

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

EDUARDO HENRIQUE SILVA ALVES

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL SOBRE A ESTABILIDADE DE FASES EM
CERÂMICAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$**

Poços de Caldas
2021

EDUARDO HENRIQUE SILVA ALVES

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL SOBRE A ESTABILIDADE DE FASES EM
CERÂMICAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Alves, Eduardo Henrique Silva.

A474i Investigação experimental sobre a estabilidade de fases em cerâmicas de $Al_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ / Eduardo Henrique Silva Alves. – Poços de Caldas/MG, 2021.
59 f. –

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.
Bibliografia.

1. Cerâmica. 2. Diagramas de fase. 3. Alumina. 4. Nióbio. 5. Tântalo. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL SOBRE A ESTABILIDADE DE FASES EM CERÂMICAS DE $Al_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 14 de dezembro de 2021.

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Bruno Xavier de Freitas
Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. João Vicente Zampieron
Instituição: Universidade Estadual de Minas Gerais



Documento assinado eletronicamente por **Alfeu Saraiva Ramos, Presidente**, em 14/12/2021, às 19:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Vicente Zampieron, Usuário Externo**, em 14/12/2021, às 19:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Xavier de Freitas, Usuário Externo**, em 16/12/2021, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0649548** e o código CRC **79EE7F49**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda força e discernimento em todos os momentos na realização deste mestrado.

A minha família, em especial a minha mãe Luiza, por me apoiar de todas as formas possíveis desde o início.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Departamento de Engenharia de Materias (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo pela disponibilização de seus laboratórios e equipamentos.

Ao Instituto Federal de São João da Boa Vista, campus de São João da Boa Vista pela disponibilização do forno para realização do tratamento térmico de 150h.

Ao professor Dr. João Vicente Zampieron por todas as orientações nas bancas de qualificação e de defesa e por todo apoio em um momento de muita dificuldade na realização deste mestrado.

A professora Dra. Carolina Del Roveri por todas as orientações e sugestões na banca de qualificação.

Ao professor Dr. Bruno Xavier de Freitas pela ajuda com as medidas e análises de MEV, EDS e DRX.

Ao Denilson Zaidan por toda ajuda e apoio na realização deste trabalho, sendo muito solícito sempre que necessário.

A todos os funcionários da UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas, em especial aos professores do PPGCEM por todos os ensinamentos.

E por fim, um agradecimento especial ao meu orientador, professor Dr. Alfeu Saraiva Ramos por toda a caminhada, sendo sempre um grande alicerce desde o início e, principalmente, em momentos decisivos na realização deste trabalho e do mestrado como um todo.

RESUMO

A alumina (Al_2O_3) é um material extremamente utilizado na produção de cerâmicas avançadas, devido sua resistência mecânica elevada, enquanto que cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ têm sido consideradas para uso em catalisadores suportados, assim como aquelas contendo Ta_2O_5 . Contudo, as informações na literatura sobre as transformações de fases em cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ são limitadas. Dessa forma, o presente trabalho visou uma investigação experimental sobre a estabilidade de fases em cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Informações provenientes dos diagramas de fases dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 à 1300°C foram adotados para a determinação de regiões bifásicas e trifásicas deste diagrama de fases ternário. Matérias-primas de alta pureza (Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5) foram usadas para a preparação das cerâmicas de $64\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23,2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12,8\text{Ta}_2\text{O}_5$, $35\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}35\text{Ta}_2\text{O}_5$, $15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{Ta}_2\text{O}_5$, $22,6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}57,4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Ta}_2\text{O}_5$, $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$, $3,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}86,5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}89\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%-mol). As diferentes misturas de pós foram pesadas e homogeneizadas com auxílio de moagem por 10 min, em moinho do tipo SPEX usando um vaso de 80 mL de WC-Co e esferas de Al_2O_3 de 10 mm de diâmetro. Na sequência, as misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram compactadas utilizando-se uma carga axial de 1 ton. (aproximadamente 125 MPa), visando a obtenção de amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro. Inicialmente, as amostras compactadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram tratadas termicamente a 1300°C por 72 h. Para garantir que as microestruturas de equilíbrio foram formadas, as amostras compactadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram tratadas termicamente a 1300°C por 222 h. Medidas de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas para a identificação das fases formadas nas amostras tratadas termicamente, utilizando-se o método de refinamento Rietveld, em conjunto com as análises de microscopia de eletrônica de varredura (MEV) e de espectrometria por dispersão de energia (EDS). Dessa forma, as seguintes regiões da seção isotérmica a 1300°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram confirmadas: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+AlNbO}_4\text{+AlTaO}_4$, $\text{AlNbO}_4\text{+AlTaO}_4\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{xO}_5$, $\text{AlTaO}_4\text{+Ta}_2\text{O}_5\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{xO}_5$, $\text{AlNbO}_4\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{xO}_5$, $\text{AlNbO}_4\text{+AlNb}_{11}\text{O}_{29}\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5$, $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}\text{+AlNb}_{49}\text{O}_{124}\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}\text{+Nb}_2\text{O}_5\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5$. Apesar de algumas evidências sobre a existência das regiões $\text{AlNbO}_4\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}$

x) $Ta_{2x}O_5 + \beta - Ta_{2(1-x)}Nb_{2x}O_5$ e $AlNb_{11}O_{29} + AlNb_{49}O_{124} + \alpha - Nb_{2(1-x)}Ta_{2x}O_5$, outros estudos serão obrigatórios.

Palavras-chave: cerâmicas; diagramas de fases; alumina; pentóxido de nióbio; pentóxido de tântalo.

ABSTRACT

Alumina (Al_2O_3) is a material widely used in the production of advanced ceramics due to its high mechanical strength, while the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ceramics have been considered for use in supported catalysts, as well as those containing Ta_2O_5 . However, information in the literature about phase transformations in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ceramics is limited. Thus, the present work aimed at an experimental investigation on the phase stability of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ceramics. Information on invariant reactions at 1300°C from the binary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 diagrams were adopted to determine the triphasic regions in this ternary phase diagram. High-purity raw materials (Al_2O_3 , Nb_2O_5 and Ta_2O_5) were used to prepare the $64\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23.2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}12.8\text{Ta}_2\text{O}_5$, $35\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}35\text{Ta}_2\text{O}_5$, $15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{Ta}_2\text{O}_5$, $22.6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}57.4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Ta}_2\text{O}_5$, $25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$, $3.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}86.5\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$ and $1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}89\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$ ceramics (mol-%). Different powder mixtures were carefully weighed and homogenized in a SPEX mill using WC-Co vial (80 mL) and Al_2O_3 balls with 10mm diameter. Following, the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ powder mixtures were compacted using an axial load close to 1 ton (approximately 125 MPa) to obtain the cylindrical samples with 10 mm diameter. Initially, the green compacted $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ samples were heat-treated at 1300°C for 72 h. To ensure that the equilibrium microstructures were reached, the green compacted of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ samples were heat treated at 1300°C for 222 h. X-ray diffractometry measurements were performed to identify the phases formed in heat-treated samples using the Rietveld method refining, together with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) analyses. Thus, the following two-phase and triphasic regions were confirmed for the isothermal section at 1300°C of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+AlNbO}_4\text{+AlTaO}_4$, $\text{AlNbO}_4\text{+AlTaO}_4\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{AlTaO}_4\text{+Ta}_2\text{O}_5\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{AlNbO}_4\text{+AlNb}_{11}\text{O}_{29}\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$ and $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}\text{+Nb}_2\text{O}_5\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$. Despite on some evidences on existence of the triphasic $\text{AlNbO}_4\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ and $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}\text{+AlNb}_{49}\text{O}_{124}\text{+}\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$ regions, others studies will be required.

Keywords: ceramics; phase diagrams; alumina; niobium pentoxide; tantalum pentoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta ₂ O ₅	20
Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	21
Figura 3 - Diagrama de fases parcial do sistema Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	22
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅	23
Figura 5 - Diagrama de fases ternário do sistema La ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ -Ta ₂ O ₅ , mostrando as fases sólidas consideradas do sistema Nb ₂ O ₅ -Ta ₂ O ₅	24
Figura 6 - Representação esquemática dos principais fatores que afetam na MAE .	25
Figura 7 - Representação das formas de impacto durante a Moagem de Alta Energia	26
Figura 8 - Seção isotérmica a 1300°C inicialmente proposta, mostrando as composições químicas adotadas neste estudo	30
Figura 9 - Difratoograma de raios X da amostra 1 após tratamento térmico à 1300°C por 72 h.....	33
Figura 10 - Difratoograma de raios X da Amostra 2 após tratamento térmico à 1300°C por 72h.	34
Figura 11 - Difratoograma de raios X da Amostra 3 após tratamento térmico à 1300°C por 72h	35
Figura 12 - Difratoograma de raios X da Amostra 4 após tratamento térmico a 1300°C por 72h	36
Figura 13 - Difratoograma de raios X da Amostra 5 após tratamento térmico a 1300°C por 72h	37
Figura 14 - Difratoograma de raios x da Amostra 6 após tratamento térmico	38
Figura 15 - Difratoograma de raios x da Amostra 7 após tratamento térmico	39
Figura 16 - Difratoograma de raios X da Amostra 1 após tratamento térmico de 222 h, assim como os padrões de difração das fases Al ₂ O ₃ -a, AlNbO ₄ e AlTaO ₄	41
Figura 17 - Imagem de MEV da amostra 1 tratada por 222 h.	42
Figura 18 - Difratoograma de raios X da Amostra 2 após tratamento térmico de 222h, assim como os padrões de difração das fases β – Ta ₂ O ₅ , AlNbO ₄ e AlTaO ₄	43
Figura 19 - Imagem de MEV da amostra 2 tratada termicamente por 222 h.....	44
Figura 20 - Difratoograma de raios X da Amostra 3 após tratamento térmico de 222 h, assim como os padrões de difração das fases β – Ta ₂ O ₅ e AlTaO ₄	45

Figura 21 - Imagem de MEV da amostra 3. tratada por 222 h.	46
Figura 22 - Difratoograma de raios X da Amostra 4 após tratamento térmico de 222 h, e os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	47
Figura 23 - Imagem de MEV da amostra 4 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	48
Figura 24 - Difratoograma de raios X da Amostra 5 após tratamento térmico de 222 h, e os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	49
Figura 25 - Imagem de MEV da amostra 5 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases	50
Figura 26 - Difratoograma de raios X da amostra 6 após tratamento térmico de 222 h, e os padrões de difração das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	51
Figura 27 - Imagem de MEV da amostra 6 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	52
Figura 28 - Difratoograma de raios X da Amostra 7 após tratamento térmico de 222 h, assim como os padrões de difração das fases $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$	53
Figura 29 - Imagem de MEV da amostra 7 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de alumínio.	18
Tabela 2 - Composição química (%-molar e %-massa) das cerâmicas de Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 avaliadas nesse trabalho	29
Tabela 3 - Dados cristalográficos da amostra 1	34
Tabela 4: - Dados cristalográficos da amostra 2.	35
Tabela 5 - Dados cristalográficos da amostra 1	36
Tabela 6 - Dados cristalográficos da amostra 4.	37
Tabela 7 - Dados cristalográficos da amostra 5.	38
Tabela 8 - Dados cristalográficos da amostra 6.	39
Tabela 9 - Dados cristalográficos da amostra 7	40
Tabela 10 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 1 tratada termicamente por 222 h	42
Tabela 11 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 2 tratada por 222 h.	44
Tabela 12 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 3 tratada por 222 h.....	46
Tabela 13 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 4 tratada por 222 h.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	- Graus Celsius
Å	- Angstrom
Al	- Alumínio
CBMM	- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Cu	- Cobre
d	- Distância entre os planos de rede
DEMAR	- Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	- Difractometria de raios X
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva
EEL	- Escola de Engenharia de Lorena
g	- gramas
ICT	- Instituto de Ciência e Tecnologia
kgf	- quilograma-força
La	- Lantânio
MAE	- Moagem de Alta Energia
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
min	- minuto
mm	- milímetro
mol	- molar
Nb	- Nióbio
O	- Oxigênio
Pa	- Pascal
Ta	- Tântalo
WC-Co	- Carbetos de Tungstênio - Cobalto
α	- Alfa
β	- Beta
γ	- Gama
θ	- Ângulo de difração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 JUSTIFICATIVAS.....	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO (ALUMINA).....	17
4.2 PENTÓXIDO DE NIÓBIO	18
4.3 PENTÓXIDO DE TÂNTALO	19
4.4 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $Al_2O_3 - Nb_2O_5$	20
4.5 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $Al_2O_3 - Ta_2O_5$	22
4.6 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $Nb_2O_5 - Ta_2O_5$	23
4.7 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	24
4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	26
4.9 REFINAMENTO DE RIETVELD.....	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
7 CONCLUSÕES	55
8 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

A alumina é um material extremamente usado pela indústria de cerâmica avançada para uma ampla gama de utilizações, mas, especialmente quando há necessidade de obtenção de alta resistência mecânica (FARD *et al.*, 2011). Contudo, o fato do seu ponto de fusão ser muito elevado (2596 °C) faz com que a sua completa densificação ocorra exclusivamente em altíssimas temperaturas de sinterização (SANTOS; PAULIN FILHO; TAYLOR, 1998).

