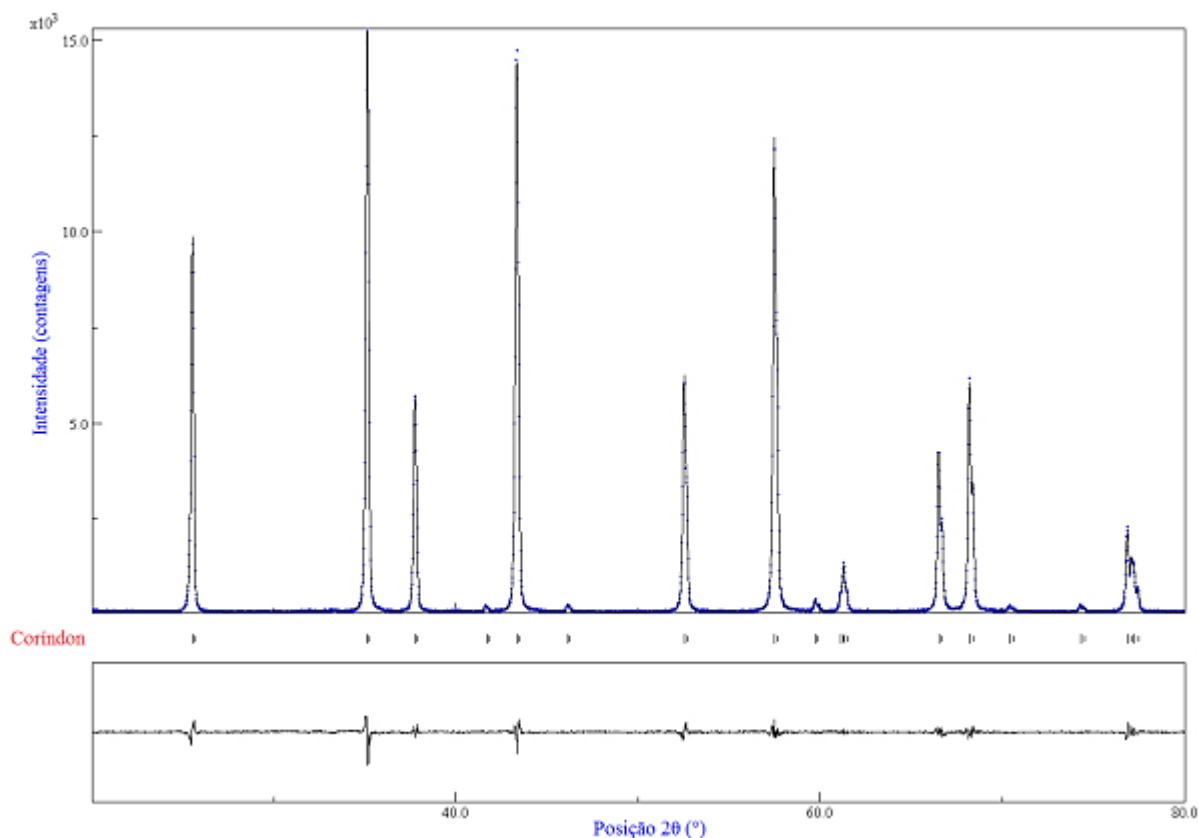


Figura 5-5. Difratoograma de Rietveld da Al_2O_3 APC-G.

O difratograma de Rietveld da Al_2O_3 APC-G pode ser visualizado em seu detalhamento em Anexos e Apêndices, pela Figura 9-3.

Tabela 5-1. Parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld da Al_2O_3 APC-G.

| Fórmula Química | Al_2O_3 | Índices R (%) | | |
|-------------------------------|--|---------------|-----------|------|
| | | R_{wp} | R_{esp} | GOF |
| Fase Cristalina | Coríndon | | | |
| Simetria | Hexagonal | | | |
| Grupo Espacial | R-3c | | | |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = b = 4,7613 \pm 6,30 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | 6,61 | 4,86 | 1,36 |
| | $c = 12,9976 \pm 1,72 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | | | |
| | $\alpha = \beta = 90^\circ$ | | | |
| | $\gamma = 120^\circ$ | | | |

R_{wp} = índice ponderado (porcentual) R_{esp} = índice esperado GOF = *goodness-of-fit*

A Figura 5-6 mostra a caracterização do Nb₂O₅ HP311 por DRX, tendo seus parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld e apresentados na Tabela 5-2.

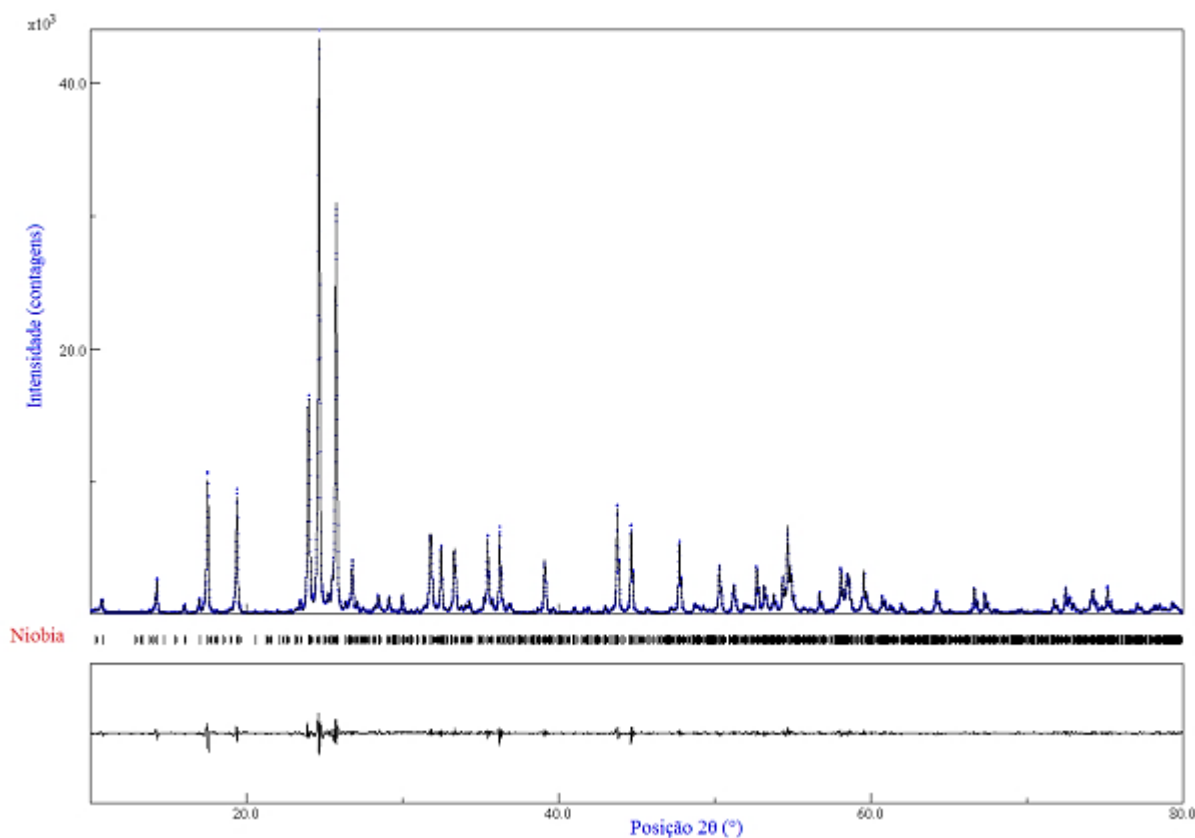


Figura 5-6. Difratograma de Rietveld do Nb₂O₅ HP311.

O difratograma de Rietveld do Nb₂O₅ HP311 pode ser visualizado em seu detalhamento em Anexos e Apêndices, pela Figura 9-4.

Tabela 5-2. Parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld do Nb₂O₅ HP311.

| Fórmula Química | Nb ₂ O ₅ | Índices R | | |
|-------------------------------|---|-----------------------|------------------------|------------|
| | | (%) | | |
| Fase Cristalina | Nb ₂ O ₅ -H | R_{wp} | R_{esp} | GOF |
| Simetria | Monoclínico | | | |
| Grupo Espacial | P1 2/m1 | | | |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = 21,1364 \pm 1,21 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | 7,53 | 3,60 | 2,09 |
| | $b = 3,8196 \pm 2,65 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ | | | |
| | $c = 19,3382 \pm 1,13 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | | | |
| | $\alpha = \gamma = 90^\circ$ | | | |
| | $\beta = 119,8168 \pm 4,21 \times 10^{-4} \text{ }^\circ$ | | | |

R_{wp} = índice ponderado (porcentual) R_{esp} = índice esperado GOF = *goodness-of-fit*

A Figura 5-7 mostra a caracterização do AlNbO_4 por DRX, tendo seus parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld e apresentados na Tabela 5-3.

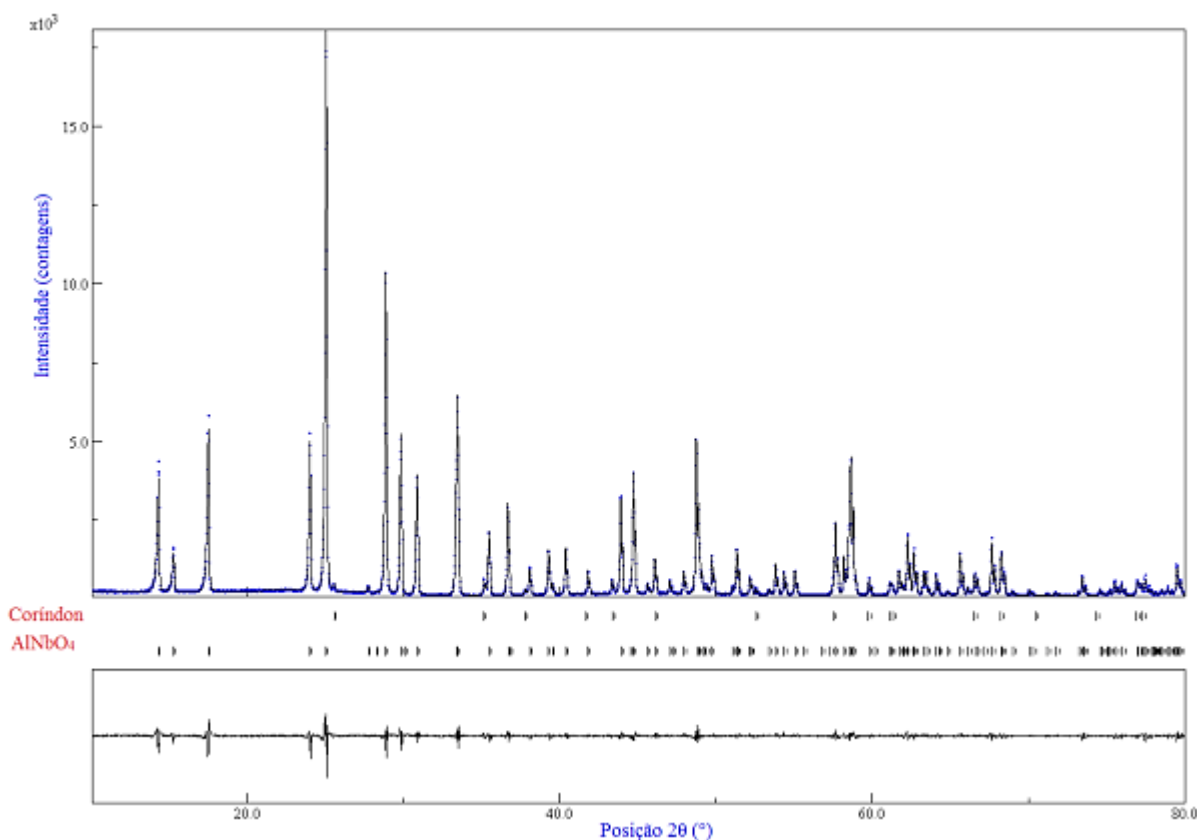


Figura 5-7. Difratoograma de Rietveld do AlNbO_4 .

Tabela 5-3. Parâmetros de célula unitária ajustados pelo método de Rietveld do AlNbO_4 .

| Fórmula Química | AlNbO_4 | Índices R | | |
|-------------------------------|---|-----------|-----------|------|
| | | (%) | | |
| Fase Cristalina | AlNbO_4 | R_{wp} | R_{esp} | GOF |
| Simetria | Monoclínico | | | |
| Grupo Espacial | $C2/m$ | | | |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = 12,1855 \pm 7,59 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ | 8,32 | 4,91 | 1,69 |
| | $b = 3,7444 \pm 2,23 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ | | | |
| | $c = 6,5051 \pm 4,1774 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ | | | |
| | $\alpha = 90^\circ$ | | | |
| | $\beta = 107,6268 \pm 6,3531 \times 10^{-4} \text{ }^\circ$ | | | |
| | $\gamma = 90^\circ$ | | | |

R_{wp} = índice ponderado (porcentual) R_{esp} = índice esperado GOF = *goodness-of-fit*

Conforme relatado em Materiais e Métodos, sub-item 4.2.2, buscou-se, alternativamente, produzir um padrão de AlNbO_4 , cujo padrão de difração pode ser observado na Figura 5-7. No entanto, percebeu-se durante a indexação das fases que uma pequena concentração de Al_2O_3 não reagiu por completo para formar o AlNbO_4 . Desta forma, realizou-se a quantificação das fases pelo Método de Rietveld, na qual se verificou que o então padrão de AlNbO_4 é composto por 95,8% de AlNbO_4 e 4,2% de Al_2O_3 - α .

O difratograma de Rietveld do AlNbO_4 pode ser visualizado em seu detalhamento em Anexos e Apêndices, Figura 9-5.

A seguir são apresentados os difratogramas de raios X das amostras contendo 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C durante 60 min.

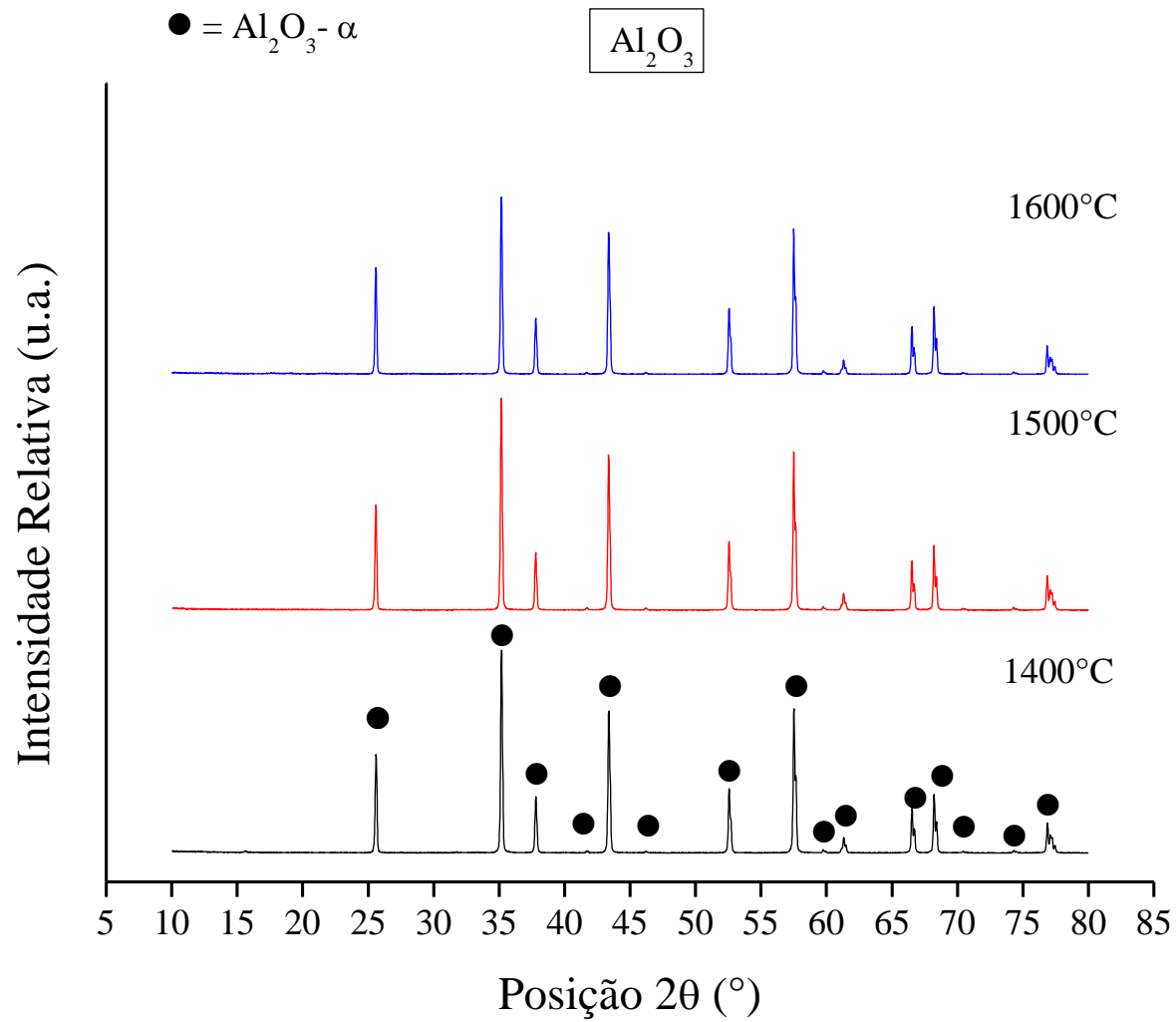


Figura 5-8. Difratoogramas de raios X das amostras sem adição de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C.

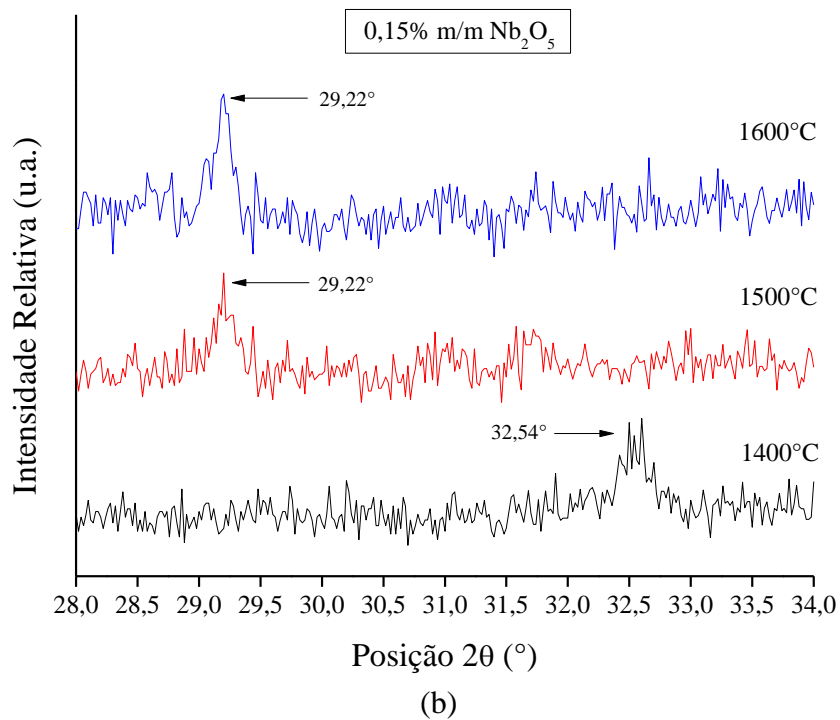
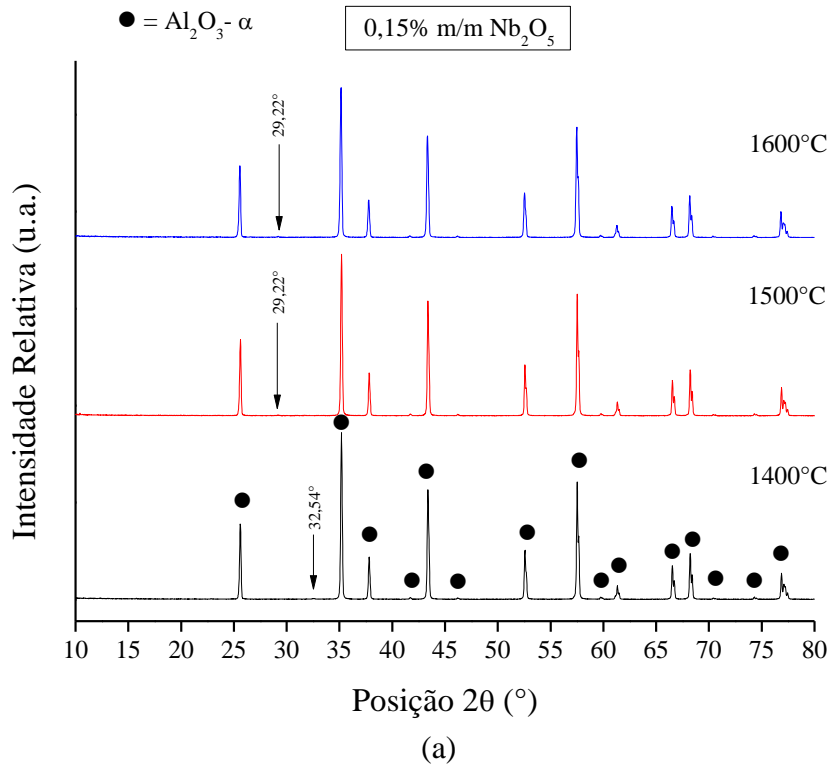


Figura 5-9. Difractogramas de raios X das amostras contendo 0,15% de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) o destaque para os picos não indexados.

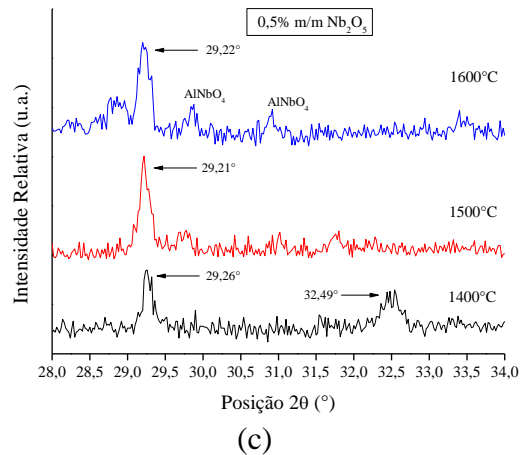
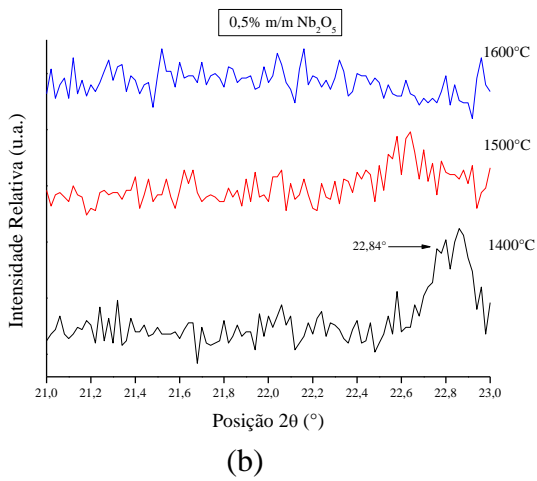
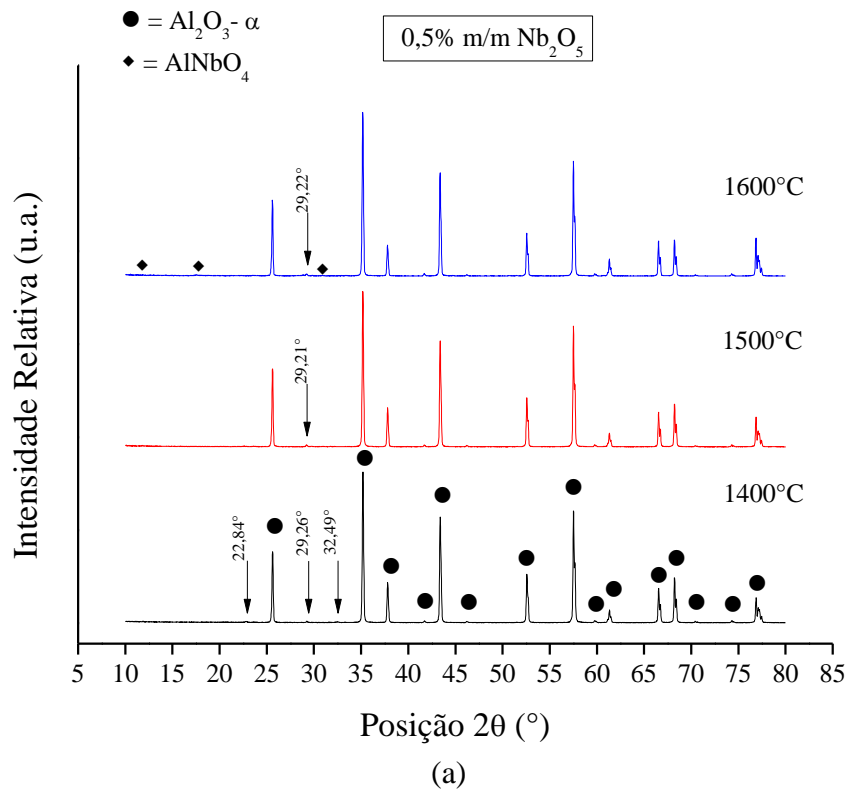


Figura 5-10. Difratogramas de raios X das amostras contendo 0,5% de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) e (c) o destaque para os picos não indexados.

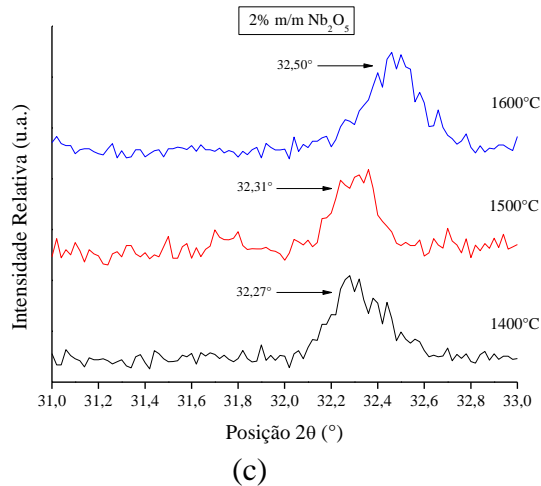
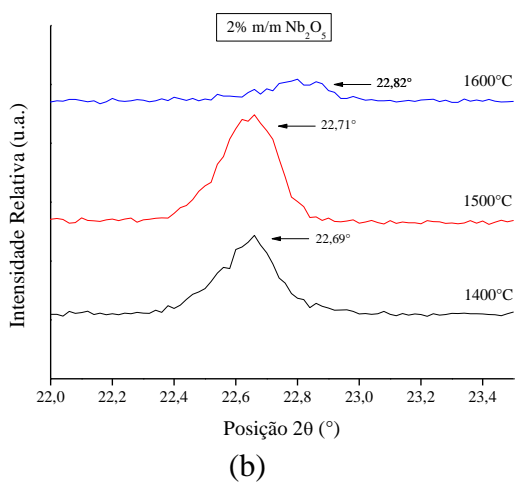
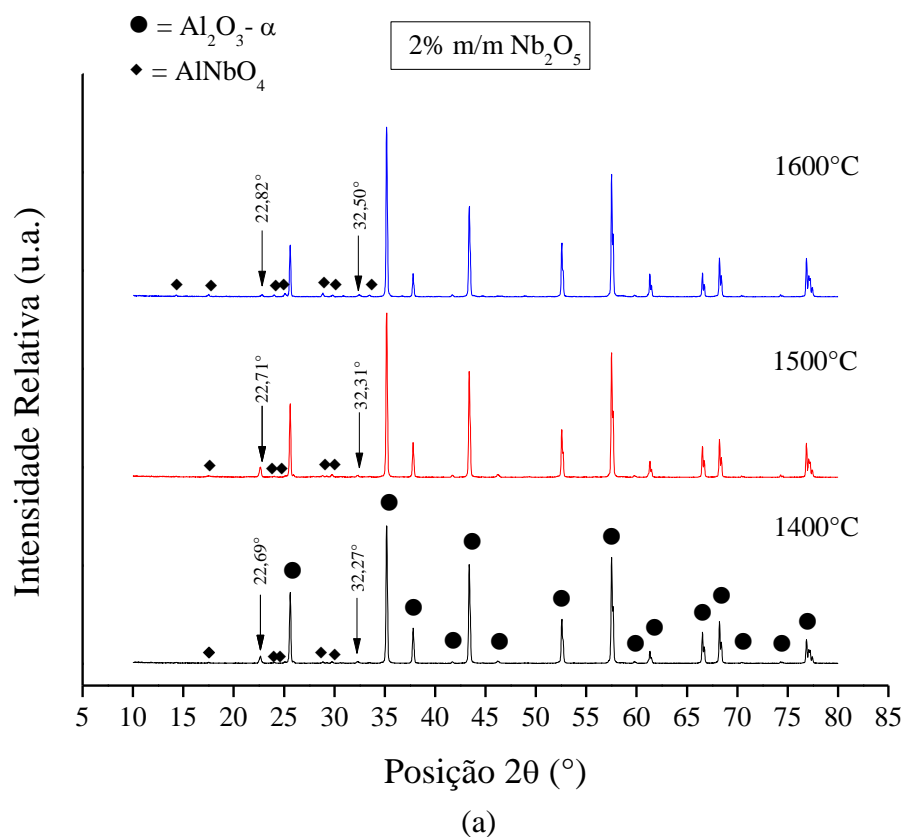


Figura 5-11. Difratoformas de raios X das amostras contendo 2% de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) e (c) o destaque para os picos não indexados.

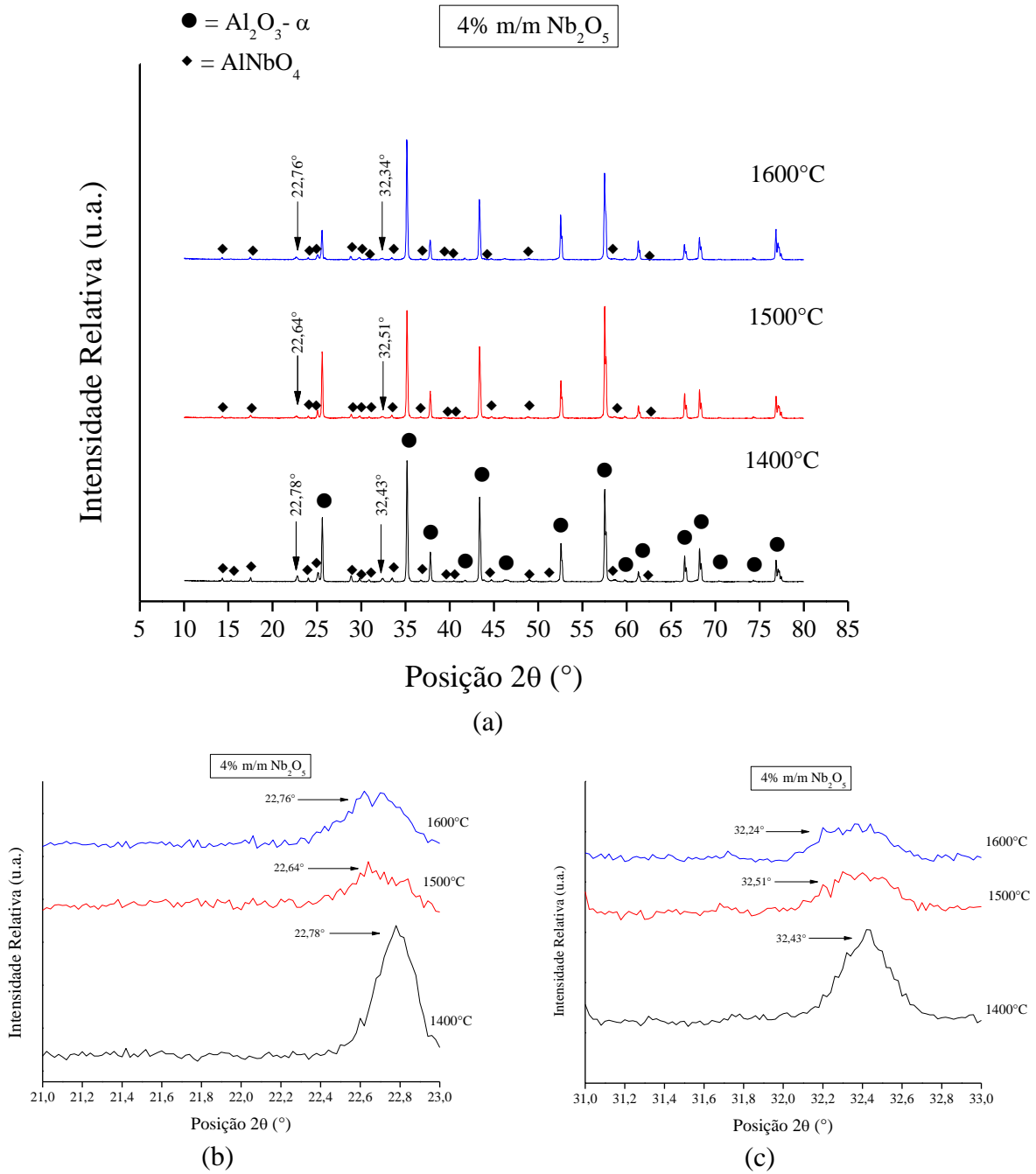


Figura 5-12. Difratoograma de raios X das amostras contendo 4% de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 1400, 1500 e 1600°C, sendo (a) o difratograma completo e (b) e (c) o destaque para os picos não indexados.

A partir da análise dos padrões de difração de raios X para as amostras sem adição de Nb_2O_5 apresentadas na Figura 5-8, todos os detalhes dos difratogramas obtidos foram adequadamente descritos considerando unicamente a presença da fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, indexada através da ficha ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) número 00-043-1484.

A adição de 0,15% m/m de Nb_2O_5 em Al_2O_3 não permitiu a identificação da fase AlNbO_4 , que é prevista para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ em concentrações de até 72% m/m de Nb_2O_5 conforme relatado por Müller e Nicholson (1962) e Layden (1963). A não identificação da fase AlNbO_4 pode estar associada a limitações de sensibilidade da técnica utilizada. No entanto, conforme observado na

Figura 5-9 (b), há indícios da formação de uma segunda fase com o surgimento de picos de baixa intensidade em $2\theta = 29,22^\circ$, para as amostras tratadas termicamente a 1500 e 1600°C, e em $2\theta = 32,54^\circ$ para as amostras tratadas a 1400°C. Estes picos, por sua vez, não figuram entre aqueles associados às fases conhecidas para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

A não observação de picos da fase AlNbO_4 na amostra com 0,15% m/m de Nb_2O_5 é consistente com os resultados de Hsu *et al.* (2008), que afirmam que o AlNbO_4 só seria detectado em concentrações acima de 0,5% mol.

Quando 0,5% m/m de Nb_2O_5 foi adicionado à Al_2O_3 , outros picos não identificados foram detectados em posições de 22,84, 29,26 e 32,49° em 2θ , para as amostras tratadas a 1400°C, conforme

Figura 5-10 (b) e (c). Com o tratamento a 1500°C, um pico de baixa intensidade e de origem não identificada foi observado em $2\theta = 29,2^\circ$. A 1600°C também foi observado este pico na mesma posição angular, porém, nesta temperatura, também foi possível verificar os primeiros indícios da fase AlNbO_4 , com o surgimento de picos que puderam ser indexados usando a ficha ICDD número 00-041-0347.

Com o aumento do teor de Nb_2O_5 em Al_2O_3 passando para 2% m/m, puderam ser observados indícios da formação do AlNbO_4 para todas as temperaturas de tratamento térmico, sendo mais evidente na temperatura de 1600°C, conforme

Figura 5-11. Também foi verificada a presença de picos de baixa intensidade e de origem não identificada nas posições de 22,69 e 32,27° em 2θ em 1400°C, 22,71 e 32,31° em 2θ em 1500°C e 22,82 e 32,5 em 2θ em 1600°C, salientando que o pico entre 22 e 23° em 2θ

mostrou-se mais intenso na temperatura de 1500°C com considerável perda de intensidade a 1600°C.

Quando 4% m/m de Nb₂O₅ foi adicionado em Al₂O₃, a fase AlNbO₄ se fez presente para todas as temperaturas de tratamento térmico, tornando-se seus picos de difração mais pronunciados com o aumento da temperatura (Figura 5-12).

Os resultados, também indicam que o Nb₂O₅ reagiu completamente, mesmo na temperatura de processamento mais baixa uma vez que, após os tratamentos térmicos, nenhum vestígio de Nb₂O₅ foi detectado por DRX. Assim como para as demais composições estudadas, picos de baixa intensidade e de origem não identificada em 22,7 e 32,4° em 2θ também foram constatados.

Cabe ressaltar que os picos de origem não identificada nas mesmas posições angulares foram observados em outros estudos sobre o sistema Al₂O₃-Nb₂O₅, conforme relatado por Gomes *et al.* (2014a), (2014b), (2014c) e (2014d).

