

Síntese de pós nanométricos do Al₂Mo₃O₁₂ para otimização de seu coeficiente de expansão térmica na forma maciça.

Optimization of the bulk coefficient of thermal expansion of anisotropic Al₂Mo₃O₁₂ through co-precipitation of nanometric powders

Luciana Prates Prisco¹
Fernando Rizzo²
Bojan A. Marinkovic^{2,3}

Artigo
Original

Original
Paper

Palavra chave:

Expansão Térmica

A₂M₃O₁₂

Dilatometria

Resumo:

O Al₂Mo₃O₁₂ foi obtido na forma nanométrica pela síntese por co-precipitação e na forma micrométrica pela síntese de sol-gel assistido com álcool polivinílico (PVA) e por reação em estado sólido. Dessa forma o resultado de CET maciço obtidos pelos três métodos foram comparados entre si e também comparados aos existentes na literatura para comportamento intrínseco e maciço. Os resultados mostraram que o Al₂Mo₃O₁₂ na forma nanométrica possui resultado de CET maciço muito próximo ao intrínseco, diferente do obtido para o micrométrico e também do já reportado na literatura, o que confirma que a partir de um tamanho de cristal crítico não seria mais possível obter um mesmo CET intrínseco e maciço para um mesmo material.

Abstract

The Al₂Mo₃O₁₂ was obtained by three routes: coprecipitation (nanometric way), sol-gel assisted with polyvinyl alcohol (PVA) and by solid state reaction (micrometric ways). Thus the result of bulk CET obtained by the three methods were compared and also compared with those found in the literature for intrinsic behavior and bulk. The nanometric Al₂Mo₃O₁₂ showed a bulk linear CTE close to the intrinsic value, whereas micrometric one showed a negative bulk CTE, which confirms that from a critical crystal size it is no possible to obtain bulk CTE close to the intrinsic one.

Keywords:

Thermal Expansion

A₂M₃O₁₂

Dilatometry

¹ Aluna de Mestrado do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) PUC-Rio

² Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da PUC-Rio

³ Professor do Programa de Pós-graduação em Materiais da UNIFOA, Volta Redonda

1. Introdução

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

Materiais termomioticos são classificados em famílias de acordo com o tipo de conectividade entre os poliedros. A família $A_2M_3O_{12}$ é a qual pertence o Molibdato de alumínio, onde A= metal de transição trivalente, e M= Mo^{+6} ou W^{+6} , se caracteriza, além da flexibilidade química, por apresentar com frequência transição de fase da estrutura monoclínica a ortorrômbica. A transição ocorre para a estrutura de maior simetria durante o aquecimento, por meio de uma transformação displaciva, sem quebra de ligações primárias. A estrutura desta família consiste em octaedros AO_6 compartilhando vértices com tetraedros MO_4 [2] [3].

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

Quando o sólido é submetido ao aumento de temperatura, a variação de suas dimensões pode ocorrer devido a dois efeitos: um intrínseco na escala atômica e o outro extrínseco devido às alterações na microestrutura. A expansão térmica intrínseca é medida por difração de raios-X ou de nêutrons, a partir do aumento dos parâmetros de rede,

enquanto por outro lado, a técnica de dilatométrica mede ambos os efeitos tanto intrínsecos quanto extrínsecos podendo ser então definido seu CET como maciço (bulk), incluindo ambos os efeitos. Materiais cúbicos apresentam comportamento isotrópico durante a expansão térmica, e com isso podem apresentar variações insignificantes entre os CETs intrínsecos e maciço. Materiais anisotrópicos apresentam coeficientes de expansão térmica diferentes ao longo dos eixos cristalográficos, e com isso são encontradas maiores diferenças entre as propriedades intrínseca e maciça da expansão térmica, sendo em sua grande maioria um CET do material maciço menor que o intrínseco, quando este primeiro é medido da curva de aquecimento, tabela 1. Em um material policristalino, os grãos vizinhos possuem orientações cristalográficas diferentes, tendo, portanto expansões diferentes ao longo dos eixos gerando no aquecimento campos de tensão e deformação nos contornos de grãos, que eventualmente possam causar formação de microtrincas no resfriamento do material maciço após o processo de consolidação térmica. É o fechamento dessas microtrincas durante um novo aquecimento que irá gerar uma redução do coeficiente de expansão térmica do material maciço se comparado ao CET intrínseco. Essa discrepância é um sério obstáculo ao desenvolvimento e à aplicação destes materiais na forma maciça [4]. Estudos sobre esse efeito, vem sendo relatado na literatura [5] [6] para materiais anisotrópicos com expansão térmica positiva, mostrando que a formação de microtrincas ocorre, contudo, apenas quando os tamanhos dos cristalitos são superiores a um certo tamanho crítico. Isto significa que uma abordagem possível para reduzir, ou até mesmo para evitar, o efeito indesejado extrínseco ao CTE de materiais anisotrópicos é desenvolver peças maciças de cerâmica com cristalitos menores do que o tamanho crítico, possivelmente nanométricos.