Segundo Gomes (2004), durante o processamento cerâmico da alumina, a utilização, mesmo que em pequenas quantidades, de aditivos é uma fonte significativa no controle da sua microestrutura e, portanto, das suas propriedades. Temos como exemplos de tais aditivos o óxido de manganês (MnO), óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO₂), óxido de zircônio (ZrO₂), óxido de nióbio (Nb₂O₅), além de outros.

Ainda de acordo com o autor, com a adição do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), ocorre uma diminuição da temperatura de sinterização da alumina em consequência da ativação da sinterização no aparecimento de fase líquida. Constata-se ainda uma elevação da densificação, causada devido a esse aumento da temperatura de sinterização (1450 °C) e do acúmulo de aditivo, tal como também o crescimento de grão da Al₂O₃.

O pentóxido de tântalo (Ta₂O₅) é um importante material cerâmico devido às suas propriedades ópticas, catalíticas, térmicas, além da sua característica de dieletricidade, estabilidade química e baixa expansão térmica, o que permite a sua aplicação em cerâmicas eletrônicas, cerâmicas resistentes a choques térmicos, suporte de catalisador, entre outras (ZHOU *et al.*, 2010). Porém, o Ta₂O₅ passa por uma fase reversível dada pela transformação da fase ortorrômbica de baixa temperatura (β) para fase tetragonal de alta temperatura (α), durante o tratamento térmico em cerca de 1360°C (WU; CHAN; HARMER, 2006), o que é prejudicial para a integridade mecânica do material causada pela alteração de volume. Portanto, o Ta₂O₅ não pode ser utilizado como material cerâmico resistente ao choque térmico no seu estado puro.

Os diagramas de fase são muito importantes na produção das cerâmicas avançadas, pois eles relacionam temperatura, composição química dos elementos

que constituem a cerâmica e sua(s) fase(s) em equilíbrio. Pode-se dizer que eles são mapas que mostram as regiões de estabilidade das fases, em função da composição química, temperatura e pressão. Além disso, a microestrutura dos materiais finais pode ser associada, de modo direto, com o diagrama de fases, existindo também uma conexão pontual entre as propriedades dos materiais e as suas microestruturas.

Sendo assim, é imprescindível conhecer as fases e as possíveis transformações durante o aquecimento de cerâmicas potencialmente atrativas para aplicações industriais. Entretanto, não se encontrou na literatura informações sobre a estabilidade de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Neste contexto, o presente trabalho visa a determinação da estabilidade de fases a 1300°C no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

2.2. Objetivos Específicos

Para determinar as possíveis regiões bifásicas e trifásicas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, as seguintes etapas foram realizadas:

a) Avaliação das estruturas cristalinas formadas nas amostras das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ tratadas termicamente por 72 h e 222 h, com o auxílio da difratometria de raios X, usando o refinamento de Rietveld;

b) Avaliação das imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos resultados da espectroscopia por energia dispersiva, das diferentes microestruturas formadas nas amostras das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ tratadas termicamente por 222 h.

Desta forma, objetiva-se a proposição de uma seção isotérmica à 1300°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

3. JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento deste trabalho apresenta as seguintes justificativas:

- Informações inéditas sobre transformações de fases em cerâmicas de Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 ;
- A proposição de uma seção isotérmica à 1300°C do sistema Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 .

Dessa forma, estaremos contribuindo com informações que podem estimular o desenvolvimento de filtros, sensores e outros de cerâmicas baseadas em Al_2O_3 , Nb_2O_5 e/ou Ta_2O_5 .

Além disso, o desenvolvimento desse estudo proporcionou ao discente a obtenção de informações sobre diagramas de fases, importantes para sua formação em Ciência e Engenharia de Materiais.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. ÓXIDO DE ALUMÍNIO (ALUMINA)

O alumínio é um metal profundamente reativo com o oxigênio, gerando assim um óxido, comumente denominado alumina e que possui uma ampla gama de formas cristalográficas. Na presença de água ou até mesmo de umidade é possível que ocorra variadas formas dos óxidos hidratados ou hidróxidos, a depender das condições. Podendo haver ainda fases cristalográficas distintas, distinguindo-se isômeros. Além disso, esses compostos podem ocorrer tanto em formas cristalinas quanto amorfas (RODRIGUEZ, 2003).

Na literatura, é amplamente denominado alumina e usualmente reconhecido de várias maneiras, sendo a mais corriqueira α - Al_2O_3 , mineral chamado de corundum, como mencionado na Tabela 1. As outras maneiras que se pode denominar o óxido de alumina são: β - Al_2O_3 ; χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 ; θ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , ρ - Al_2O_3 e δ - Al_2O_3 (DIGNE *et al.*, 2002).

Geralmente os filmes de alumina formam um ou mais compostos de acordo com as subseqüentes reações (WEFERS; MISRA, 1987):

- $2\text{Al} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;
- $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2$;
- $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOOH} + 3/2 \text{H}_2$;
- $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3/2 \text{H}_2$.

Reações que ocorrem na superfície, com água e/ou umidade, controlada pela pressão de vapor de água ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) e pela temperatura, denominadas reações secundárias:

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH}$;
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3$;
- $\text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$.

De acordo com Rodriguez (2003), existe uma grande divergência na literatura quanto a nomenclatura utilizada para identificar os compostos de alumínio. Sendo assim, foi adotado na Tabela 1 os termos que mais convergiram nos dados entre os autores.

Tabela 1 - Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de alumínio.

Nome do mineral	Fórmulas / Apresentação	Forma cristalina
Corundum	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Romboédrica
Gibbsite/ Hidrarguillite	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínica
Bayerite	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ou $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínica
Boehmite	$\gamma\text{-AlOOH}$ ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbica
Diaspore	$\alpha\text{-AlOOH}$ ou $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbica

Fonte: Adaptado de Rodriguez, (2003).

4.2. PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Do sistema de nióbio-oxigênio o pentóxido ou óxido de nióbio (Nb_2O_5) é o estado que possui maior estabilidade termodinâmica. Possuindo um estado de carga de 5+ em Nb_2O_5 , a estrutura eletrônica do átomo de Nb é $[\text{Kr}] 4d^0$, significando que todos os elétrons 4d estão ligados a banda 2p, o que justifica o fato de que o pentóxido apresenta uma condutividade elétrica consideravelmente menor em relação aos demais óxidos de nióbio. O Nb_2O_5 ocorre tanto no estado amorfo quanto também em um dos vários estados polimorfos cristalinos distintos. No geral, todos os polimorfos do pentóxido de nióbio possuem uma cor branca (quando na forma de pó) ou transparente (quando não-cristais individuais). Porém, a grande maioria das suas propriedades físicas dependerá de seu polimorfismo e sobre os parâmetros de síntese e técnica utilizados (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Como mencionado, o Nb_2O_5 pode aparecer em mais de uma estrutura cristalina, sendo as mais pesquisadas, por possuírem maiores potenciais de aplicação, são as estruturas Monoclínica, Pseudo-hexagonal e Ortorrômbica (DASH *et al.*, 2015). No meio destas, a estrutura pseudo-hexagonal é a que possui menor estabilidade termodinamicamente, enquanto que a mais estável é a monoclínica, com

uma temperatura de cristalização chegando a 1100°C. Desta forma, o uso de um tratamento térmico apropriado pode contribuir para que as demais fases sejam transformadas em monoclinica (ZHAO *et al.*, 2012). De acordo com Lopes (2013), o pentóxido de nióbio apresenta a fase ortorrômbica em torno de 500°C, e se converte em pseudo-hexagonal quando sua temperatura é elevada até entre 700 e 800°. Essas temperaturas de transição cristalográficas ocorrem lentamente e são irreversíveis

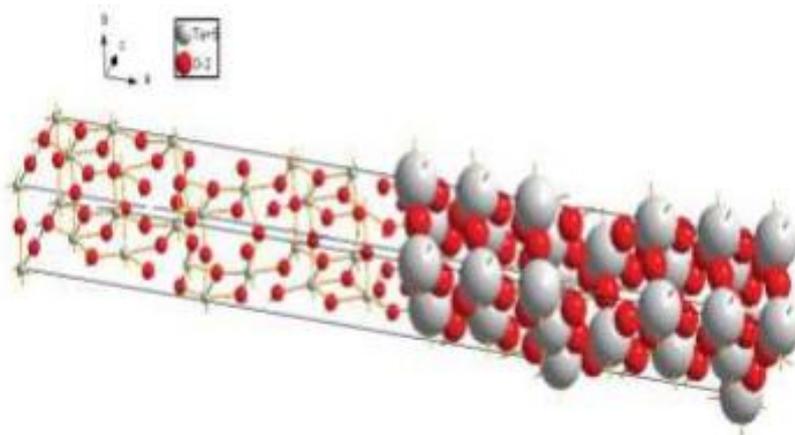
Segundo Lima (2010), o Brasil necessita de um crescimento nos estudos de aplicação de tal material, já que o país é o maior depositário de reservas de nióbio. Ainda, segundo o autor, a abundância da matéria-prima torna possível que prováveis elementos de engenharia à base do mesmo possam ser produzidos com uma redução de custos, o que incentivaria o desenvolvimento de materiais e produtos multifuncionais.

Óxidos de nióbio podem apresentar propriedades diferentes e interessantes, o que o possibilita a compor um grupo extremamente versátil de produtos. Em específico, o pentóxido de nióbio vem se mostrando com um grande potencial em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo: capacitores sólidos eletrolíticos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotossensíveis, células solares sensibilizadas por corante, entre outros. O Nb₂O₅ tem sido estudado em decorrência de suas propriedades físicas, por poder ser aproveitado no alcance de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH, filtros especiais para receptores de TV, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise, dispositivos fotossensíveis, além de outras aplicações. Com a expectativa de utilização como matéria-prima na produção de filmes finos, o pentóxido de nióbio vem sendo produzido visando seu aproveitamento na produção de janelas inteligentes e espelhos retrovisores (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

4.3. PENTÓXIDO DE TÂNTALO

De acordo com Namur (2014), o tântalo pode formar diversos óxidos com distintos estados de valência, tais como o TaO, TaO₂, Ta₆O, Ta₄O. Entretanto, o pentóxido de tântalo (Ta₂O₅) é tido como o que possui maior estabilidade. Ele possui uma estrutura cristalina na fase ortorrômbica, sendo 22 átomos de Ta e 55 átomos de O, com parâmetros de rede para as células unitárias de a = 40,293, b = 3,888, e c = 6,198 Å, assim demonstrado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta₂O₅



Fonte: Namur, (2014).

Segundo Lee (1999), é possível obtê-lo pelo aquecimento do metal ou de compostos que possuem tântalo, em atmosfera de oxigênio. Possui cor branca e pode reagir com NaOH e HF, gerando assim tantalato.

De acordo com Vaz (2016), o Ta₂O₅ vem ganhando destaque devido as suas boas características, tais como alta estabilidade, constante dielétrica e índice de refração. Sendo assim, a sua aplicação em capacitores, revestimento antirreflexo, revestimento para sensores e na fotocatalise tem aumentado.

Devido o óxido possuir um band gap de aproximadamente de 3,8 a 4,0 Ev, ele absorve uma baixa quantidade de energia solar. Porém, este, considerado semiconductor, tem se revelado um dos mais ativos fotocatalisadores para a reação de quebra da molécula de água (MOMENI *et al.*, 2016).

Além de que, o Ta₂O₅ possui um alto nível de refração, baixa energia de fônons e transparência na região do visível e do infravermelho próximo, o que proporciona a produção de materiais com potencial aplicação fotônica, como amplificador óptico, lasers e conversores de energia (PIETRO, 2014).