Destaca-se, também, que outros autores verificaram a presença destes picos, embora não tenham chamado atenção para os mesmos em seus estudos, como Acchar (1985), Yunlong *et al.* (2013), Trindade *et al.* (2014a), (2014b) e (2014c).

Trindade *et al.* (2014a) e (2014b) ao adicionarem 4% m/m de Nb₂O₅ em Al₂O₃ verificaram que apenas as fases Al₂O₃ e AlNbO₄ foram produzidas e, por meio de refinamento pelo método de Rietveld quantificaram o AlNbO₄ em 5,5% m/m. No entanto, é possível verificar picos nas regiões entre 22 a 23° e 32 a 33° 2θ que não foram considerados pelos autores, bem como efeitos de textura das amostras que não foram corretamente corrigidos.

Hassan *et al.* (2014), apesar de terem verificado pequenas alterações na posição dos picos da Al₂O₃ sinterizada a 1650°C e associarem este fenômeno a uma solução sólida entre a Al₂O₃ e o Nb₂O₅, não apontaram o surgimento de fases intrínsecas ao sistema Al₂O₃-Nb₂O₅, embora seja visível através dos padrões de difração apresentados o surgimento de picos não indexados pelos autores.

Como pela literatura as únicas fases previstas para o sistema Al₂O₃-Nb₂O₅ nesta faixa de concentração de Nb₂O₅ são Al₂O₃ e AlNbO₄, verificou-se a possibilidade dos picos não identificados estarem associados a contaminantes incorporados durante o processo ou impurezas dos pós de partida, que poderiam ter favorecido a formação de fases espúrias, durante o tratamento térmico.

Neste sentido, a única alternativa encontrada no banco de dados ICDD para identificar a origem dos picos de origem não identificada foi a fase NaNbO_3 , niobato de sódio. No entanto, isso significaria a presença de Na na amostra em concentrações suficientes para a formação de uma fase detectável por DRX, o que não foi verificado a partir dos resultados de FRX, Tabela 4-2.

Também se verificou que os picos de origem não identificada formaram-se com reprodutibilidade para as composições estudadas em diferentes temperaturas, inclusive sendo percebidos antes mesmo da formação do AlNbO_4 , quando 0,15% m/m de Nb_2O_5 foi incorporado em Al_2O_3 , conforme

Figura 5-9.

Ainda assim, considerando a suposta presença da fase NaNbO_3 , buscou-se realizar comparações específicas entre os picos de origem não identificada e os da fase NaNbO_3 na mesma posição angular a partir de informações da ficha ICDD número 01-074-2442 (Tabela 5-4).

Tabela 5-4. Comparativo entre os picos de origem não identificada e os da fase NaNbO_3 .

| <i>(hkl)</i> | NaNbO_3 | | Picos de Origem não Identificada |
|------------------|------------------|-----------------------|----------------------------------|
| | Intensidade (%) | Posição 2θ (°) | Posição 2θ (°) |
| (1 0 1) | 100 | 22,66 | 22,78 |
| ($\bar{1}$ 0 1) | 23,1 | 32,16 | |
| (0 1 1) | 75,9 | 32,29 | 32,39 |
| (1 0 1) | 59,2 | 32,37 | |

Conforme observado na Tabela 5-4, existe uma coerência entre os picos mais intensos da fase NaNbO_3 e dos picos de origem não identificada. Também se mostrou coerente o perfil do pico em $32,39^\circ 2\theta$ identificado por DRX, uma vez que o mesmo apresenta alargamento compatível com uma possível presença de 3 picos em posições 2θ muito próximas, justamente a situação encontrada no NaNbO_3 .

A Figura 5-13 mostra o detalhe da região onde o pico em $32,39^\circ 2\theta$ está presente na amostra contendo 4% m/m de Nb_2O_5 tratada a 1600°C .

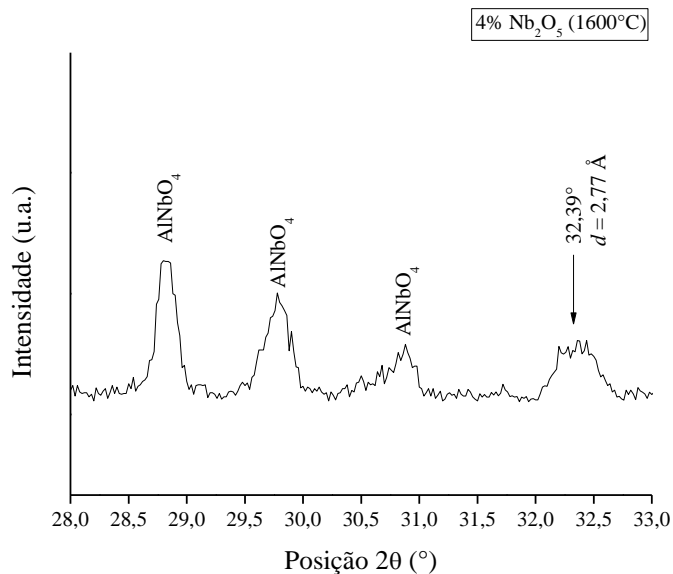


Figura 5-13. Detalhe da região onde o pico em 32,39° 2θ está presente.

Visando obter uma resolução mais fina deste conjunto de picos, foi realizada uma medida entre 32 a 33° 2θ, utilizando-se fendas de divergência de 0,3 e 0,3° e anti-espalhamento de 0,3 e 0,15° em passo de 0,01°/200s, conforme Figura 5-14.

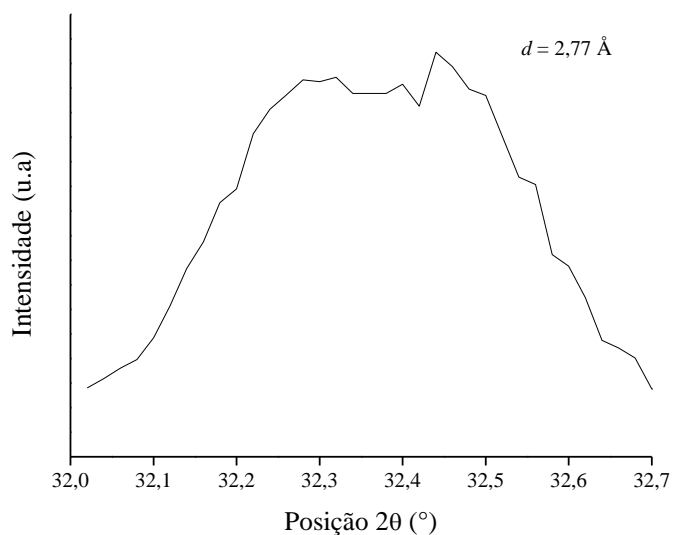


Figura 5-14. Detalhe do pico entre 32 e 33° 2θ.

A partir da Figura 5-14, não foi possível comprovar que o alargamento do pico observado em 32,4° 2θ fosse decorrente de um conjunto de 3 picos, como sugere a fase NaNbO₃.

Buscou-se, ainda, encontrar evidências desta fase de origem não identificada a partir de imagens por MEV, bem como sua identificação por EDS. No entanto, nenhum resultado foi obtido, conforme relatado no subitem 5.3 deste capítulo. Desta forma, a presença de Na foi descartada, assim como a presença de uma fase sódica no sistema.

Entretanto, diante do fato de que não puderam ser identificadas regiões distintas por meio da análise de imagem, que pudessem estar associadas a esta fase de origem não identificada, propôs-se a possibilidade desta fase não identificada possuir dimensões nanométricas.

Desta forma, estimou-se o tamanho de cristalito a partir das informações dos picos de origem não identificada, por meio da comparação da largura dos mesmos. Foi utilizado um padrão de LaB_6 (hexaboreto de lantânio), para a compensação do alargamento instrumental, conforme Figura 5-15.

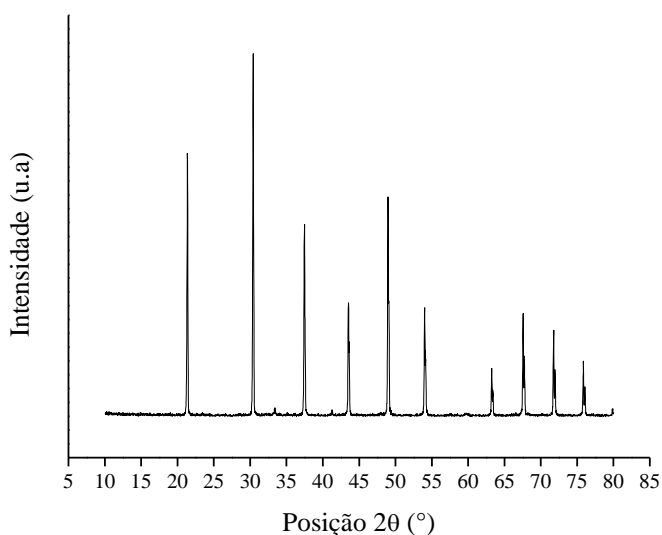


Figura 5-15. Padrão de LaB_6 utilizado para cálculo de tamanho de cristalito.

A Tabela 5-5 apresenta uma estimativa do tamanho de cristalito dos picos desconhecidos.

Tabela 5-5. Estimativa do tamanho de cristalito dos picos desconhecidos.

| Posição 2 θ ($^{\circ}$) | FWHM ($^{\circ}$) | D _{Scherrer} (nm) |
|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 22,78 | 0,315 | 48,56 |
| 32,39 | 0,315 | 49,57 |

Uma vez que tenham sido observadas fases de origem não identificada e que as mesmas não puderam ser indexadas pelas fases previstas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, não foi possível realizar de forma satisfatória a quantificação das fases formadas a partir de diferentes teores mássicos de Nb_2O_5 em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Como previamente descrito, a quantificação de fases pelo Método de Rietveld exige que todas as fases presentes em um determinado difratograma estejam indexadas.

Neste sentido, o Método de Rietveld foi utilizado para o ajuste dos perfis dos difratogramas, para o ajuste dos parâmetros de célula unitária da Al_2O_3 e, também, para uma estimativa da quantificação de AlNbO_4 formado, quando este apresentou picos com estatística suficiente para serem analisados pela técnica. Cabe ressaltar que as regiões dos picos de origem não identificada foram excluídas dos ajustes e, por este motivo, apenas uma estimativa pôde ser obtida.

Os valores quantificados, excluindo-se a fase de origem não identificada mostraram-se condizentes e satisfatórios para uma análise estimada. Como esperado, observou-se um maior teor de AlNbO_4 com o aumento da temperatura de sinterização.

A Tabela 5-6 apresenta uma estimativa de quantificação de fases pelo Método de Rietveld para as amostras contendo 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 $^{\circ}\text{C}$.

Já em Anexos e Apêndices, a Tabela 9-4 também apresenta os parâmetros de célula unitária ajustados pelo Método de Rietveld além dos resultados mostrados na Tabela 5-6.

Tabela 5-6. Estimativa de quantificação de fases pelo Método de Rietveld para as amostras contendo 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb₂O₅ e sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C.

(continua)

| 0% 1400°C | | | | |
|---|--------------------------|-----------------------|--------------------------|------------|
| Quantificação de Fases (% m/m) | | | Índices R (%) | |
| Al₂O₃-α | AlNbO₄ | R_{wp} | R_{esp} | GOF |
| 100 | 0 | 11,47 | 9,60 | 1,19 |
| 0% 1500°C | | | | |
| 100 | 0 | 10,46 | 9,48 | 1,10 |
| 0% 1600°C | | | | |
| 100 | 0 | 12,70 | 9,53 | 1,33 |
| 0,15% 1400°C | | | | |
| Não quantificado | Não quantificado | 11,52 | 9,55 | 1,20 |
| 0,15% 1500°C | | | | |
| Não quantificado | Não quantificado | 12,94 | 9,62 | 1,34 |
| 0,15% 1600°C | | | | |
| Não quantificado | Não quantificado | 11,90 | 9,33 | 1,27 |
| 0,5% 1400°C | | | | |
| Não quantificado | Não quantificado | 10,04 | 9,54 | 1,05 |
| 0,5% 1500°C | | | | |
| Não quantificado | Não quantificado | 10,67 | 9,50 | 1,12 |
| 0,5% 1600°C | | | | |
| Não quantificado | Não quantificado | 14,70 | 9,61 | 1,53 |
| 2% 1400°C | | | | |
| 99,41 | 0,59 | 12,53 | 10,16 | 1,23 |
| 2% 1500°C | | | | |
| 99,44 | 0,56 | 13,53 | 9,41 | 1,43 |
| 2% 1600°C | | | | |
| 98,25 | 1,75 | 12,87 | 10,09 | 1,27 |

(conclusão)

| 4% 1400°C | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------|------------------|------|
| Quantificação de Fases (% m/m) | | | Índices R (%) | |
| Al ₂ O ₃ -α | AlNbO ₄ | R _{wp} | R _{esp} | GOF |
| 95,32 | 4,68 | 11,83 | 9,14 | 1,29 |
| 4% 1500°C | | | | |
| 96,60 | 3,40 | 12,16 | 9,10 | 1,33 |
| 4% 1600°C | | | | |
| 94,79 | 5,21 | 15,27 | 9,71 | 1,57 |

A partir do ajuste dos parâmetros de célula unitária da Al₂O₃, pôde-se determinar a razão *c/a* das amostras em função do teor de Nb₂O₅ e da temperatura de sinterização, conforme Figura 5-16.

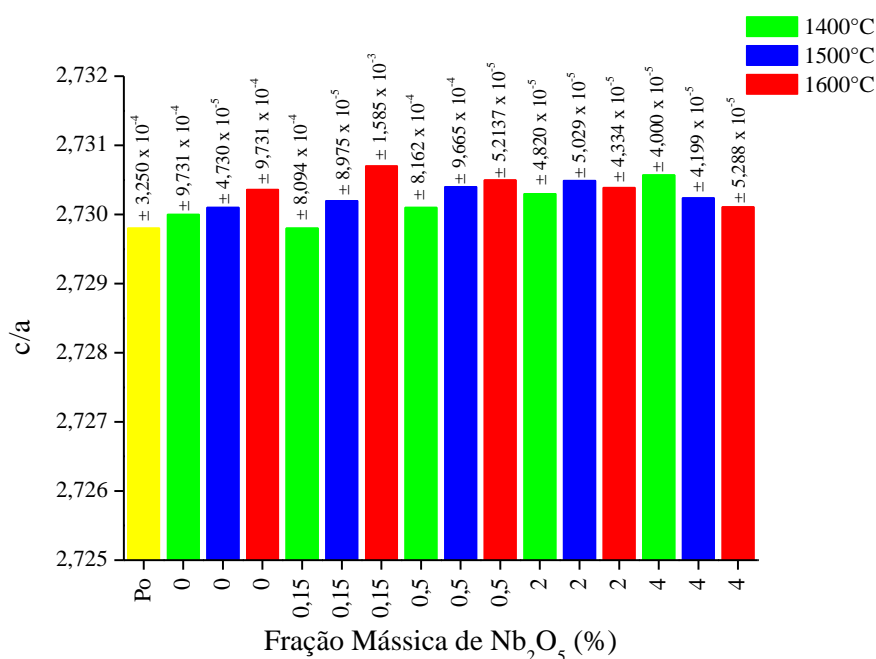


Figura 5-16. Razão *c/a* da célula unitária da Al₂O₃ em função da fração mássica de Nb₂O₅ e da temperatura de sinterização.

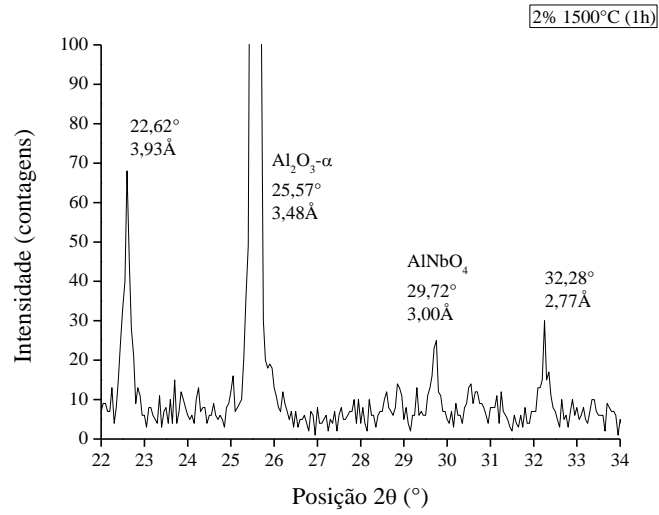
A partir dos resultados apresentados na Figura 5-16, não foi possível observar uma distorção significativa da estrutura da Al₂O₃ ocasionada pela presença de um defeito na rede cristalina, indicando que não foi encontrada nenhuma evidência que exista algum nível de

solubilidade de Nb em Al_2O_3 . Este fato estaria em acordo com a literatura que, não referem limites de solubilidade entre Al_2O_3 e Nb_2O_5 para as concentrações estudadas.

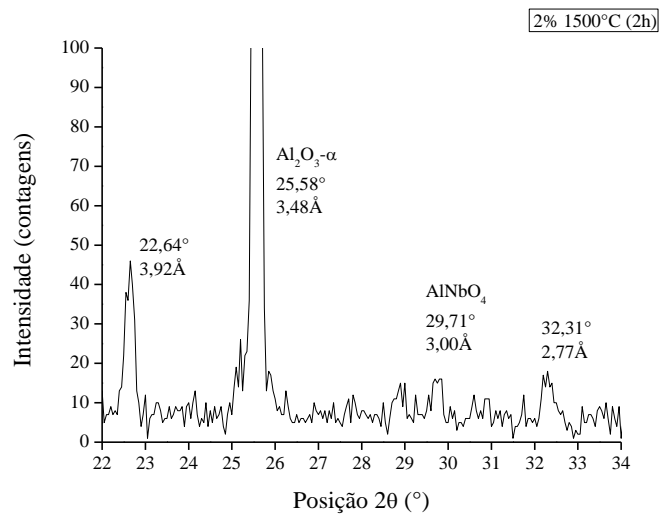
Desta forma, alterações na temperatura de sinterização ou na concentração de Nb_2O_5 utilizado não mostraram efeitos sistemáticos na deformação da rede da Al_2O_3 .

Com o intuito de verificar se a fase de origem não identificada poderia ser uma fase metaestável, investigou-se, a partir da amostra contendo 2% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1500°C , se os picos das fases de origem não identificada sofreriam alterações em decorrência de um aumento do tempo de tratamento térmico.

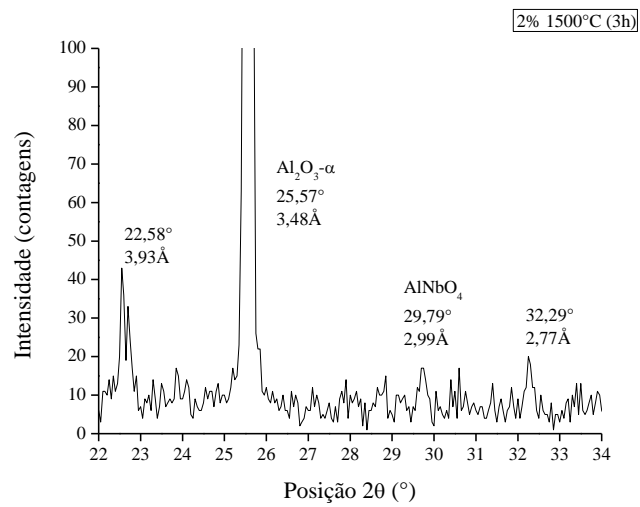
Os difratogramas da amostra 2% sinterizada a 1500°C com aumento gradual do tempo de tratamento térmico podem ser observados na Figura 5-17 e Figura 5-18.



(a)

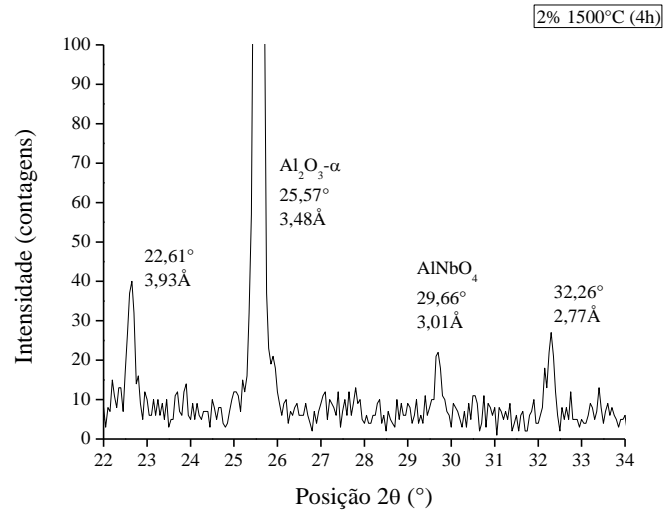


(b)

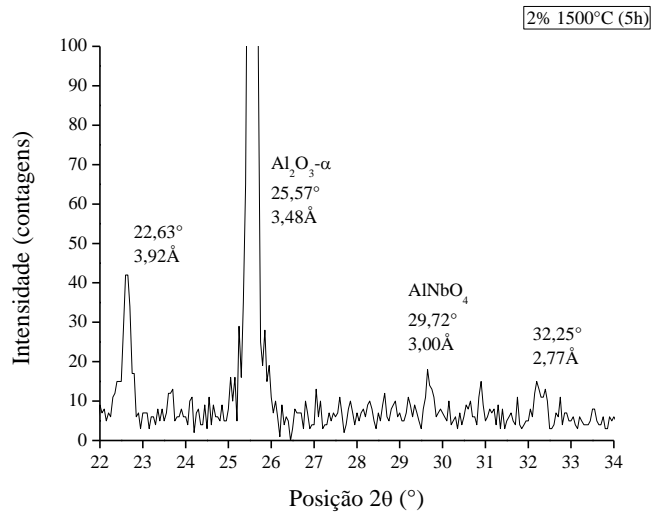


(c)

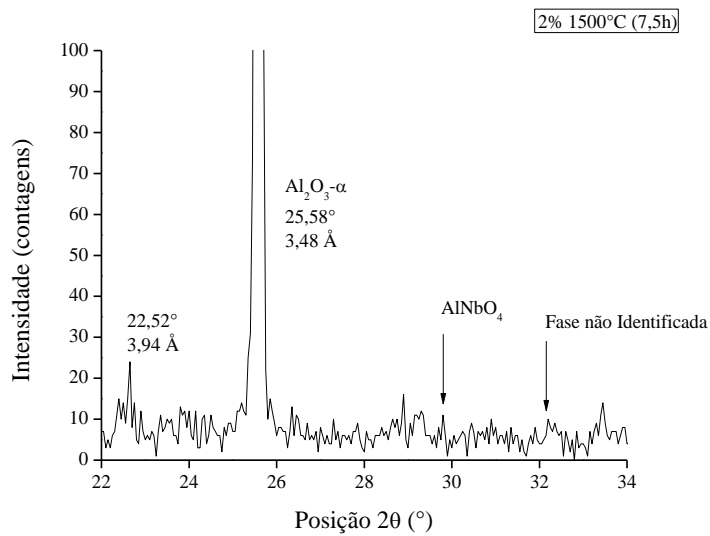
Figura 5-17. Difratomogramas da amostra 2% sinterizada a 1500°C por (a) 1h, (b) 2h e (c) 3h.



(a)



(b)



(c)

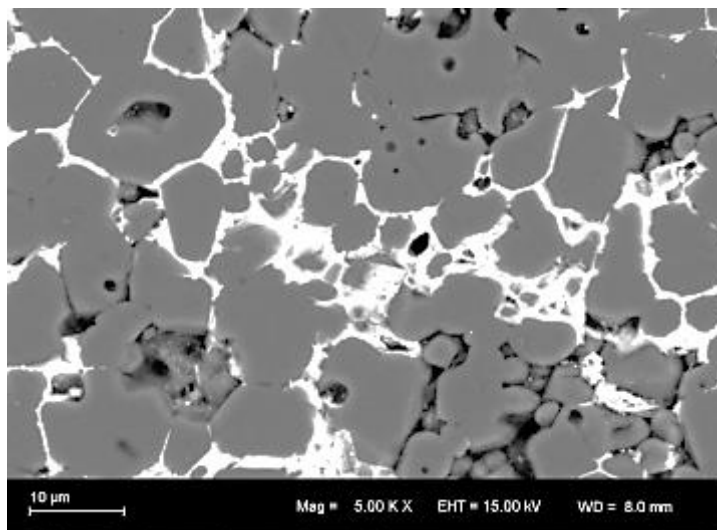
Figura 5-18. Difratogramas da amostra 2% sinterizada a 1500°C por (a) 4h, (b) 5h e (c) 7,5h.

A partir dos resultados observados na Figura 5-17 e Figura 5-18, verificou-se que com o aumento do tempo de sinterização houve uma diminuição das intensidades dos picos da fase de origem não identificada, assim como os do AlNbO_4 .

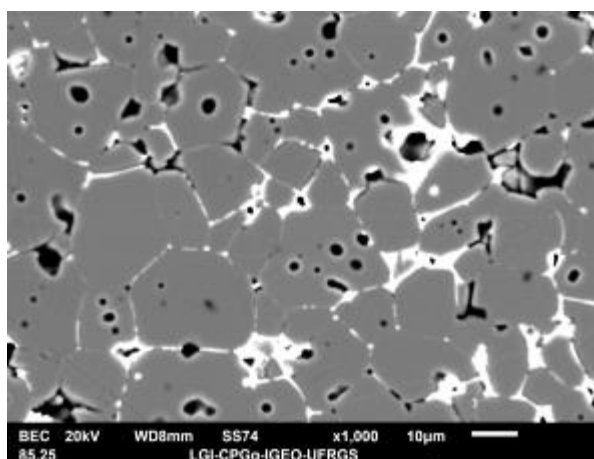
Apesar de sugerir que o aumento do tempo de sinterização pudesse de fato extinguir a fase de origem não identificada, comprovando, então, que a mesma seria uma fase metaestável, a diminuição da intensidade dos picos do AlNbO_4 , que de acordo com o diagrama de equilíbrio, Figura 3-5 seria a fase estável nesta concentração de Nb_2O_5 incorporado, parece estar em desacordo com o próprio diagrama de equilíbrio.

No entanto, parece razoável interpretar que a diminuição das intensidades dos picos da fase de origem não identificada e dos picos do AlNbO_4 estejam relacionadas ao próprio mecanismo de sinterização que ocorre quando Nb_2O_5 é adicionado em Al_2O_3 . Como mencionado por Acchar (1985), o Nb_2O_5 favorece a sinterização da Al_2O_3 por permitir o crescimento de seus grãos. Desta forma, é possível que, com o aumento do tempo de sinterização, um crescimento significativo do tamanho dos grãos da Al_2O_3 tenha ocorrido, ocasionando efeitos de orientação preferencial que podem alterar as intensidades dos picos de difração.

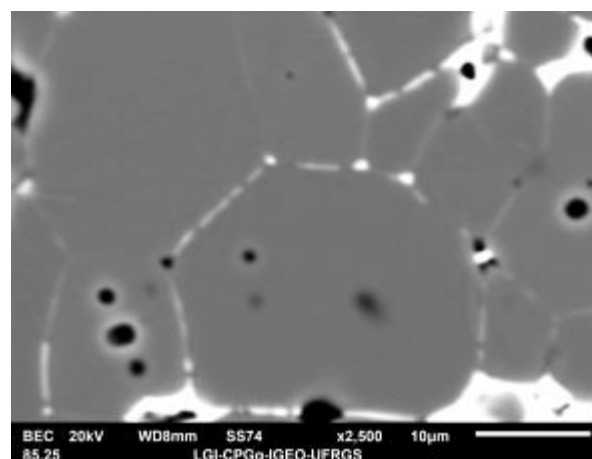
Este fenômeno pode ser visualizado pelas imagens por MEV da amostra submetida ao tratamento térmico a 1500°C por 1h e após 7,5h (Figura 5-19).



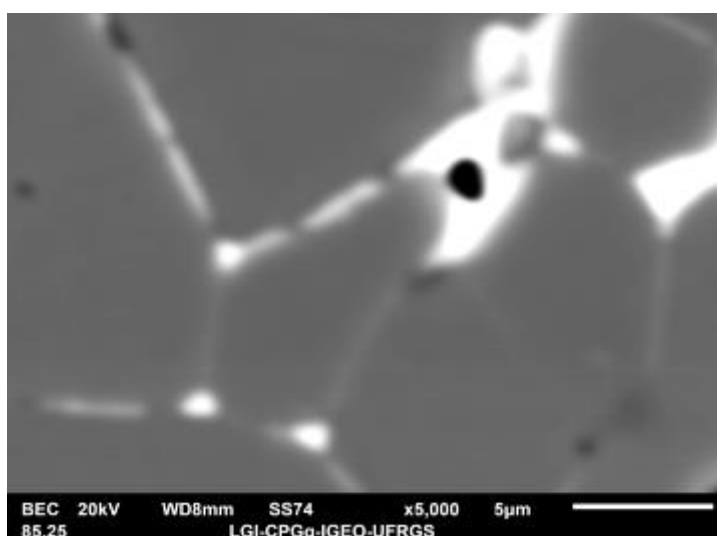
(a)



(b)



(c)



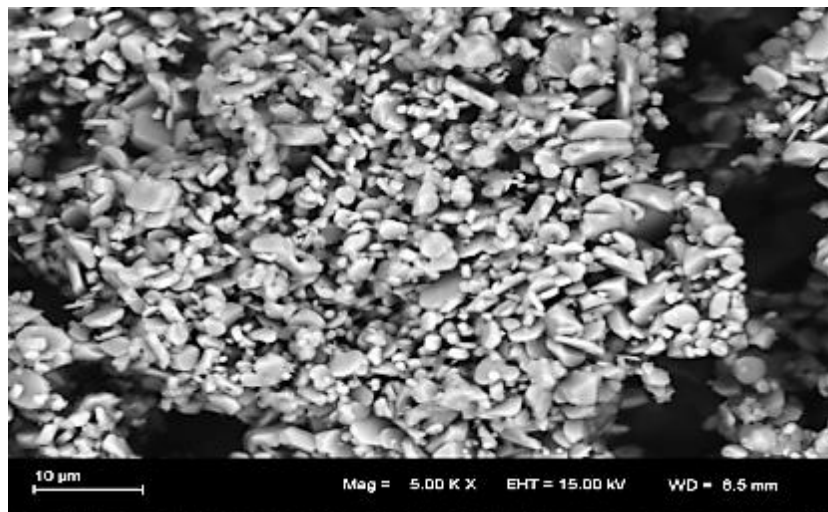
(d)

Figura 5-19. Imagens por MEV da amostra contendo 2% m/m de Nb_2O_5 sinterizada a 1500°C por: (a) 1h (5000X), (b) 7,5h (1000X), (c) 7,5h (2500X) e (d) 7,5h (5000X).

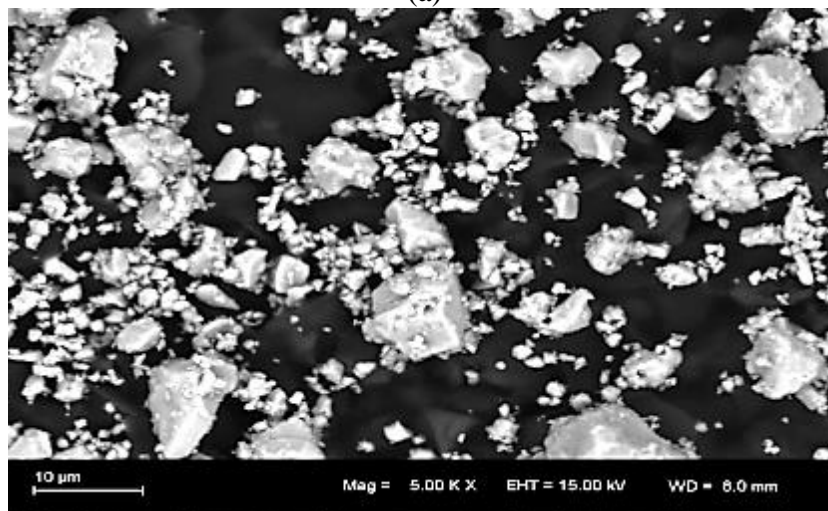
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A seguir, são apresentadas as imagens por MEV dos pós de partida e das amostras estudadas, agrupadas por composição em cada temperatura de tratamento térmico.

A Figura 5-20 mostra as imagens por MEV dos pós de partida Al_2O_3 (APC-G) e Nb_2O_5 (HP-311).

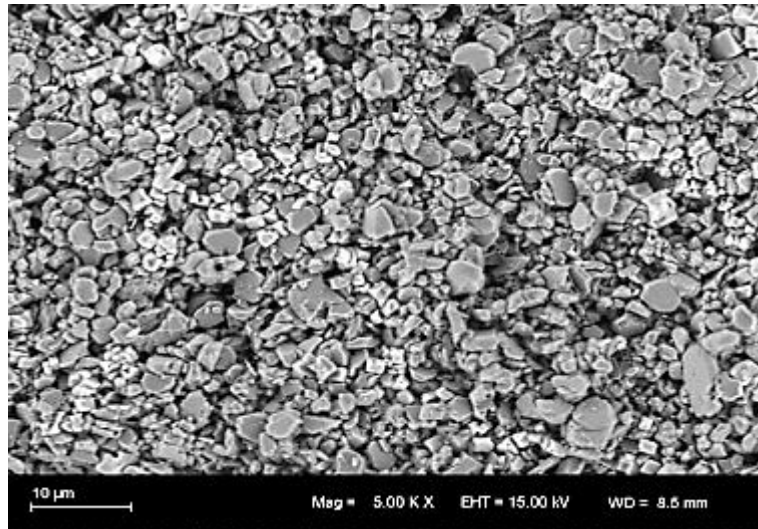


(a)

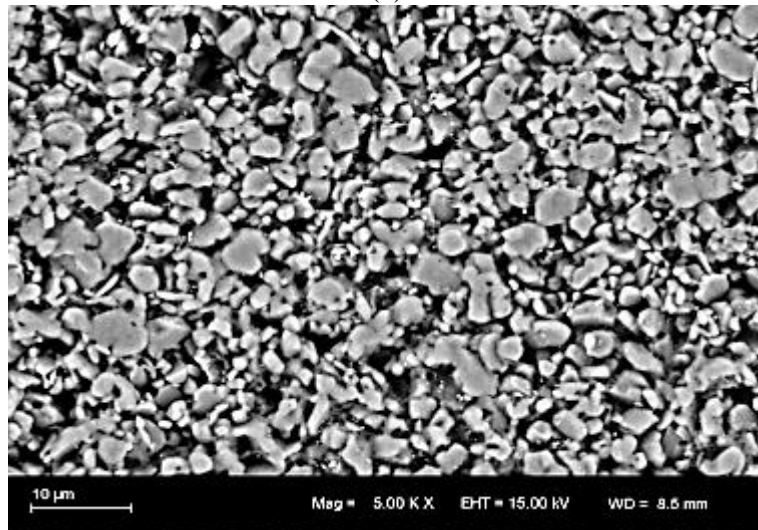


(b)

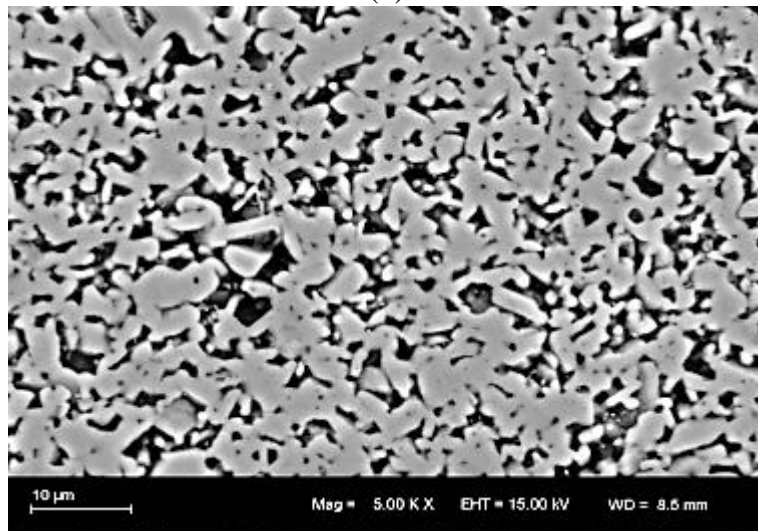
Figura 5-20. Imagens por MEV dos pós de partida Al_2O_3 (APC-G) (a) e Nb_2O_5 (HP-311) (b) (5000X).