Composto	α [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$] Dilatometria	α [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$] Raios-X	Referência
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-11,9	-9,36	[7]
$\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-9,94	-7,56	[7]
$\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-10,1	-6,04	[7]
$\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-3,0	+2,2	[8]
$\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-7,68	-6,02	[7]
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-11	-2,2	[2]
$\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-5	-1,1	[2]

Tabela 1: Expansão térmica de alguns compostos obtidos por dilatometria e por difração de raios-X.

Kuszyk e Bradt em 1973 [9] reportaram a influência do tamanho de grão médio nos efeitos da expansão térmica anisotrópica no MgTi_2O_5 , em que o aumento dos tamanhos médios de grãos levou à formação de microtrincas, predominantemente intergranulares. Estes autores também associaram o aumento do tamanho de grão com a formação de microtrincas, introduzindo um *critério de energia* que rege o comportamento de materiais cerâmicos frágeis anisotrópicos sob a influência de temperatura. Os autores propõem que as relações diferentes das energias de deformação e de interfaces com o tamanho médio de cristal (grão) determinam o tamanho médio acima do qual é energeticamente favorecida a formação de microtrincas. Isso ocorre, pois a energia de deformação varia de forma cúbica, enquanto a de interface de forma quadrática com o tamanho de cristal, portanto, quando as microtrincas iniciam sua formação, uma parte da energia de deformação é liberada enquanto ao mesmo tempo uma energia de interface é estabelecida. Colocando este critério de energias para a formação de microtrincas em termos matemáticos obtemos a seguinte Equação [9]:

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

Energia para formação de microtrincas, onde $E_d d$ é a energia de deformação e γd é a energia de interface

Srikanth e Subbarao [6] investigaram a presença das microtrincas por meio da emissão acústica no Nb_2O_5 relacionando as microtrincas encontradas na microestrutura com a expansão térmica. Os resultados de emissão acústica mostraram claramente que os picos de emissão ocorrem na temperatura aonde as amostras param de contrair e começam a se expandir durante o resfriamento.

Dados relevantes para esse estudo referentes ao $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ já publicados anteriormente:

- Temperatura de transição de fase: 200°C [10]
- CET intrínseco na fase monoclinica: $9,51 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ [11]
- CET intrínseco na fase ortorrômbica: $2,39 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ [10]
- CET extrínseco na fase monoclinica: $8,65 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ [12]
- CET extrínseco na fase ortorrômbica: $-2,83 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ [12]

2. Materiais e Métodos

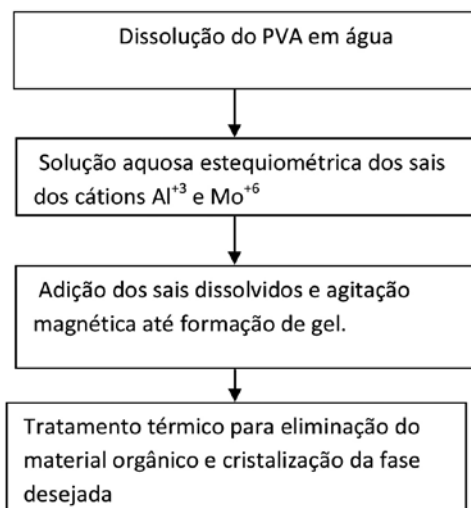
Foram adotados para obtenção do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanométrico, as seguintes rotas de síntese: método sol gel assistido com PVA (fluxograma 1) [13] e o método de coprecipitação (fluxograma 2) [14].