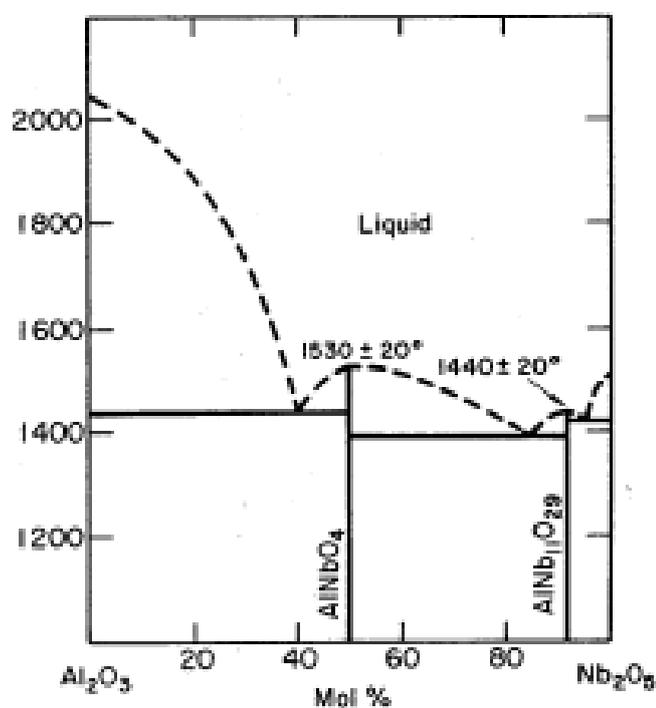
4.4 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Al₂O₃ – Nb₂O₅

No sistema binário Nb₂O₅-Al₂O₃, soluções sólidas metaestáveis de α-Nb₂O₅ (hexagonal) são formadas até 50 %-mol de Al₂O₃, a partir de materiais amorfos preparados pela hidrólise simultânea de alcóxidos de nióbio e alumínio. Os valores do parâmetro de rede a são relativamente constantes em relação à composição, enquanto o parâmetro c diminui linearmente com o aumento de Al₂O₃. A

transformação de α para $\gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ortorrômbica) ocorre entre $\cong 640^\circ\text{C}$ e $\cong 700^\circ\text{C}$. A solução sólida contendo 50 %-mol de Al_2O_3 transforma-se em NbAlO_4 monoclinico entre 800°C e 860°C (YAMAGUSHI; TOMIHISA; SHIMIZU, 1989)

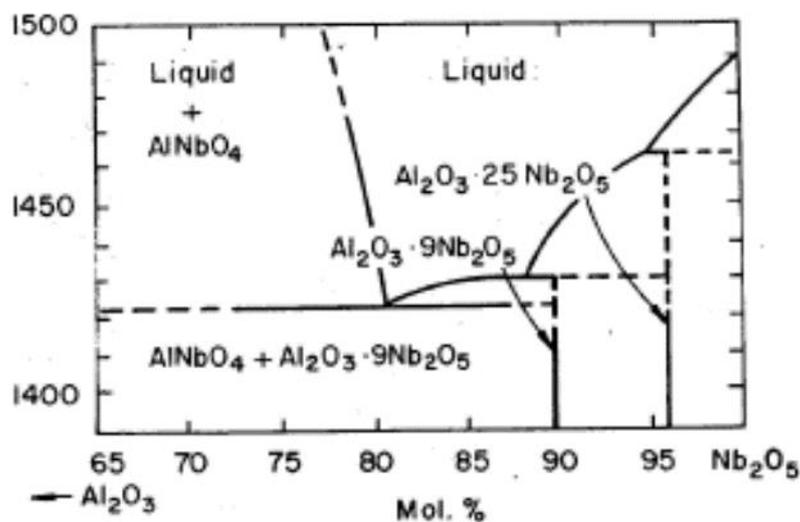
A Figura 2 mostra o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, onde podemos identificar as seguintes fases sólidas estáveis: Al_2O_3 , AlNbO_4 , $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e Nb_2O_5 . Próximos a 50 e 91 %-mol a partir de transformações congruentes que se dão à $1530 \pm 20^\circ\text{C}$ e $1440 \pm 20^\circ\text{C}$ é possível observar os compostos intermediários e estequiométricos, AlNbO_4 e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, nessa ordem (REIMANIS, 2006).

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Reimanis (2006).

Entretanto, em um diagrama de fases distinto, Reimanis (2006) apresenta um diagrama de fases desse sistema binário voltado apenas à região de Nb_2O_5 , onde se pode observar uma possível fase sobressalente, composta por $\text{Al}_2\text{O}_3.25\text{Nb}_2\text{O}_5$, com uma maior quantidade de nióbio em temperaturas inferiores a 1500°C (Figura 3).

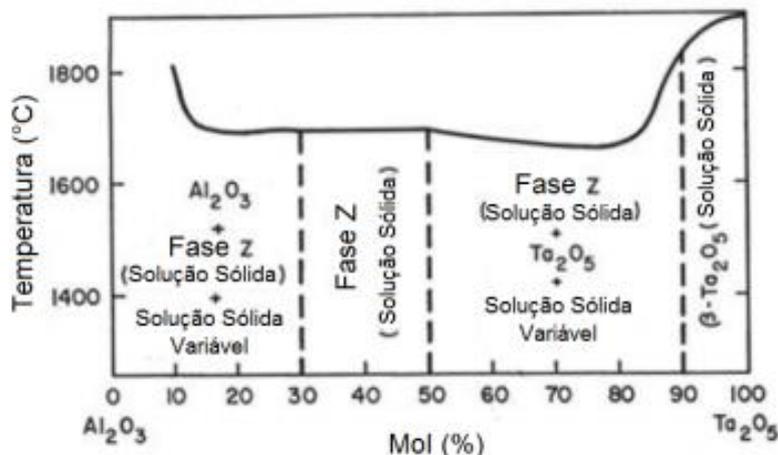
Figura 3 - Diagrama de fases parcial do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 

Fonte: Reimanis (2006).

4.5. DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

No sistema $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, as soluções sólidas metaestáveis de $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (hexagonais) são formadas até 50%-mol de Al_2O_3 , a partir de materiais amorfos preparados pela hidrólise simultânea de alcóxidos de tântalo e alumínio. Os valores dos parâmetros de rede diminuem linearmente com o aumento de Al_2O_3 . A transformação de α para $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (ortorrômbica, forma de baixa temperatura) ocorre a $\cong 950^\circ\text{C}$. A solução sólida contendo 50%-mol de Al_2O_3 transforma entre 1040 a 1100 $^\circ\text{C}$ em TaAlO_4 ortorrômbico, que contém grupos de TaO_6 octaédrico em sua estrutura (YAMAGUSHI, *et al.*, 1987).

A Figura 4 mostra uma representação esquemática do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Nela, podemos observar a ocorrência das fases em solução sólida de Al_2O_3 ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{ss}}$), bem como a fase Z (AlTaO_4) e a fase de solução sólida do Ta_2O_5 (TONELLO, 2013).

Figura 4 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 

Fonte: Tonello (2013).

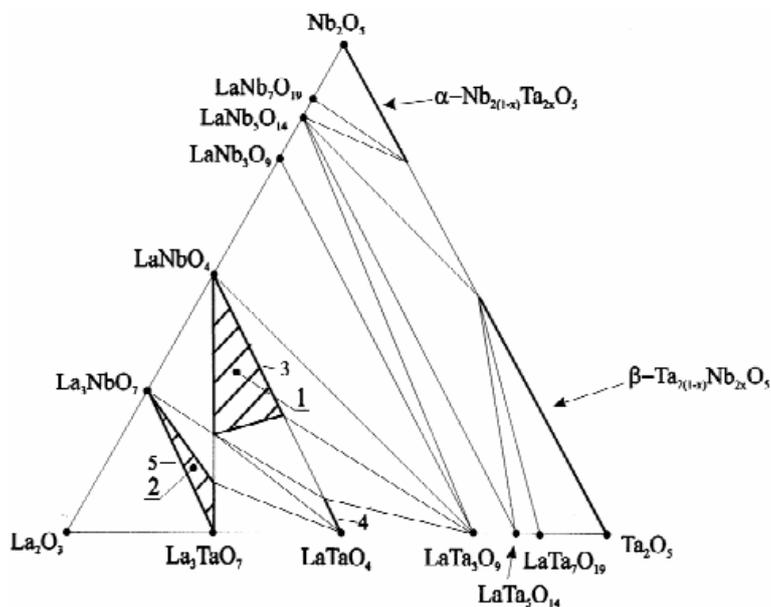
Segundo Zuev (2007), pesquisas vêm apontando que a fase AlTaO_4 pode ser formada a partir de composições cerâmicas entre Al_2O_3 e Ta_2O_5 . A estrutura do Ta_2O_5 é muito próxima da estrutura do Nb_2O_5 , tal que a fase AlTaO_4 , bem como a AlNbO_4 , podem ser formadas com temperaturas superiores a 1200°C ou ambas as estruturas podem ocorrer em temperaturas mais baixas, a depender da forma como forem processadas (FARIA, 2016).

4.6. DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Não foi encontrado na literatura o diagrama de fases do sistema binário $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Entretanto, foi encontrado um diagrama ternário do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ onde está sendo considerada a relação das fases sólidas de tal sistema, o qual está mostrado na Figura 5.

Observando-se a região do binário $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, pode-se notar a presença de duas regiões sólidas, $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (acima de 25%-mol de Ta_2O_5) e $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (acima de 51%-mol de Nb_2O_5) (Figura 5) (ARKHIPOVA; ZUEV; ZOLOTUKHINA, 2000).

Figura 5 - Diagrama de fases ternário do sistema La_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 , mostrando as fases sólidas consideradas do sistema Nb_2O_5 - Ta_2O_5



Fonte: Arkhipova; Zuev; Zolotukhina (2000).

4.7. MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Segundo El-Eskandarany (2015), as técnicas de moagem que utilizam como meios moedores as bolas podem ser divididas em técnicas convencionais e técnicas de moagem de alta energia, e podem ser utilizadas para a preparação de uma variedade de materiais na forma de pós. Técnicas convencionais de moagem são utilizadas há mais de 150 anos, enquanto que as técnicas de moagem de alta energia são usadas a partir da década de 60 do século passado.

O termo Moagem de Alta Energia (MAE) é genérico e pode ser utilizado para denominar diversos processos de moagem, entre eles, (a) produção de ligas a partir de misturas de pós elementares, (b) para redução dos tamanhos de partículas em dimensões nanométricas e/ou amorfização mecânica de elementos puros ou compostos e (c) moagem com reação, cominuição e/ou amorfização mecânico-química, na presença de misturas reativas, dentre outros. Assim, a ocorrência de homogeneização química, amorfização e ativação de reações químicas são favorecidas a partir da energia fornecida durante eventos de impacto e cisalhamento ocorridas durante a moagem, o que pode aumentar a temperatura no interior do vaso de moagem. Todavia, a utilização de técnicas de moagem tem contribuído na

preparação de metais puros, ligas metálicas (matriz metálica ou intermetálica) e materiais cerâmicos, sejam nanoestruturados ou amorfos (SURYANARAYANA, 2001).

O processo de moagem de alta energia é normalmente realizado a seco, podendo-se utilizar como material de partida pós elementares, materiais pré-ligados, compostos cerâmicos e outros. Dependendo das características dos materiais de partida serem dúcteis ou frágeis, os mecanismos de soldagem a frio e de fragmentação podem acontecer de forma mais frequente durante a moagem. Além disto, outros fatores podem também influenciar nas características finais do produto a ser obtido no final do processo de moagem, dentre eles: (a) tipo (características específicas, como velocidade) do moinho, (b) tempo de moagem, (c) atmosfera e/ou meio da moagem e (d) relação de massas esferas-pós, como mostrado na figura 6. (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 6 - Representação esquemática dos principais fatores que afetam na MAE

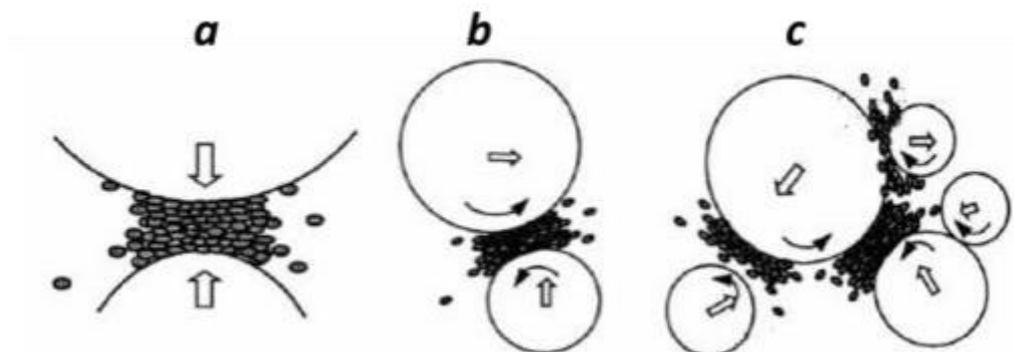


Fonte: Adaptado de M. Sherif El-Eskandarany (2015)

No caso de moagem de pós cerâmicos, os mecanismos de fratura prevalecem e uma rápida redução dos tamanhos de partículas podem ser obtidos. De acordo com Pinto (2008), existe uma tendência de acúmulo de material na base do vaso de moagem, o que requer a abertura após curtos períodos de tempo, para garantir a

homogeneização química dos materiais de partida, como consequência dos eventos de colisões em diferentes direções durante o processamento dos pós em moinhos de alta energia, conforme mostrado na figura 7, onde: (a) esmagamento; (b) impacto oblíquo e (c) impactos em diversas direções.

Figura 7 - Representação das formas de impacto durante a Moagem de Alta Energia



Fonte: Adaptado de Pinto (2008).

No presente trabalho, a etapa de moagem de alta energia foi utilizada apenas para a homogeneização das misturas de pós de Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 .

4.8. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X corresponde a ocorrência da interação entre um feixe incidente de raios X e os elétrons dos átomos que compõe um material, após são identificados os fótons difratados, que formam o feixe difratado (ANTONIASSI, 2010).

A unidade de medida que é usada para os comprimentos de onda de raios X é o angstrom (Å) que equivale a 10^{-10} m, e se tratando do espectro eletromagnético, os raios X ficam posicionados na faixa entre $0,01\text{Å}$ e 100Å . Porém, na técnica de difratometria de raios X utiliza-se a faixa de $0,5$ a $2,5\text{Å}$, pelo fato de que os raios X com comprimentos de onda da ordem de 1Å pertencem a mesma ordem das dimensões dos espaçamentos atômicos nos cristais (CULLITY, 2001).

Quando atingem determinado material, os raios X são capazes de se espalharem elasticamente, evitando assim a perda de energia pelos elétrons dos átomos. O fóton de raios X, depois de se colidir com o elétron da amostragem, muda o seu curso, conservando, entretanto, comprimento de onda igual ao da radiação

incidente. Portanto, cada elétron é influente, prontamente, como um novo centro de emissão de raios X (JENKINS; SNYDER, 1996).