(a)

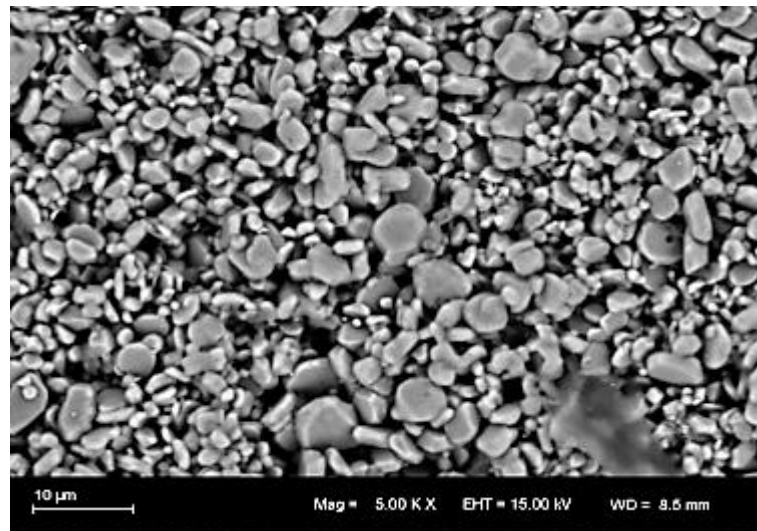


(b)

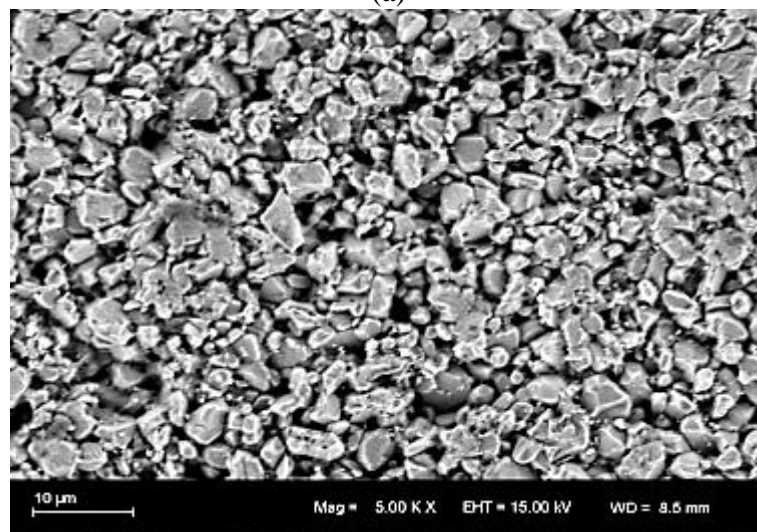


(c)

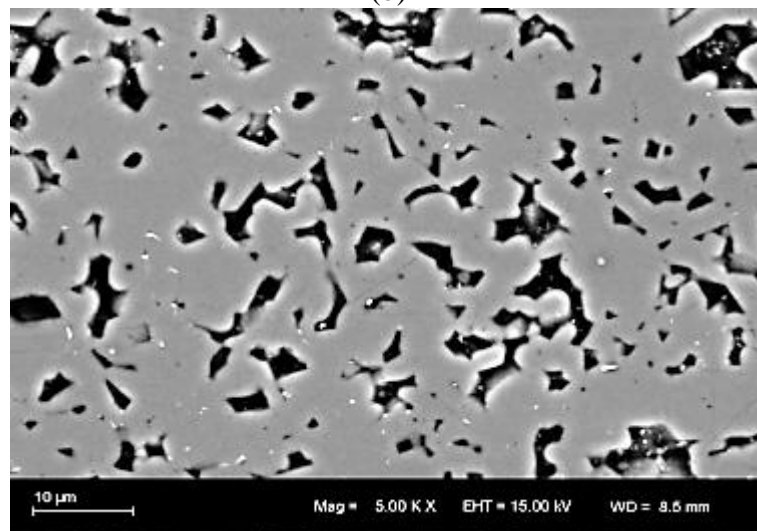
Figura 5-21. Imagens por MEV das amostras de Al_2O_3 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X)



(a)

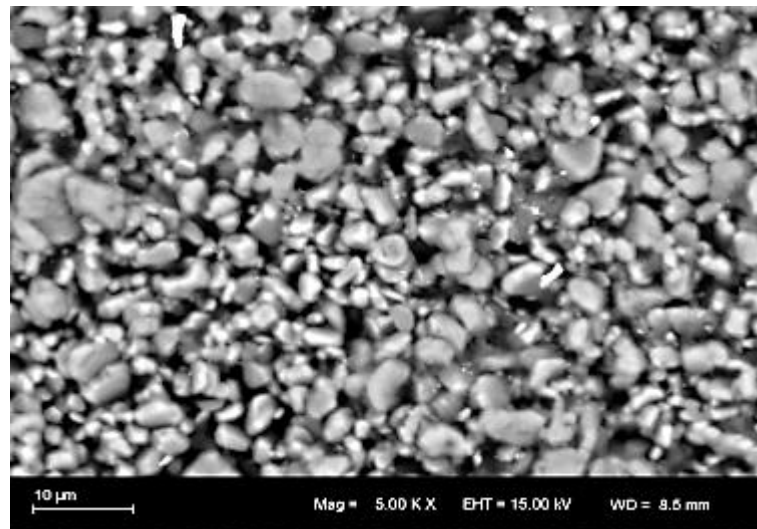


(b)

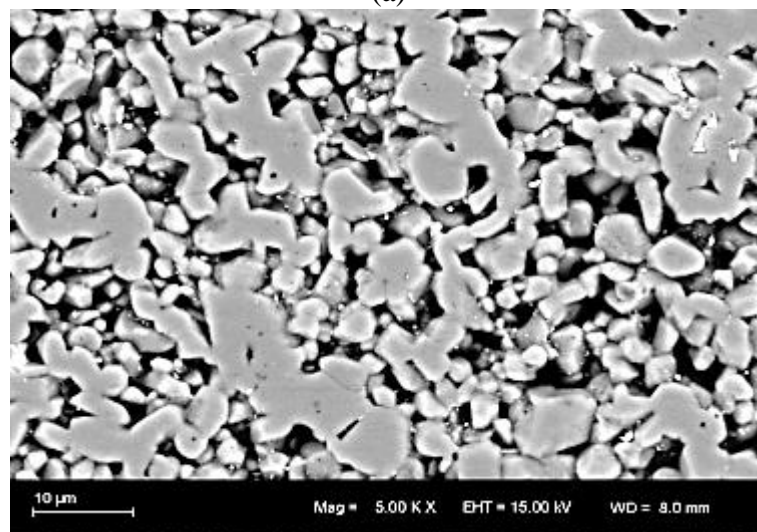


(c)

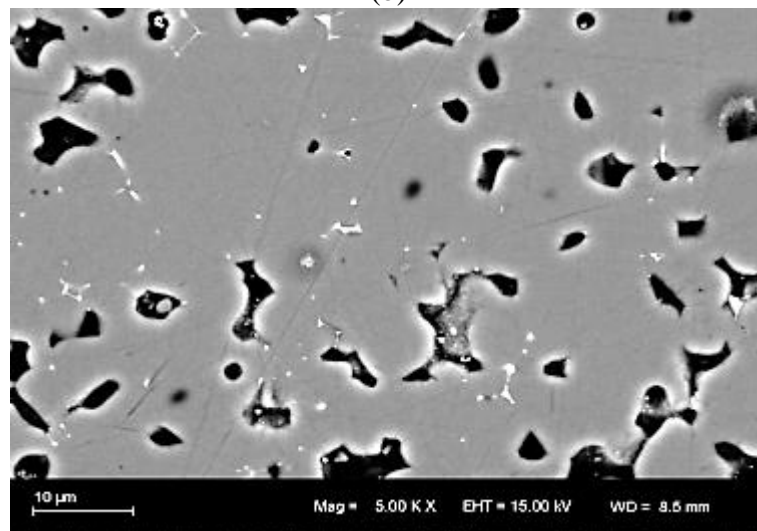
Figura 5-22. Imagens por MEV das amostras contendo 0,15% m/m de Nb_2O_5 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X).



(a)

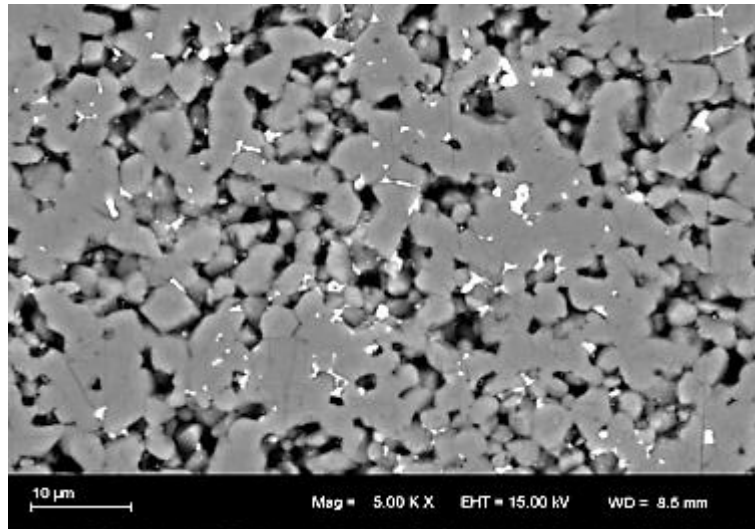


(b)

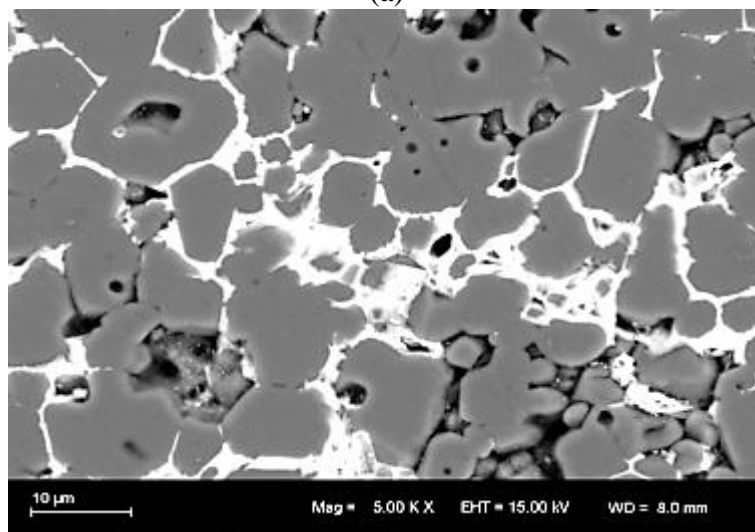


(c)

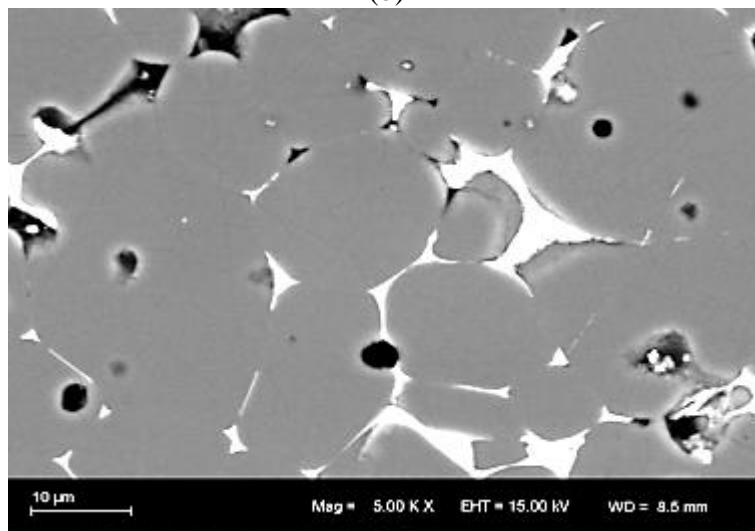
Figura 5-23. Imagens por MEV das amostras contendo 0,5% m/m de Nb_2O_5 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X).



(a)

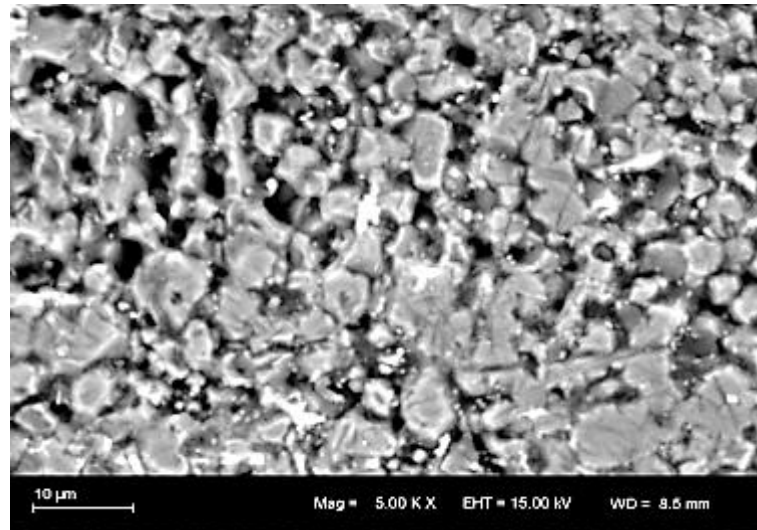


(b)

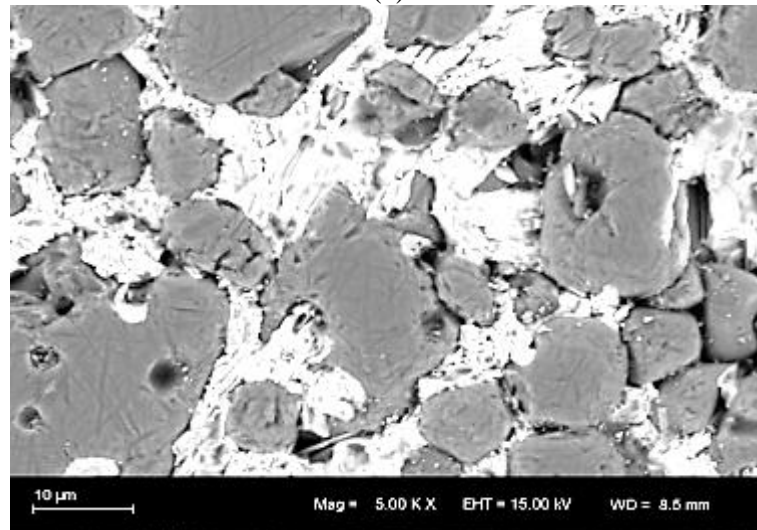


(c)

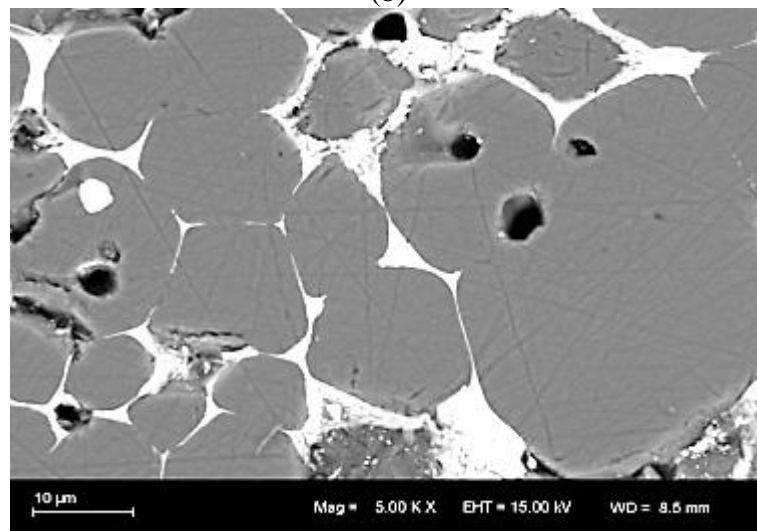
Figura 5-24. Imagens por MEV das amostras contendo 2% m/m de Nb_2O_5 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X).



(a)



(b)



(c)

Figura 5-25. Imagens por MEV das amostras contendo 4% m/m de Nb_2O_5 sinterizadas a (a) 1400, (b) 1500 e (c) 1600°C (5000X).

A partir da Figura 5-20, foi possível verificar que os pós de partida de Al_2O_3 (APC-G) (a) e Nb_2O_5 (HP-311) (b) são constituídos por partículas com formatos e tamanhos distintos, não homogêneos e aglomerados em blocos, tendo o pó de Al_2O_3 menor tamanho de partícula em comparação ao pó de Nb_2O_5 .

É possível verificar pela Figura 5-21, que as amostras contendo apenas Al_2O_3 somente foram efetivamente sinterizadas, apresentando empescoçamento de partículas, a 1600°C (Figura 5-21c). Em temperaturas de 1400°C (Figura 5-21a) e 1500°C (Figura 5-21b), apenas verificaram-se partículas altamente compactadas. Este comportamento possivelmente está relacionado ao tempo do patamar de queima, fixado em 60 min para todas as temperaturas estudadas.

A partir da adição de 0,15% m/m de Nb_2O_5 (Figura 5-22), além do aumento do tamanho do grão com o aumento da temperatura de sinterização, observou-se para a amostra sinterizada a 1600°C (Figura 5-22c) a formação de regiões com tons de cinza mais claros entre os grãos de Al_2O_3 . No entanto, a composição de fases dessas regiões é desconhecida, uma vez que os padrões de difração de raios X destas amostras mostraram unicamente, além dos picos de Al_2O_3 - α , picos que não correspondem a nenhuma das fases conhecidas no sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 . Portanto, muito possivelmente, estas regiões com tons de cinza mais claros são responsáveis pelos picos de difração de origem não identificada.

Quando 0,5% m/m de Nb_2O_5 foi incorporado (Figura 5-23), foi possível verificar que: a 1400°C já se observou o início da sinterização (Figura 5-23a); a 1500°C foi possível verificar a formação de pescoço e precipitação de fase intergranular (Figura 5-23b); a 1600°C a sinterização já ocorre de forma avançada, com diminuição dos poros e aumento do tamanho de grão (Figura 5-23c). Também se observou a 1600°C , a presença de uma segunda fase entre os grãos de Al_2O_3 , que foi associada à fase identificada por DRX como AlNbO_4 (Figura 5-10).

Quando 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 foram incorporados (Figura 5-24 e Figura 5-25, respectivamente) a fase intergranular, associada à fase identificada por DRX como AlNbO_4 , formou-se entre os grãos da Al_2O_3 já a partir de 1400°C (Figura 5-24a), ou seja, em temperatura abaixo da temperatura do eutético ($1425^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$) (Figura 3-5). Este fato sugeriria que a formação da fase intergranular se daria por sinterização por fase líquida. No entanto, nas concentrações de 2 e 4 % m/m de Nb_2O_5 sinterizadas a 1400°C , o que se observam são regiões esparsas com tons de cinza mais claros, mas também regiões com tons de cinza mais claros que já se mostram como fase intergranular, preenchendo os grãos de Al_2O_3 , o que sugere que além da sinterização por fase sólida, abaixo do eutético também ocorre sinterização por fase líquida.

Com o aumento da temperatura de sinterização, esta fase parece se espalhar entre os grãos de Al_2O_3 , o que implica ter um efeito sobre os mecanismos de crescimento de grão, como previamente proposto na literatura. As amostras sinterizadas a 1600°C (Figura 5-25c) possuem grãos visivelmente maiores, quando comparadas a 1400°C (Figura 5-24a) e 1500°C (Figura 5-24b).

Segundo Acchar (1985), a fase AlNbO_4 presente entre os contornos de grão de Al_2O_3 intensifica o caminho de difusão do agente difusor, o Al intersticial, aumentando a mobilidade dos contornos de grão e promovendo, então, a densificação do material. O mecanismo proposto para explicar este fenômeno foi a diminuição da barreira de energia para a difusão intergranular do Al^{3+} . Acchar (1985) afirma também que a concentração mínima de Nb_2O_5 necessária para a formação do AlNbO_4 seria da ordem de 4% m/m. No entanto, os resultados deste trabalho mostram que, a partir de 0,5% m/m de Nb_2O_5 já foi possível identificar por DRX a presença de AlNbO_4 .

Hassan *et al.* (2014) afirmam que o aumento do teor de Nb_2O_5 favorece o crescimento anormal dos grãos de Al_2O_3 . No entanto, não observaram fases intergranulares por análises de MEV e sim regiões claras e esparsas na microestrutura das amostras sinterizadas a 1650°C as quais identificaram como Nb_2O_5 . Esta afirmação é questionável, uma vez que o Nb_2O_5 funde a temperaturas próximas a 1450°C reagindo com a Al_2O_3 e formando niobatos com diferentes estequiometrias, conforme observado no diagrama de equilíbrio proposto por Layden (1963). O mais provável, neste caso, é que a temperatura excessivamente elevada utilizada pelos autores tenha favorecido a volatilização dos niobatos, que fundem em temperaturas de até 1560°C , conforme previamente relatado, e que, por este motivo, os autores não tenham verificado a formação dos niobatos.

Hsu *et al.* (2008) também constataram que há aumento da densificação, assim como o aumento do crescimento de grão, com o aumento do teor de Nb_2O_5 e uso de temperaturas mais elevadas, porém não encontraram vestígios de fases intergranulares. As amostras foram quimicamente atacadas para a revelação da microestrutura antes da realização das análises por MEV, o que pode ter eliminado vestígios de uma fase minoritária nos contornos de grão de Al_2O_3 .

Acchar (1985) observou um crescimento exagerado de alguns grãos que estão em contato com grãos pequenos. Este comportamento também foi verificado neste estudo e fica evidente a partir da observação da Figura 5-23 (b) e (c), Figura 5-24 (a), (b) e (c) e Figura 5-25 (b) e (c).

Acchar (1985) também verificou um arrancamento dos grãos (*pull-out*) durante o polimento das amostras, que atribuiu à fraca resistência mecânica e excessiva porosidade. Este efeito, também observado por Manning *et al.* (1972), foi verificado neste trabalho e pode ser observado com maior severidade na Figura 5-23 (c), Figura 5-24 (a), (b) e (c) e Figura 5-25 (b) e (c).

A porosidade observada nas micrografias estudadas neste trabalho, também foi verificada nos estudos de Acchar (1985), que a relaciona à rápida cinética de sinterização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Também a relaciona à volatilização do Nb_2O_5 e ao desvio de estequiometria ($\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$) em elevadas temperaturas, devido à perda de oxigênio e anisotropia térmica do Nb_2O_5 .

No entanto, todo o Nb_2O_5 disponível no sistema foi completamente reagido para a formação do AlNbO_4 e, muito possivelmente, para a fase de origem desconhecida, uma vez que nenhum vestígio do Nb_2O_5 foi identificado por DRX nas amostras após tratamento térmico.

Considerando que as regiões com tons de cinza mais claros nas imagens por MEV estejam associadas ao local onde o Nb_2O_5 estaria presente antes dos tratamentos térmicos e que, após os tratamentos térmicos todo o Nb_2O_5 reagiu, as regiões com tons de cinza mais claros correspondem, então, ao AlNbO_4 e, muito possivelmente, à fase de origem não identificada.

Neste aspecto, abriu-se a discussão com relação ao sentido em que a reação para a formação do AlNbO_4 ocorre.

Matsuo (1976) sugere que o processo de reação consista em uma transferência de Nb_2O_5 para a Al_2O_3 em um processo termicamente ativado de difusão superficial e por contorno de grão. Já Acchar (1985) e Trindade *et al.* (2014b) afirmam que a reação ocorreria através da substituição do Al^{3+} pelo Nb^{5+} na rede da Al_2O_3 , ou seja, uma transferência de Al_2O_3 para Nb_2O_5 .

Neste trabalho, apesar de não terem sido observadas distorções significativas na estrutura cristalina da Al_2O_3 , considera-se que haja uma transferência de Al_2O_3 para o Nb_2O_5 .

A Figura 5-26 mostra o detalhe da região analisada por EDS da amostra contendo 0,15% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1600°C .

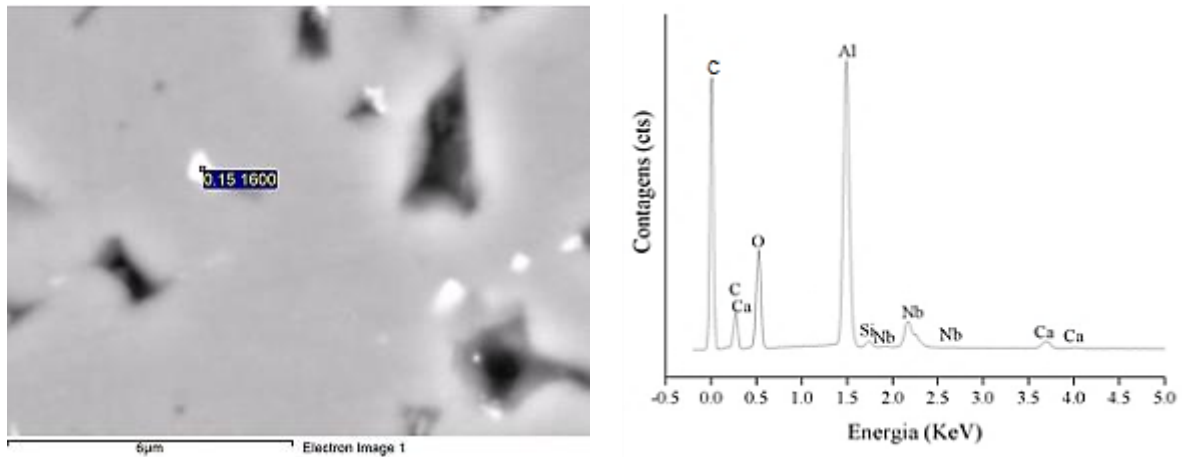


Figura 5-26. Imagem por MEV e espectro de EDS da amostra contendo 0,15% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1600°C .

Pelo fato de que a amostra contendo 0,15% m/m de Nb_2O_5 sinterizada a 1600°C ter apresentado picos de origem não identificada nas análises de DRX que não puderam ser explicados pela formação do AlNbO_4 ou outros niobatos previstos no sistema, buscou-se verificar por meio de análise por EDS, a composição química da região intergranular, uma vez que, possivelmente, nesta região esteja localizada a fase não identificada de forma isolada, conforme Figura 5-26. Foram identificados, como previsto, os elementos Al e Nb. No entanto, também foram identificados Ca e Si. A presença destes elementos possivelmente está relacionada a impurezas introduzidas durante o polimento ou na preparação da amostra para a análise de MEV.

Os resultados da análise por EDS da amostra contendo 2% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1500°C são mostrados na Figura 5-27.

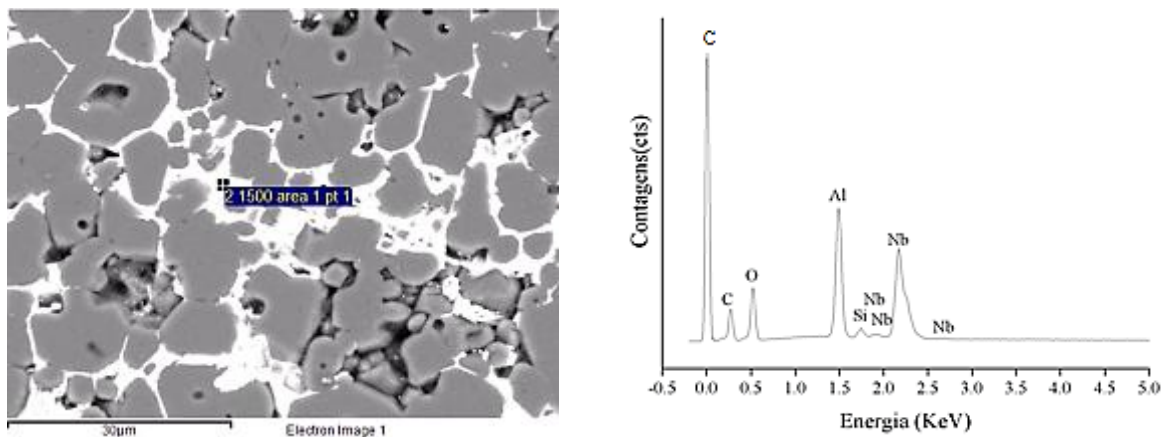


Figura 5-27. Imagem por MEV e espectro de EDS da amostra contendo 2% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1500°C .

Com o aumento do teor de Nb_2O_5 incorporado, observou-se um aumento da fase intergranular que, analisada por EDS, apresenta o Al e Nb como elementos em maior concentração.

Uma varredura mais detalhada foi realizada para a amostra contendo 4% m/m de Nb_2O_5 sinterizada a 1600°C , conforme Figura 5-28.

Posicionando-se o detector por EDS em diferentes regiões de contorno de grão, verificou-se repetidamente os elementos Al e Nb, confirmando, então, que o AlNbO_4 localiza-se em posições intergranulares.

A análise por EDS também permitiu descartar a possibilidade de que a fase de origem não identificada detectada por DRX fosse formada por niobatos sódicos. Não foram encontrados vestígios de Na que pudessem ajudar a indexação desta fase.

Desta forma, as evidências sugerem que, possivelmente, a fase não identificada tenha em sua composição Al e Nb na forma de niobatos com estequiometrias desconhecidas.

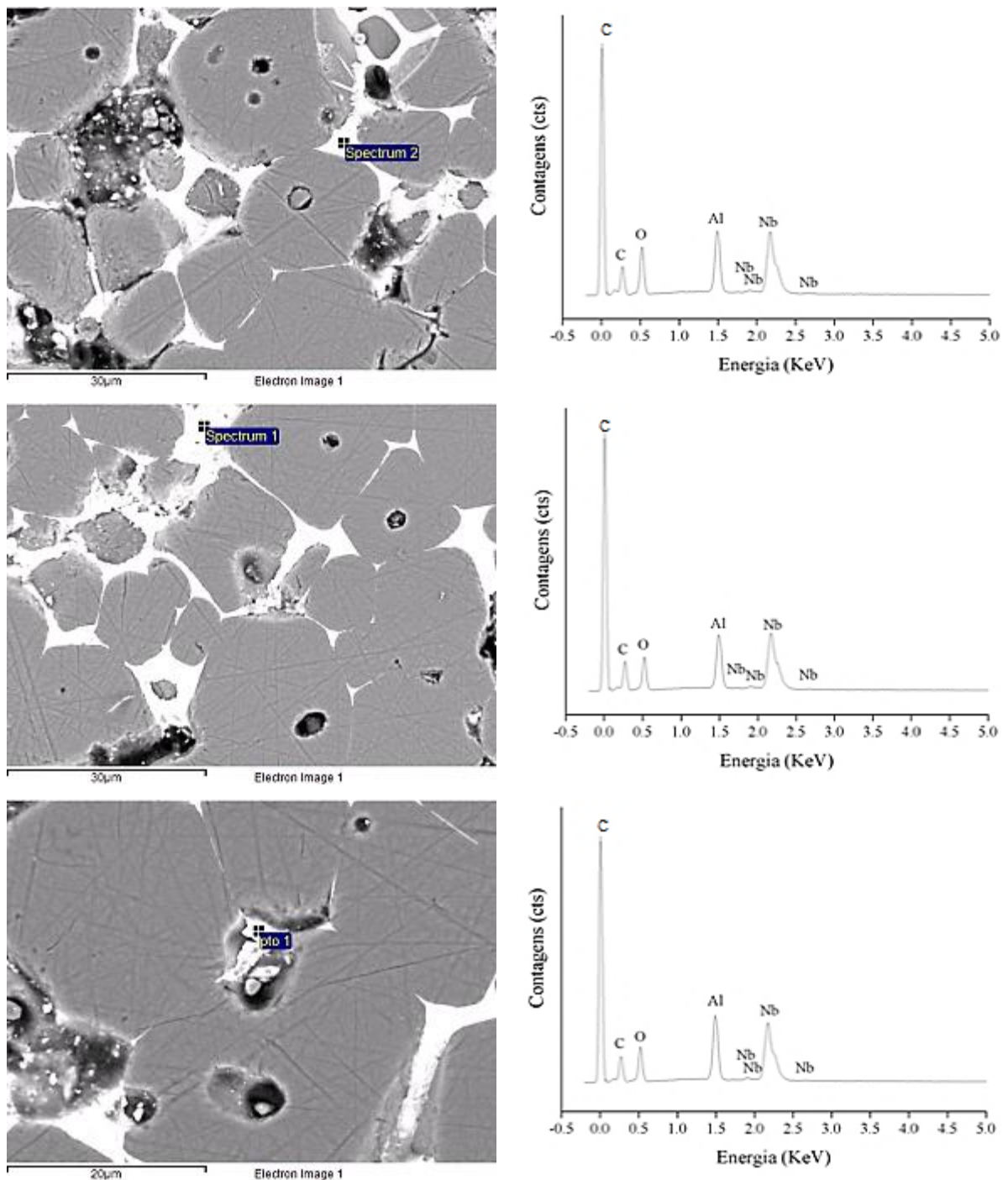


Figura 5-28. Imagem por MEV e espectros de EDS da amostra contendo 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1600°C .

A partir da amostra contendo 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizada a 1600°C , medidas de WBS foram realizadas com o intuito de se verificar a composição química das regiões de contorno de grão, através da análise de um determinado perfil iniciando em uma região totalmente cinza (admitindo-se um grão de Al_2O_3) alongando-se por dentre a região mais clara (admitindo-se o AlNbO_4) e estendendo-se até uma nova região totalmente cinza.

Com o intuito de verificar como o Al e o Nb se encontram dispersos na microestrutura da amostra, uma imagem por MEV foi adquirida e, a partir desta, realizou-se uma varredura para a obtenção de um mapa de raios X característicos, conforme apresentado na Figura 5-29.

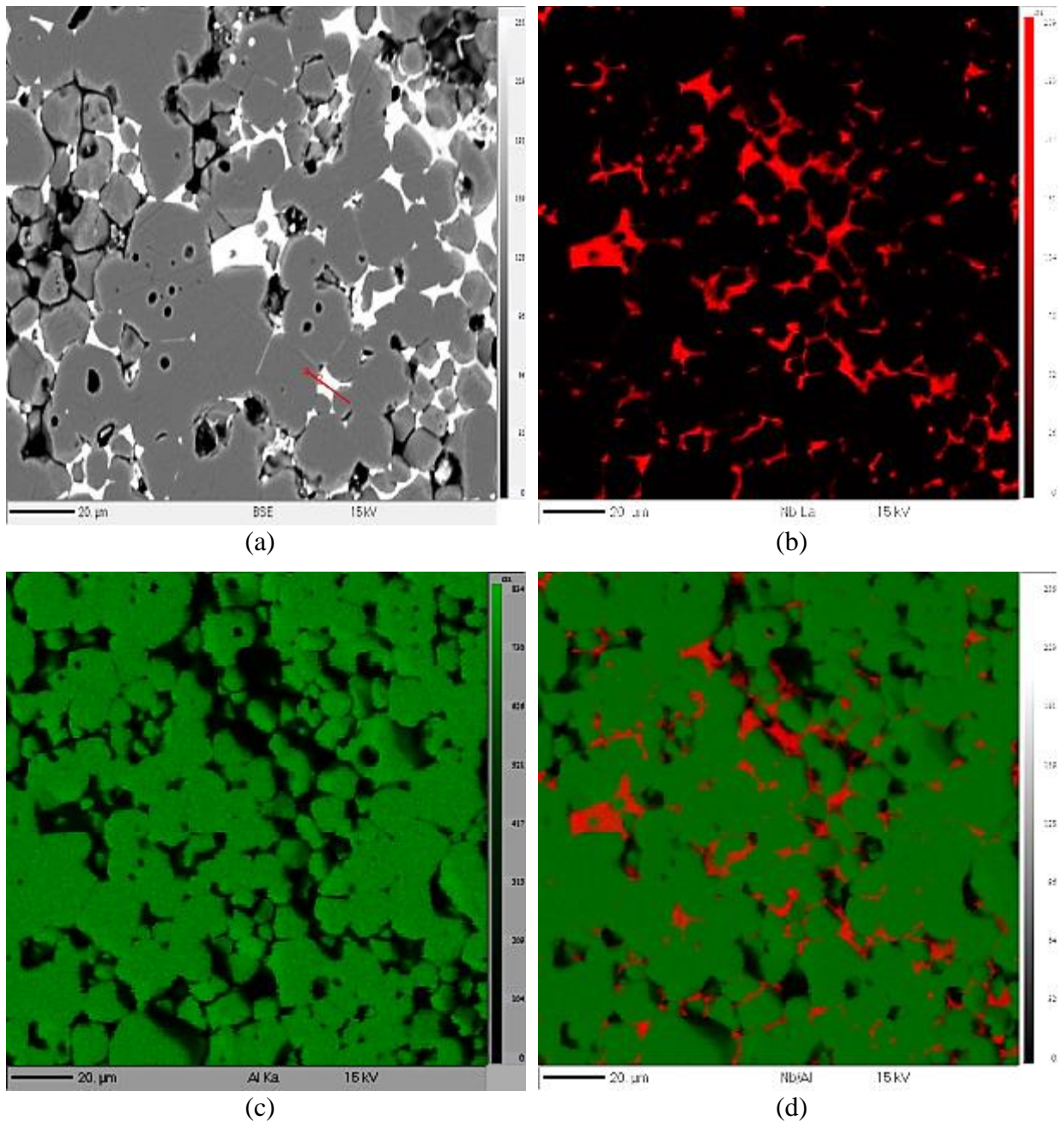
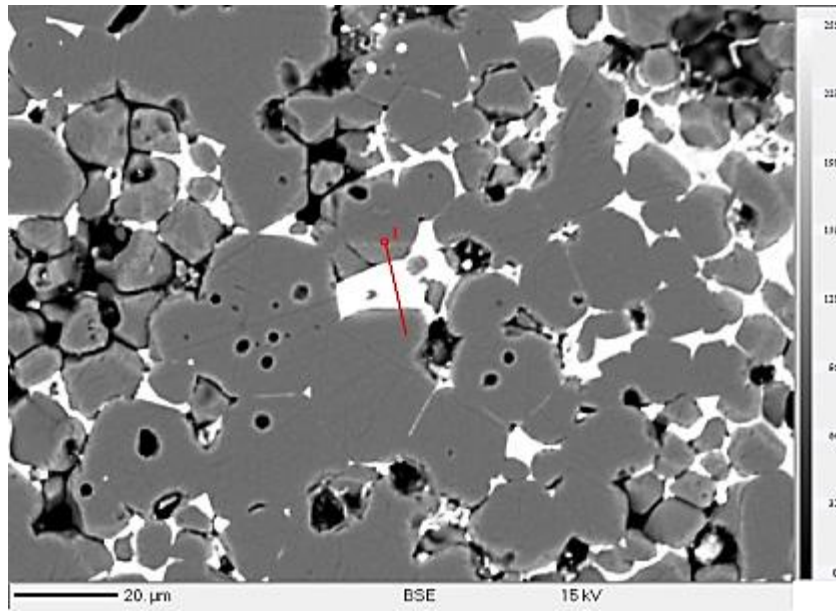
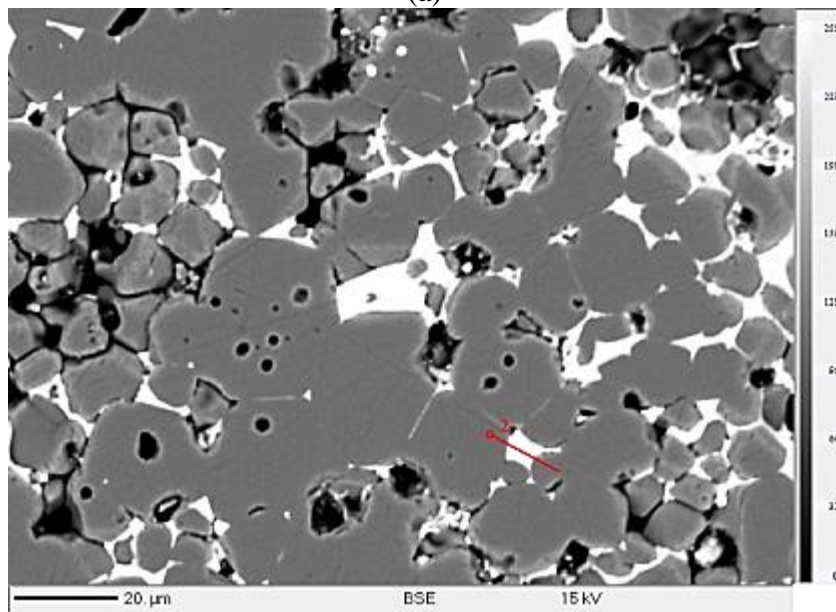


Figura 5-29. (a) Imagem por MEV, (b) Nb L α na cor vermelha, (c) Al K α na cor verde e (d) mescla de Nb L α e Al K α .