Seguindo-se a caracterização dos pós pelas técnicas de: Difração de raios-X (temperatura ambiente), Análise Térmica Diferencial (DTA), termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de Transmissão (MET), de Varredura (MEV). Por dilatometria estudou-se o comportamento térmico das amostras.

As amostras foram preparadas a partir de soluções obtidas com os reagentes: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Amostra PVA1 sintetizada pelo método sol-gel com PVA

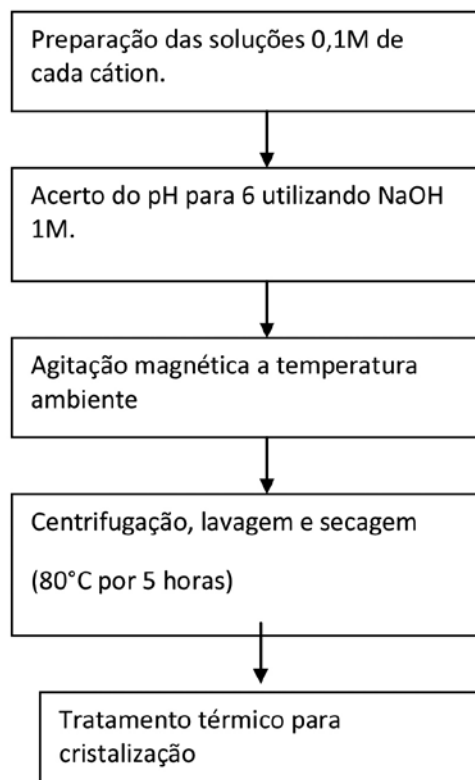
A amostra PVA1 foi preparada seguindo uma relação entre o número de moles dos reagentes e o número de moles de PVA de 1:3, seguindo o fluxograma 1:



Fluxograma 1: Síntese pelo método sol-gel utilizando PVA

Amostra PPA sintetizada pelo método de coprecipitação

A estequiometria é garantida pela quantidade volumétrica de cada solução de cátions preparada. A síntese seguiu o fluxograma 2



Fluxograma 2: Síntese por coprecipitação

DR-X

As amostras PVA1 e PPA foram caracterizadas por Difração de raios-X a temperatura ambiente usando o equipamento Siemens D-5000 com tubo de Cr. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 20° to 95° (2θ), com passo de 0.02° e 10s de exposição por passo.

As análises dos difratogramas foram feitas pelo método refinamento de Rietveld utilizando o software Topas-Academic [15].

As amostras na forma de pó foram analisadas morfológicamente por Microscópios eletrônicos de varredura (MEV), JEOL 6510LV e JEOL 6701F com deposição de carbono para garantir a condutividade elétrica. O microscópio de Transmissão eletrônica MET JEOL-2010 operando a 200 kV e equipado com câmera Gatan CCD, foi utilizado para análises de pó dispersa em álcool isopropílico e ultrassom e então gotejada numa grade de filme de carbono suportado pela grade de cobre.

Para as análises térmicas das amostras, os métodos térmicos empregados foram Análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial térmica (DTA) utilizando os equipamentos Setaram Setsys Evolution sem fluxo gasoso e Perkin-Elmer DTA-7, respectivamente. A taxa de aquecimento dos ensaios foi de 10°C/min, para análise das temperaturas de decomposição orgânica e inorgânica, bem com a de cristalização do $Al_2Mo_3O_{12}$.

As amostras PPA e PVA1 foram pastilhadas a 500kgf por 1 minuto e sinterizadas a 790°C por 24 horas e então obteve-se as amostras maças PPAM para a amostra nanométrica obtida por coprecipitação e PVA1M para a amostra micrométrica obtida por sol-gel assistido com PVA. Os ensaios de dilatométrica foram realizados nas amostras pastilhadas. O equipamento utilizado foi Dilatômetro DIL 402C com acurácia de 1% para $\Delta L/L_0$ no intervalo de temperatura de 40°C to 700°C. A taxa de aquecimento aplicada foi de 10°C/min. O resfriamento não é controlado pelo equipamento, mas os valores de $\Delta L/L_0$ versus temperatura podem ser medidos e registrados.