De acordo com Jenkins e Snyder (1996), caso os átomos responsáveis por gerar este espalhamento se apresentarem arranjados de forma sistemática, tal qual em uma estrutura cristalina, se observa que converte-se em frequentes as relações de fase entre os espalhamentos e que a ocorrência de difração dos raios X é visto de diferentes ângulos de incidência do feixe, contanto que o seu comprimento de onda λ esteja na mesma ordem de grandeza das distâncias entre os centros espalhadores - d , em consequência de uma intervenção positiva e sucedendo nas direções de espalhamento que atendam a Lei de Bragg.

Segundo Cullity (2001), a hipótese que narra a difração de raios X nos cristais, isto é, que associa os parâmetros do cristal e da radiação incidente, é denominada Lei de Bragg, e é conhecida por:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Onde:

d – distância entre os planos de rede;

θ – ângulo de difração e complementar do ângulo de incidência;

n – número inteiro chamado de ordem de difração;

λ – comprimento de onda do raio incidente.

4.9. REFINAMENTO DE RIETVELD

O método de Rietveld (MR) foi apresentado como uma opção ao método das intensidades integradas, que tratavam os picos difratados de maneira individual. As grandes dificuldades do método das intensidades integradas estão em consonância com as reflexões superpostas e consequentemente com o desaparecimento de dados devido ao fato de não considerar as formas de tais picos. Enquanto o Método de Rietveld aborda completamente o conjunto dos picos do difratograma, ainda levando em conta as características dos perfis dos mesmo e alcançar, com maior sucesso, a separação das contribuições dos picos superpostos. O método pode ser utilizado tanto em estruturas nucleares quanto em magnéticas (RIETVELD, 1969).

De acordo com Young Mackie e Von Dreele (1977), ao fim da década de 1960, o método era utilizado somente em difratogramas obtidos pela difração de nêutrons. Apenas no ano de 1977, o MR foi aplicado em um refinamento de difratogramas de raios X, no qual para ser utilizado foi preciso realizar um ajuste, pelo motivo do equipamento e o procedimento experimental se diferirem dos utilizados na difração de nêutrons, causando picos com formatos diferentes. Desde aquela época, o MR tem sido utilizado habitualmente para caracterização estrutural.

O método é baseado em uma simulação do difratograma de raios x partindo-se de um modelo implicando parâmetros instrumentais e da amostra, sendo eles os parâmetros da estrutura cristalina e as espécies atômicas que envolvem os sítios da rede. Está englobada no método um exorbitante montante de cálculos e, sendo assim, se faz imprescindíveis programas especificamente feitos para tal (BATISTA, 2008).

Segundo Leite (2012), o MR é uma forma de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza as informações de difração de raios x. Ao se fazer o refinamento da estrutura cristalina, o difratograma é calculado de maneira com que se assemelhe o máximo possível do difratograma observado. O diagrama observado deve ser atingido em um procedimento de varredura passo-a-passo com acréscimo de $\Delta 2\theta$ constante. Os valores alcançados para o conjunto de parâmetros refinados retratam a resolução mais adequada para o refinamento, isto é, os resultados adquiridos ao fim do refinamento refletem a estrutura cristalina real.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, foram preparadas a partir dos seguintes pós de alta pureza (> 99,0 %-massa): alumina (Sigma Aldrich), óxido de nióbio (CBMM-Brasil) e óxido de tântalo (AMG-Brasil). A Tabela 2 mostra as composições químicas (dadas em %-molar e %-massa) das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ avaliadas neste estudo, assim como a quantidade de cada óxido metálico necessário para a preparação de 1,5 g de cada amostra.

Tabela 2 - Composição química (%-molar e %-massa) das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ avaliadas nesse trabalho

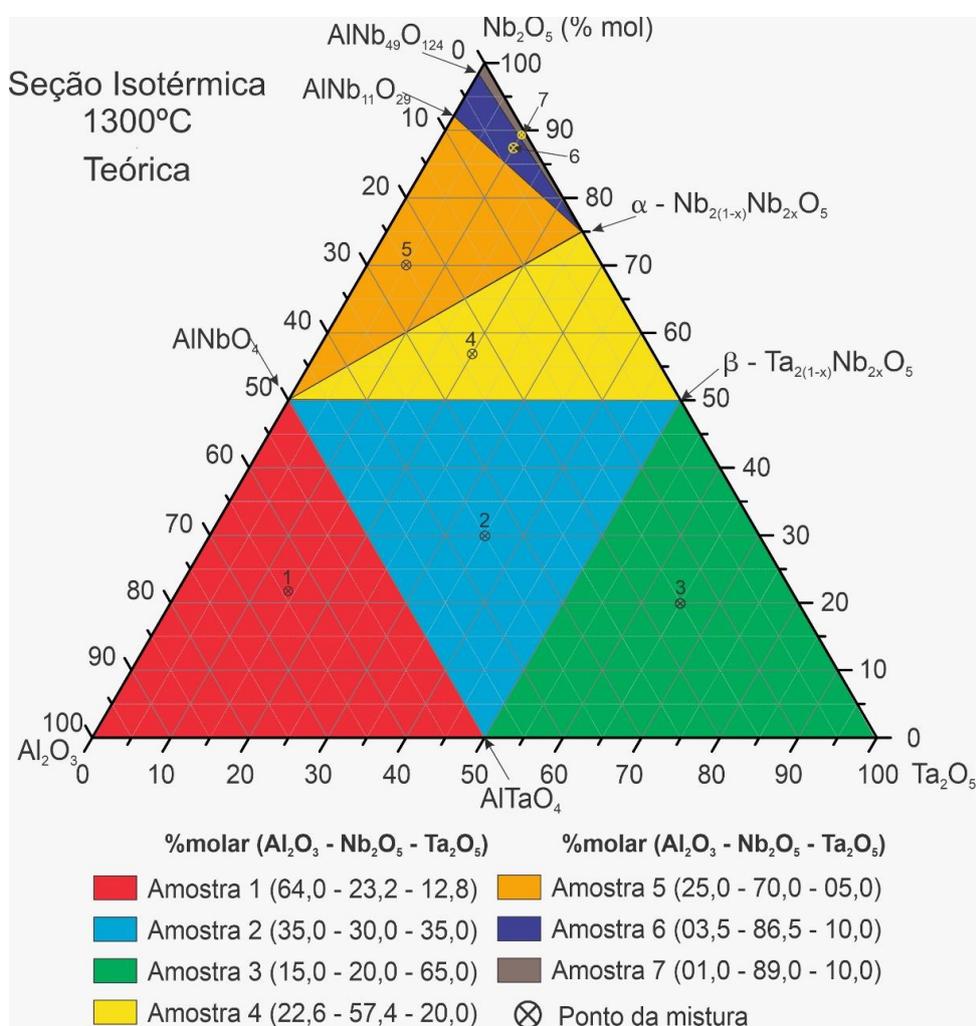
Amostra	Componentes	%-molar	%-massa	Massa Total de 1,5 g
1	Al_2O_3	64	34,6	0,519
	Nb_2O_5	23,2	34,4	0,516
	Ta_2O_5	12,8	31	0,465
2	Al_2O_3	35	13,2	0,198
	Nb_2O_5	30	29,5	0,443
	Ta_2O_5	35	57,3	0,859
3	Al_2O_3	15	4,3	0,064
	Nb_2O_5	20	14,9	0,224
	Ta_2O_5	65	80,8	1,211
4	Al_2O_3	22,6	8,9	0,134
	Nb_2O_5	57,4	57,5	0,863
	Ta_2O_5	20	33,6	0,503
5	Al_2O_3	25	10,9	0,164
	Nb_2O_5	70	79,6	1,165
	Ta_2O_5	5	9,5	0,142
6	Al_2O_3	3,5	1,4	0,021
	Nb_2O_5	86,5	82,6	1,240
	Ta_2O_5	10	16	0,240
7	Al_2O_3	1	0,4	0,005
	Nb_2O_5	89	84	1,259
	Ta_2O_5	10	15,6	0,235

Fonte: Elaborada pelo autor (2020)

Para viabilizar a conversão de %-molar para %-massa, foram consideradas as massas específicas do Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 de 101,93, 265,75 e 441,85, respectivamente. Baseado nas reações invariantes e estabilidade de fases à 1300°C

dos diagramas de fases dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (REIMANIS, 2016), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (TONELO, 2013) e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (ARKHIPOVA; ZUEV; ZOLOTUKHINA, 2000), uma seção isotérmica à 1300°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foi inicialmente proposta, sem previsão da formação de uma fase ternária, a qual está mostrada na figura 8. Dessa forma, para a confirmação da existência destas diferentes regiões trifásicas, as composições químicas das amostras mostradas e indicadas (por um círculo) na Tabela 2 estão contidas em cada região trifásica deste diagrama de fases inicialmente proposto.

Figura 8 - Seção isotérmica a 1300°C inicialmente proposta, mostrando as composições químicas adotadas neste estudo



Fonte: Elaborada pelo autor (2020).

Desta forma, as seguintes regiões trifásicas são esperadas a partir da seção isotérmica à 1300°C inicialmente proposta para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+AlNbO}_4\text{+AlTaO}_4$ (amostra 1), $\text{AlNbO}_4\text{+AlTaO}_4\text{+}\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ (amostra 2),

$\text{AlTaO}_4 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{xO}_5$ (amostra 3), $\text{AlNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5$ (amostra 4), $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5$ (amostra 5), $\text{AlNbO}_4 + \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5 + \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{xO}_5$ (amostra 6) e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} + \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{xO}_5$ (amostra 7).

Após a pesagem dos óxidos metálicos (materiais de partida), as misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram homogeneizadas em um moinho tipo SPEX ao ar por 10 minutos, mediante seu movimento característico de 975 ciclos por minutos. Para minimizar a contaminação, as misturas de pós foram processadas usando esferas de alumina (10 mm de diâmetro) e vaso de WC-Co (80 mL). Tal etapa foi realizada em equipamento disponível no ICT-UNIFAL.

Em seguida, as misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, previamente homogeneizadas, foram compactadas usando uma carga axial de cerca de 1 tonelada (~125 MPa), em uma prensa hidráulica de 5 toneladas instalada no ICT-UNIFAL, com o objetivo de preparar pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro e cerca de 5 mm de altura.

Com o objetivo de obter microestruturas de equilíbrio, as pastilhas compactadas das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram tratadas termicamente à 1300°C por 72 horas, ao ar, em um forno tubular localizado no DEMAR-EEL-USP.

As matérias-primas e as cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ tratadas termicamente foram caracterizadas por difratometria de raios X, em um equipamento marca Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, com ângulo de difração entre 10 e 90°, passo de 0,02 s e tempo de contagem por passo de 3s. Para a indexação das fases, foram utilizadas as fichas JCPDS, os dados cristalográficos de Pearson (Villars, 1998), o programa de computador Powdercell (NOLZE & KRAUS, 1998). Além disso, a técnica de refinamento pelo método Rietveld (RIETVELD, 1969) foi também utilizada para a determinação das fases nas cerâmicas avaliadas, a partir do programa de computador X'Pert HighScore Plus (PANalytical).

Para confirmar que as microestruturas de equilíbrio foram alcançadas, as pastilhas cerâmicas compactadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram submetidas a um tratamento térmico ao ar por mais 150h à 1300 °C, totalizando 222h. Esta etapa foi realizada em um forno do tipo mufla, marca INTI e modelo FE-1700, que está instalado

no Instituto Federal de São Paulo – Campus de São João da Boa Vista. As amostras foram aquecidas mediante uma taxa de $10^{\circ}/\text{min}$, permanecendo na temperatura do patamar até o tempo determinado, sendo resfriadas no interior do forno até a temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico por 222h, a preparação das superfícies das pastilhas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foi conduzida para viabilizar as análises microestruturais. Inicialmente, as pastilhas foram fraturadas ao meio e uma parte foi embutida a quente com baquelite em uma embutidora de marca Teclago, modelo EM30D hd, deixando a superfície da fratura para análise. Em seguida, as superfícies foram lixadas (com lixas de SiC de 200, 400, 600, 1200 e 1500 #) e polidas com o auxílio de pasta de diamante de $0,25\ \mu\text{m}$ e $1,0\ \mu\text{m}$, em uma politriz lixadeira metalográfica de marca Teclago, modelo PL02 E. Estas etapas foram conduzidas em equipamentos instalados no Laboratório de Preparação de Amostras do LABMAT, no campus de Poços de Caldas da UNIFAL-MG.

Na sequência, estas amostras tratadas termicamente por 222h e com superfícies polidas, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS), com o objetivo de identificar as fases presentes nas microestruturas das cerâmicas avaliadas. Dessa forma, as imagens de MEV foram feitas no modo de elétrons retroespalhados, em um MEV da marca HITACHI, modelo TM3000, com EDS Oxford acoplado, instalado no DEMAR-EEL-USP. Dessa forma, as microanálises via EDS das fases presentes nas cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram realizadas usando padrões internos, em termos de Al, Nb, Ta e O.