A Figura 5-30 mostra as imagens por MEV dos perfis escolhidos (Linha 1 (a) e 2 (b)) que foram analisados utilizando-se uma tensão de aceleração de 15 kV durante a varredura.



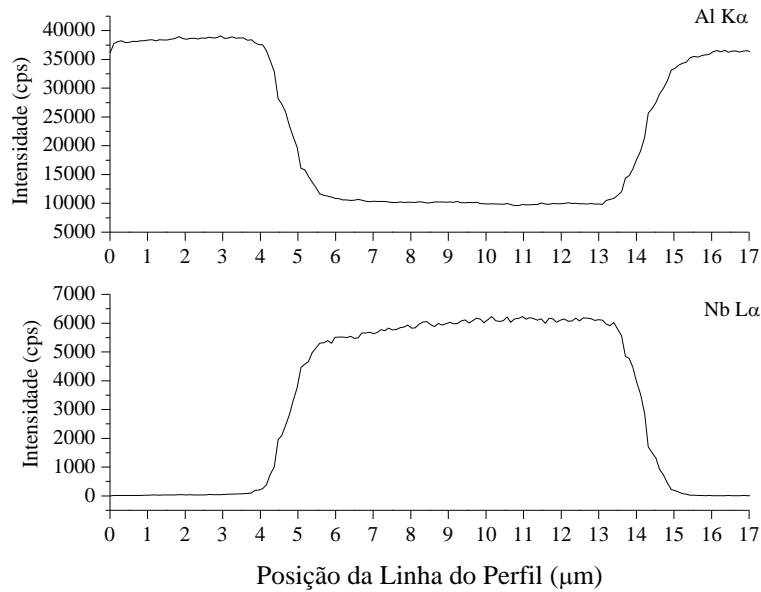
(a)



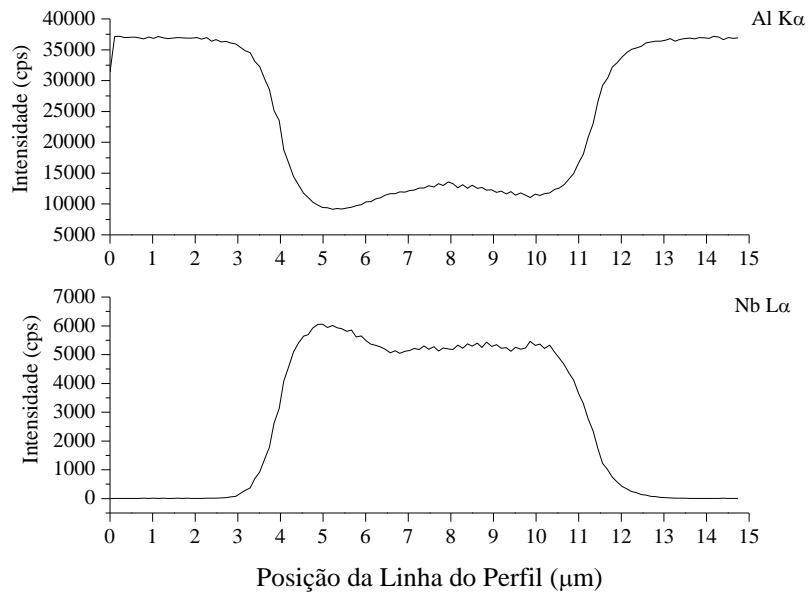
(b)

Figura 5-30. Imagem por MEV dos perfis escolhidos (a) (Linha 1) e (b) (Linha 2) para serem analisados, utilizando-se uma tensão de aceleração de 15kV.

A Figura 5-31 mostra o perfil de composição química da Linha 1 e 2 para os elementos Al $K\alpha$ e Nb $L\alpha$ da Figura 5-30 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 5-31. Perfil de composição química da (a) Linha 1 e (b) Linha 2 para os elementos Al $K\alpha$ e Nb $L\alpha$ (15 kV).

A partir dos perfis de composição química apresentados na Figura 5-31, verificou-se que há uma interface bem definida entre os grãos de Al_2O_3 e as regiões de contorno de grão. Os pontos correspondentes ao interior dos grãos de Al_2O_3 mostram uma elevada concentração de Al e nenhuma concentração de Nb. No entanto, a partir de 3 μm para o perfil da Linha 1 (Figura 5-31 (a)) e 4 μm para o perfil da Linha 2 (Figura 5-31(b)), há um aumento significativo da concentração de Nb e diminuição da concentração de Al.

A concentração de Al não chega a zero, tanto para o perfil 1 ou 2 indicando que a região de contorno de grão possui em sua composição Al e Nb. No entanto isso poderia ser uma consequência de uma profundidade de análise maior do que a espessura da região. Para verificar essa possibilidade uma medida usando uma menor tensão de aceleração (6 kV) foi realizada para estudar o efeito de uma diminuição do volume de excitação sobre as quantidades identificadas de Al e Nb.

A Figura 5-32 mostra a imagem por MEV do perfil escolhido (Linha 3) que foi analisado utilizando-se uma tensão de aceleração de 6 kV durante a varredura.

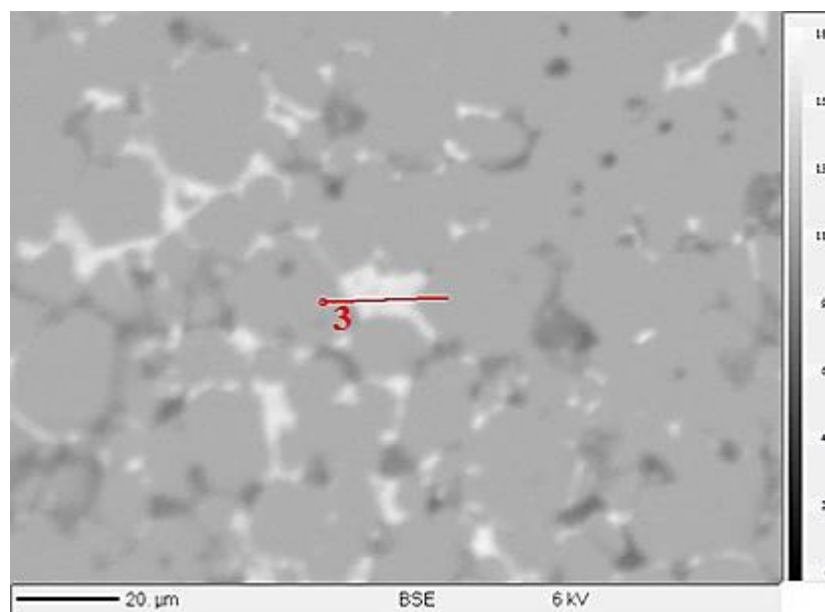


Figura 5-32. Imagem por MEV do perfil escolhido (Linha 1) para ser analisado, utilizando-se uma tensão de aceleração de 6kV.

A Figura 5-33 mostra o perfil de composição química da Linha 3 para os elementos Al K α e Nb L α da Figura 5-32.

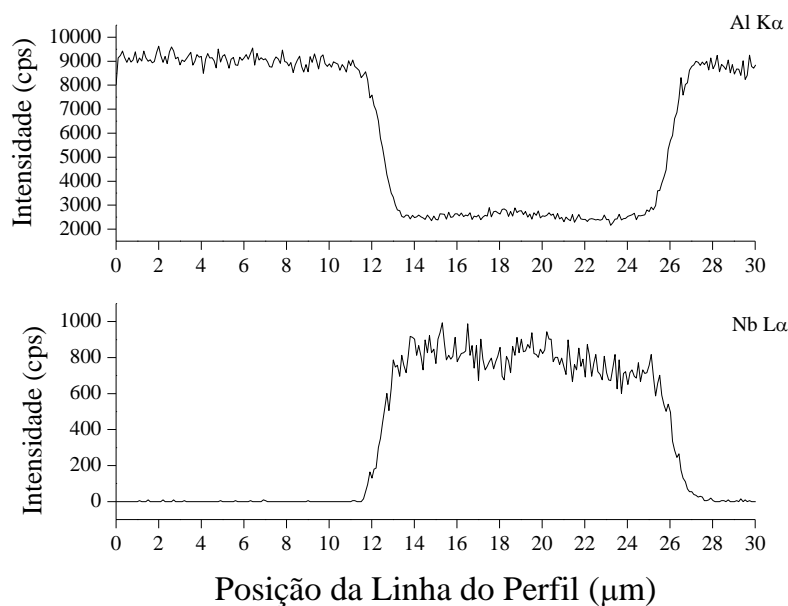


Figura 5-33. Perfil de composição química da Linha 3 para os elementos Al K α e Nb L α (6kV).

Conforme verificado a partir da Figura 5-33, também se observou uma interface bem definida entre os grãos de Al₂O₃ e a região de contorno de grão. O Nb não foi detectado até 12 μ m, quando então, sua concentração passou a aumentar. A partir deste ponto, a concentração de Al diminuiu, mas não chegou a zero. Desta forma, não se verificaram diferenças importantes entre o uso de uma tensão de aceleração de 15 ou 6 kV, além da intensidade dos canais e da qualidade de resolução da imagem obtida indicando que ambas as condições reproduzem satisfatoriamente os resultados da análise e que, portanto, não ultrapassaram a profundidade da espessura da região analisada.

A composição química dos perfis das Linhas 1, 2 e 3 foram quantificadas ponto a ponto, o que significa que a cada 1 μ m um ponto foi analisado e sua porcentagem de óxido, mássica e atômica foi calculada. Os resultados são apresentados em Anexos e Apêndices, Tabela 9-5, Tabela 9-6 e Tabela 9-7.

Observando os resultados quantitativos (Tabela 9-5, Tabela 9-6 e Tabela 9-7), notou-se, especialmente para os resultados de porcentagem atômica, que as concentrações de Al diminuem conforme se avançou a posição do perfil, enquanto que as concentrações de Nb aumentaram. Ao se observar os valores quantitativos para as posições de perfil próximas ao centro do contorno de grão, percebeu-se que a composição em porcentagem atômica tendeu a manter os níveis de Al e Nb em 1:1, corroborando para o fato de que a fase AlNbO₄ seja constituída de uma reação 1:1 de Al₂O₃ . Nb₂O₅.

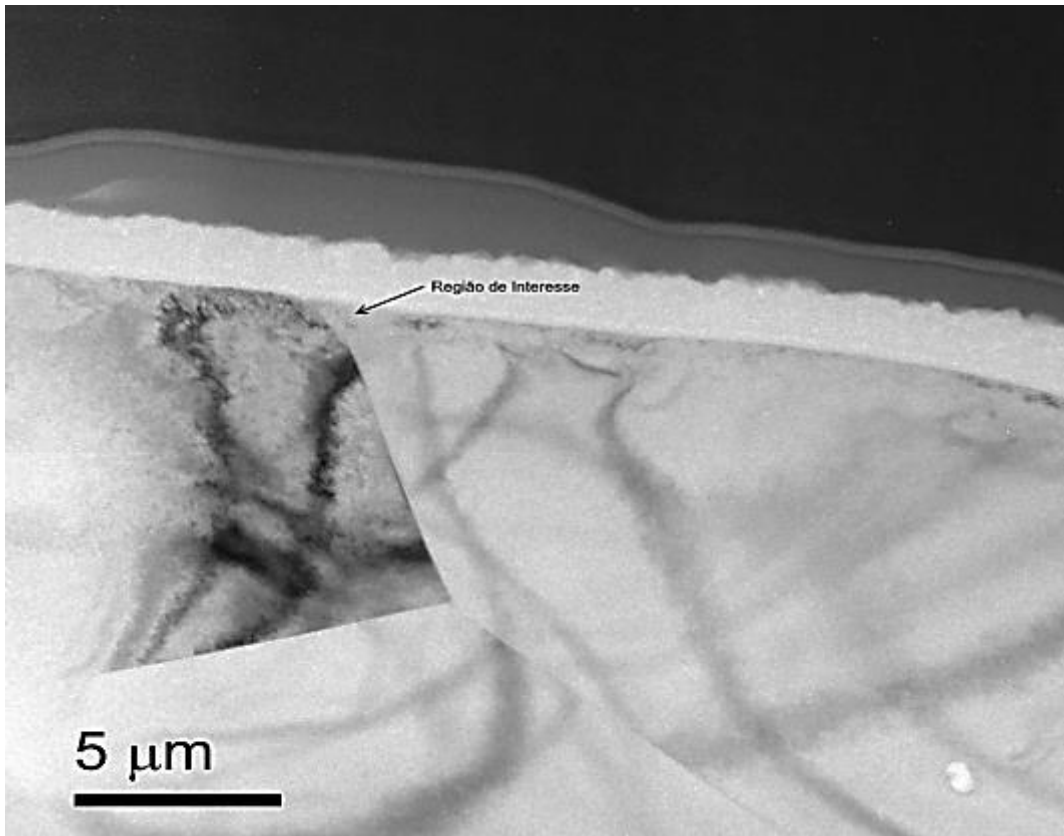
A não observação de qualquer evidência de presença de Nb nas regiões mais internas dos grãos de Al_2O_3 , juntamente com a comprovação de que a composição estequiométrica nas regiões centrais da fase de contorno de grão é homogênea e coerente com a estequiometria da fase AlNbO_4 , indicam que a fase não identificada observada por DRX estaria sendo formada nas regiões de interface.

Considerando a existência de uma fase formada nas regiões de interface entre os grãos de Al_2O_3 e o AlNbO_4 e tendo esta fase sido observada com consistência com o aumento do teor de Nb_2O_5 e reprodutibilidade neste trabalho e em trabalhos previamente citados, indaga-se a importância desta fase não identificada em processos de difusão, de fluxo de espécies atômicas nos contornos de grão e, ainda, em fenômenos de transporte associados a processos de difusão. Caso esta prerrogativa esteja correta, deve-se levar em consideração as aplicações na qual o sistema será empregado, especialmente àquelas onde fenômenos de transporte associados a processos de difusão ocorram, como por exemplo reações em estado sólido e sinterização.

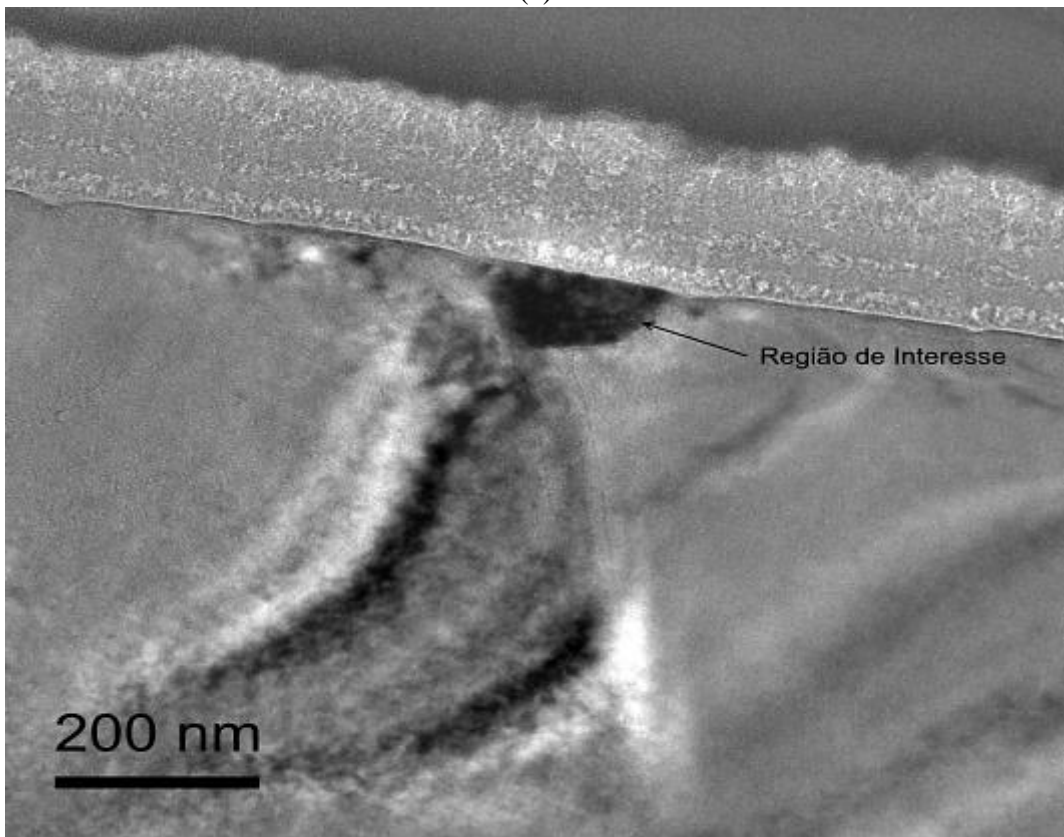
No entanto, as limitações de análise de variação estequiométrica nessas regiões, associadas ao volume de excitação do feixe de elétrons, não permitem identificar individualmente regiões da fase de origem não identificada. Essa conclusão, de que uma terceira fase seria formada na região de interface sugere que a mesma seria uma fase intermediária produzida durante a reação de formação do AlNbO_4 . O surgimento de fases com essas características vão ao encontro dos resultados relatados por Matsuo (1976).

Conforme mencionado anteriormente, a amostra contendo 0,15% m/m de Nb_2O_5 apresentou por DRX apenas os picos de Al_2O_3 - α e picos de origem não identificada. Nesta amostra também foram observados, por MEV, pequenas regiões com tons de cinza mais claros. Desta forma presumiu-se que esta amostra em particular pudesse conter informações sobre a fase de origem não identificada, cujos picos de DRX foram observados para todas as demais amostras.

Esta amostra em particular, preparada por FIB e com espessura adequada para análise em microscópio eletrônico de transmissão pode ser visualizada na Figura 5-34.



(a)



(b)

Figura 5-34. Amostra preparada no FIB mostrando a região de interesse com (a) 5 μm e (b) 200 nm.



Figura 5-35. Negativo da imagem mostrando a região de interesse e sua região de interface, com 50 nm.

A Figura 5-35 mostra o negativo da imagem original com o intuito de facilitar a visualização da região de interesse e sua interface com o grão de Al_2O_3 . É possível realizar um comparativo com a Figura 4-10 passo ix, em que a região de interesse é circundada por grãos de Al_2O_3 .

Já a Figura 5-36 mostra a imagem por MET de alta resolução da interface entre a região de interesse e a de Al_2O_3 . Nesta mesma imagem em alta resolução, é notável a existência de orientações cristalinas distintas entre os grãos. Os espaçamentos cristalinos também parecem ser muito diferentes entre as regiões com orientações distintas. Esta imagem foi adquirida em um determinado alinhamento de eixo de zona, o qual é referido como “Alinhamento 1”, uma vez que não foi possível precisar em qual eixo de zona o cristal foi alinhado.

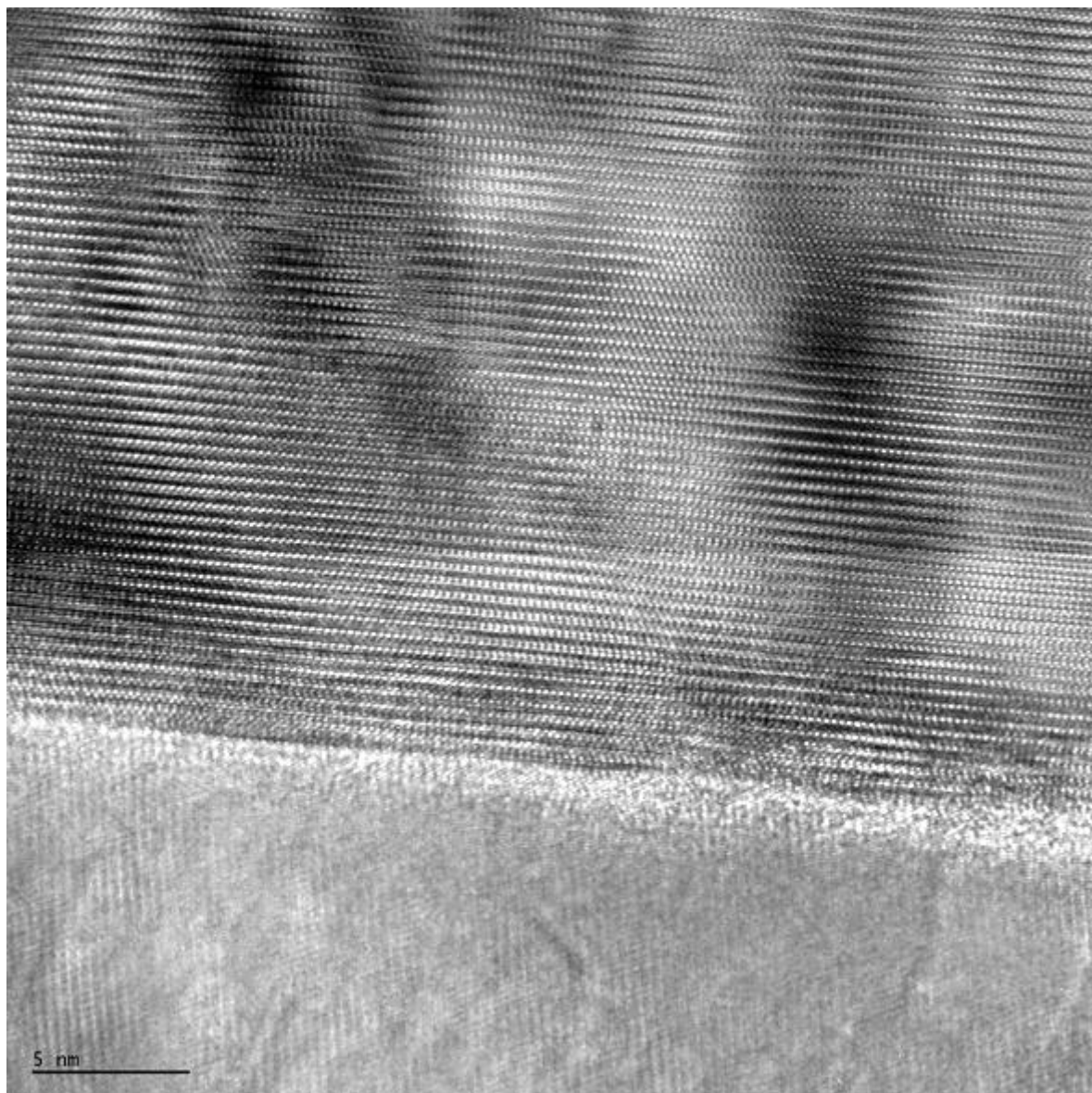


Figura 5-36. Imagem de MET de alta resolução do Alinhamento 1 mostrando a interface entre o grão de Al_2O_3 e a região de interesse.

A partir da Figura 5-36, por meio de uma FFT (*Fast Fourier Transform*) foram obtidos padrões de difração de elétrons da região de interesse.

A Figura 5-37 mostra a FFT contendo o padrão de difração de elétrons da região de interesse.

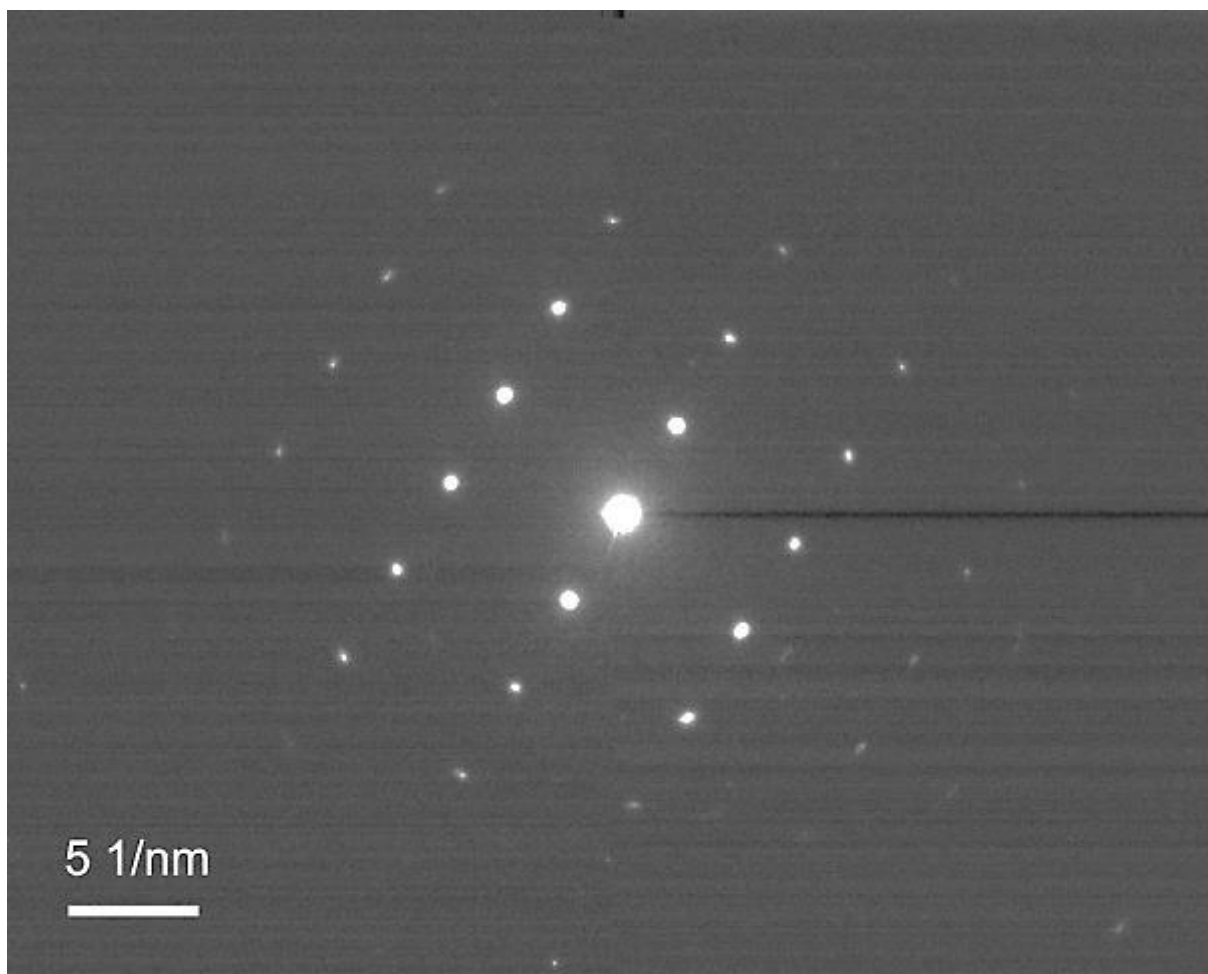


Figura 5-37. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-36) do Alinhamento 1 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração.

O padrão de difração de elétrons da região de interesse apresentado na Figura 5-37 mostra com clareza um padrão característico de um monocristal. A partir deste eixo de zona é possível verificar pontos bastante intensos, característicos de uma fase muito bem cristalizada.

Nas periferias, no entanto, observam-se pontos alongados (*comma*), menos intensos e em outra orientação que poderiam estar associados à outra(s) fase(s). Estes pontos menos intensos parecem pertencer a uma matriz na qual o padrão monocristalino e mais intenso esteja inserido.

A partir da Figura 5-36, diferentes FFTs foram adquiridas nesta condição de orientação de eixo de zona de acordo com o apresentado na Figura 5-38 e suas distâncias interplanares (d) calculadas e comparadas com valores de (d) conhecidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e de AlNbO_4 , conforme Tabela 5-7.

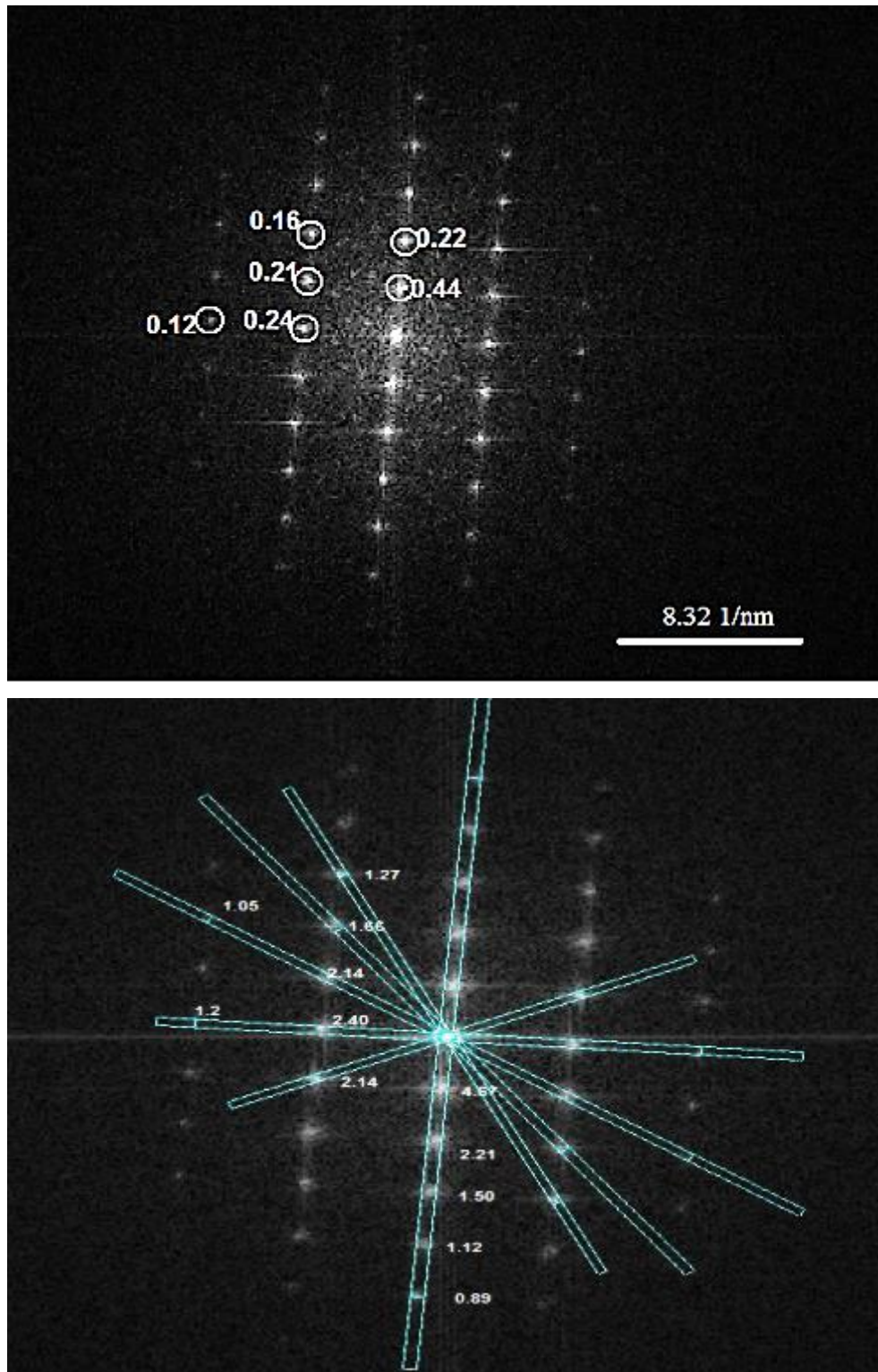


Figura 5-38. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-36) do Alinhamento 1 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração e os valores das distâncias interplanares (d).

A partir da Figura 5-38 observam-se alguns valores de (d) para o padrão de difração de elétrons da região de interesse. Deve-se desconsiderar o valor 0,44 nm ou 4,4 Å, pois o mesmo pode ser considerado como um pico de segunda ordem da família de planos com $d = 0,22$ nm.

A Tabela 5-7 apresenta um comparativo dos valores de (d) encontrados no padrão de difração de elétrons da região de interesse e das fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e AlNbO_4 .

Tabela 5-7. Comparativo entre os valores das distâncias interplanares (d) entre os padrões de difração de elétrons da região de interesse mostrados na Figura 5-38 e das fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e AlNbO_4 .

| Padrão de Difração de Elétrons | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ICSD 31545 | | AlNbO_4 ICSD 31545 | |
|--------------------------------|---|-------------------|--------------------------------|---|
| | d (Å) | d (Å) (hkl) | d (Å) | (hkl) |
| 0,89 | 0,9003 | ($\bar{1}$ 5 0) | 0,8938 0,8953 | (0 $\bar{4}$ 2) ($\bar{2}$ $\bar{4}$ 2) |
| 1,05 | 1,0475 | ($\bar{3}$ 4 5) | 1,0472 | ($\bar{8}$ 2 4) |
| 1,12 | 1,1255 | ($\bar{1}$ 3 8) | 1,1159 | (2 $\bar{2}$ 4) |
| 1,2 | 1,1946 | ($\bar{2}$ 3 7) | 1,2044 1,1906 | ($\bar{4}$ $\bar{2}$ 4) (0 $\bar{2}$ 4) |
| 1,27 | 0,8224 | ($\bar{3}$ 4 11) | 1,2647 | ($\bar{8}$ 0 8) |
| 1,50 | Não corresponde | | 1,4965 1,5024 | ($\bar{8}$ 0 2) ($\bar{4}$ 2 2) |
| 1,6 | 1,6034 | ($\bar{1}$ 2 6) | 1,6066 | ($\bar{2}$ $\bar{2}$ 2) |
| 1,66 | Não corresponde | | 1,6203 | ($\bar{2}$ 0 4) |
| 2,1 | 2,0878 | ($\bar{1}$ 2 3) | Não corresponde | |
| 2,14 | Não corresponde | | Não corresponde | |
| 2,2 | Não corresponde | | Não corresponde | |
| 2,21 | Não corresponde | | Não corresponde | |
| 2,4 | 2,3820 | ($\bar{1}$ 2 0) | Não corresponde | |
| 4,67 | Não corresponde | | Não corresponde | |

A Figura 5-39 mostra a imagem por MET de alta resolução da região de interesse a partir de uma diferente orientação de eixo de zona. Por este motivo a imagem é referida como “Alinhamento 2”.