3. Resultados e Discussão

Difração por Raios-X

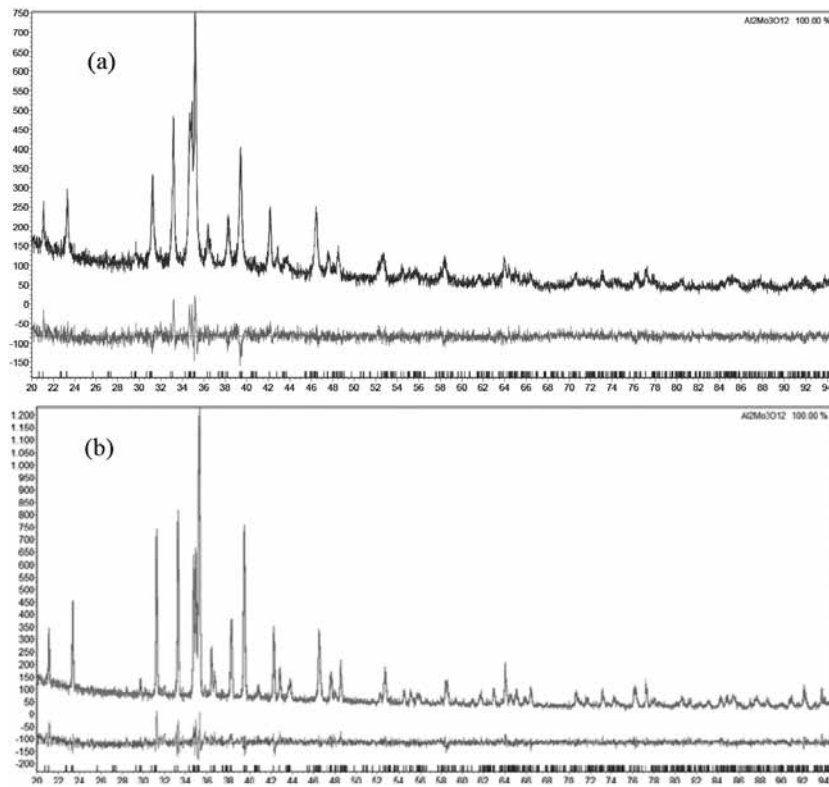


Figura 11: Difratogramas experimentais com refinamento pelo método de Rietveld para $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ monoclinico preparado por (a) coprecipitação calcinado a 750°C por 5h PPA, e (b) Sol-gel assistido com PVA calcinado 800°C por 0.5h PVA1.

Os difratogramas de ambas as amostras obtidos a temperatura ambiente mostrados nas figuras 1(a) e 1(b) ajustados pelo refinamento Le Bail [16] utilizando TOPAS [15], apresentam material cristalino, monofásico com estrutura monoclinica (P21/a) e forneceram resultado de tamanho médio de cristais de 40 nm para a amostra PPA. O alar-

gamento das linhas de difração da amostra PVA1 referente à contribuição proveniente do tamanho de cristallitos foi insignificante e, portanto não foi possível determinar o tamanho médio de cristallitos de forma confiável por DRX. Os métodos de MEV, MET e BET foram utilizados para avaliar este parâmetro na amostra PVA1.