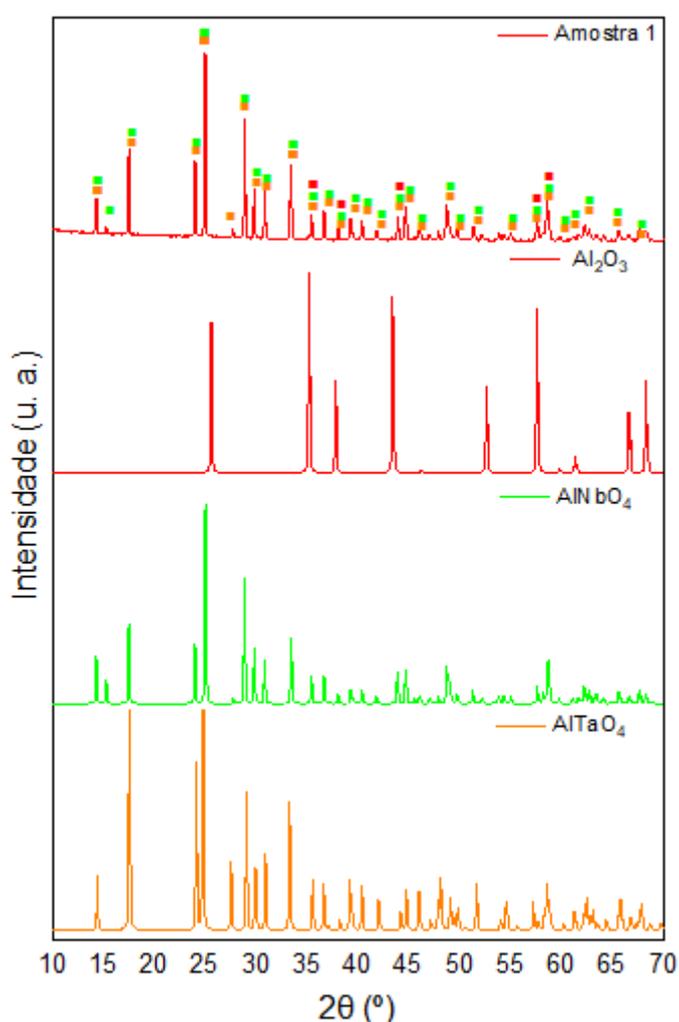
A parte restante das pastilhas fraturadas, após o tratamento térmico de 222h, foram moídas manualmente em um almofariz e pilão de aço. Para evitar contaminação com ferro, um ímã foi usado para capturar possíveis detritos. Assim, os pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ resultantes foram submetidos a difratometria de raios X (DRX), em equipamento disponível no DEMAR-EEL-USP, em um difratômetro da marca Malvern Panalytical, modelo Empyrean utilizando os seguintes parâmetros: 40Kv e corrente de 30mA, faixa de varredura de 10° a 80° 2-Theta (2θ), radiação de cobre, ao passe de $0,02^{\circ}$ e $0,150$ segundos de tempo de contagem. Para a indexação dos picos de difração, o refinamento Rietveld foi também adotado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. 1. TRATAMENTO TÉRMICO DE 72H DAS AMOSTRAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$

A Figura 9 mostra o difratograma de raios X da amostra 1 tratada termicamente. De acordo com os resultados, a amostra 1 que contém 64%, 23,2% e 12,8% molar de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , respectivamente, apresentou picos das fases AlNbO_4 , Al_2O_3 e AlTaO_4 . Assim, de acordo com a seção isotérmica à 1300°C proposta inicialmente deste sistema ternário, as fases esperadas foram formadas após tratamento térmico por 72 h. A Tabela 3 mostra os dados cristalográficos e a quantidade de cada uma das fases presentes na amostra 1.

Figura 9 - Difratograma de raios X da amostra 1 após tratamento térmico à 1300°C por 72 h



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

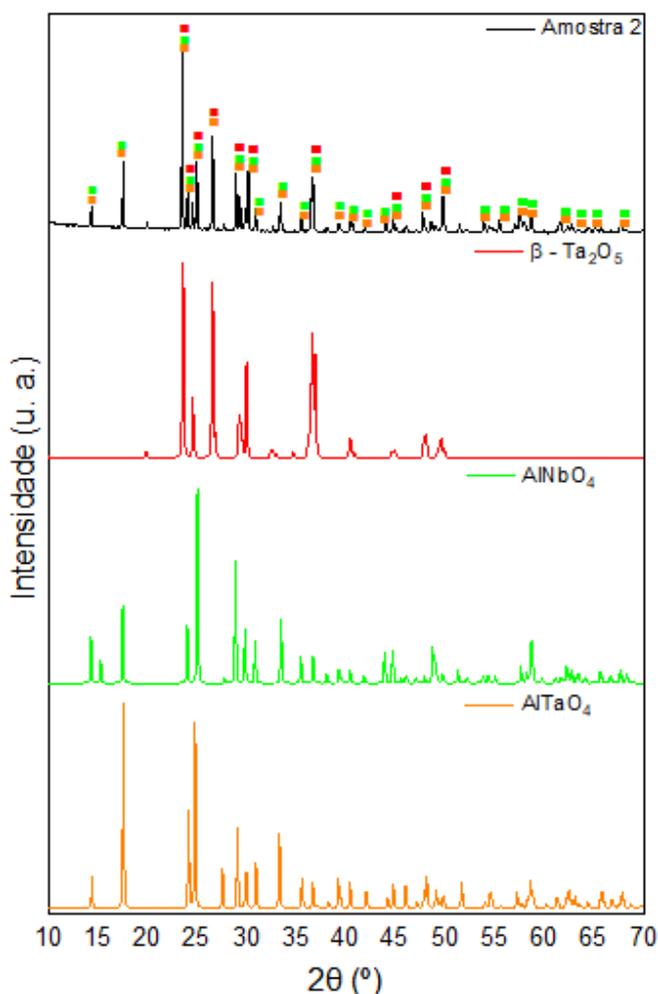
Tabela 3 - Dados cristalográficos da amostra 1

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
Al ₂ O ₃	Hexagonal	-3m1	27,9
AlNbO ₄	Monoclínica	2/m	43,3
AlTaO ₄	Ortorrômbica	2/m	28,8

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

De acordo com a seção isotérmica à 1300°C inicialmente proposta do sistema Al₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅, a amostra 2 contendo 35% molar de Al₂O₃, 30% molar de Nb₂O₅ e 35% molar de Ta₂O₅ está localizada na região trifásica de AlNbO₄-AlTaO₄-Ta₂O₅. Após tratamento térmico a 1300°C por 72h, os picos das fases AlNbO₄, AlTaO₄ e Ta₂O₅ foram identificados, conforme mostrado no difratograma de raio X da amostra 2 tratada termicamente (Figura 10). A Tabela 4 mostra os dados cristalográficos e a quantidade de cada uma das fases presentes na amostra 2.

Figura 10 - Difratograma de raios X da Amostra 2 após tratamento térmico à 1300°C por 72h.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela 4: - Dados cristalográficos da amostra 2.

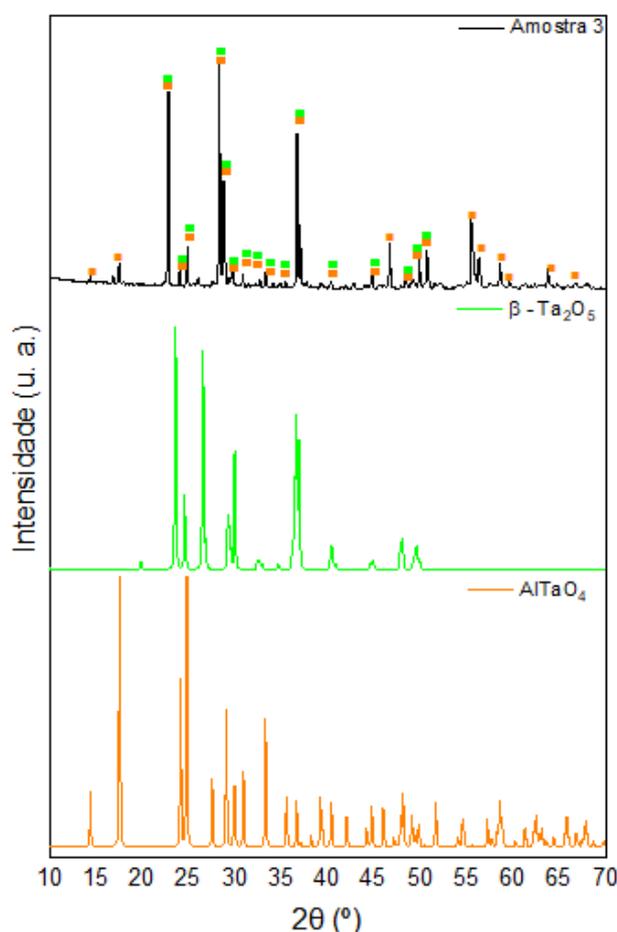
Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
$\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$	Ortorrômbica	mmm	29,7
AlNbO_4	Monoclínica	2/m	30,5
AlTaO_4	Ortorrômbica	2/m	39,8

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A figura 11 mostra o difratograma de raios X da amostra 3, que possui 15% molar de Al_2O_3 , 20% molar de Nb_2O_5 e 65% molar de Ta_2O_5 . Esta composição química localizada na região entre AlNbO_4 e AlTaO_4 , visando identificar a possibilidade de existência de uma região bifásica ou monofásica. Neste contexto, os resultados indicaram a presença de picos de AlNbO_4 e AlTaO_4 , confirmando então a região bifásica previamente proposta na seção isotérmica a 1300°C deste sistema ternário.

A Tabela 5 mostra os dados cristalográficos e a quantidade de cada uma das fases presentes na amostra 3.

Figura 11 - Difratograma de raios X da Amostra 3 após tratamento térmico à 1300°C por 72h



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

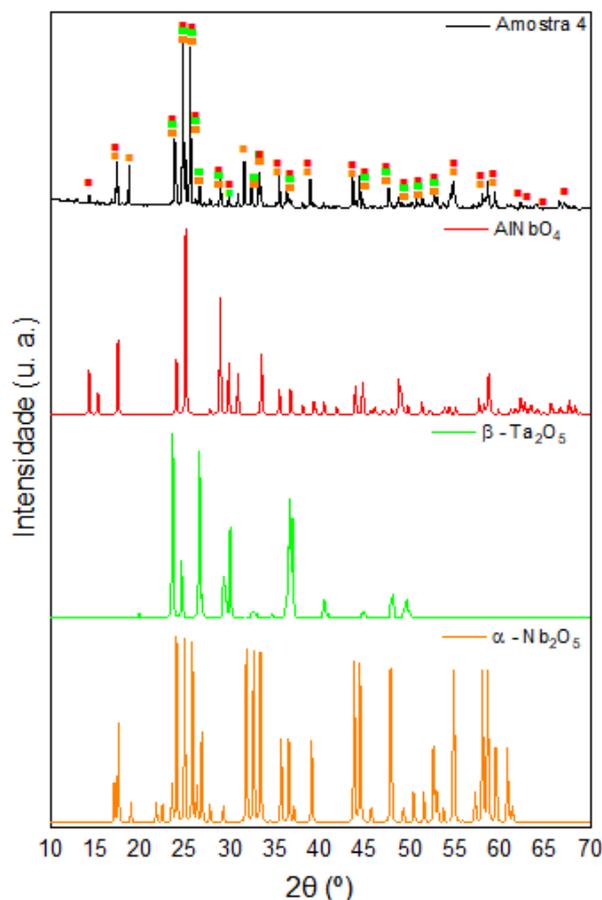
Tabela 5 - Dados cristalográficos da amostra 1

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
$\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$	Ortorrômbica	mmm	39,8
Ta_2O_5	Ortorrômbica	mmm	29,7
AlTaO_4	Ortorrômbica	2/m	30,5

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

De acordo com a seção isotérmica à 1300°C inicialmente proposta, a amostra 4 está localizada na região trifásica de $\text{AlNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$, e apresenta composição química de 22,6%-molar, 57,4%-molar e 20%-molar de Al_2O_3 , Nb_2O_5 de Ta_2O_5 , respectivamente. Após tratamento térmico a 1300°C por 72h, somente foram identificados a presença de picos de AlNbO_4 e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, conforme está ilustrado na Figura 12. Desta forma, os resultados têm indicado a microestrutura de equilíbrio não foi atingida e tempos maiores serão necessários. A Tabela 6 mostra os dados cristalográficos e a quantidade de cada uma das fases presentes na amostra 4.