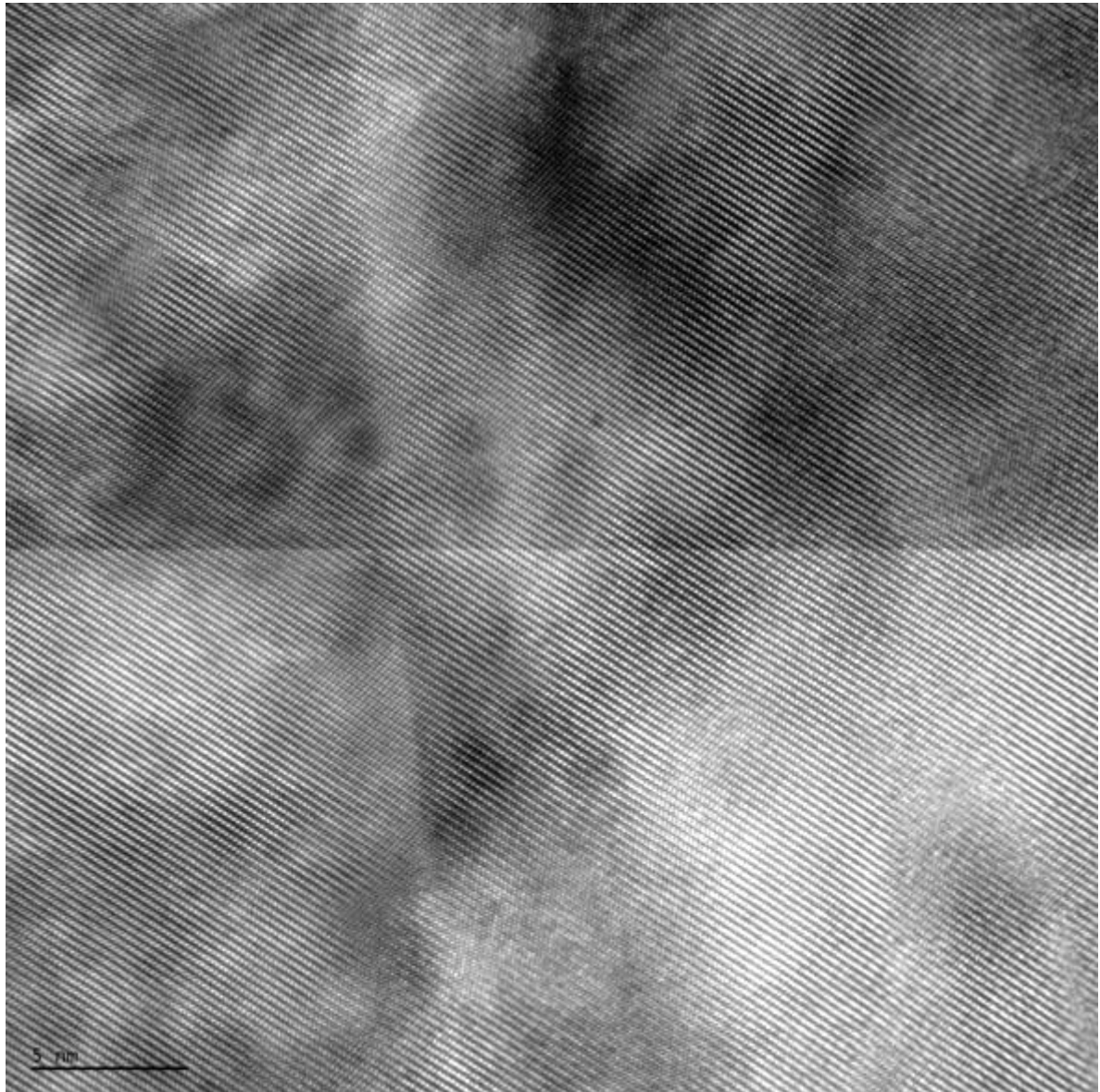


Figura 5-39. Imagem de MET de alta resolução do Alinhamento 2 mostrando a região de interesse.

A partir da Figura 5-39, diferentes FFTs foram adquiridas nesta condição de orientação de eixo de zona de acordo com o apresentado na Figura 5-40 e suas distâncias interplanares (d) calculadas e comparadas com valores de (d) conhecidos da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e do AlNbO_4 , conforme Tabela 5-8.

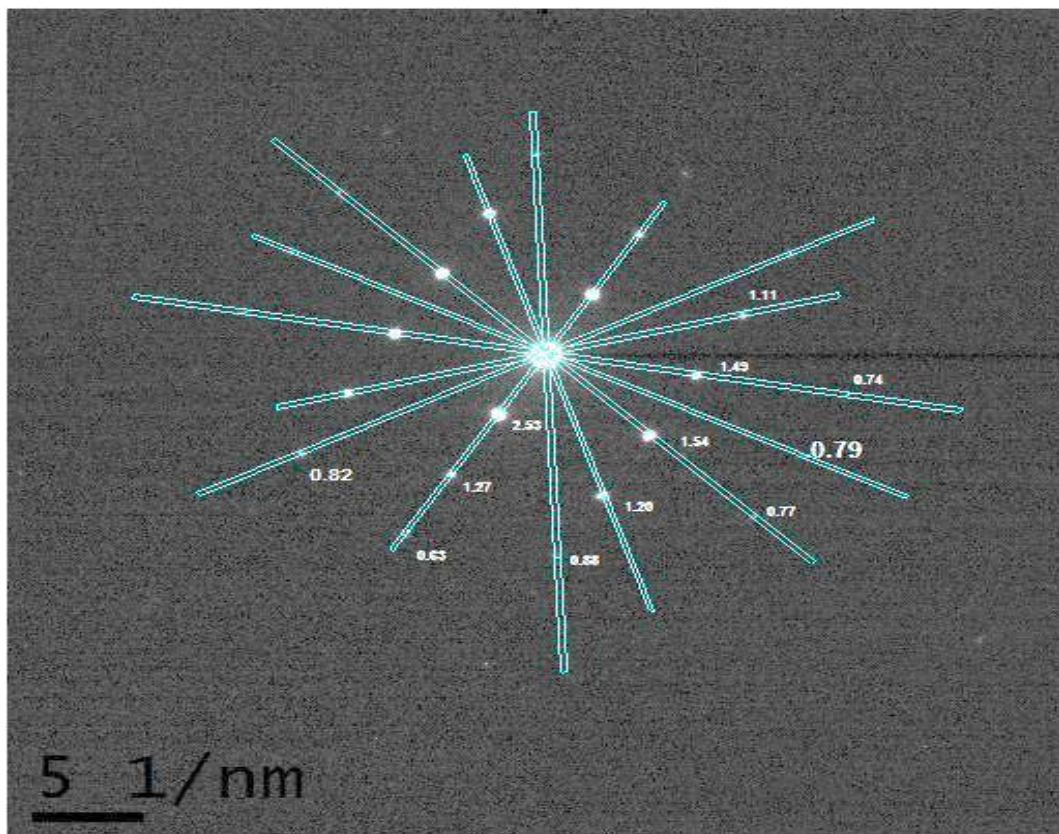
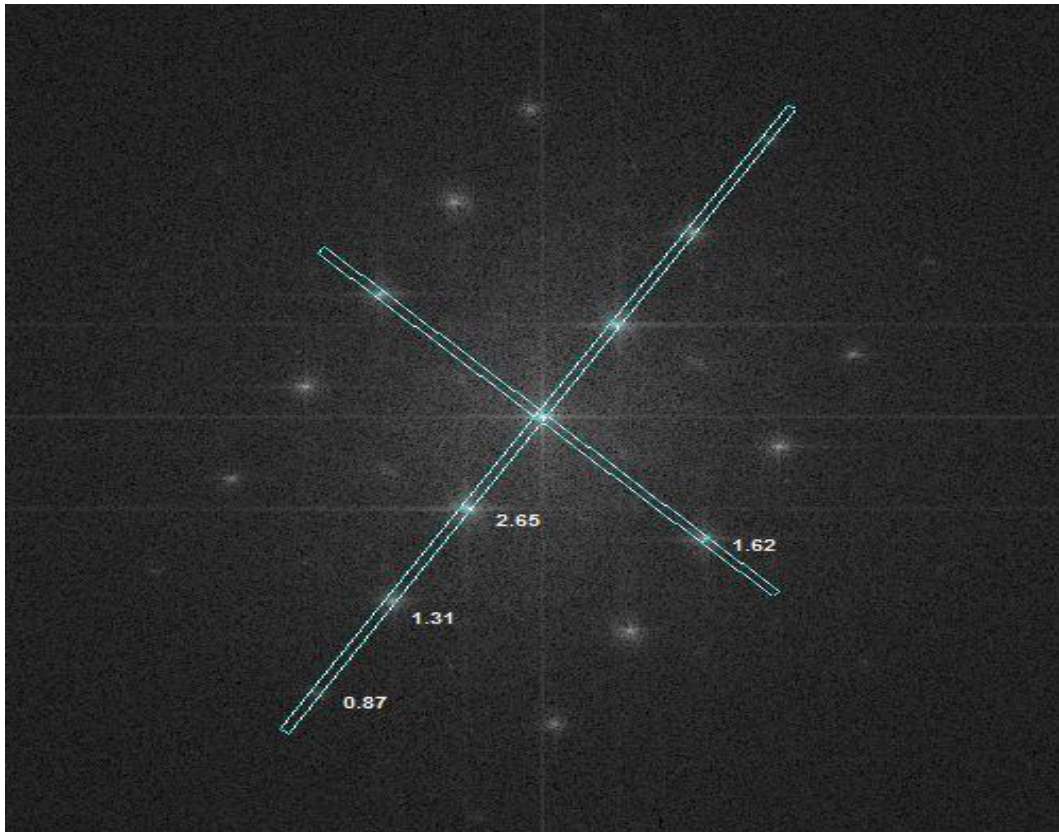


Figura 5-40. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-1) do Alinhamento 2 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração e os valores das distâncias interplanares (d).

A Tabela 5-8 apresenta um comparativo dos valores de (d) encontrados no padrão de difração de elétrons da região de interesse e das fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e AlNbO_4 .

Tabela 5-8. Comparativo entre os valores das distâncias interplanares (d) entre os padrões de difração de elétrons da região de interesse mostrados na Figura 5-40 e das fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e AlNbO_4 .

| Padrão de Difração de Elétrons | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ICSD 31545 | | AlNbO_4 ICSD 31545 | |
|--------------------------------|---|------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | d (Å) | d (Å) | (hkl) | d (Å) |
| 0,63 | 0,6320 | $(\bar{5} 7 6)$ | 0,6324 | $(\bar{1}6 0 8)$ |
| | | | 0,6289 | $(12 \bar{4} 2)$ |
| 0,74 | 0,7398 | $(\bar{5} 6 1)$ | 0,7432 | $(\bar{4} \bar{2} 8)$ |
| | | | 0,7372 | $(2 0 8)$ |
| | | | 0,7324 | $(8 \bar{4} 2)$ |
| 0,77 | 0,7742 | $(\bar{4} 6 2)$ | 0,7754 | $(2 \bar{4} 4)$ |
| 0,79 | 0,7940 | $(\bar{3} 6 0)$ | 0,7922 | $(\bar{8} 4 2)$ |
| | | | 0,7982 | $(\bar{2} 0 8)$ |
| 0,82 | 0,8224 | $(\bar{3} 4 11)$ | 0,8102 | $(\bar{4} 0 8)$ |
| 0,87 | 0,8710 | $(0 4 8)$ | 0,8719 | $(2 \bar{4} 2)$ |
| 0,88 | 0,8815 | $(\bar{4} 5 3)$ | 0,8760 | $(\bar{4} 4 2)$ |
| 1,11 | Não corresponde | | 1,1159 | $(2 \bar{2} 4)$ |
| 1,20 | 1,1946 | $(\bar{2} 3 7)$ | 1,2044 | $(\bar{4} \bar{2} 4)$ |
| | | | 1,1906 | $(0 \bar{2} 4)$ |
| 1,27 | 1,2771 | $(\bar{2} 2 8)$ | 1,2647 | $(\bar{8} 0 8)$ |
| 1,31 | Não corresponde | | 1,3148 | $(4 \bar{2} 2)$ |
| 1,49 | Não corresponde | | 1,4965 | $(\bar{8} 0 2)$ |
| | | | 1,5024 | $(\bar{4} 2 2)$ |
| 1,54 | 1,5483 | $(\bar{2} 3 1)$ | 1,5693 | $(\bar{4} 2 0)$ |
| 1,62 | Não corresponde | | 1,6203 | $(\bar{2} 0 4)$ |
| 2,53 | Não corresponde | | 2,5294 | $(\bar{4} 0 2)$ |
| 2,65 | Não corresponde | | Não corresponde | |

A correlação entre as distâncias interplanares (d) verificadas nas FFTs e as distâncias interplanares do AlNbO_4 , permite sugerir esta fase como uma possível candidata para explicar o padrão de difração observado, uma vez que os valores de (d) da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ não apresentam uma recorrência nos (hkl), diferentemente do AlNbO_4 . No entanto, cabe ressaltar que o AlNbO_4 possui simetria monoclinica, o que faz com que apresente um padrão de difração com muitos picos. Simulando o padrão de difração do AlNbO_4 (ficha ICSD 31545) no intervalo de 1 a 180° 2θ com radiação $\text{Cu K}\alpha$, são observados 367 máximos de difração. Logo, a correlação entre as distâncias interplanares poderia ser uma simples coincidência. Entretanto, a recorrência entre os padrões de difração observados e as distâncias interplanares (d) da fase AlNbO_4 possibilitam, muito possivelmente caracterizar a fase monocristalina observada como o próprio AlNbO_4 .

Considerando a fase AlNbO_4 como a fase responsável pelo padrão de difração monocristalino observado, a amostra contendo 0,15% m/m de Nb_2O_5 sinterizada a 1600°C que inicialmente não se acreditava conter AlNbO_4 e sim apenas a fase de origem não identificada, na verdade conteria o AlNbO_4 . No entanto, seriam pequenas as regiões desta fase na microestrutura do sinterizado, possivelmente monocristais orientados e que não foram observados na difração de raios X por problemas estatísticos e/ou de orientação preferencial, mas que puderam ser verificados na difração de elétrons.

Considerando essa afirmativa é possível questionar novamente as observações realizadas por Acchar (1985) que apenas previu o surgimento do AlNbO_4 a partir de 4% m/m de Nb_2O_5 adicionada a Al_2O_3 .

A Figura 5-41 mostra uma diferente FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-39) com duas distâncias interplanares (d) calculadas.

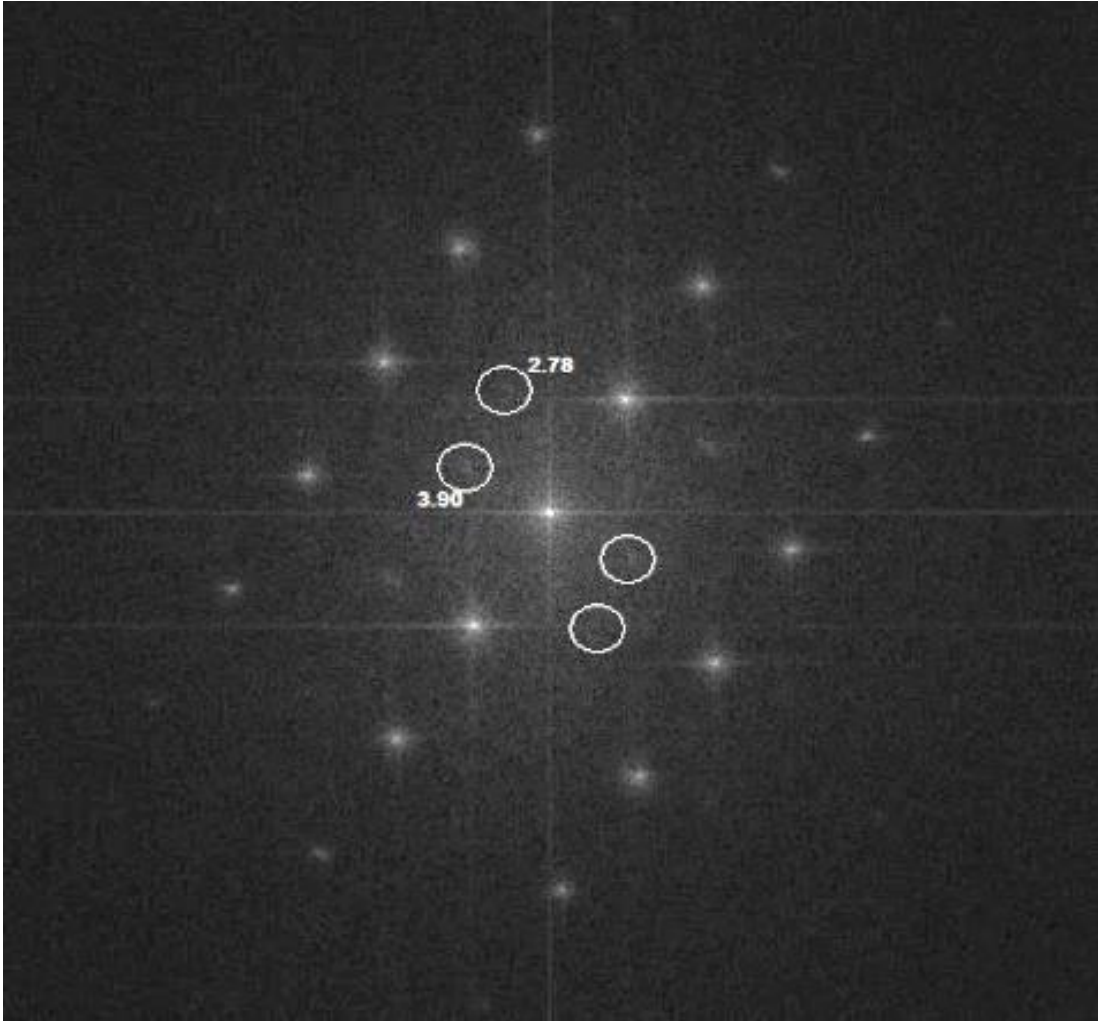


Figura 5-41. FFT da região da imagem de alta resolução (Figura 5-1) do Alinhamento 2 correspondente ao padrão de difração identificando os máximos de difração de planos correspondentes à matriz.

A partir da FFT apresentada na Figura 5-41 são observadas duas distâncias interplanares: 2,78 e 3,90 Å. Nenhuma destas distâncias pertence às estruturas da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ou do AlNbO_4 .

No entanto, observando-se o detalhe do difratograma onde os picos de origem não identificada aparecem com reprodutibilidade, Figura 5-13, Figura 5-14 e Figura 5-17, verificou-se que o valor de $d = 3,90$ Å corresponde à posição $22,62^\circ 2\theta$ e que o valor de $d = 2,77$ Å corresponde à posição $32,28^\circ 2\theta$.

Estes valores de (d) e suas respectivas posições angulares estão em perfeita concordância com os picos de origem não identificada observados nos difratogramas e indicam que, mesmo quando o Nb_2O_5 é adicionado em baixas concentrações ($\leq 0,15\%$ m/m), essa fase

de origem não identificada é formada. Isso sugere que a formação dessa fase é intrinsicamente associada ao processo de reação entre Al_2O_3 e Nb_2O_5 para a formação do AlNbO_4 .

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

6.1 QUANTO AO PAPEL NA DENSIFICAÇÃO DA MICROESTRUTURA

- i) A utilização de Nb_2O_5 como agente de sinterização da Al_2O_3 foi comprovada a partir do aumento da densificação de todas as amostras estudadas;
- ii) A obtenção de materiais altamente densos depende essencialmente do efeito sinérgico do teor de aditivo, temperatura e tempo de sinterização.

6.2 QUANTO À IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

- i) Picos de origem não identificada (que não figuram no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$) foram observados a partir da adição de 0,15% m/m de Nb_2O_5 em Al_2O_3 ;
- ii) A fase AlNbO_4 foi indexada a partir da adição de 0,5% m/m de Nb_2O_5 em Al_2O_3 sinterizada a 1600°C ;
- iii) O Nb_2O_5 foi completamente consumido em todas as formulações estudadas, uma vez que não foram identificados picos desta fase nos difratogramas;
- iv) O ajuste dos parâmetros de célula unitária realizado pelo Método de Rietveld mostrou que não há distorções significativas na estrutura da Al_2O_3 pela presença de defeitos na sua rede cristalina.

6.3 QUANTO À QUANTIFICAÇÃO DAS FASES

- i) A estimativa da quantificação de fases pelo Método de Rietveld só foi possível de ser realizada para as amostras contendo 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 , excluindo-se da quantificação os picos de origem não identificada.

6.4 QUANTO À ANÁLISE MICRO/NANOESTRUTURAL

- i) Regiões com tons de cinza mais claros entre os contornos de grão da Al_2O_3 a partir de 0,15% m/m de Nb_2O_5 sinterizada a 1600°C foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Estas regiões não foram indexadas por difração de raios X e,

- portanto, acreditava-se que pertencesse a fase de origem não identificada, porém correspondem, possivelmente, a fase AlNbO_4 ;
- ii) As análises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia e os mapas de raios X característicos obtidos por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda confirmam que a região de contorno de grão é composta por Al e Nb. Os perfis de composição química realizados pelas mesmas técnicas mostram uma elevada concentração de Al e Nb no centro das regiões de contorno de grão e, quando quantificados, mostram estequiometrias de 1:1 para Al e Nb, sendo a mesma estequiometria da fase AlNbO_4 ;
 - iii) A amostra preparada por feixe de íons localizados e analisada por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que a região de interesse e a região de interface possuem orientações cristalinas distintas;
 - iv) O padrão de difração de elétrons mostrou a região de interesse como uma região monocristalina;
 - v) As transformadas rápidas de Fourier indicam que, para uma determinada orientação de eixo de zona, as famílias de planos (d) observadas para a região de interesse, muito possivelmente, sejam de um monocristal de AlNbO_4 ;
 - vi) Em outra orientação de eixo de zona, foi possível observar famílias de planos que correspondem às distâncias interplanares dos picos de origem não identificada;
 - vii) Foi observada, na região de interface, uma fase cristalina não prevista no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com estequiometria desconhecida, mas inerente à formação do AlNbO_4 .

A observação de uma fase cristalina não prevista no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, ainda que com estequiometria desconhecida, mas inerente à formação do AlNbO_4 foi verificada com sistemática reprodutibilidade. Neste aspecto, chama-se a atenção de que esta fase já foi verificada em trabalhos anteriores e que, nenhum autor tenha procurado identificar a origem da mesma ou mesmo citar a presença desta fase em seus resultados.

A constatação de que esta fase encontra-se na região de interface de contorno de grão abre a partir deste trabalho uma discussão sobre a importância desta fase não identificada nas aplicações inerentes ao emprego do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, especialmente em processos catalíticos, de fluxo de espécies atômicas nos contornos de grão e, ainda, em fenômenos de transporte associados a processos de difusão que, em resumo, sintetizam os mecanismos de sinterização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ que, por sua vez, podem ser afetados.

7. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica apresentada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua abrangência e interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) possui instabilidade estequiométrica em temperaturas elevadas, o que pode influenciar o número de defeitos na estrutura cristalina das amostras estudadas;
- ii) As análises de difração de raios X foram realizadas em amostras com dimensões reduzidas e em duas etapas, sendo necessário realizar a correção das contagens por modelos matemáticos em função da área efetivamente iluminada pelo feixe de raios X em cada posição angular;
- iii) Os padrões de difração de raios X obtidos mostraram peculiaridades que dificultaram a quantificação de fases pelo Método de Rietveld, como por exemplo, a não indexação de todas as fases presentes, a baixa estatística de determinados picos, efeitos de orientação preferencial entre outros;
- iv) Determinadas fases cristalinas (niobatos de alumínio com diferentes estequiometrias) identificadas em alguns trabalhos, porém não indexadas ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, não puderam ser simuladas, uma vez que os autores não disponibilizaram em suas publicações informações cristalográficas das mesmas;
- v) A análise de variação estequiométrica associada ao volume de excitação do feixe de elétrons não permitiu identificar individualmente regiões onde a fase de origem não identificada estaria presente;
- vi) Durante o processo de obtenção, assim como na caracterização das amostras, podem ter ocorrido variações devido a fatores externos como temperatura, pressão e umidade atmosférica;
- vii) As temperaturas praticadas nos tratamentos térmicos foram registradas por controladores de fornos elétricos tipo mufla. A utilização de outros sistemas ou tipos de fornos pode acarretar em variações devido a gradientes térmicos e sistemas de aquecimento diferentes dos utilizados neste trabalho.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- i) Realizar a análise de orientação cristalográfica com o intuito de localizar possíveis eixos de zona que sejam consistentes com as distâncias interplanares observadas a partir dos padrões de difração de elétrons;
- ii) Determinar, a partir dos padrões de difração de elétrons informações cristalográficas que permitam a resolução da estrutura cristalina da fase de origem não identificada, bem como a determinação de sua composição estequiométrica;
- iii) Realizar microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de regiões da fase de contorno de grão obtida em amostras com concentrações mais elevadas de Nb₂O₅;
- iv) Observar a formação das fases para materiais sinterizados com diferentes estequiometrias de partida;
- v) Utilizar diferentes condições de processamento (homogeneização dos pós, conformações dos corpos a verde, rampas de aquecimento e resfriamento, temperaturas de tratamento térmico e tempos de patamar, atmosfera estanque e/ou inerte durante a sinterização) e verificar a formação de fases do sinterizado.

9. ANEXOS E APÊNCIDES

9.1 PARÂMETROS DE ESTRUTURA CRISTALINA DA $Al_2O_3-\alpha$

A Tabela 9-1 apresenta os parâmetros de estrutura cristalina da $Al_2O_3-\alpha$.

Tabela 9-1. Parâmetros de estrutura cristalina da $Al_2O_3-\alpha$ (COX *et al.*, 1980).

| | | | | | | |
|---|---|---------------------------|-------------------|----------|----------|---------------------------------|
| Fórmula Química | Al ₂ O ₃ | | | | | |
| Nome Mineral | Coríndon | | | | | |
| Simetria | Hexagonal | | | | | |
| Grupo Espacial | R-3c | | | | | |
| Número de Fórmulas por Célula Unitária (Z) | 6 | | | | | |
| Parâmetros de Célula Unitária | a = 4,7640 Å b = 4,7640 Å c = 13,0091 Å α = 90° β = 90° γ = 120° | | | | | |
| Volume da Célula Unitária | 255,69 x 10 ⁶ pm ³ | | | | | |
| Densidade Calculada | 3,97 g.cm ⁻³ | | | | | |
| Densidade Medida | 4,04 g.cm ⁻³ | | | | | |
| Razões de Eixos | a/b 1,0000 | b/c 0,3662 | c/a 2,7307 | | | |
| Coordenadas Cristalográficas | | | | | | |
| Elemento | Estado de Oxidação | Símbolo de Wyckoff | X | Y | Z | Fator de Temperatura (B) |
| Al ₁ | Al ⁺³ | 12c | 0,0000 | 0,0000 | 0,1478 | 0,22 |
| O ₁ | O ⁻² | 18e | 0,3064 | 0,0000 | 0,2500 | 0,23 |

9.2 PARÂMETROS DE ESTRUTURA CRISTALINA DO Nb₂O₅ EM SUA FASE α (H)

A Tabela 9-2 apresenta os parâmetros de estrutura cristalina da Nb₂O₅ em sua fase α (H).

Tabela 9-2. Parâmetros de estrutura cristalina da Al₂O₃- α (GATEHOUSE e WADSLEY, 1964).

(continua)

| Fórmula Química | Nb ₂ O ₅ | | | | | |
|---|---|---------------------------|-------------------|----------|----------|---------------------------------|
| Simetria | Monoclínica | | | | | |
| Grupo Espacial | P1 2/m1 | | | | | |
| Número de Fórmulas por Célula Unitária (Z) | 14 | | | | | |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = 21,153 \text{ \AA}$ $b = 3,8233 \text{ \AA}$ $c = 19,3560 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 119,83^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ | | | | | |
| Volume da Célula Unitária | 1357,56 x 10 ⁶ pm ³ | | | | | |
| Densidade Calculada | 4,55 g.cm ⁻³ | | | | | |
| Densidade Medida | 4,55 g.cm ⁻³ | | | | | |
| Razões de Eixos | a/b 5,5364 | b/c 0,1975 | c/a 0,9145 | | | |
| Coordenadas Cristalográficas | | | | | | |
| Elemento | Estado de Oxidação | Símbolo de Wyckoff | X | Y | Z | Fator de Temperatura (B) |
| Nb ₁ | Nb ⁺⁵ | 1a | 0,0000 | 0,2500 | 0,0000 | - |
| Nb ₂ | Nb ⁺⁵ | 1b | 0,0000 | 0,0000 | 0,5000 | - |
| Nb ₃ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,1623 | 0,0000 | 0,1623 | - |
| Nb ₄ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,0044 | 0,0000 | 0,2354 | - |
| Nb ₅ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,1527 | 0,0000 | 0,6983 | - |
| Nb ₆ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,3162 | 0,0000 | 0,3609 | - |
| Nb ₇ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,1555 | 0,0000 | 0,4331 | - |

(continuação)

| Coordenadas Cristalográficas | | | | | | |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------------|
| Elemento | Estado de Oxidação | Símbolo de Wyckoff | X | Y | Z | Fator de Temperatura (B) |
| Nb ₁ | Nb ⁺⁵ | 1a | 0,0000 | 0,2500 | 0,0000 | - |
| Nb ₂ | Nb ⁺⁵ | 1b | 0,0000 | 0,0000 | 0,5000 | - |
| Nb ₃ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,1623 | 0,0000 | 0,1623 | - |
| Nb ₄ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,0044 | 0,0000 | 0,2354 | - |
| Nb ₅ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,1527 | 0,0000 | 0,6983 | - |
| Nb ₆ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,3162 | 0,0000 | 0,3609 | - |
| Nb ₇ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,1555 | 0,0000 | 0,4331 | - |
| Nb ₈ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,5301 | 0,0000 | 0,4365 | - |
| Nb ₉ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,3064 | 0,0000 | 0,6303 | - |
| Nb ₁₀ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,8931 | 0,5000 | 0,0938 | - |
| Nb ₁₁ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,7353 | 0,5000 | 0,1598 | - |
| Nb ₁₂ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,4209 | 0,5000 | 0,2972 | - |
| Nb ₁₃ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,5812 | 0,5000 | 0,2299 | - |
| Nb ₁₄ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,2645 | 0,5000 | 0,1010 | - |
| Nb ₁₅ | Nb ⁺⁵ | 2e | 0,4241 | 0,5000 | 0,0350 | - |
| O ₁ | O ⁻² | 1c | 0,5000 | 0,5000 | 0,0000 | - |
| O ₂ | O ⁻² | 1b | 0,0000 | 0,5000 | 0,5000 | - |
| O ₃ | O ⁻² | 2e | 0,0730 | 0,0000 | 0,8690 | - |
| O ₄ | O ⁻² | 2e | 0,7570 | 0,0000 | 0,2000 | - |
| O ₅ | O ⁻² | 2e | 0,0800 | 0,0000 | 0,1940 | - |
| O ₆ | O ⁻² | 2e | 0,0800 | 0,0000 | 0,7390 | - |
| O ₇ | O ⁻² | 2e | 0,2460 | 0,0000 | 0,2600 | - |
| O ₈ | O ⁻² | 2e | 0,0810 | 0,0000 | 0,3300 | - |
| O ₉ | O ⁻² | 2e | 0,0820 | 0,0000 | 0,6020 | - |
| O ₁₀ | O ⁻² | 2e | 0,2520 | 0,0000 | 0,4070 | - |
| O ₁₁ | O ⁻² | 2e | 0,0770 | 0,0000 | 0,4610 | - |

(conclusão)

| Coordenadas Cristalográficas | | | | | | |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------------|
| Elemento | Estado de Oxidação | Símbolo de Wyckoff | X | Y | Z | Fator de Temperatura (B) |
| O ₁₂ | O ⁻² | 2e | 0,4230 | 0,0000 | 0,4600 | - |
| O ₁₃ | O ⁻² | 2e | 0,2400 | 0,0000 | 0,5350 | - |
| O ₁₄ | O ⁻² | 2e | 0,3920 | 0,0000 | 0,5900 | - |
| O ₁₅ | O ⁻² | 2e | 0,2350 | 0,0000 | 0,6630 | - |
| O ₁₆ | O ⁻² | 2e | 0,4390 | 0,0000 | 0,3430 | - |
| O ₁₇ | O ⁻² | 2e | 0,5970 | 0,0000 | 0,2570 | - |
| O ₁₈ | O ⁻² | 2e | 0,2450 | 0,0000 | 0,1170 | - |
| O ₁₉ | O ⁻² | 2e | 0,0840 | 0,0000 | 0,0560 | - |
| O ₂₀ | O ⁻² | 2e | 0,4240 | 0,0000 | 0,0350 | - |
| O ₂₁ | O ⁻² | 2e | 0,0190 | 0,5000 | 0,9440 | - |
| O ₂₂ | O ⁻² | 2e | 0,6620 | 0,5000 | 0,0680 | - |
| O ₂₃ | O ⁻² | 2e | 0,8240 | 0,5000 | 0,1350 | - |
| O ₂₄ | O ⁻² | 2e | 0,0210 | 0,5000 | 0,8060 | - |
| O ₂₅ | O ⁻² | 2e | 0,1810 | 0,5000 | 0,7340 | - |
| O ₂₆ | O ⁻² | 2e | 0,3450 | 0,5000 | 0,3550 | - |
| O ₂₇ | O ⁻² | 2e | 0,1850 | 0,5000 | 0,4260 | - |
| O ₂₈ | O ⁻² | 2e | 0,4970 | 0,5000 | 0,4060 | - |
| O ₂₉ | O ⁻² | 2e | 0,6540 | 0,5000 | 0,3420 | - |
| O ₃₀ | O ⁻² | 2e | 0,4990 | 0,5000 | 0,2680 | - |
| O ₃₁ | O ⁻² | 2e | 0,6560 | 0,5000 | 0,2010 | - |
| O ₃₂ | O ⁻² | 2e | 0,3370 | 0,5000 | 0,2070 | - |
| O ₃₃ | O ⁻² | 2e | 0,5030 | 0,5000 | 0,1380 | - |
| O ₃₄ | O ⁻² | 2e | 0,1840 | 0,5000 | 0,1550 | - |
| O ₃₅ | O ⁻² | 2e | 0,3320 | 0,5000 | 0,0670 | - |
| O ₃₆ | O ⁻² | 2e | 0,1760 | 0,5000 | 0,0000 | - |

9.3 PARÂMETROS DE ESTRUTURA CRISTALINA DO AlNbO_4

A Tabela 9-3 apresenta os parâmetros de estrutura cristalina do AlNbO_4 .

Tabela 9-3. Parâmetros de estrutura cristalina do AlNbO_4 (EFREMOV *et al.*, 1981).

| Fórmula Química | AlNbO_4 | | | | | |
|---|--|---------------------------|-------------------|----------|----------|---------------------------------|
| Simetria | Monoclínica | | | | | |
| Grupo Espacial | C2/m | | | | | |
| Número de Fórmulas por Célula Unitária (Z) | 4 | | | | | |
| Parâmetros de Célula Unitária | $a = 12,151 \text{ \AA}$ $b = 3,735 \text{ \AA}$ $c = 6,486 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107,63^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ | | | | | |
| Volume da Célula Unitária | $280,54 \times 10^6 \text{ pm}^3$ | | | | | |
| Densidade Calculada | $4,35 \text{ g.cm}^{-3}$ | | | | | |
| Razões de Eixos | a/b 3,2533 | b/c 0,5759 | c/a 0,5338 | | | |
| Coordenadas Cristalográficas | | | | | | |
| Elemento | Estado de Oxidação | Símbolo de Wyckoff | X | Y | Z | Fator de Temperatura (B) |
| Nb ₁ | Nb ⁺⁵ | 4i | 0,1024 | 0,0000 | 0,7332 | - |
| Nb ₂ | Nb ⁺⁵ | 4i | 0,1938 | 0,0000 | 0,2991 | - |
| Al ₁ | Al ⁺³ | 4i | 0,1024 | 0,0000 | 0,7332 | - |
| Al ₂ | Al ⁺³ | 4i | 0,1938 | 0,0000 | 0,2991 | - |
| O ₁ | O ⁻² | 4i | 0,1376 | 0,0000 | 0,0169 | - |
| O ₂ | O ⁻² | 4i | 0,0579 | 0,0000 | 0,3641 | - |
| O ₃ | O ⁻² | 4i | 0,3592 | 0,0000 | 0,2978 | - |
| O ₄ | O ⁻² | 4i | 0,2936 | 0,0000 | 0,6466 | - |

9.4 CORREÇÃO DAS CONTAGENS CORRESPONDENTES ÀS CONDIÇÕES DE MEDIDA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A correção das contagens levou em consideração que a amostra usada possui dimensões reduzidas (menores que a de amostras convencionais). Portanto, o feixe de raios X incidente é maior que o diâmetro da amostra em baixo ângulo 2θ , tornando-se menor com o aumento da posição angular.