Análises Térmicas

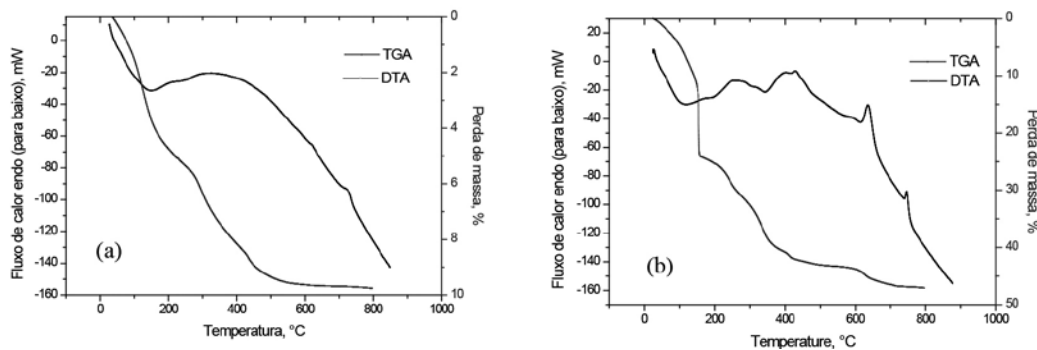


Figura 2: As curvas TGA/DTA dos pós precursores do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que deram origem as amostras (a) PPA, (b) PVA1

A cristalização da amostra PPA se inicia a partir de 700°C conforme indicado pelo pico exotérmico observado na curva de DTA (figura 2a). O pico endotérmico observado no intervalo de temperaturas entre 25°C e 300°C pode ser explicado como o estágio de saída de espécies voláteis como água, amônia e nitratos eventuais. Zhecheva et al., [14] analisaram a emissão de gases durante o aquecimento do pó precursor de $Al_2W_3O_{12}$ obtido por coprecipitação e detectaram somente água, sendo isso justificado pelo fato de na síntese realizada por Zhecheva et al., [14] não foram empregados sais de amônia e em consequência disso sem evidências de amônia gasosa. A curva de TGA (figura 2a) apresenta uma perda de massa 9% em peso na faixa de temperatura entre 25°C e 500°C, o que é consistente com os picos obtidos no DTA confirmando assim a perda de água e provavelmente amônia.

Os resultados obtidos pela curva DTA do pó precursor sintetizado por sol-gel assistido com PVA figura 2b mostram um conjunto de dois picos endotérmicos abaixo da temperatura de 250°C associado a saída de água (abaixo de 150°C) e com decomposição por oxiredução de nitratos (redução de nitratos para NO_x) e PVA (oxidação), entre 150 e 250°C. O terceiro pico endotérmico observado entre as temperaturas de 300°C e 400°C podem ser explicado como a degradação de espécies carboxilas

formadas durante a oxidação do PVA. A decomposição final do resíduo orgânico de PVA é expresso por um pico de reação exotérmica identificado ~ 600°C [17] [12] [18]. Durante essa forte reação exotérmica a temperatura real de calcinação é maior do que a nominal (~ 600°C) e desidroxilação de Al-OH e Mo-OH com parcial cristalização de $Al_2Mo_3O_{12}$ está ocorrendo logo em seguida [17]. O último pico exotérmico acima de 700°C é referente à cristalização final do $Al_2Mo_3O_{12}$ mostrando a mesma temperatura encontrada na curva do pó precursor obtido por coprecipitação.

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

Microscopia Eletrônica das amostras PPA e PVA1

A amostra PPA cujo resultado do difratograma mostrou se tratar de uma amostra completamente cristalina foi analisada em MET, apresentando uma ampla faixa de tamanhos de nanocristais de 3nm a 50nm, figuras 3a e b. A amostra também foi analisada em MEV-FEG confirmando cristais nanométricos menores que 50nm, figuras 4a e b.