Figura 12 - Difratograma de raios X da Amostra 4 após tratamento térmico a 1300°C por 72h



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

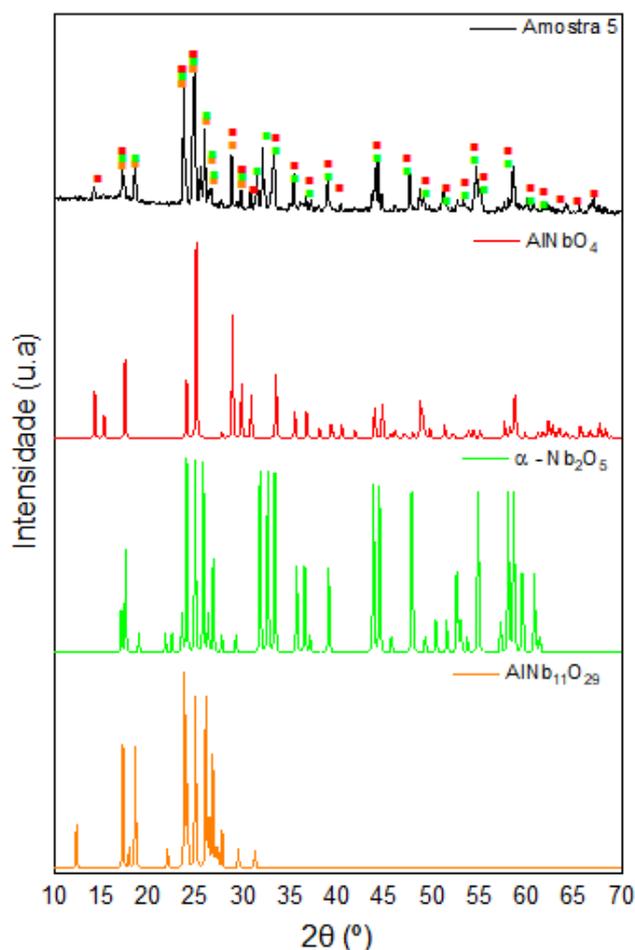
Tabela 6 - Dados cristalográficos da amostra 4.

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
$\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$	Ortorrômbica	mmm	27,0
$\alpha - \text{Nb}_2\text{O}_5$	Tetragonal	I4/mmm	26,3
AlNbO_4	Monoclínica	2/m	46,7

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A amostra 5 contém 25% molar de Al_2O_3 , 70% molar de Nb_2O_5 e 5% molar de Ta_2O_5 , e está localizada na região trifásica de $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$, na seção isotérmica à 1300°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. A Figura 13 mostra o difratograma de raios X da amostra 5 tratada termicamente a 1300°C por 72h. Os picos das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{AlNbO}_4$ foram confirmados, indicando a existência desta região trifásica na seção isotérmica deste sistema ternário. A Tabela 7 mostra os dados cristalográficos e a quantidade de cada uma das fases presentes na amostra 5.

Figura 13 - Difratograma de raios X da Amostra 5 após tratamento térmico a 1300°C por 72h



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

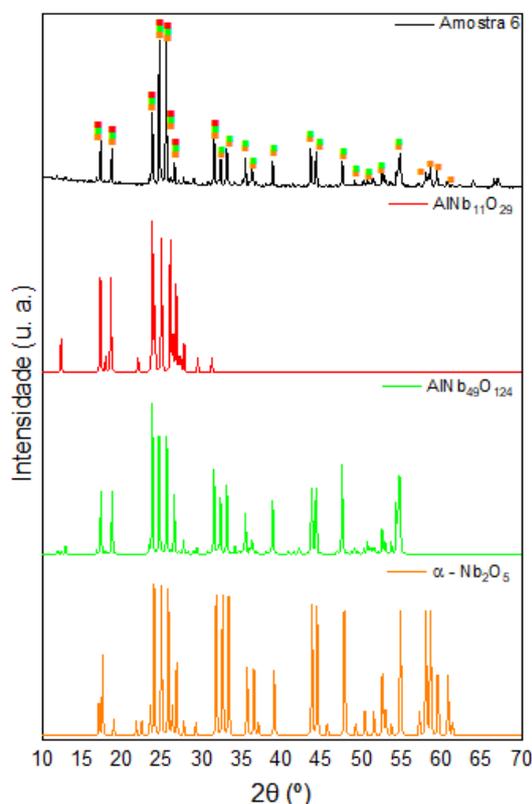
Tabela 7 - Dados cristalográficos da amostra 5.

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	Monoclínica	C2/m	34,1
$\alpha - \text{Nb}_2\text{O}_5$	Tetragonal	I 4/mmm	20,6
AlNbO_4	Monoclínica	2/m	45,3

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A amostra 6 é composta por 3,5% molar de Al_2O_3 , 86,5% molar de Nb_2O_5 e 10% de Ta_2O_5 e, de acordo com a seção isotérmica a 1300°C inicialmente proposta do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, esta composição está localizada na região trifásica de $\text{AlNbO}_4 + \alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5 + \beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$. A Figura 14 mostra o difratograma de raios X da amostra 6 tratada termicamente. Foram identificados apenas os picos de $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e Nb_2O_5 , enquanto que a fase $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ não foi identificada na amostra 6 tratada termicamente por 72h. Além disso, picos de Al_2O_3 foram também indexados, indicando que microestrutura de equilíbrio não foram obtidas para o tempo adotado, o que demandará a realização de tratamento isotérmico (1300°C) com maior tempo. A Tabela 8 mostra os dados cristalográficos e a quantidade de cada uma das fases presentes na amostra 6.

Figura 14 - Difratograma de raios x da Amostra 6 após tratamento térmico



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

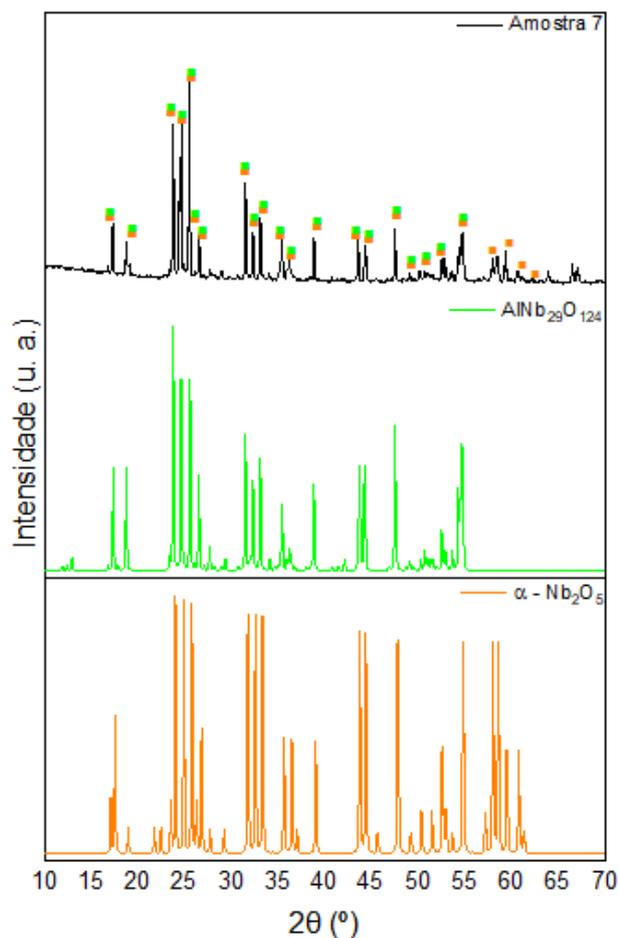
Tabela 8 - Dados cristalográficos da amostra 6.

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	Monoclínica	C2/m	33,4
$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$	Monoclínica	-	28,6
$\alpha - \text{Nb}_2\text{O}_5$	Tetragonal	I4/mmm	38,0

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A amostra 7 tem composição química de 1%-molar, 89%-molar e 10%-molar de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , respectivamente, e está localizada na região trifásica de $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$. A Figura 15 mostra o difratograma de raios X da amostra 7 tratada termicamente (1300°C por 72h). Apenas foram identificados os picos das fases Nb_2O_5 e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, indicando que trata-se de uma região bifásica. A Tabela 9 mostra os dados cristalográficos da amostra 7.

Figura 15 - Difratograma de raios x da Amostra 7 após tratamento térmico



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela 9 - Dados cristalográficos da amostra 7

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Quantidade de Fases (%)
$\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$	Monoclínica	-	-
$\alpha - \text{Nb}_2\text{O}_5$	Tetragonal	I4/mmm	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Contrapondo os resultados obtidos pelo tratamento térmico com a seção isotérmica proposta inicialmente, foi possível confirmar as seguintes regiões: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlNbO}_4 + \text{AlTaO}_4$, $\text{AlNbO}_4 + \text{AlTaO}_4 + \beta - \text{Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{AlTaO}_4 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \beta - \text{Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$, $\text{AlNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$.

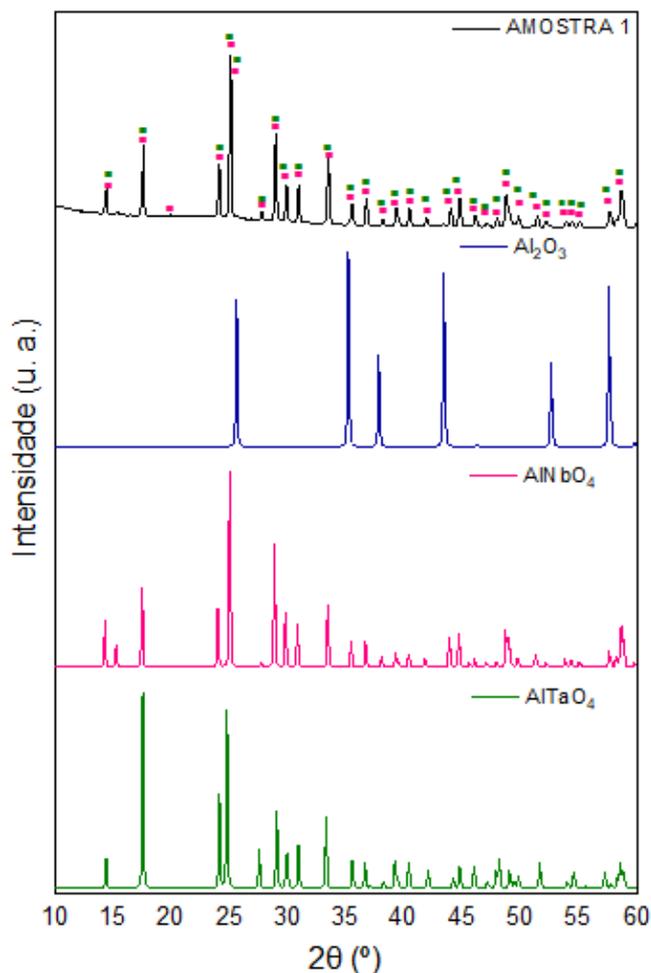
Ao contrário, as regiões $\text{AlNbO}_4 + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5 + \beta - \text{Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} + \alpha - \text{Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$ não puderam ser confirmadas a partir do tempo adotado para o tratamento térmico, de 72h.

6.2. AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE POR 222 h

6.2.1. Amostra 1

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios X da amostra 1 tratada termicamente por 222 h, bem como os padrões das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlNbO_4 e AlTaO_4 , o qual indicou apenas a presença das fases AlNbO_4 e AlTaO_4 .

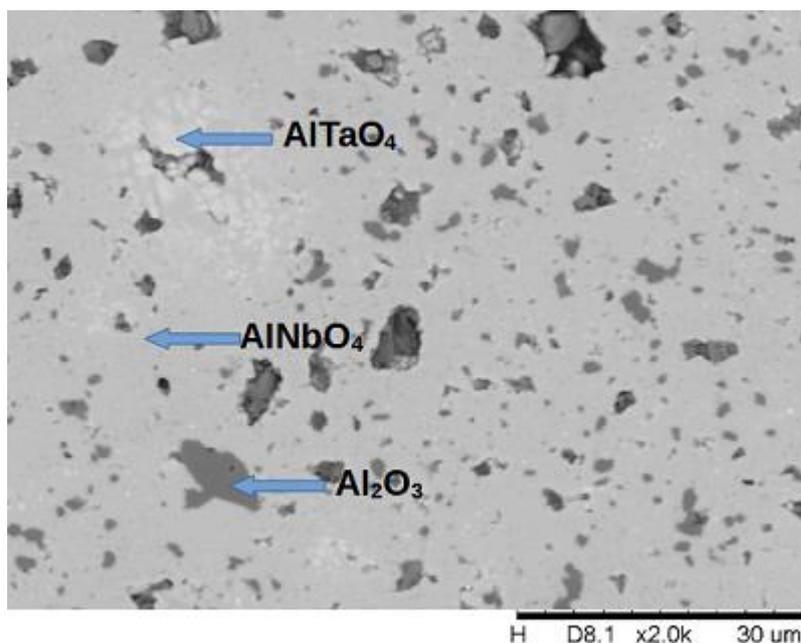
Figura 16 - Difratoograma de raios X da Amostra 1 após tratamento térmico de 222 h, assim como os padrões de difração das fases Al_2O_3 -a, AlNbO_4 e AlTaO_4 .



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A Figura 17 mostra a imagem de MEV da amostra 1 tratada termicamente por 222 h, enquanto que a Tabela 10 apresenta as medidas de EDS das fases presentes na microestrutura dessa amostra. A microestrutura dessa amostra apresenta três colorações distintas, indicando que três fases estão presentes. De acordo com os resultados de EDS, as fases Al_2O_3 , AlNbO_4 e AlTaO_4 foram identificadas. A fase Al_2O_3 dissolveu teores de nióbio e tântalo 0,2 e 0,6%, respectivamente, enquanto que as fases AlNbO_4 e AlTaO_4 dissolveram teores de tântalo e nióbio, entre 8,5 – 9,5 e 10,6 – 10,7 % - at., respectivamente.