Para o conjunto de fendas utilizado, a região total iluminada pelo feixe de raios X incidente tem o formato aproximado de um retângulo. Esse retângulo tem uma largura de 5 mm (determinada pelas fendas de Soller) e um comprimento ($B_{iluminado}$) dependente do $\text{sen}\theta$, que pode ser calculado pela Eq. (9-1), levando em conta o ângulo de divergência (γ), em radianos, correspondente à abertura das fendas e o raio do goniômetro (R), em milímetros.

$$B_{iluminado} = \frac{\gamma \cdot R}{\text{sen}\theta} \quad (9-1)$$

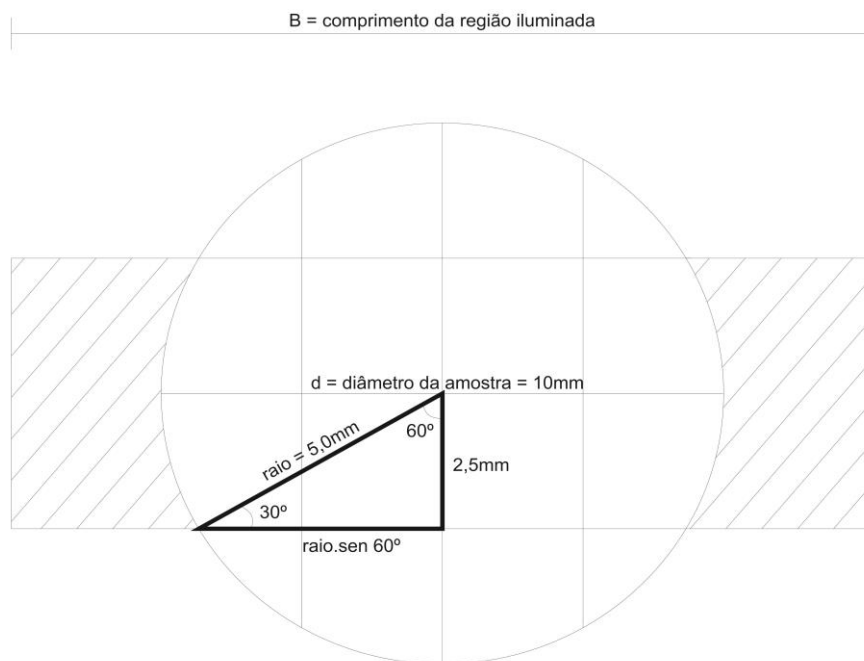


Figura 9-1. Representação esquemática da amostra e da região iluminada pelo feixe de raios X quando o comprimento da região iluminada é maior que o diâmetro da amostra.

Usando esta relação e, admitindo que a amostra tenha o formato de um disco geometricamente perfeito (Figura 9-1), pode ser verificado que, para o intervalo de 10 a 12,022° em 2θ , o comprimento da região iluminada pelo feixe é maior que o diâmetro da amostra. A área da amostra efetivamente iluminada pelo feixe de raios X corresponde à diferença entre a área retangular iluminada total e a área hachurada representada na Figura 9-1, podendo ser calculada de acordo com a Eq. (9-2).

$$\text{Área}_{iluminada\ efetiva\ (1)} = 4 \cdot \left[\left(\frac{b \cdot h}{2} \right) + \frac{30}{360} \cdot \pi r^2 \right] \quad (9-2)$$

onde:

- i) r corresponde ao raio da amostra ($r = 5\text{ mm}$);
- ii) b corresponde à base do triângulo retângulo indicado na Figura 9-1, definido por $r \cdot \text{sen } 60^\circ$;
- iii) $h = 2,5\text{ mm}$ corresponde à altura do triângulo retângulo indicado na Figura 9-1. Esse valor é a metade da largura da região iluminada, definida pela fenda limitadora de Soller utilizada.

Para o intervalo entre 12,022 a 13,88° 2θ , onde o valor do comprimento da região iluminada é menor ou igual ao raio da amostra, porém maior que o produto ($r \text{ amostra}$). ($\text{sen } 60^\circ$), a área iluminada total sofre uma alteração, conforme Figura 9-2.

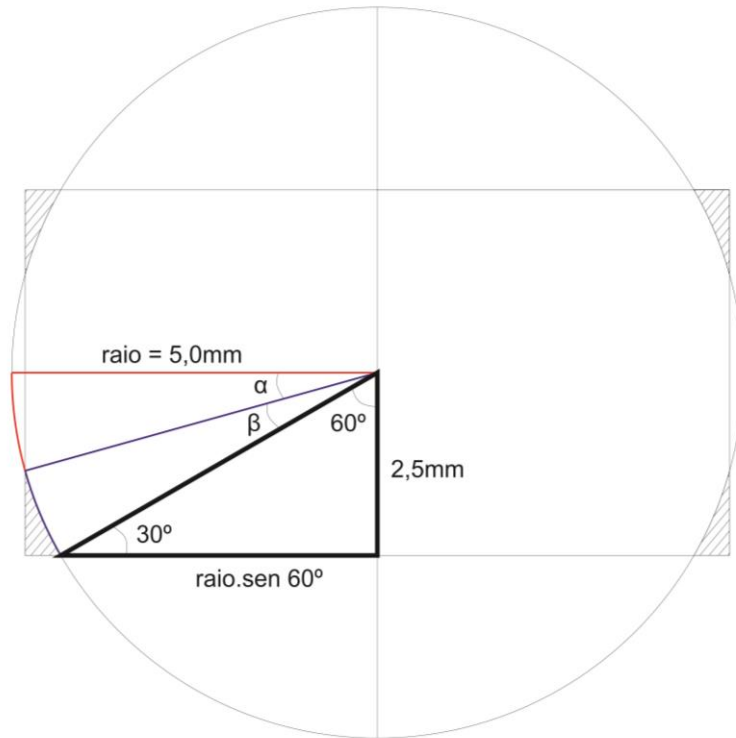


Figura 9-2. Representação esquemática da amostra e da região iluminada pelo feixe de raios X, quando o comprimento da região iluminada é menor que o diâmetro da amostra, mas é maior que o produto $(r \text{ amostra}) \cdot (\text{sen } 60^\circ)$.

Nesta situação, há uma alteração da Eq. (9-2), onde a área hachurada pode ser calculada de acordo com a Eq. (9-3).

$$\text{Área}_{\text{ilumina feita (2)}} = 4 \cdot \left[\left(\frac{b \cdot h}{2} \right) + \frac{\beta}{360} \cdot \pi r^2 + \frac{5 \text{ sen } \alpha \cdot \frac{B}{2}}{2} \right] \quad (9-3)$$

onde:

- i) B corresponde ao comprimento da região iluminada, em mm;
- ii) r corresponde ao raio da amostra, em mm;
- iii) b corresponde a base do triângulo retângulo indicado na Figura 9-2, em mm, definido por $r \cdot \text{sen } 60^\circ$;
- iv) h corresponde a metade da largura da região iluminada do triângulo retângulo indicado na Figura 9-2, em mm. Esse valor é definido pela largura da fenda limitadora utilizada;
- v) α corresponde ao $\text{arc cos} \left(\frac{B}{5} \right)$, em graus;
- vi) β corresponde a $(90 - 60 - \alpha)$, em graus.

A partir de $13,88^\circ 2\theta$, o valor do comprimento da região iluminada é menor do que o produto ($r amostra$). ($sen 60^\circ$), ou seja, a área iluminada da amostra é igual a área iluminada total, não sendo necessária a correção das intensidades relativas.

Isso é válido até $31,5^\circ 2\theta$, posição no qual houve a mudança de fendas de 0,3 para 1° e do tempo de passo, de 4 para 2 segundos.

Nesta situação, o valor do comprimento da região iluminada foi recalculado levando-se em consideração as novas fendas de divergência e anti-espalhamento, sendo a Eq. (9-2) válida para o intervalo de $31,52$ a $40,86^\circ 2\theta$ e a Eq. (9-3) válida para o intervalo de $40,88$ a $47,48^\circ 2\theta$. A partir desta posição, apenas a compensação do tempo de passo foi levada em consideração, baseando-se em um fator de $\frac{2}{4}$.

Por fim, obteve-se o fator de correção η pelo qual as intensidades foram divididas. Para o intervalo de 10 a $31,5^\circ 2\theta$, o fator η pode ser calculado pela Eq. (9-4) e a partir de $31,5^\circ 2\theta$, calculado pela Eq. (9-5).

$$\eta = \frac{\text{Área}_{iluminada\ total} - \text{Área}_{hachurada}}{\text{Área}_{iluminada\ total}} \quad (9-4)$$

$$\eta = \frac{\text{Área}_{iluminada\ total\ alterada}}{\text{Área}_{iluminada\ total}} \cdot \frac{2}{4} \quad (9-5)$$

9.5 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA Al_2O_3 APC-G

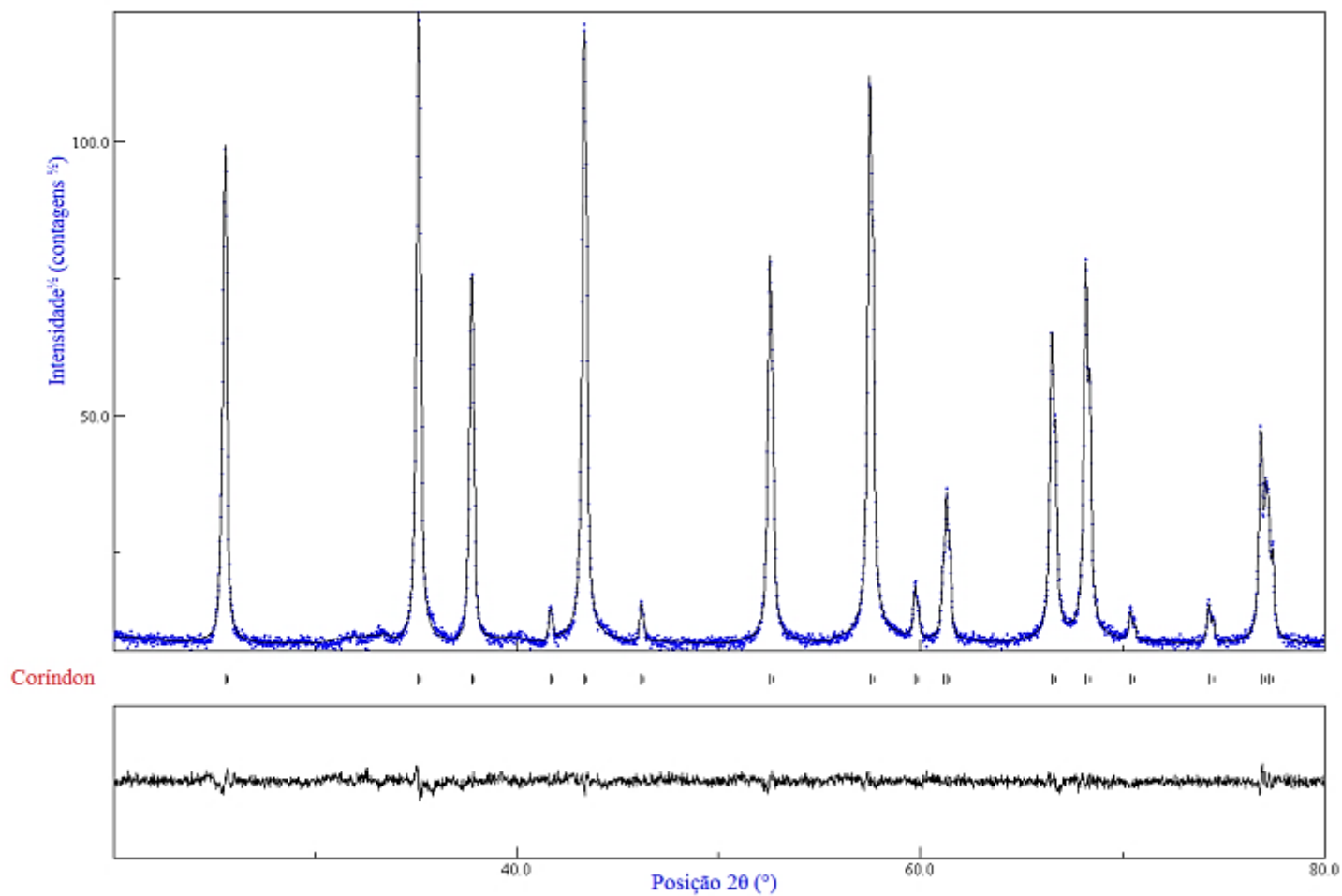


Figura 9-3. Difratoograma de Rietveld da Al_2O_3 APC-G em seu detalhamento.

9.6 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA Nb₂O₅ HP311

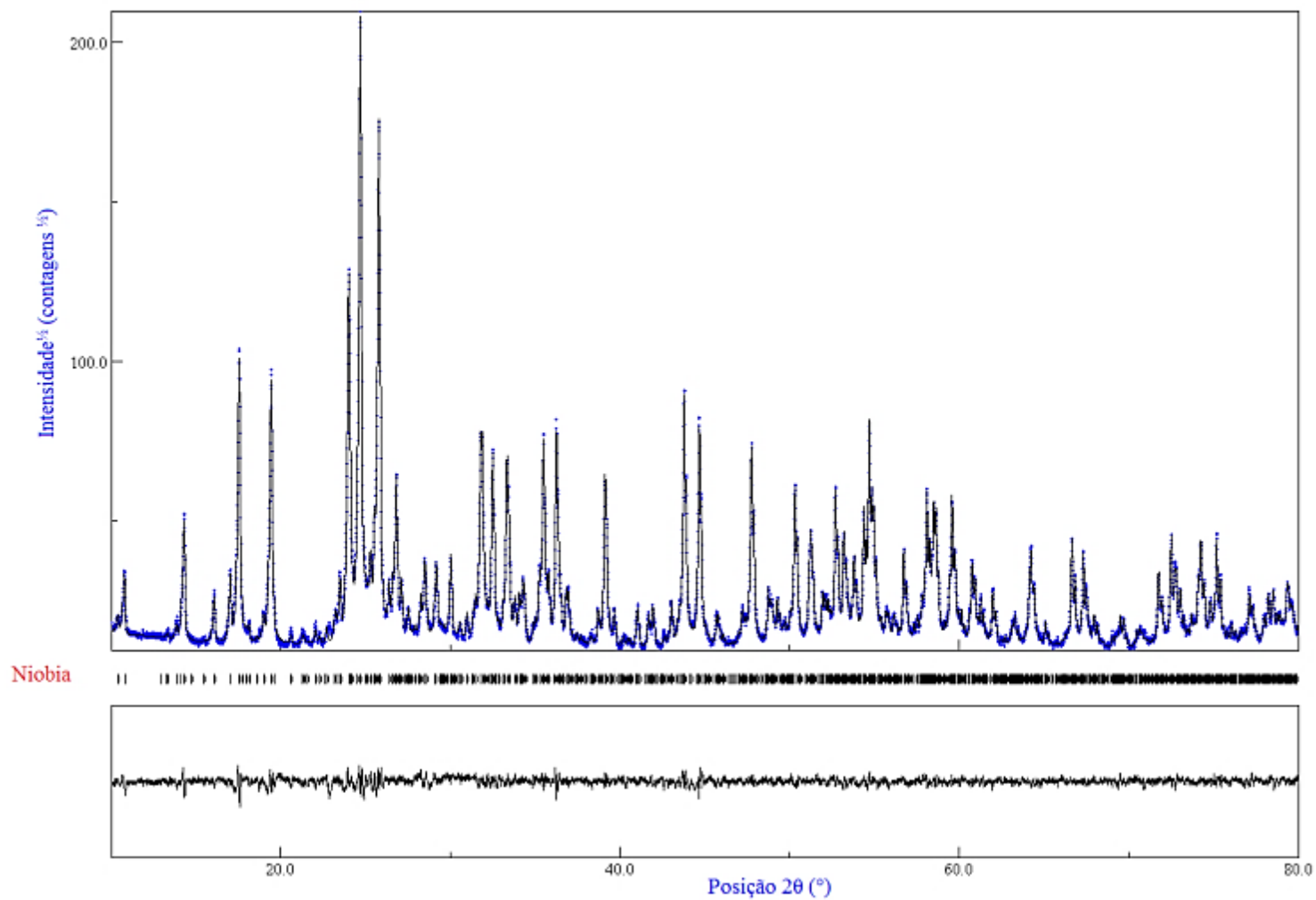


Figura 9-4. Difratoograma de Rietveld da Nb₂O₅ HP311 em seu detalhamento.

9.7 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DO AlNbO_4

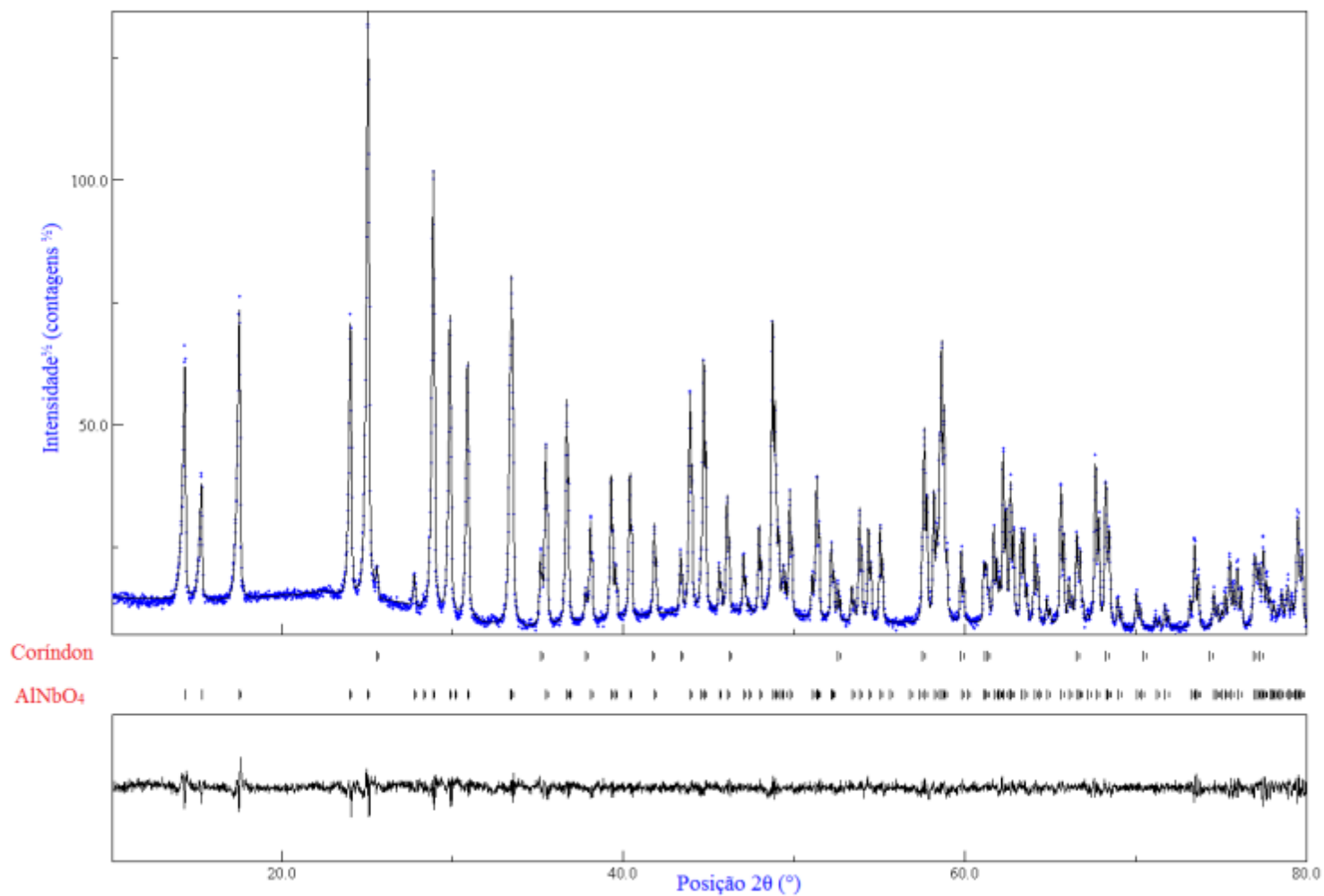


Figura 9-5. Difratoograma de Rietveld do AlNbO_4 em seu detalhamento.

9.8 AJUSTE DOS PARÂMETROS DE CÉLULA UNITÁRIA DA Al_2O_3 E ESTIMATIVA DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES PELO MÉTODO DE RIETVELD

Tabela 9-4. Ajuste dos parâmetros de célula unitária da Al_2O_3 e estimativa de quantificação de fases pelo Método de Rietveld para as amostras contendo 0; 0,15; 0,5; 2 e 4% m/m de Nb_2O_5 e sinterizadas a 1400, 1500 e 1600°C.

(continua)

| 0% 1400°C | | | | | |
|--|---------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------|
| Parâmetros de Célula Unitária | Quantificação de Fases (% m/m) | | | Índices R (%) | |
| | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ | AlNbO_4 | R_{wp} | R_{esp} | GOF |
| $a = b = 4,7615 \pm 8,48 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $c = 12,998 \pm 2,318 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 100 | 0 | 11,47 | 9,60 | 1,19 |
| 0% 1500°C | | | | | |
| $a = b = 4,75888 \pm 3,30 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 12,9924 \pm 1,35 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 100 | 0 | 10,46 | 9,48 | 1,10 |
| 0% 1600°C | | | | | |
| $a = b = 4,74420 \pm 7,89 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 13,0015 \pm 2,30 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 100 | 0 | 12,70 | 9,53 | 1,33 |

(continuação)

| Parâmetros de Célula Unitária | 0,15% 1400°C | | | | |
|--|-----------------------------------|--------------------|-----------------|------------------|------|
| | Quantificação de Fases (% m/m) | | | Índices R (%) | |
| | Al ₂ O ₃ -α | AlNbO ₄ | R _{wp} | R _{esp} | GOF |
| $a = b = 4,7626 \pm 7,05 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $c = 13,001 \pm 1,93 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | Não quantificado | Não quantificado | 11,52 | 9,55 | 1,20 |
| 0,15% 1500°C | | | | | |
| $a = b = 4,75991 \pm 7,04 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 12,9958 \pm 2,35 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | Não quantificado | Não quantificado | 12,94 | 9,62 | 1,34 |
| 0,15% 1600°C | | | | | |
| $a = b = 4,761 \pm 1,38 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $c = 13,001 \pm 3,78 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | Não quantificado | Não quantificado | 11,90 | 9,33 | 1,27 |

(continuação)

| Parâmetros de Célula Unitária | 0,5% 1400°C | | Índices R (%) | | |
|--|-----------------------------------|--------------------|-----------------|------------------|------|
| | Quantificação de Fases (% m/m) | | R _{wp} | R _{esp} | GOF |
| | Al ₂ O ₃ -α | AlNbO ₄ | | | |
| $a = b = 4,7654 \pm 7,14 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $c = 13,010 \pm 1,94 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | Não quantificado | Não quantificado | 10,04 | 9,54 | 1,05 |
| 0,5% 1500°C | | | | | |
| $a = b = 4,7648 \pm 8,44 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $c = 13,010 \pm 2,30 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | Não quantificado | Não quantificado | 10,67 | 9,50 | 1,12 |
| 0,5% 1600°C | | | | | |
| $a = b = 4,76794 \pm 4,05 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 13,0188 \pm 1,38 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | Não quantificado | Não quantificado | 14,70 | 9,61 | 1,53 |

(continuação)

| Parâmetros de Célula Unitária | 2% 1400°C | | Índices R (%) | | |
|--|-----------------------------------|--------------------|-----------------|------------------|------|
| | Quantificação de Fases (% m/m) | | R _{wp} | R _{esp} | GOF |
| | Al ₂ O ₃ -α | AlNbO ₄ | | | |
| $a = b = 4,76481 \pm 3,58 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 13,0010 \pm 1,32 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 99,41 | 0,59 | 12,53 | 10,16 | 1,23 |
| 2% 1500°C | | | | | |
| $a = b = 4,757 \pm 3,97 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $c = 12,988 \pm 1,09 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 99,44 | 0,56 | 13,53 | 9,41 | 1,43 |
| 2% 1600°C | | | | | |
| $a = b = 4,76573 \pm 3,61 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 13,0123 \pm 1,08 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 98,25 | 1,75 | 12,87 | 10,09 | 1,27 |

(conclusão)

| Parâmetros de Célula Unitária | Quantificação de Fases (% m/m) | | Índices R (%) | | |
|--|-----------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------|
| | Al ₂ O ₃ -α | AlNbO ₄ | R _{wp} | R _{esp} | GOF |
| 4% 1400°C | | | | | |
| $a = b = 4,75923 \pm 3,20 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 12,9954 \pm 1,03 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 95,32 | 4,68 | 11,83 | 9,14 | 1,29 |
| 4% 1500°C | | | | | |
| $a = b = 4,76065 \pm 3,33 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 12,9977 \pm 1,09 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 96,60 | 3,40 | 12,16 | 9,10 | 1,33 |
| 4% 1600°C | | | | | |
| $a = b = 4,76024 \pm 4,57 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ $c = 12,9960 \pm 1,27 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ / \gamma = 120^\circ$ | 94,79 | 5,21 | 15,27 | 9,71 | 1,57 |

9.9 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0% – 1400°C

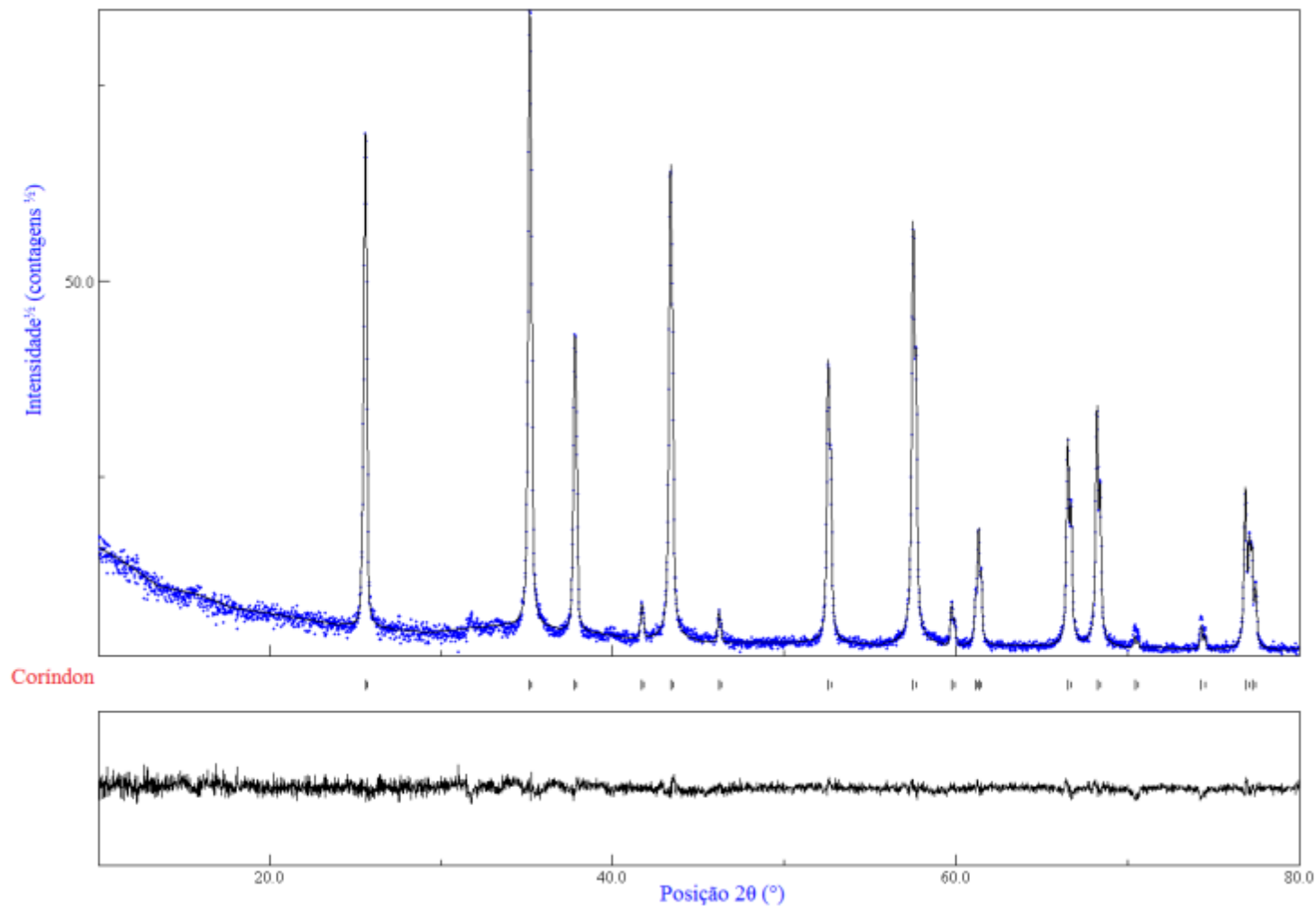


Figura 9-6. Difratoograma de Rietveld da amostra 0% sinterizada a 1400°C em seu detalhamento.

9.10 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0% – 1500°C

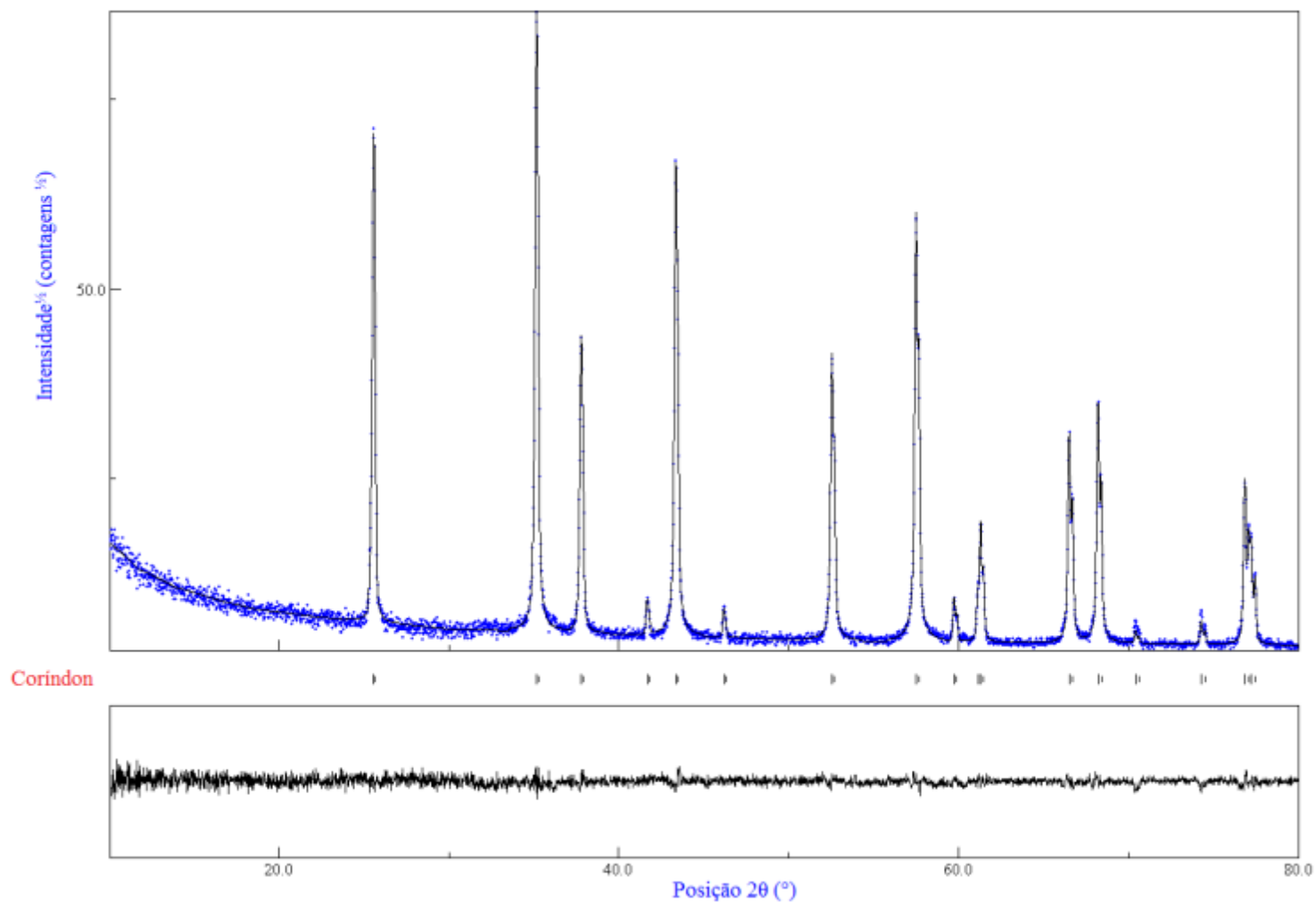


Figura 9-7. Difratoograma de Rietveld da amostra 0% sinterizada a 1500°C em seu detalhamento.

9.11 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0% – 1600°C

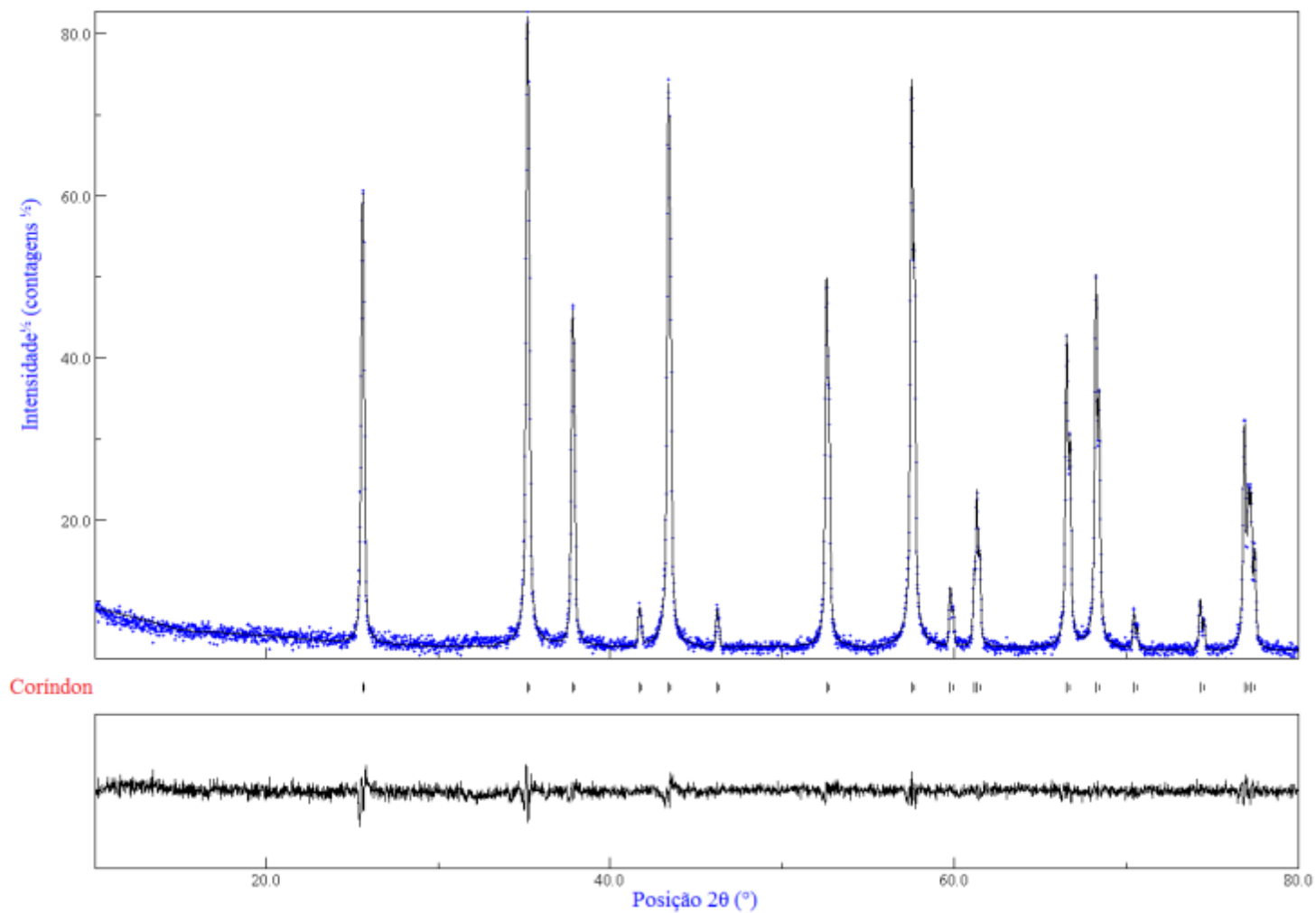


Figura 9-8. Difratoograma de Rietveld da amostra 0% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento.