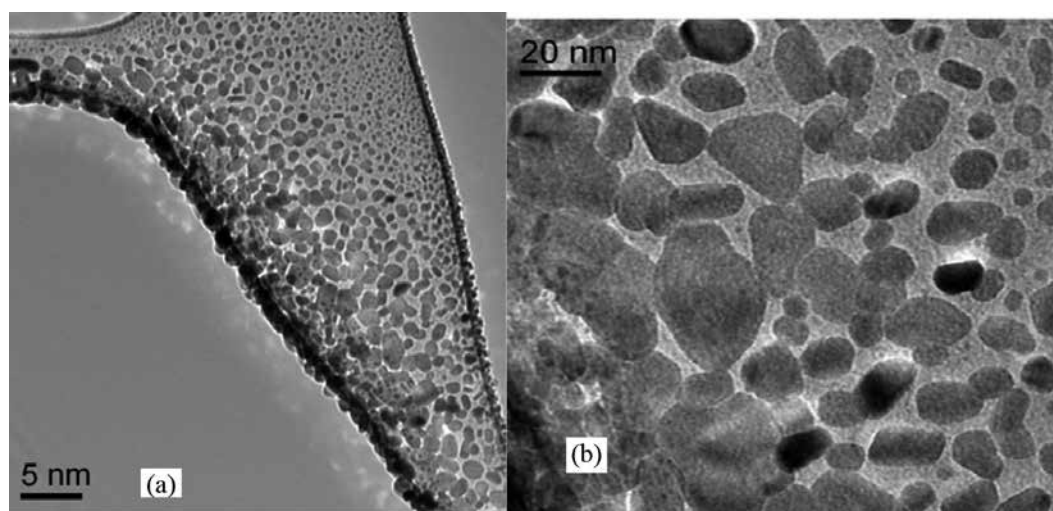


Figura 3: Imagem em MET : a,b) nanocristais da $Al_2Mo_3O_{12}$ da PPA com os tamanhos entre 3 e 50 nm.

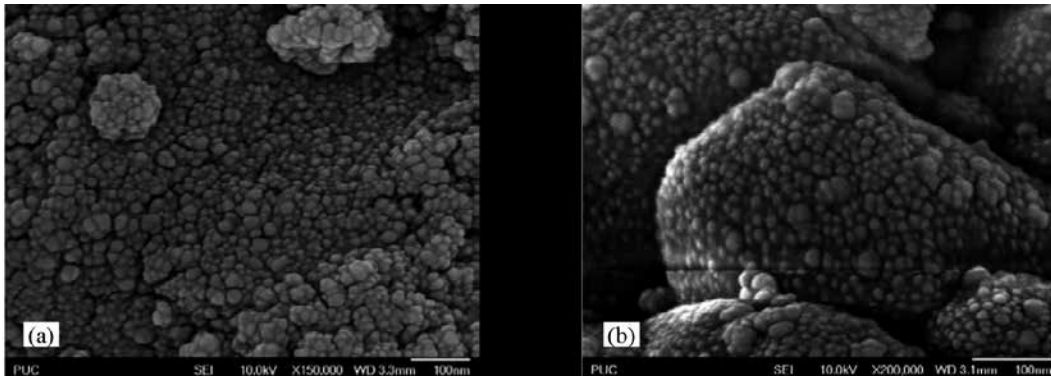


Figura 4: Imagem obtida em MEV-FEG a, b) para amostra PPA na forma de pó .

A amostra PVA1 analisada em MEV, figuras 5a e b, apresentou cristais com tamanho médio na faixa de 1-4 μ m.