Figura 17 - Imagem de MEV da amostra 1 tratada por 222 h.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Tabela 10 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 1 tratada termicamente por 222 h

Fase	O (%-at.)	Al (%-at.)	Nb (%-at.)	Ta (%-at.)
Al₂O₃	41,9 - 42,5	56,7 - 58,1	0,0 - 0,6	0,0 - 0,2
AlNbO₄	51,04 - 52,3	19,5 - 21,7	17,3 - 19,6	8,5 - 9,5
AlTaO₄	40,6 - 48,7	21,3 - 24,5	10,6 - 12,7	17,5 - 22,2

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

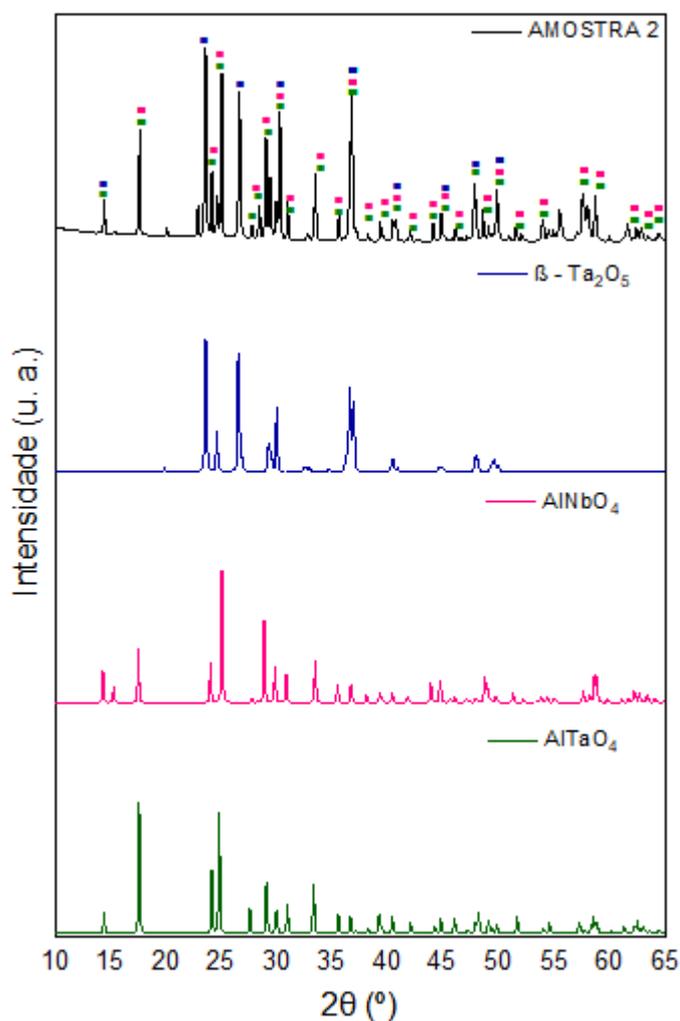
Dessa forma, foi confirmada a existência da região trifásica formada pelas fases Al₂O₃+AlNbO₄+AlTaO₄.

Apesar da diferente rota de processamento utilizada por Faria (2016), moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C) cerâmicas de Al₂O₃-XNb₂O₅-YT_a2O₅ e Al₂O₃-XNb₂O₅-YT_a2O₅ localizadas na região trifásica de Al₂O₃-AlNbO₄-YAlTaO₄, confirmaram a presença das fases de Al₂O₃, AlNbO₄ e AlTaO₄. Em outro estudo, Zaidan (2020), as cerâmicas de Al₂O₃-Nb₂O₅-Y₂O₃ foram preparadas pela mesma rota de processamento, a fase AlNbO₄ foi também identificada.

6.2.2. Amostra 2

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X da amostra 2 tratada termicamente por 222h, assim como os padrões das fases β - Ta_2O_5 , AlNbO_4 e AlTaO_4 , o qual confirmou a presença destas três fases.

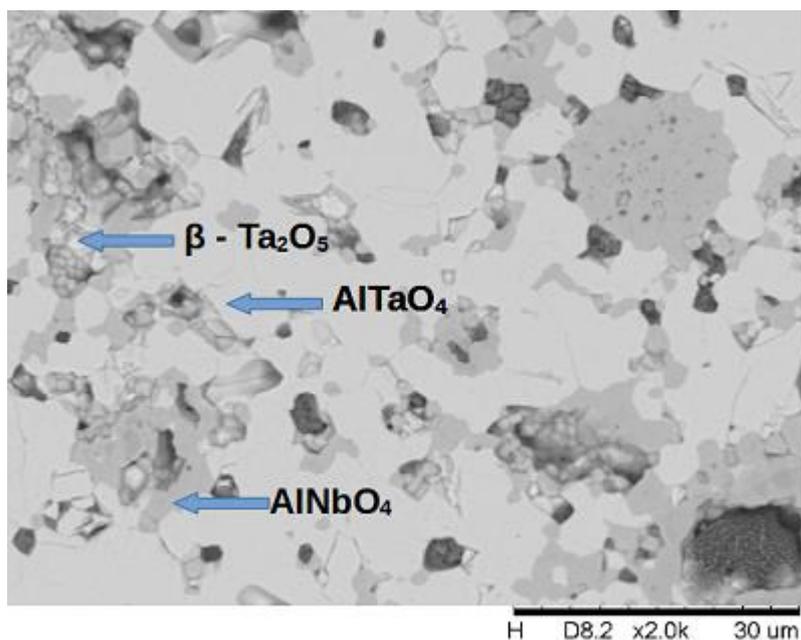
Figura 18 - Difratograma de raios X da Amostra 2 após tratamento térmico de 222h, assim como os padrões de difração das fases β - Ta_2O_5 , AlNbO_4 e AlTaO_4



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A imagem de MEV da amostra 2 tratada termicamente por 222 h está mostrada na Figura 19. De acordo com a diferença de coloração, a microestrutura desta amostra sugere a presença de 3 fases.

Figura 19 - Imagem de MEV da amostra 2 tratada termicamente por 222 h.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A Tabela 11 apresenta os resultados de EDS (% - at.) da amostra 2 tratada termicamente por 222h. Apesar dos resultados de EDS das regiões mais claras serem ricas em tântalo, indicando tratar-se da fase β – Ta_2O_5 , suas medidas de EDS tiveram a contribuição das fases vizinhas devido o pequeno tamanho destas regiões, inviabilizando sua medição. A fase AlNbO_4 dissolveu teores de tântalo entre 11,6 e 18,8 % - at., enquanto a fase AlTaO_4 dissolveu até 12,4 %-at. Nb.

Tabela 11 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 2 tratada por 222 h.

Fase	O (%-at.)	Al (%-at.)	Nb (%-at.)	Ta (%-at.)
β - Ta_2O_5	ND	ND	ND	ND
AlNbO_4	34,4 – 35,7	25,0 – 36,3	17,3 – 21,9	11,6 – 18,8
AlTaO_4	42,9	21,7	12,4	23,1

ND...Não Determinado.

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

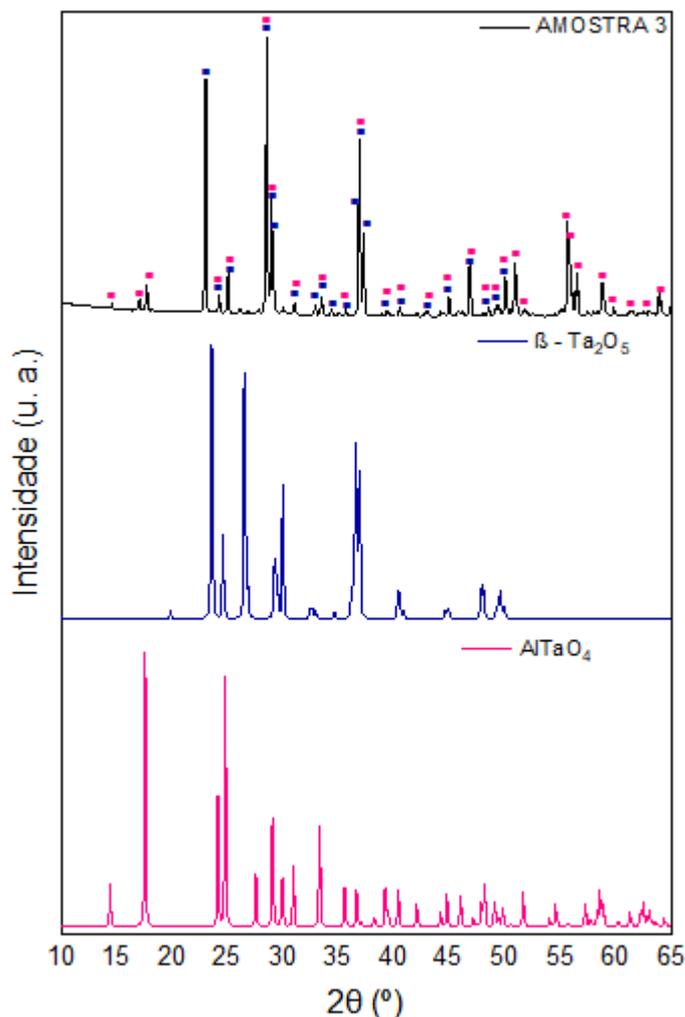
Dessa forma, foi confirmada a existência da região trifásica formada pelas fases β – Ta_2O_5 , AlNbO_4 e AlTaO_4 .

6.2.3. Amostra 3

A Figura 20 apresenta o difratograma de raios X da amostra 3 tratada termicamente por 222 h, além dos padrões de raios X das fases β – Ta_2O_5 e AlTaO_4 . Apesar da proximidade existentes entre os picos de difração destas duas fases

cristalográficas, os picos de AlTaO_4 se diferenciam, de forma mais significativa, na região de 10° a 20° e na região de 55° a 65° .

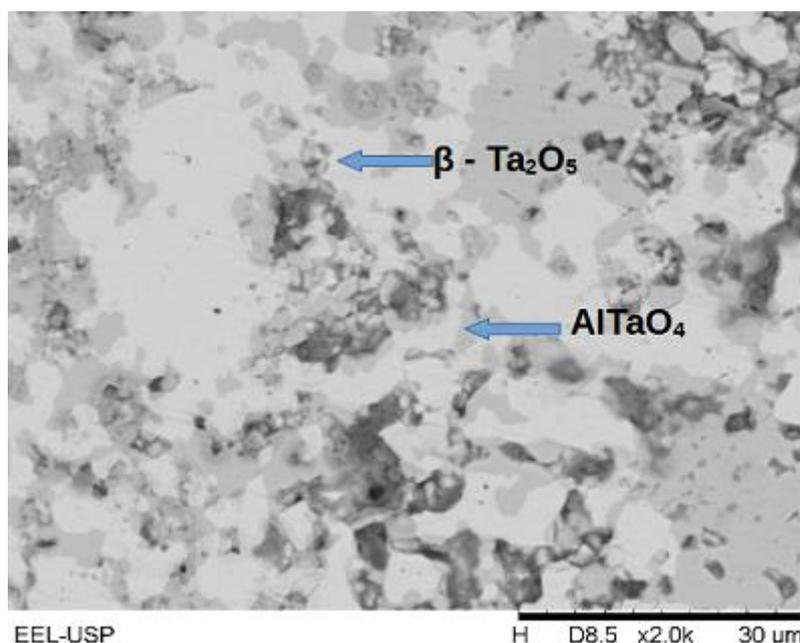
Figura 20 - Difratograma de raios X da Amostra 3 após tratamento térmico de 222 h, assim como os padrões de difração das fases $\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$ e AlTaO_4



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A imagem de MEV da amostra 3 tratada termicamente por 222 h está apresentada na Figura 21. A microestrutura desta amostra indica a presença de regiões com duas colorações distintas, além de poros (regiões mais escuras), sugerindo tratar-se de uma microestrutura bifásica.

Figura 21 - Imagem de MEV da amostra 3. tratada por 222 h.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A Tabela 12 apresenta os resultados de EDS (% - at.) da amostra 3 tratada termicamente por 222 h. De acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ mostrado na Figura 5, a fase Ta_2O_5 dissolve quantidades significativas de nióbio. Na microestrutura desta amostra, as regiões mais claras dissolveram teores significativos de nióbio entre 8,8 e 12,6 %-at., além de pequenas quantidades de alumínio entre 0 e 0,9 %-at., indicando tratar-se da fase $\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Nas regiões com coloração de cinza escuro, foram medidos teores de nióbio entre 7,0 e 11,5 %-at., enquanto que os teores de oxigênio ficaram próximos de 50%-at., indicando tratar-se da fase AlTaO_4 .