9.12 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,15% – 1400°C

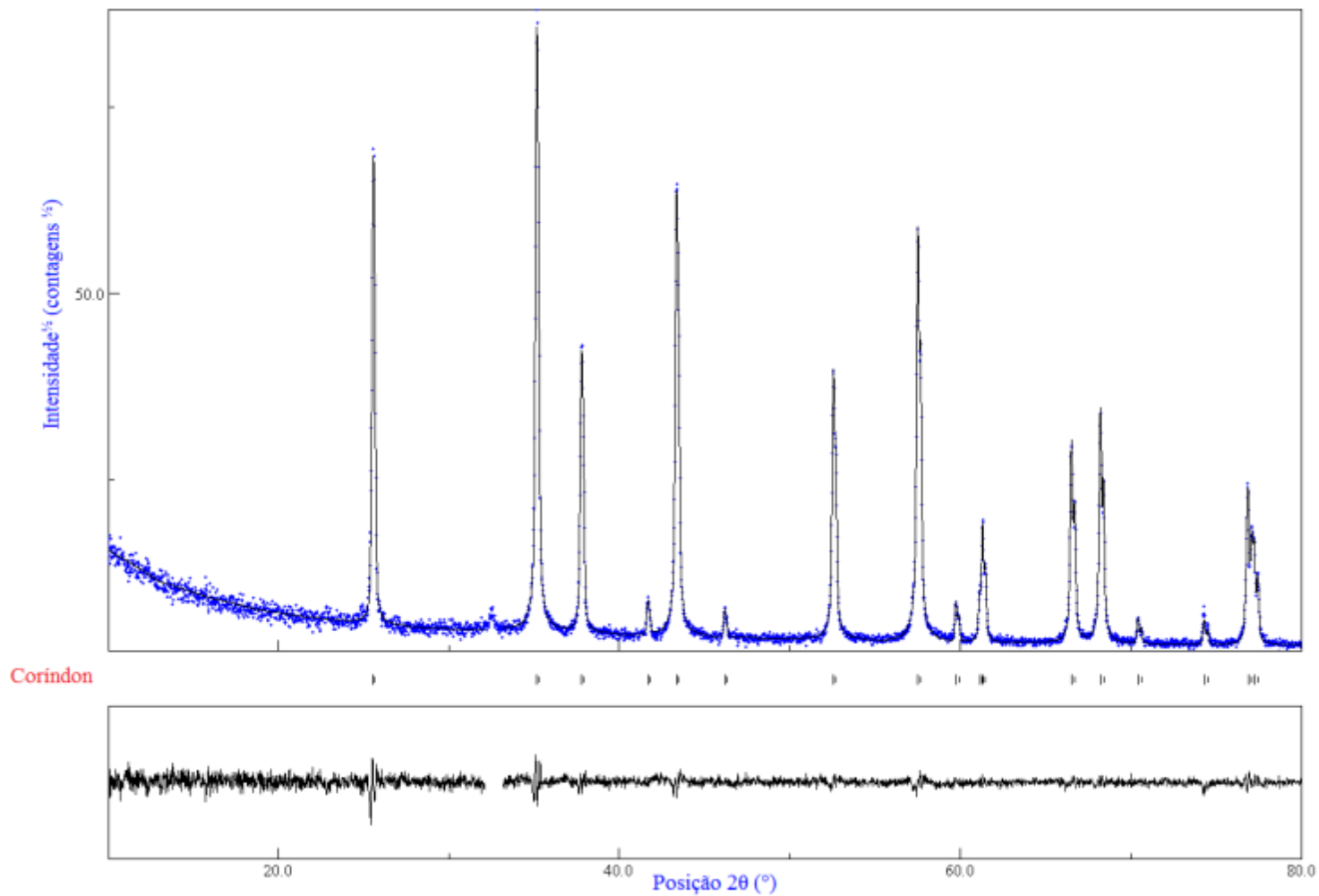


Figura 9-9. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,15% sinterizada a 1400°C em seu detalhamento.

9.13 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,15% - 1500°C

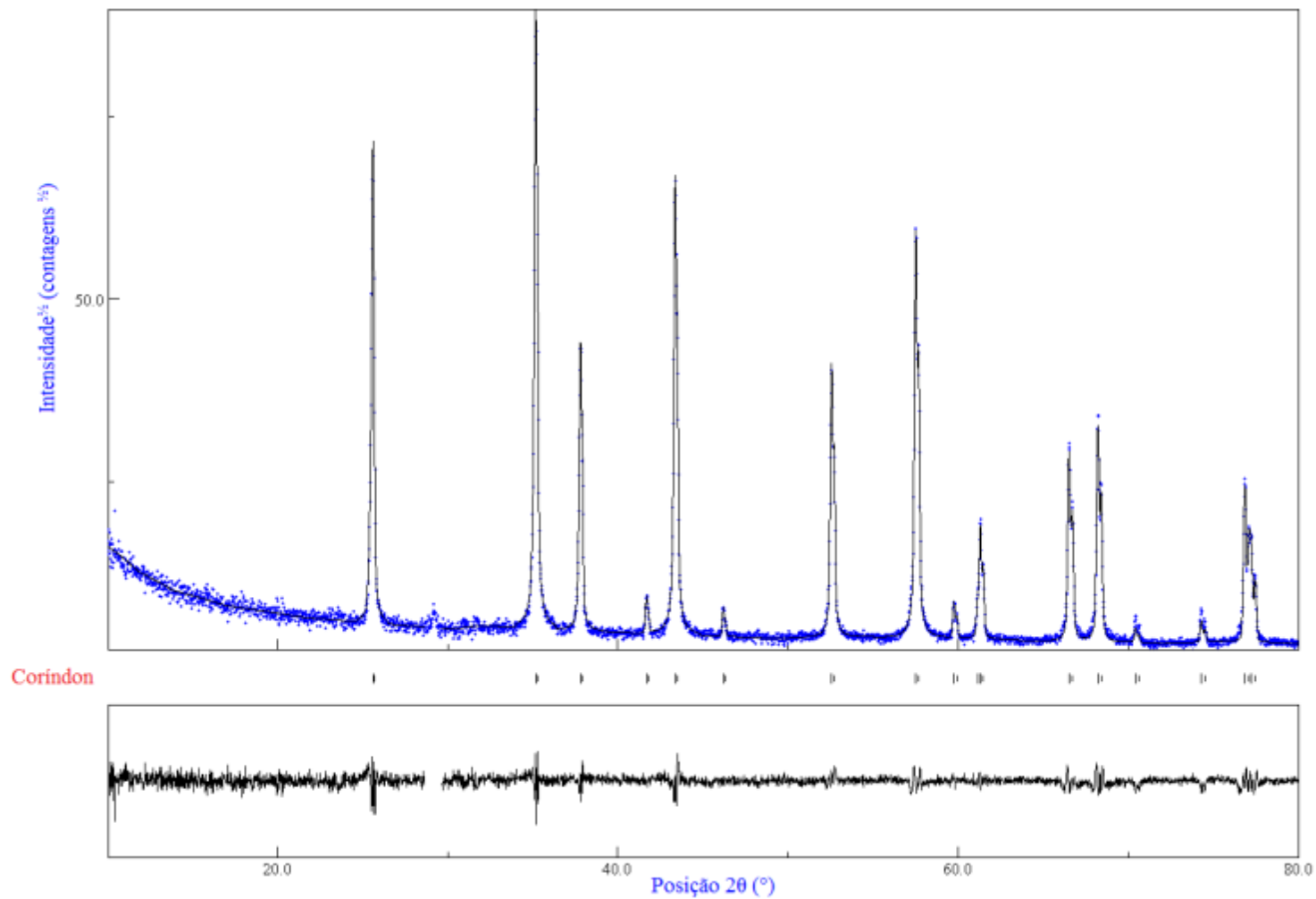


Figura 9-10. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,15% sinterizada a 1500°C em seu detalhamento.

9.14 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,15% - 1600°C

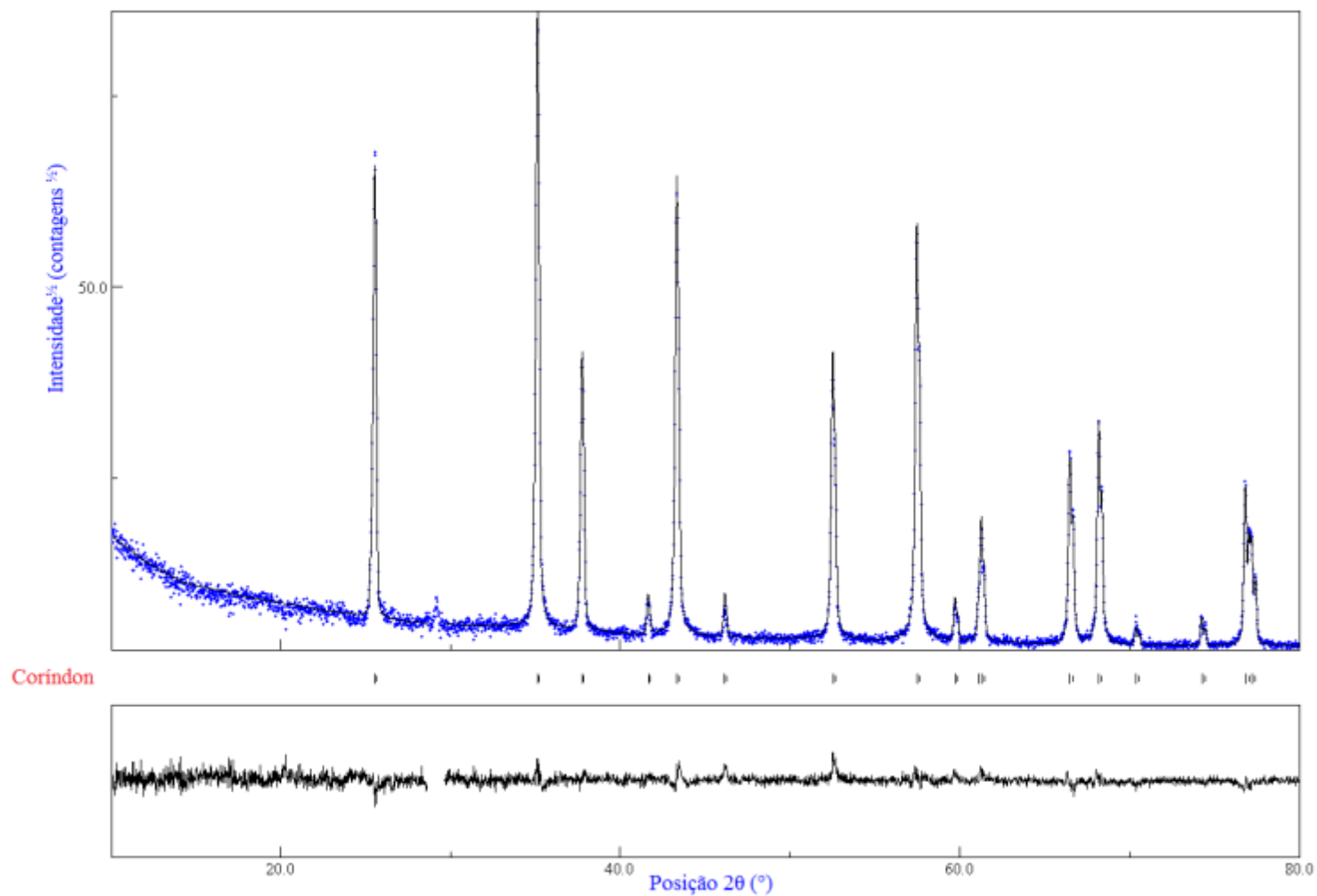


Figura 9-11. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,15% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento.

9.15 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,5% - 1400°C

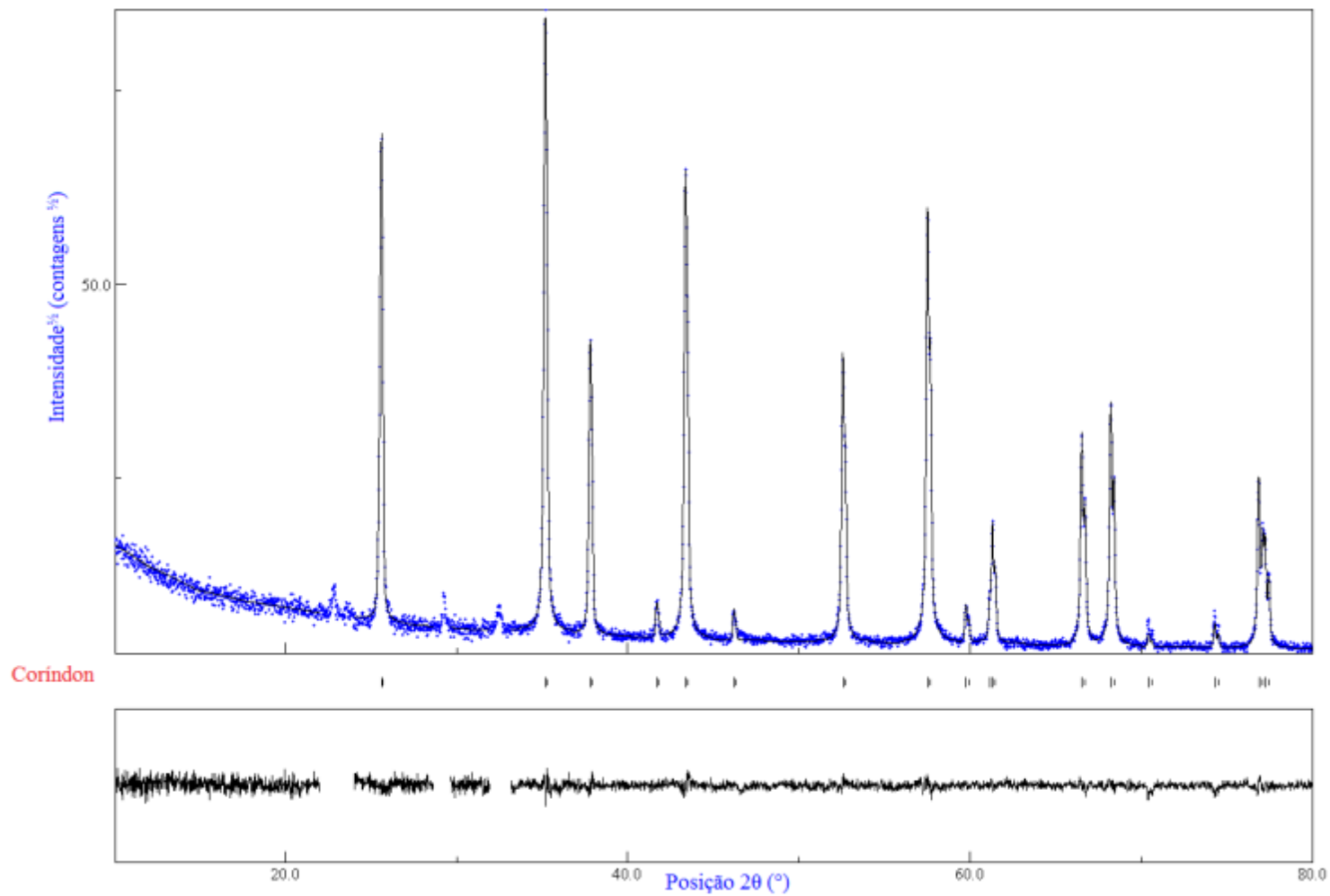


Figura 9-12. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,5% sinterizada a 1400°C em seu detalhamento.

9.16 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,5% - 1500°C

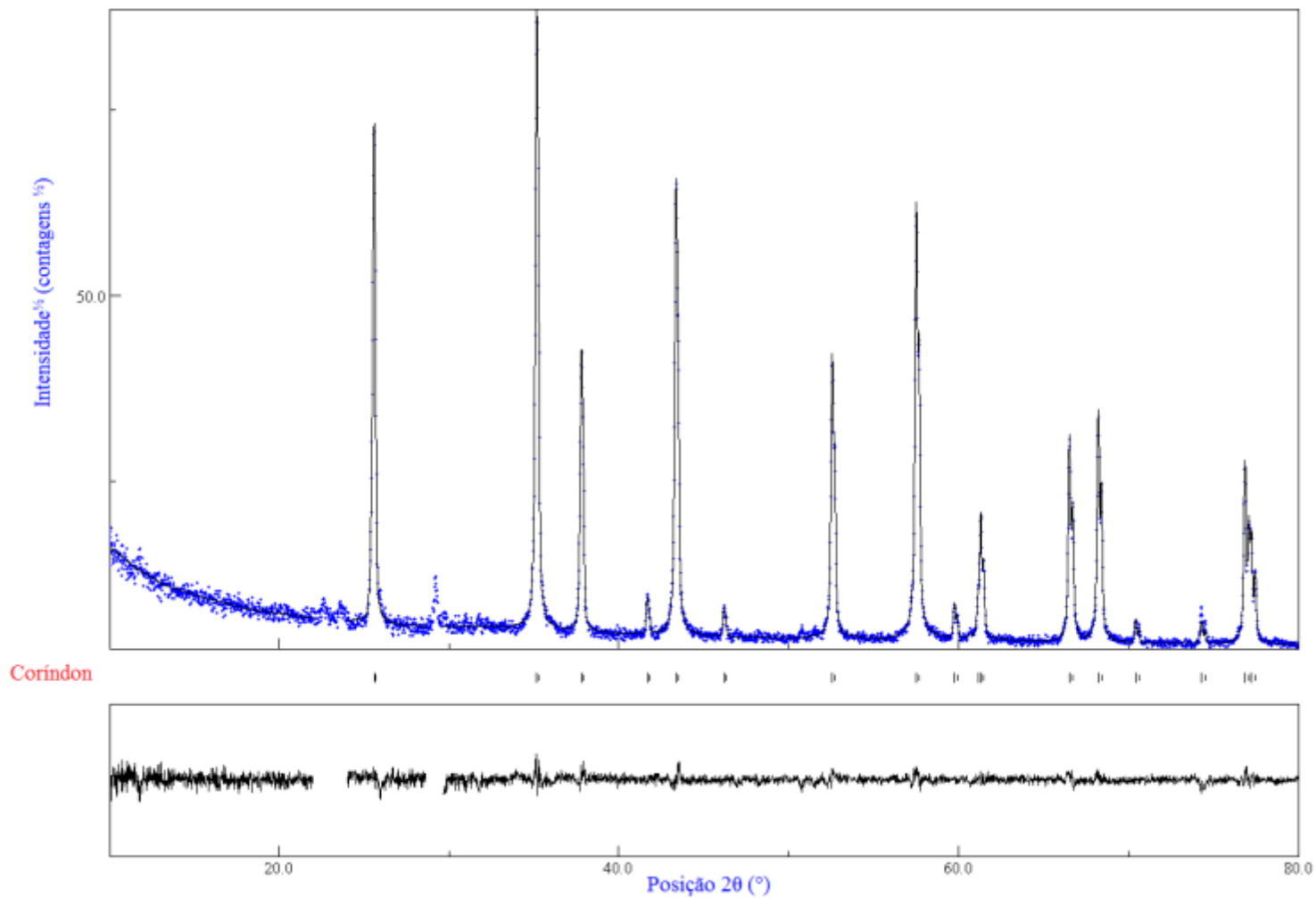


Figura 9-13. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,5% sinterizada a 1500°C em seu detalhamento.

9.17 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 0,5% - 1600°C

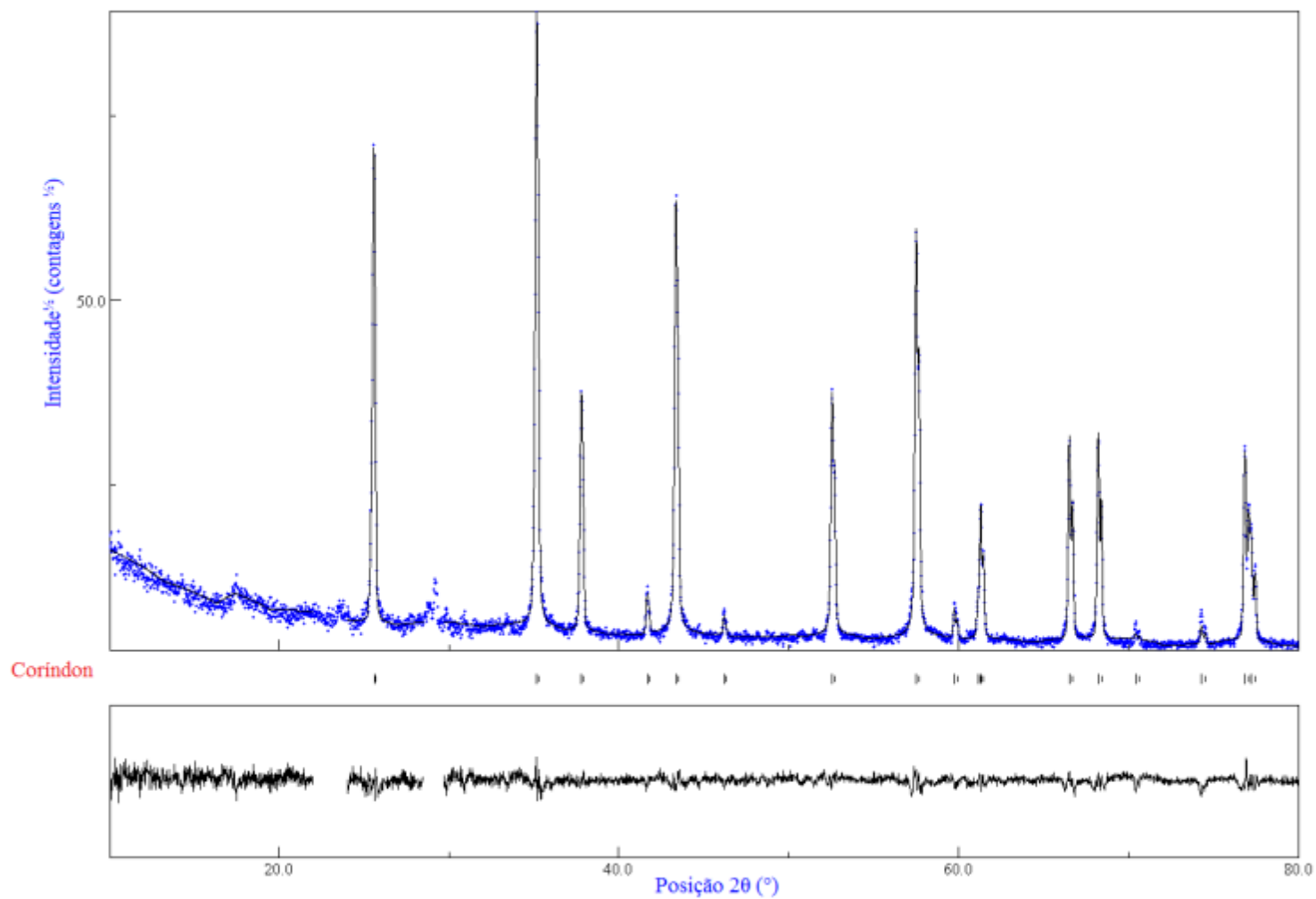


Figura 9-14. Difratoograma de Rietveld da amostra 0,5% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento.

9.18 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 2% - 1400°C

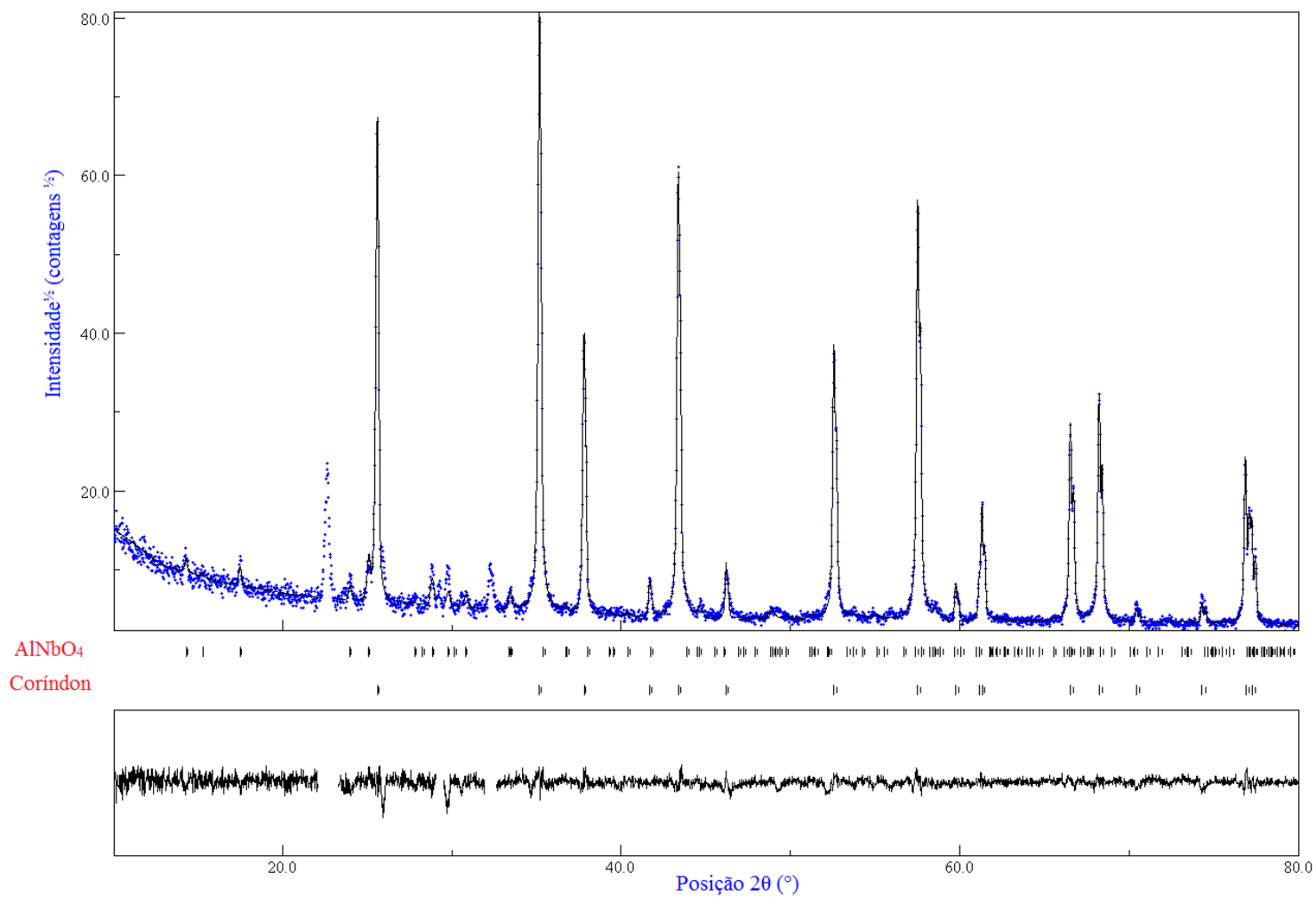


Figura 9-15. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a 1400°C em seu detalhamento.

9.19 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 2% - 1500°C

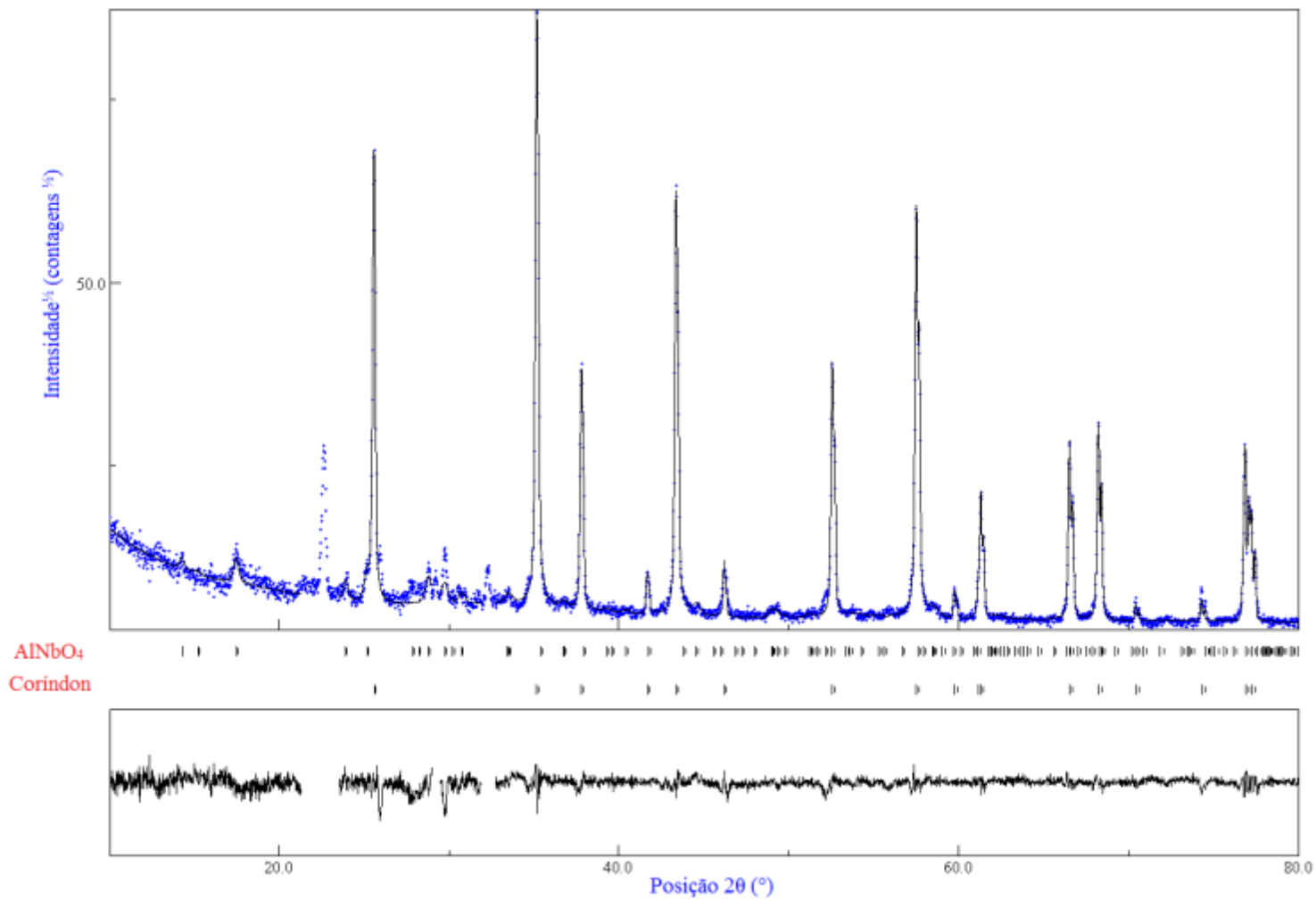


Figura 9-16. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a 1500°C em seu detalhamento.

9.20 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 2% - 1600°C

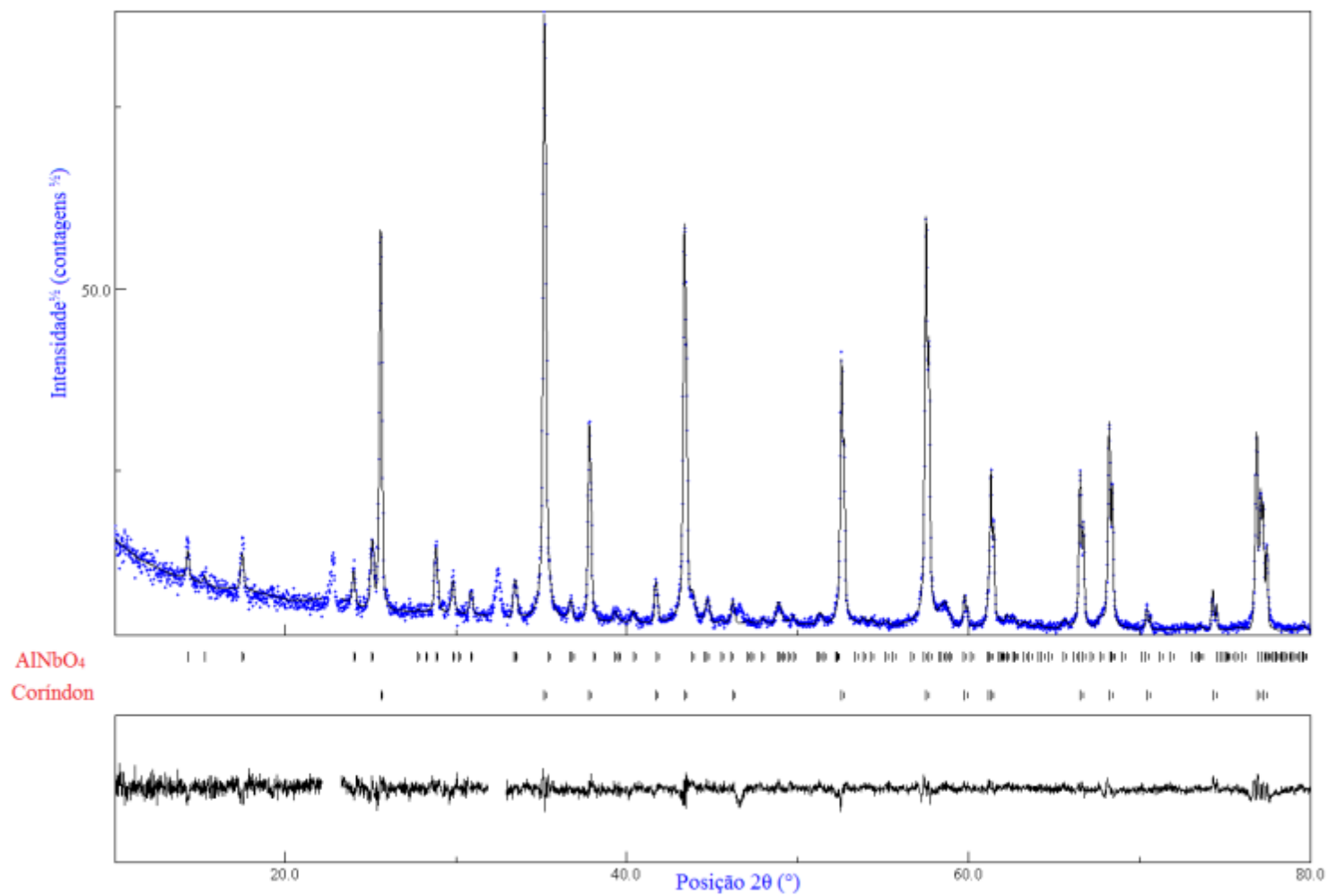


Figura 9-17. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento.

9.21 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 4% - 1400°C

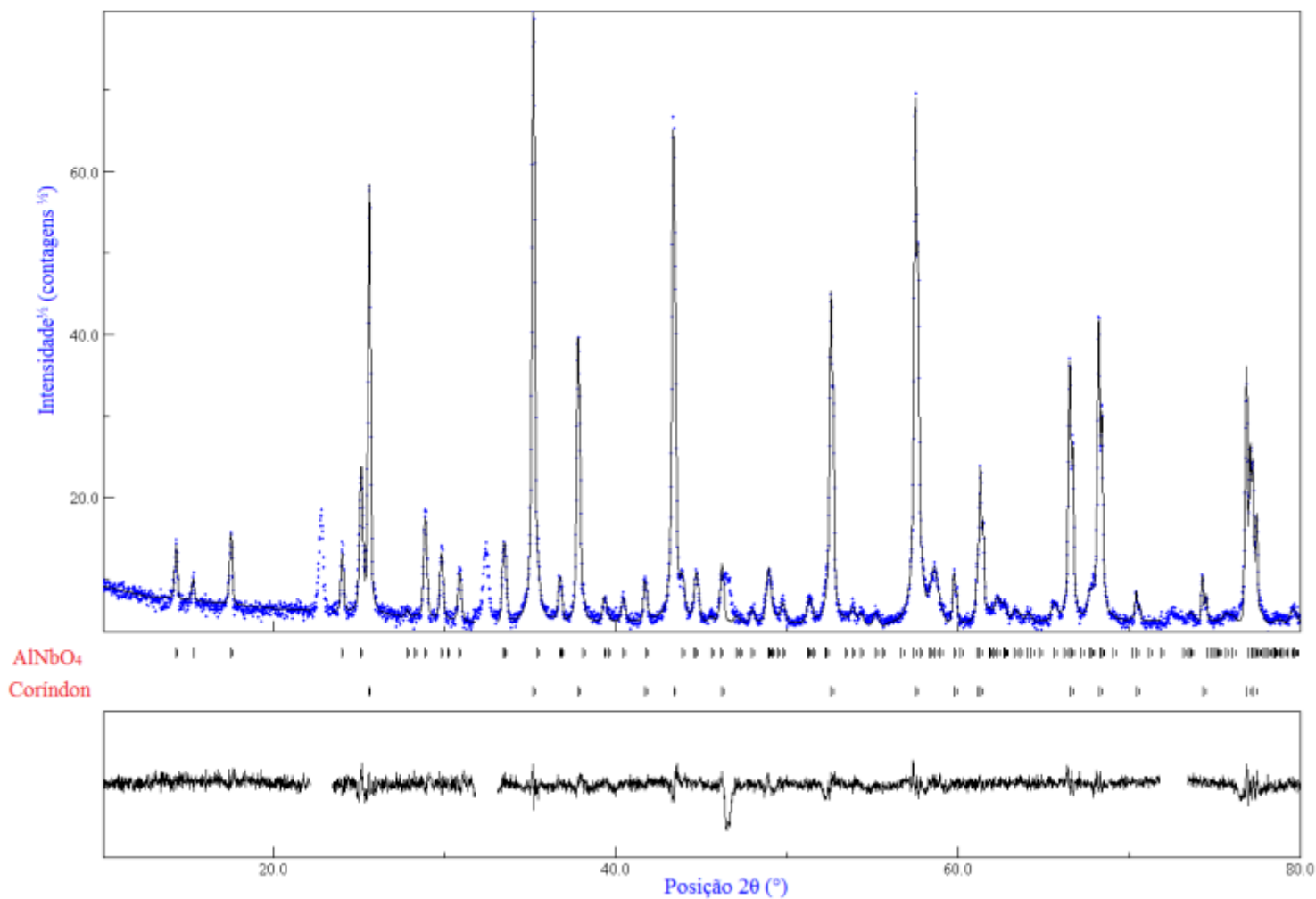


Figura 9-18. Difratoograma de Rietveld da amostra 4% sinterizada a 1400°C em seu detalhamento.