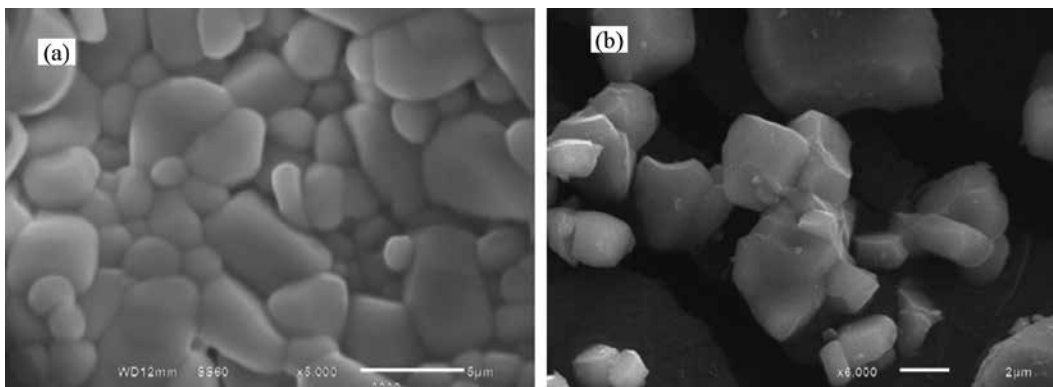


Figura 5: Imagem obtida em MEV a, b) para amostra PPA na forma de pó

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

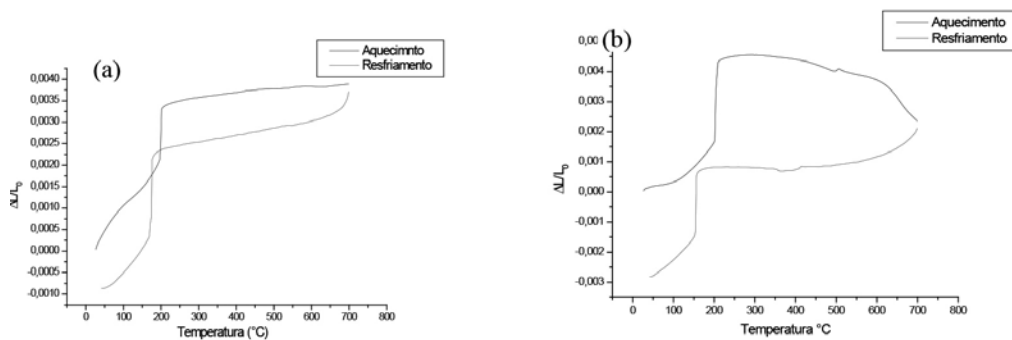


Figura 6: Comportamento de expansão térmica por dilatometria, no aquecimento e resfriamento, das amostras: a) PPAM e b) PVA1M

As curvas dilatométricas das amostras maciças identificadas como PPAM (proveniente do pó nanométrico obtido por coprecipitação) e PVA1M (proveniente do pó micrométrico obtido por sol-gel assistido com PVA), apresentaram a transição de fases a 200°C, da fase monoclinica (mais densa) para a fase ortorrômbica (menos densa) figuras 6a e 6b respectivamente. O CET intrínseco já conhecido da fase ortorrômbica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresenta baixa expansão térmica intrínseca positiva ($\alpha_1 = 2.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) dentro da fai-

xa de temperatura de 250°C – 650°C, conforme estimado por Ari et al., [20]. A amostra PPA1M apresentou um CET maciço de $0,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 200°C e 700°C, conforme avaliado para a curva de aquecimento, ou seja, bastante próximo do intrínseco, enquanto a amostra PVA1M apresentou um CET maciço negativo ($\alpha_1 = -2.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) no intervalo de temperatura de 200°C – 620°C, seguido então de um CET ainda mais negativo ($\alpha_1 = -35.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) entre as temperaturas de 620°C a 700°C.

Pode-se dizer então que o processo de fechamento das microtrincas é ativado termicamente com base nos mecanismos de transporte de massa comuns em sinterização. A curva de aquecimento da amostra PVA1M (figura 6b) é coerente com os resultados dos Srikanth et al. [6] e Manning e Hunter [19] sobre a cura de microtrincas maior em temperaturas acima 600°C, já que ocorre a mudança brusca na inclinação da curva dilatométrica em torno de 600°C, indicando uma alta expansão térmica negativa como consequência da aceleração do processo de cura de microtrincas nessas temperaturas. No início do resfriamento da amostra PVA1M ocorre a redução do seu comprimento, como seria esperado com base nas suas propriedades intrínsecas térmicas, no entanto devido a formação das microtrincas a amostra se expande a partir de 350°C.

4. Conclusão

O método de coprecipitação é uma rota de síntese adequada para a obtenção de matérias em escala nanométrica, porém seus parâmetros tais como; tempo de reação, agitação,

concentração e parâmetros de calcinação devem ser muito bem controlados e ajustados, sendo ainda mais críticos para síntese que contenham mais de um cátion.

A influência microestrutural de materiais anisotrópicos no seu CET se confirma com os resultados obtidos para o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ devido a abertura de microtrincas no processo de resfriamento (após sinterização) quando o critério de energia é satisfeito, ou seja, tensões térmicas trativas são superiores ao limite de resistência do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Ao se realizar um novo aquecimento nesse material é então ativado termicamente o processo de fechamento dessas microtrincas com base nos mecanismos de transporte de massa comuns. Como resultado se obtém um CET no aquecimento menor do que o CET intrínseco do material, comportamento esse que se torna mais crítico a temperaturas acima de 600°C a seguir então obtém no resfriamento a formação de uma histerese devido a nova abertura das microtrincas.