9.22 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 4% - 1500°C

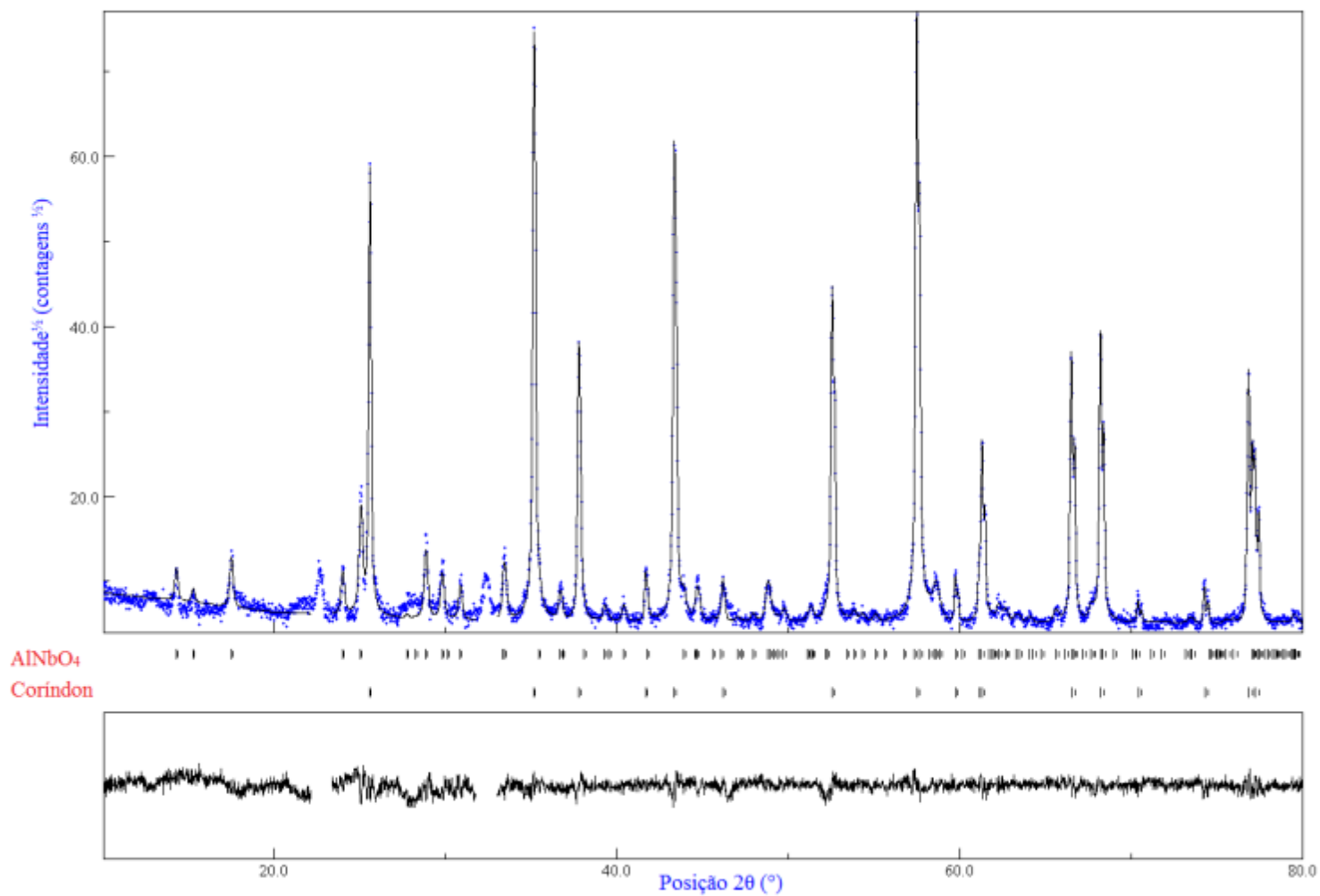


Figura 9-19. Difratoograma de Rietveld da amostra 4% sinterizada a 1500°C em seu detalhamento.

9.23 DIFRATOGRAMA DE RIETVELD DA AMOSTRA 4% - 1600°C

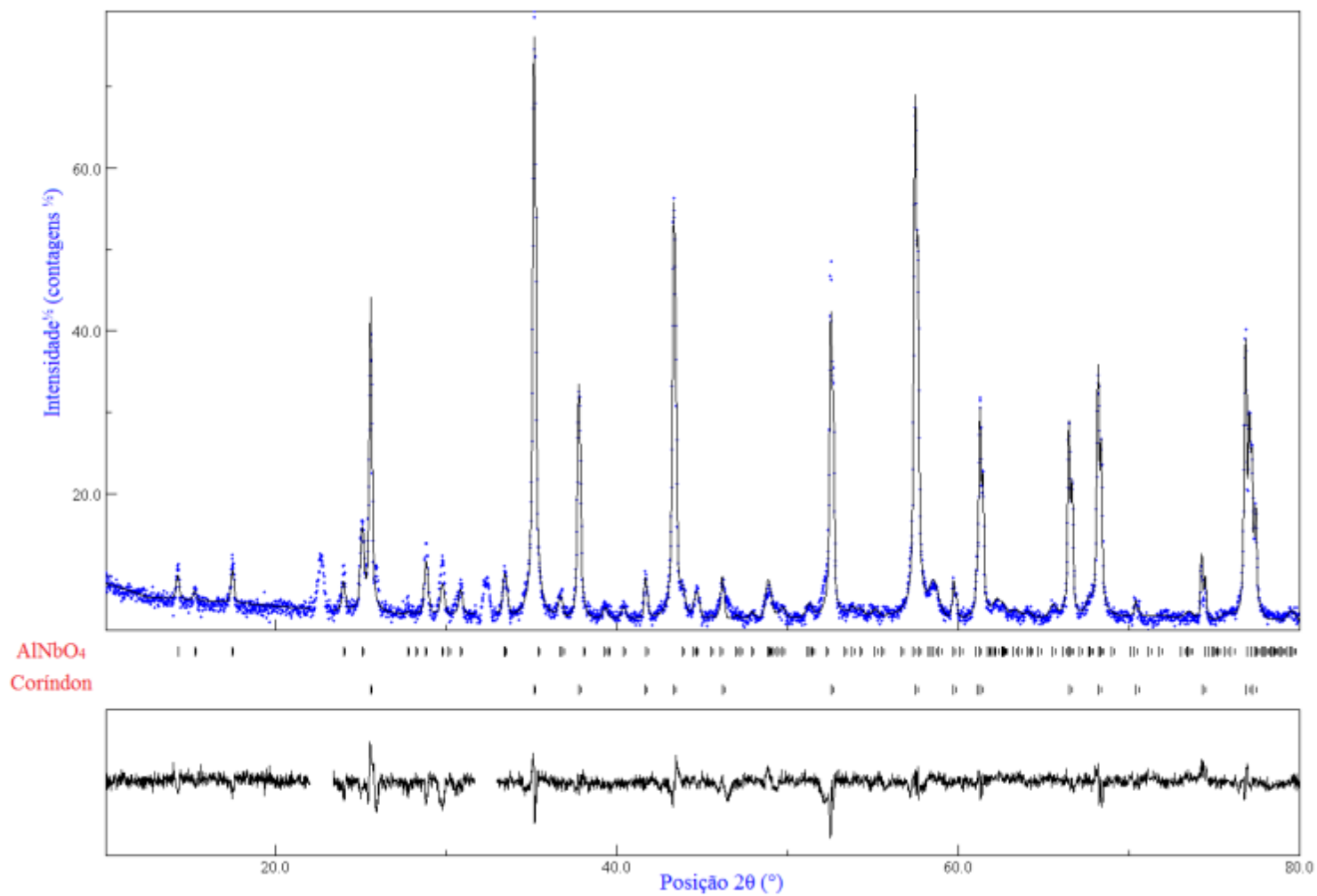


Figura 9-20. Difratoograma de Rietveld da amostra 2% sinterizada a 1600°C em seu detalhamento.

9.24 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR WDS DA LINHA 1 PONTO A PONTO

Tabela 9-5. Quantificação de composição química por WDS da Linha 1 ponto a ponto em porcentagem de óxido, mássica e atômica.

(continua)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|---------------------|-------|-------|--------|---------------------|-------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 1 | 100,90 | 0 | 100,90 | 53,40 | 0 | 47,50 | 100,90 | 40 | 0 | 60 | 100 |
| 2 | 102,50 | 0,15 | 102,65 | 54,25 | 0,11 | 48,30 | 102,65 | 39,97 | 0,02 | 60,01 | 100 |
| 3 | 104,26 | 0,47 | 104,73 | 55,18 | 0,33 | 49,22 | 104,73 | 39,9 | 0,07 | 60,03 | 100 |
| 4 | 104,22 | 0,91 | 105,13 | 55,16 | 0,64 | 49,34 | 105,13 | 39,81 | 0,13 | 60,05 | 100 |
| 5 | 84,20 | 21,15 | 105,34 | 44,56 | 14,78 | 46,00 | 105,34 | 35,25 | 3,4 | 61,36 | 100 |
| 6 | 36,30 | 69,19 | 105,49 | 19,21 | 48,37 | 37,91 | 105,49 | 19,77 | 14,45 | 65,78 | 100 |
| 7 | 29,71 | 74,55 | 104,26 | 15,73 | 52,11 | 36,42 | 104,26 | 17,04 | 16,4 | 66,56 | 100 |
| 8 | 28,78 | 75,63 | 104,42 | 15,23 | 52,87 | 36,31 | 104,42 | 16,59 | 16,72 | 66,69 | 100 |
| 9 | 26,88 | 77,47 | 104,36 | 14,23 | 54,16 | 35,97 | 104,36 | 15,7 | 17,36 | 66,94 | 100 |
| 10 | 26,05 | 76,97 | 103,02 | 13,79 | 53,80 | 35,43 | 103,02 | 15,46 | 17,53 | 67,01 | 100 |
| 11 | 26,79 | 75,29 | 102,08 | 14,18 | 52,63 | 35,27 | 102,08 | 15,94 | 17,19 | 66,87 | 100 |

(conclusão)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|---------------------|-------|-------|--------|---------------------|-------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 12 | 26,29 | 77,03 | 103,32 | 13,91 | 53,85 | 35,56 | 103,32 | 15,54 | 17,47 | 66,99 | 100 |
| 13 | 28,72 | 73,92 | 102,64 | 15,20 | 51,68 | 35,77 | 102,64 | 16,79 | 16,58 | 66,63 | 100 |
| 14 | 79,48 | 13,22 | 92,71 | 42,07 | 9,24 | 41,40 | 92,71 | 36,72 | 2,34 | 60,94 | 100 |
| 15 | 96,62 | 0,15 | 96,76 | 51,13 | 0,10 | 45,53 | 96,76 | 39,97 | 0,02 | 60,01 | 100 |
| 16 | 98,18 | 0,04 | 98,22 | 51,96 | 0,03 | 46,23 | 98,22 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |
| 17 | 98,90 | 0,01 | 98,91 | 52,34 | 0,01 | 46,56 | 98,91 | 40 | 0 | 60 | 100 |
| 18 | 99,18 | 0,07 | 99,25 | 52,49 | 0,05 | 46,71 | 99,25 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |

9.25 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR WDS DA LINHA 2 PONTO A PONTO

Tabela 9-6. Quantificação de composição química por WDS da Linha 2 ponto a ponto em porcentagem de óxido, mássica e atômica.

(continua)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|---------------------|-------|-------|--------|---------------------|-------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 1 | 100,23 | 0 | 100,23 | 53,05 | 0 | 47,19 | 100,23 | 40 | 0 | 60 | 100 |
| 2 | 99,19 | 0,05 | 99,24 | 52,50 | 0,03 | 46,71 | 99,24 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |
| 3 | 98,60 | 0,14 | 98,74 | 52,18 | 0,10 | 46,46 | 98,74 | 39,97 | 0,02 | 60,01 | 100 |
| 4 | 90,46 | 9,31 | 99,77 | 47,87 | 6,51 | 45,39 | 99,77 | 37,9 | 1,5 | 60,6 | 100 |
| 5 | 35,98 | 58,02 | 94,00 | 19,04 | 40,56 | 34,40 | 94,00 | 21,44 | 13,26 | 65,3 | 100 |
| 6 | 30,63 | 67,34 | 97,97 | 16,21 | 47,08 | 34,69 | 97,97 | 18,34 | 15,47 | 66,19 | 100 |
| 7 | 29,68 | 75,82 | 105,50 | 15,71 | 53,00 | 36,79 | 105,50 | 16,86 | 16,53 | 66,61 | 100 |
| 8 | 26,53 | 74,97 | 101,50 | 14,04 | 52,40 | 35,05 | 101,50 | 15,89 | 17,22 | 66,89 | 100 |
| 9 | 24,45 | 69,53 | 93,98 | 12,94 | 48,61 | 32,44 | 93,98 | 15,83 | 17,27 | 66,91 | 100 |
| 10 | 45,49 | 50,43 | 95,92 | 24,08 | 35,25 | 36,59 | 95,92 | 25,07 | 10,66 | 64,26 | 100 |
| 11 | 89,50 | 6,60 | 96,10 | 47,37 | 4,62 | 44,12 | 96,10 | 38,48 | 1,09 | 60,44 | 100 |

(conclusão)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------|------|-------|-------|---------------------|------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 12 | 98,08 | 0,28 | 98,37 | 51,91 | 0,20 | 46,26 | 98,37 | 39,94 | 0,04 | 60,02 | 100 |
| 13 | 99,11 | 0,03 | 99,14 | 52,45 | 0,02 | 46,66 | 99,14 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |
| 14 | 99,41 | 0,08 | 99,50 | 52,61 | 0,06 | 46,82 | 99,50 | 39,98 | 0,01 | 60,01 | 100 |
| 15 | 99,96 | 0 | 99,96 | 52,90 | 0 | 47,06 | 99,96 | 40 | 0 | 60 | 100 |

9.26 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR WDS DA LINHA 3 PONTO A PONTO

Tabela 9-7. Quantificação de composição química da Linha 3 ponto a ponto em porcentagem de óxido, mássica e atômica.

(continua)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 1 | 96,45 | 0,06 | 96,51 | 51,05 | 0,04 | 45,42 | 96,51 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |
| 2 | 94,78 | 0 | 94,78 | 50,16 | 0 | 44,62 | 94,78 | 40 | 0 | 60 | 100 |
| 3 | 91,88 | 0,07 | 91,91 | 48,62 | 0,05 | 43,27 | 91,95 | 39,98 | 0,02 | 60 | 100 |
| 4 | 88,84 | 0,06 | 88,90 | 47,02 | 0,04 | 41,84 | 88,90 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |
| 5 | 87,30 | 1,68 | 88,98 | 46,20 | 1,18 | 41,60 | 88,98 | 39,59 | 0,29 | 60,12 | 100 |
| 6 | 57,36 | 27,76 | 85,12 | 30,36 | 19,41 | 35,36 | 85,12 | 31,75 | 5,89 | 62,36 | 100 |
| 7 | 26,08 | 56,70 | 82,78 | 13,80 | 36,64 | 29,34 | 82,78 | 18,45 | 15,39 | 66,16 | 100 |
| 8 | 24,51 | 70,18 | 94,69 | 12,97 | 49,06 | 32,66 | 94,69 | 15,76 | 17,31 | 66,93 | 100 |
| 9 | 22,21 | 71,64 | 93,85 | 11,75 | 50,08 | 32,02 | 93,85 | 14,64 | 18,12 | 67,25 | 100 |
| 10 | 25,05 | 68,59 | 93,65 | 13,26 | 47,95 | 32,44 | 93,65 | 16,19 | 17 | 66,80 | 100 |
| 11 | 24,54 | 67,14 | 91,68 | 12,99 | 46,93 | 31,76 | 91,68 | 16,20 | 17 | 66,80 | 100 |

(continuação)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 12 | 25,11 | 64,50 | 89,62 | 13,29 | 45,09 | 31,24 | 89,62 | 16,81 | 16,56 | 66,63 | 100 |
| 13 | 24,46 | 64,86 | 89,32 | 12,95 | 45,34 | 31,04 | 89,32 | 16,50 | 16,78 | 66,71 | 100 |
| 14 | 23,58 | 64,43 | 88,01 | 12,48 | 45,04 | 30,49 | 88,01 | 16,21 | 16,99 | 66,80 | 100 |
| 15 | 24,19 | 66,75 | 90,94 | 12,80 | 46,66 | 31,48 | 90,94 | 16,12 | 17,06 | 66,82 | 100 |
| 16 | 22,80 | 61,87 | 84,66 | 12,06 | 43,25 | 29,35 | 84,66 | 16,28 | 16,94 | 66,78 | 100 |
| 17 | 22,47 | 59,95 | 82,42 | 11,89 | 41,90 | 28,62 | 82,42 | 16,44 | 16,83 | 66,73 | 100 |
| 18 | 22,54 | 59,89 | 81,44 | 11,93 | 41,17 | 28,34 | 81,44 | 16,65 | 16,68 | 66,67 | 100 |
| 19 | 24,11 | 59,28 | 83,39 | 12,76 | 41,44 | 29,19 | 83,39 | 17,24 | 16,26 | 66,50 | 100 |
| 20 | 25,64 | 62,47 | 88,11 | 13,57 | 43,67 | 30,87 | 88,11 | 17,33 | 16,19 | 66,48 | 100 |
| 21 | 43,67 | 49,80 | 93,47 | 23,11 | 34,81 | 35,54 | 93,47 | 24,81 | 10,85 | 64,34 | 100 |
| 22 | 84,15 | 13,95 | 98,10 | 44,53 | 9,75 | 43,81 | 98,10 | 36,73 | 2,34 | 60,93 | 100 |
| 23 | 95,84 | 1,54 | 97,38 | 50,72 | 1,08 | 45,58 | 97,38 | 39,66 | 0,25 | 60,10 | 100 |
| 24 | 89,75 | 0,45 | 90,20 | 47,50 | 0,32 | 42,39 | 90,20 | 39,89 | 0,08 | 60,03 | 100 |
| 25 | 78,53 | 0,39 | 78,92 | 41,56 | 0,27 | 37,09 | 78,92 | 39,89 | 0,08 | 60,03 | 100 |
| 26 | 84,37 | 0,20 | 84,56 | 44,65 | 0,14 | 39,78 | 84,56 | 39,95 | 0,04 | 60,01 | 100 |

(conclusão)

| Ponto Analisado | Porcentagem em Óxido | | Total | Porcentagem Mássica | | | Total | Porcentagem Atômica | | | Total |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|---------------------|------|-------|--------|---------------------|------|----|-------|
| | Al ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | | Al | Nb | O | | Al | Nb | O | |
| 27 | 101,30 | 0 | 101,30 | 53,61 | 0 | 47,69 | 101,30 | 40 | 0 | 60 | 100 |
| 28 | 102,61 | 0,05 | 102,66 | 54,31 | 0,04 | 48,32 | 102,66 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |
| 29 | 102,65 | 0 | 102,65 | 54,33 | 0 | 48,32 | 102,65 | 40 | 0 | 60 | 100 |
| 30 | 102,92 | 0,03 | 102,95 | 54,47 | 0,02 | 48,46 | 102,95 | 39,99 | 0,01 | 60 | 100 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL, R.; SANTOS, A. C.; CAMORIM, V. L. L.; FARO, A. Acid-base reactions on alumina-supported niobia. **Applied Catalysis A**, v. 305, p. 211 – 218, 2006.

ACCHAR, W. **Produção de Alumina Sinterizada com Adições de Nióbia**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 143 f., 1985.

ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A. E.; VIEIRA, F. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina-niobium carbide composites. **Ceramics International**, v. 27, p. 225 – 230, 2001.

ACCHAR, W.; GREIL, P.; MARTINELLI, A. E.; CAIRO, C. A. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Sintering behavior of alumina-niobium carbide composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 20, p. 1765 – 1769, 2000.

AI, Y.; HE, F.; LIANG, B.; HE, W.; LIU, L. Hydrochloric acid corrosion behavior of Nb_2O_5 ceramics prepared by microwave sintering. **Advanced Materials Research**, v. 418 – 120, p. 55 – 58, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C373-88: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**, 1988 (reaprovada em 2006), 2 p.

ANDREEV, I. F.; SMORODINA, T. P.; FEODOROV, I. F. Phase equilibria in an aluminium oxide-niobium pentoxide system. **Neorganicheskie Materialy**, v. 7, p. 643 – 647, 1971.

ARDIT, M.; DONDI, M.; CRUCIANI, G. Structural stability, cation ordering, and local relaxation along the $AlNbO_4$ - $Al_{0.5}Cr_{0.5}NbO_4$ join. **American Mineralogist**, v. 97, p. 910 – 917, 2012.

ASKELAND, D. R. e WRIGHT, W. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. Editora Cengage Learning. 3ª Ed. São Paulo. 2014.

AUERKARI, P. **Mechanical and Physical Properties of Engineering Alumina Ceramics**. Technical Research Center of Finland – ESPOO, 1996.

BALACHANDRAN, U. e EROR, N. G. Non-stoichiometric disorder in α -Nb₂O₅ at elevated temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 1286 – 1296, 1982.

BALAMURUGANG, C.; SUBASHINI, A.; CHAUHARI, G. N.; SUBRAMANIA, A. Development of wide band gap sensor based on AlNbO₄ nanopowder for ethanol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 526, p. 110 – 115, 2012.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373, 1951.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. The Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997.

BETINELLI, A.; GUILLE, J.; BERNIER, J. C. Densification of alumina at 1400°C. **Ceramics International**, v. 14, p. 31 – 34, 1988.

BISH, D. L. e POST, J. E. Quantitative mineralogical analysis using Rietveld full-pattern fitting method. **American Mineralogist**, 1993.

BLASSE, G. e LAM, R. U. E. Some optical properties of aluminium and gallium niobato. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 25, p. 77 – 83, 1978.

BLUMENTHAL, R. N.; MOSER, J. B.; WHITMORE, D. H. Thermodynamic study of nonstoichiometric niobium pentoxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, p. 617 - 622, 1965.

BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; MACEDO, J. L. Catalysts materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃: preparation and structural characterization. **Chemical Materials**, v. 17, p. 690 – 695, 2005.

CABRAL, R. F. **Produção do compósito bifásico Al₂O₃-YAG com adição de Nb₂O₅**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 131 f., 2008.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTE, A.; RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, p. 223 – 228, 1958.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Editora LTC. 7ª Ed. Rio de Janeiro. 2008.

CBMM – **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**: Disponível em <<http://www.cbmm.com.br/br/p/74/oxidados.aspx>>. Acesso em 02 de janeiro de 2015.

CHIANG, Y; BIRNIE, I. I. I.; D; KINGERY, D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. Ed. John Wiley e Sons, New York, 1997.

COATES, R. V. e KAY, H. F. Dielectric properties of some metaniobate and metatantalate ceramics. **Philosophical Magazine**, v. 8, p. 1449 – 1459, 1958.

COURTINE, P. e EON, J. G. Coherent interfaces: eficiente boundary conditions in solid state reactivity. Study in $V_2O_5 - AlNbO_4$, $V_2O_5 - GaNbO_4$ and $V_2O_5 - TiNb_2O_7$ systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 32, p. 67 – 76, 1980.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza da casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 98 f., 2009.

COX, D. E.; MOODENBAUGH, A. R.; SLEIGHT, A. W.; CHEN, H. Y. Structural refinement of neutron and X-ray data by Rietveld Method: Application to Al_2O_3 and $BiVO_4$. **National Bureau of Standards**, v. 567, p. 189 – 201, 1980.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 3ª Ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 355 p. 1978.

DINNEBIER, R. E. e BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction: Theory and Practice**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.

EFREMOV, V. A.; TRUNOV, V. K.; EVDOKIMOV, A. A. Refinement of niobate structure. **Kristallografiya**, v. 26, p. 305 – 311, 1981.

FARD, F. G.; MAZAHARI, M.; AMINZARE, M.; EBADZADEH, T. Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2593 – 2599, 2011.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; MITTERER, C. Structure, mechanical properties and oxidation behavior of arc-evaporated NbAlN hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2447 – 2453, 2010.

GATEHOUSE, B. M. e WADSLEY, A. D. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. **Acta Crystallographica**, v. 17, p. 1545 - 1554, 1964.

GERMAN, R. M. **Sintering: Theory and Practice**. Ed. John Wiley e Sons, New York, 1996.

GIBERTONI, C.; PAULIN, P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, v. 51, p. 331 – 335, 2005.

GITZEN, W. H. Alumina as a Ceramic Material. **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, 1970.

GOMES, A. V. **Comportamento balístico da alumina com adição e variação da geometria do alvo**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 2004.

GOMES, L. B.; HATZFELD, J.; POKORNY, A.; BERGMANN, C. P. Sinterização em duas etapas de alumina aditivada com nióbia. **Anais... 21° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá – MT, 2014a.

GOMES, L. B.; PEREIRA, A. S.; POKORNY, A.; BERGMANN, C. P. Quantificação de fases pelo método de Rietveld de aluminas aditivadas com elevado teor de nióbia e sinterizadas em duas etapas. **Anais... 21° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Cuiabá – MT, 2014b.

GOMES, L. B.; POKORNY, A.; BERGMANN, C. P. Quantificação de fases pelo método de Rietveld de alumina comercial com elevada área superficial aditivada com nióbia. **Anais... 58° CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Bento Gonçalves – RS, 2014c.

GOMES, L. B.; DEMOLINER, G.; HATZFELD, J.; POKORNY, A.; BERGMANN, C. P. Estudo da densificação de $Al_2O_3-\alpha$ comercial com elevada área superficial utilizando Nb_2O_5 como agente de sinterização. **Anais... 58° CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Bento Gonçalves – RS, 2014d.

GREIS, O.; ZIEL, R.; GARCIA, D. E.; CLAUSSEN, N.; BREIDENSTEIN, B.; HAASE, A. Crystal structure and morphology of disordered $AlNbO_4$ from X-ray powder diffraction. **Materials Science Forum**, v. 228, p. 825 – 830, 1996.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C.; CHANG, W. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. **Niobium Science and Technology**, p. 337 – 355, 2001.

HASSAN, A. M.; AWAAD, M.; BONDIOLI, F.; NAGA, S. M. Densification behavior and mechanical properties of niobium-oxide-doped alumina ceramics. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, p. 51 – 56, 2014.

HOLTZBERG, F.; REISMAN, A.; BERRY, M.; BERKENBLIT, M. Chemistry of the Group VB Pentoxides. VI. The Polymorphism of Nb₂O₅. **Journal of American Chemical Society**, v. 79, p. 2039 – 2043, 1957.

HSU, Y. Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. **Materials Science and Engineering**, v. 399, p. 232 – 237, 2005.

HSU, Y.; WANG, S.; WANG, Y.; CHEN, S. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. **Ceramics International**, v. 34, p. 1183 – 1187, 2008.

INKSON, B. J. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods: Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization**. Woodhead Publishing, 2016.

ISUPIOVA, E. N.; KELER, E. K.; GODINA, N. A. Reactions in aluminium oxide-niobium pentoxide and aluminium oxide-tantalum pentoxide systems. **Neorganicheskie Materialy**, v. 6, p. 1465 – 1469, 1970.

JANSEN, E.; SCHAFER, W.; WILL, G. *R* values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, p. 492 – 496, 1994.

JIN, X. H.; GAO, L.; CHEN, Y. R.; YUAN, Q. M. Effects of Nb₂O₅ addition on the sinterability, microstructure and mechanical behavior of ZTM-Al₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2115 – 2119, 2000.

JIN, C. C.; WANG, F. F.; WEI, L. L.; TANG, J.; LI, Y.; YAO, Q. R.; TIAN, C. Y.; SHI, W. Z. Influence of B-site complex-ion substitution on the structure and electrical properties in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based lead-free solid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 185 – 191, 2014.

JONGHE, L. C. e RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. Handbook of Advanced Ceramics. Elsevier, 2003.

KASPARYAN, R. M.; ANDREEV, I. F.; TOROPOV, N. A. Phase equilibria in the high-alumina region of the aluminium oxide-niobium pentoxide system. **Neorganicheskie Materialy**, v. 6, p. 1718 – 1719, 1970.

KIM, J.; BURROWS, A.; KIELY, C. J.; WATCHS, I. E. Molecular electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 246, p. 370 – 381, 2007.

KO, E. e WEISSMAN, J. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27 – 36, 1990.

KOFSTAD, P. e ANDERSON, P. B. Gravimetric studies of the defect structure of α -Nb₂O₅. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 21, p. 280 – 286, 1961.

KOFSTAD, P. e ESPEVIK, S. Low-Pressure oxidation of niobium at 1200°C – 1700°C. **Journal of Electrochemical Society**, v. 2, p. 153 – 160, 1965.

KONG, L.; QI, J.; LU, B.; YANG, R.; CUI, X.; LI, T.; XIONG, T. Oxidation resistance of TiAl₃-Al composite coating on orthorhombic Ti₂AlNb based alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2262 – 2267, 2010.

KONG, L. B.; LI, S.; ZHANG, T. S.; ZHAI, J. W.; BOEY, F. Y. C.; MA, J. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances. **Progress in Materials Science**, v. 55, p. 840 – 893, 2010.

LAYDEN, G. K. The System Al₂O₃-Nb₂O₅. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, p. 506, 1963.

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em amostras de solo**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.

LI, H. Q.; WANG, Q. M.; GONG, J.; SUN, C. Interfacial reactions and oxidation behavior of Al₂O₃ and Al₂O₃/Al coatings on orthorhombic Ti₂AlNb alloy. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4105 – 4112, 2011.

LI, V.; YAN, S.; YUE, B.; YANG, W.; XIE, Z.; CHEN, Q.; HE, H. Selective catalytic hidration of ethylene oxide over niobium supported on alumina. **Applied Catalysis**, v. 272, p. 305 – 310, 2004.

_____. Selective catalytic hydration of ethylene oxide over niobium oxide supported on alumina. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 226, p. 285 – 290, 2007.

LOPES, O.; MENDONÇA, V.; SILVA, F.; PARIS, E.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese de Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, p. 1 – 12, 2014.

LUTTEROTI, L.; MATTHIES, S.; WENK, H. R. MAUD (Materials Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more.

Proceeding of the Twelfth International Conference and Texture of Materials (ICOTOM), v. 1, p. 1599, 1999.

MANI, R.; ACHARY, S. N.; CHAKRABORTY, K. R.; JOY, J. E.; NAG, A.; TYAGI, A. K. Dielectric properties of some MMO_4 and MTiMO_6 ($M = \text{Cr, Fe, Ga}$; $M = \text{Nb, Ta, Sb}$) rutile-type oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 1380 – 1387, 2010.

MANNING, W. R.; HUNTER, O.; STACY, D. W. Thermal expansion of Nb_2O_5 . **Journal of American Ceramic Society**, v. 55, p. 342 – 347, 1972.

MATSUO, S.; HOTTA, N.; OZEKI, H. Solid state reaction between Al_2O_3 and Nb_2O_5 . **Yogyo Kyokay Shi – Journal of the Ceramic Association – Japan**, v. 84, p. 604 – 609, 1976.

McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36 – 50, 1999.

MOMMA, K. e IZUMI, F. Vesta 3 for three-dimensional visualization of Crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272 – 1276, 2011.

MOROSIN, B. The crystal structure of GaNbO_4 . **Acta Crystallographica**, v. 18, p. 421 – 430, 1965.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 2, p. 154 – 160, 2012.

MÜLLER, E. K. e NICHOLSON, B. J. Concerning the phase diagram and dielectric behavior of the oxide system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, p. 250 – 251, 1962.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1 – 37, 2016.

PAGLIA, G. **Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principles calculations combined with supporting experiments**. Tese (Doutorado em Química Aplicada). Curtin University of Technology, Australia, 341 f., 2004.

PEDERSEN, B. F. The Crystal structure of aluminium niobium oxide. **Acta Chemica Scandinava**, v. 16, p. 421 – 430, 1962.

PENG, W.; ZENG, W.; ZHANG, Y.; SHI, C.; QUAN, B.; WU, J. Oxidation behavior and effect of oxidation on microstructure and tensile properties of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 633 – 642, 2013.

PHILLIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. Geochemical evaluation of the lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. **Applied Geochemistry**, 1997.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing and Use in Design**. Third Edition, Taylor e Francis, 2006.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151 – 152, 1967.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Acta Crystallographica**, v. 2, p. 65 – 71, 1969.

ROCHA, J. C. **Produção de Alumina Sinterizada a Partir do Pó e Otimização dos Parâmetros de Sinterização para Máxima Resistência Mecânica**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 114 f. 1981.

ROTH, R.; NEGAS, T.; COOK, L. **Phase Diagrams for Ceramists**. The American Ceramic Society, Columbus, OH, v. 4, p. 117, 1981.

SANTOS, W. N.; FILHO, P. I. P.; TAYLOR, R. Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 807 – 811, 1998.

SERITHA, D. e VARADARAJU, U. V. Studies on electrochemical lithium insertion in isostructural titanium niobate and tantalate phases with shear ReO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 2702 – 2706, 2013.

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 5, p. 40 – 52, 1966.

SCHMAL, M.; MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; NORONHA, F. B. Amonium complex of niobium as a precursor for the preparation of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Catalysis Today**, v. 78, p. 449 – 458, 2003.

SCHWARZENBACH, D.; ABRAHAMS, S. C.; FLACK, H. D.; GONSCHOREK, W.; HAHN, T.; HUML, K.; MARSH, R. E.; PRINCE, E.; ROBERTSON, B. E.; ROLLET, J. S.; WILSON, A. J. C. Statistical descriptors in crystallography: reports of IUCr subcommittee on statistical descriptors. **Acta Crystallographica Section A**, v. 4, p. 63 – 75, 1989.

SILVA, C. L. T.; CAMORIM, V. L. L.; ZOTIN, J. L.; PEREIRA, M. L. R. ; FARO, A. C. Surface acidic properties of alumina supported niobia prepared by chemical vapour deposition and hydrolysis of niobium pentachloride. **Catalysis Today**, v. 57, p. 209 – 217, 2000.

SILVA, F.; e MELO, F. C. L. Composição de alumina aditivada com MgO-SiO₂-Nb₂O₅ e MgO-SiO₂-Nb₂O₅-ZrO₂ empregada em blindagem balística. **Anais... VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Campinas – SP, 2005.

SILVA, J. B. S. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalizador ácido em reações modelo**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, São José dos Campos, 202 f., 2010.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; QURESHI, H. A. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. **Cerâmica**, v. 60, p. 323 – 331, 2014.

SOUSA, A. N. **Materiais alternativos para aplicação em blindagens balísticas**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 1999.

THÜMMLER, F. e OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials. Carlton House Terrace. Londres. 1993.

TRINDADE, M. W. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbio**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Exército Brasileiro, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 195 f., 2012.

TRINDANDE, M. W.; SILVA, M. H. P.; GOMES, A. V.; CHAGAS, C. F. M.; LOURO, L. H. L. Effect of milling medium on alumina additivated with niobia. **Materials Science Forum**, v. 798 – 799, p. 677 – 681, 2014a.

_____CAMPOS, J. B. Comparative study of solid-phase and liquid-phase assisted sintering of Nb₂O₅-doped alumina. **Materials Science Forum**, v. 798 – 799, p. 691 – 695, 2014b.

_____ Processing and properties of niobia-doped alumina sintered at 1400°C. **Materials Science Forum**, v. 798 – 799, p. 665 – 670, 2014c.

VÉDRINE, J. C.; COUDURIER, G.; OUQOUR, A.; OLIVEITA, P. G.; VOLTA, J. C. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, p. 3 – 15, 1996.

WEISSMAN, J. G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. **Catalysis Today**, v. 28, p. 159 – 166, 1996.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage method**. Springer, Berlin, 2006.

WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science**. Springer, 2009.

WILSON, A. J. C. e LANGFORD, J. I. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102 – 113, 1978.

YANG, S. Y.; LEE, J. H.; KIM, J. J.; LEE, J. S. Sintering behavior of Y-doped ZrO₂ ceramics: the effect of Al₂O₃ and Nb₂O₅ addition. **Solid State Ionics**, v. 172, p. 413 – 416, 2004.

YAO, N. **Focused Ion Beam System: basics and applications**. Cambridge University Press, 2007.

YOUNG, R. **The Rietveld Method**. Dissertação (Mestrado) – Oxford University Press, Oxford, UK. IUCr Monographs on crystallography, n. 5, 2002.

YOUNG, R.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, p. 430 – 438, 1982.

YUNLONG, A. L.; NAN, J.; FEI, H.; BINGLIANG, L.; WEN, H. Effect of Nb₂O₅/La₂O₃ additions on mechanical properties of Al₂O₃ ceramics prepared by microwave sintering. **Key Engineering Materials**, v. 544, p. 281 – 285, 2013.

ZHANG, X.; ZHOU, J.; JIANG, Y.; WU, C.; LIN, C. Preparation and characterization of Nb₂O₅-Al₂O₃ system ceramics with different Al₂O₃ additions. **Key Engineering Materials**, v. 544, p. 60 – 63, 2013.