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na forma maciça porosa e cuja morfologia seja composta de materiais nanométricos pode manter seu CET próximo ao CET intrínseco.

5. Referencias

1. C. P. Romao, K. J. Miller, C. A. Whitan, M. A. White e B. A. Marinkovic, ““Negative thermal expansion (thermomiotic) materials,”” em in press in *Comprehensive Inorganic Chemistry* 2., Edited by K. Poeppelmeier, 2012.
2. J. S. O. Evans, T. A. Mary e a. A. W. Sleight, “Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family,” *J. Solid State Chem.*, vol. 133, pp. 580-583, 1997.
3. J. EVANS, T. MARY e A. SLEIGHT, “Negative thermal expansion materials,” *Physica B*, vol. 241 243, pp. 311-316, 1998.
4. A. Sleight, Nature Publishing Group, vol. 425, p. 674, 2003.
5. W. R. Buessem, W. W. Kreigel e H. Palmour, “Mechanical Properties of Engineering Ceramics”, New York: Interscience, 1961, p. 127.
6. V. Srikanth e E. C. Subbarao, *Ceram. Int.*, vol. 18, pp. 251-261, 1992.
7. A. U. Sumithra S., “Negative thermal expansion in rare earth molybdates,” *Solid State Sciences*, pp. (8) pp 1453 - 1458, 2006.
8. A.W.Sleight e T.A.Mary, *J. Mater. Res*, vol. 14 n°3, pp. 912-915, 1999.
9. J. Kuszyk e R. Bradt, “Influence of grain size on thermal expansion anisotropy in MgTi₂O₃,” *J. Am.Ceram. Soc.* , vol. 56 N°8, pp. 420-423, 1973.
10. B. Marikovic, M. Ari, P. Jardim, F. Rizzo e F. Ferreira, “Thermal Expansion of Cr₂Fe₂-2xMo₃O₁₂, Al₂Fe₂-2xMo₃O₁₂, Al₂Cr₂-2xMo₃O₁₂ solid solutions,” *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 181 1472-1479, 2008.
11. Marinkovic B., “dado ainda não publicado,”
12. A. Tyagi, S. Achary e M. Mathews, “Phase transition and negative thermal expansion in A₂(MoO₄)₃ system (A=Fe⁺³, Cr⁺³ and Al⁺³),” *Journal of Alloys and Compounds* 339, vol. 339, p. 207-210, 2002.
13. M. Ari, K. Miller, B. Marinkovic, P. Jardim, R. Avillez, F. Rizzo e M. White, *J Sol-Gel Technol*, vol. 58, pp. 121-125, 2011.
14. E. Zhecheva, R. Stoyanova, S. Ivanova e V. Nikolov, *Solid State Sciences*, vol. 12, pp. 2010-2014, 2010.
15. B. A. GmbH, Topas - General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, version 2.1, Technical Reference, User’s Manual , 2003.
16. A. LeBail, Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting. In: Prince, E., Taliek, J.K. (Eds.), *Accuracy in Powder Diffraction II*, Gaithersburg, MD.: Special Publication 846, 213, National Institute of Standards and Technology, 1992.
17. C.MARTINEK e F. A. HUMMEL, “Linear Thermal Expansion of Three Tungstates,” *J. Am. Ceram.Soc.* -Discussions and Notes, vol. 51 N°4, pp. 227-228, 1968.
18. G. M. Clark e W. P. Doyle, *Spectrochimica Acta*, vol. 22, pp. 1441-1447, 1966.
19. W. R. MANNING, H. O. Jr., F. W. CALDERWOOD e D. W. STACY, “Thermal Expansion of Nb₂O₅,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55 N°7, pp. 342-347, 1972.

Endereço para Correspondência:

Bojan A. Marinkovic- bojan@puc-rio.br
 Professor Doutor Mestrado em Materiais - UniFOA
 Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325, Três Poços, Volta Redonda – RJ
 CEP. 27240-560