Tabela 12 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 3 tratada por 222 h

Fase	Oxigênio	Alumínio	Nióbio	Tântalo
$\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$	53 - 61,6	0 - 0,9	8,8 - 12,6	29,6 - 33,8
AlTaO_4	48,5 - 56,5	17,5 - 21,6	7,0 - 11,5	17,4 - 19,0

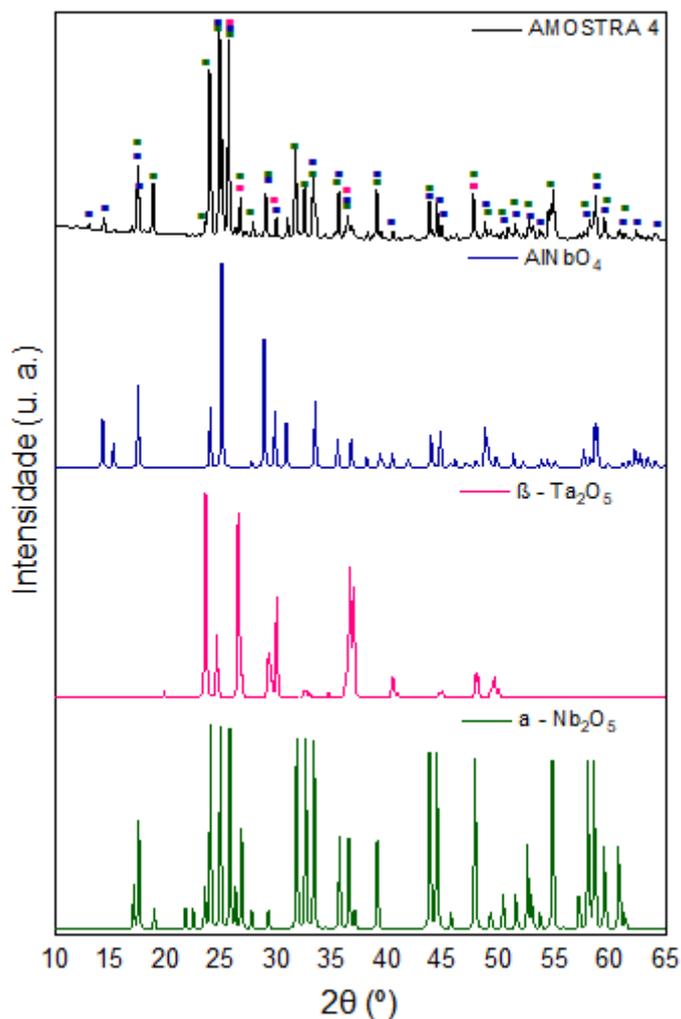
Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Dessa forma, foi confirmada a existência da região bifásica formada pelas fases $\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$ e AlTaO_4 .

6.2.3. Amostra 4

A Figura 22 apresenta o difratograma de raios X da amostra 4 tratada termicamente por 222 h, assim como os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, o qual indicou a presença destas três fases.

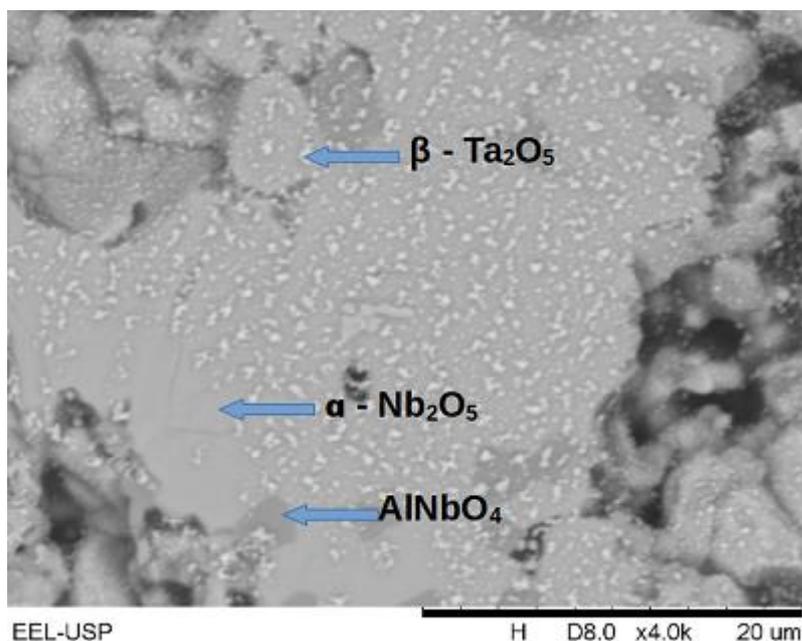
Figura 22 - Difratograma de raios X da Amostra 4 após tratamento térmico de 222 h, e os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A imagem de MEV da amostra 4 tratada termicamente por 222 h está mostrada na Figura 23. De acordo com a diferença de coloração, a microestrutura desta amostra revela a presença de três regiões distintas: precipitados finos e claros, matriz (cinza claro) e outras regiões como cinza escuro.

Figura 23 - Imagem de MEV da amostra 4 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A Tabela 13 apresenta os resultados de EDS (% - at.) da amostra 4 tratada termicamente por 222 h. Os precipitados finos e claros não puderam ser identificados devido ao pequeno tamanho e possível interferência das fases vizinhas em medidas de EDS. Contudo, dentre as três fases identificadas no difratograma de raios X desta amostra, a fase $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ apresenta o maior peso atômico médio e, portanto, numa imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados, esta fase deveria estar presente em regiões mais claras na microestrutura desta amostra. A fase $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dissolveu teores de tântalo entre 0,0 e 0,5 % - at. e de alumínio entre 0 e 0,3 % - at.

Tabela 13 - Resultados de EDS (% - at.) das fases presentes na amostra 4 tratada por 222 h.

Fase	Oxigênio	Alumínio	Nióbio	Tântalo
$\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$	ND	ND	ND	ND
$\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	83,6 - 89,4	0,0 - 0,3	10,6 - 16,1	0,0 - 0,5
AlNbO_4	74,5	16,1	9,4	0

ND...Não Determinado.

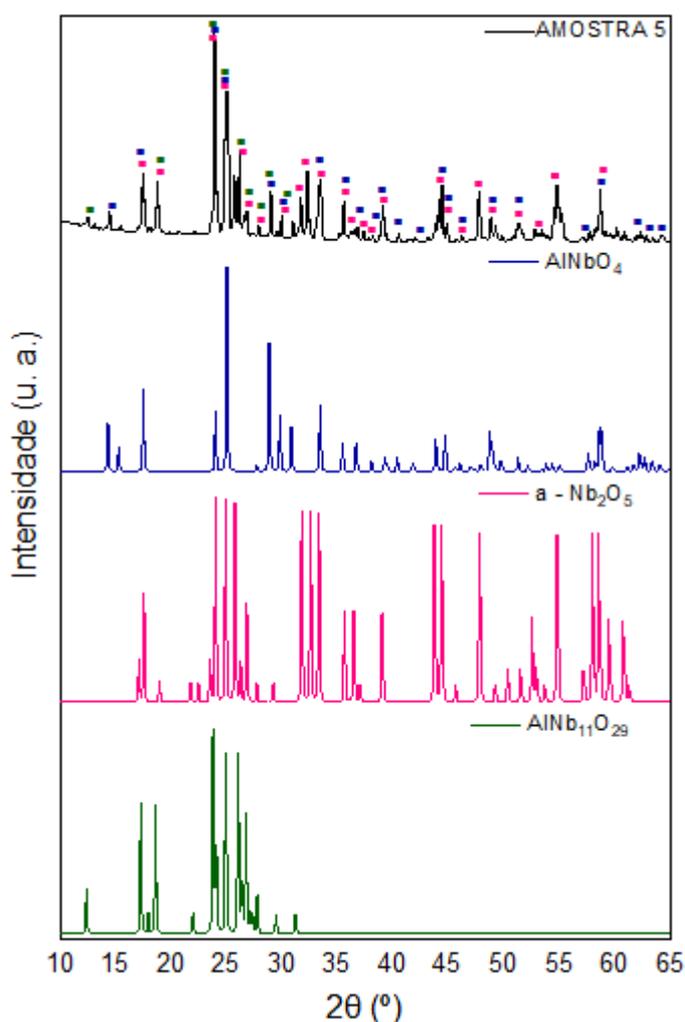
Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Dessa forma, os resultados têm confirmado a existência da região trifásica formada pelas fases AlNbO_4 , $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

6.2.3. Amostra 5

A Figura 24 apresenta o difratograma de raios X da amostra 5 tratada termicamente por 222 h, além dos padrões das fases AlNbO_4 , $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, o qual indicou a presença destas três fases. Apesar da proximidade existente entre os picos destas fases, a fase $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ apresenta um pico de difração entre 10° e 15° , distinguindo das demais. Da mesma forma, a fase $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ apresenta picos intensos próximos de 55° .

Figura 24 - Difratograma de raios X da Amostra 5 após tratamento térmico de 222 h, e os padrões de difração das fases AlNbO_4 , $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

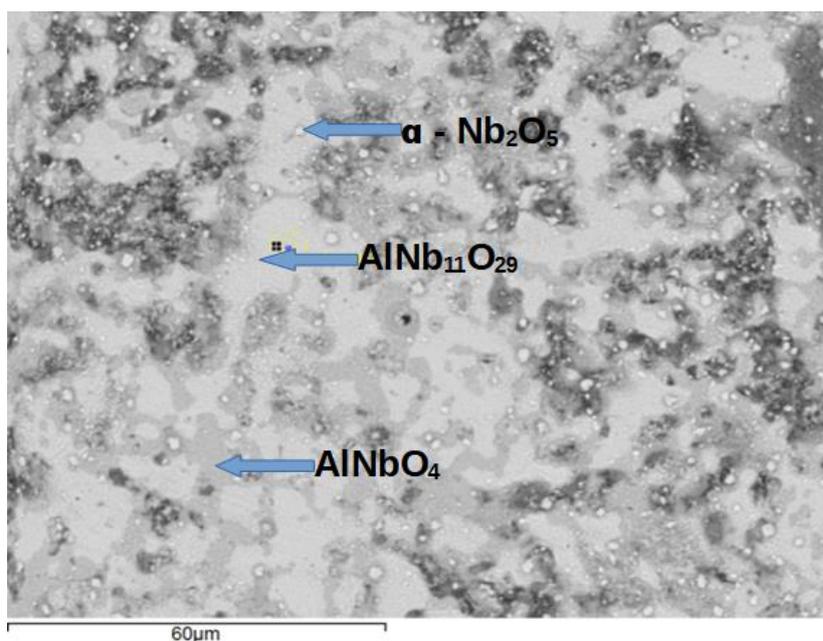


Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A imagem de MEV da amostra 5 tratada termicamente por 222 h está mostrada na Figura 25. De acordo com a diferença de coloração, a microestrutura desta amostra revela a presença de três regiões distintas: precipitados finos e claros, dispersos numa

matriz contendo duas fases com colorações cinza claro e cinza escuro. Tendo em vista que a imagem de MEV foi obtida usando um detector de elétrons retroespalhados e que a fase $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ apresenta um maior peso atômico médio, quando comparado com as fases AlNbO_4 e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, as regiões claras devem estar relacionadas com a fase $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, enquanto que as regiões de cinza claro e cinza escuro devem ser formadas pelas fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e AlNbO_4 , respectivamente.

Figura 25 - Imagem de MEV da amostra 5 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

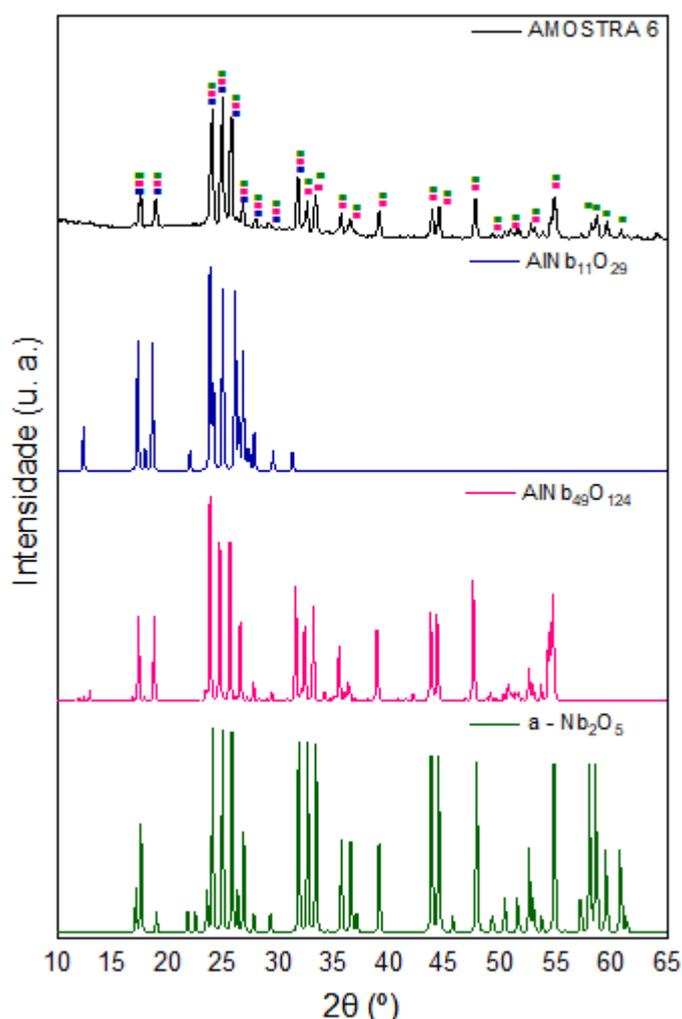
De acordo com os resultados de EDS (%-at.) da amostra 5 tratada termicamente por 222 h, a região da matriz com coloração de cinza claro indicou a presença de teores significativos de nióbio e baixos teores de alumínio (< 3,9 %-at.), indicando tratar-se da fase $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, enquanto que as regiões da matriz com coloração de cinza escuro apresentaram teores significativos de ambos, alumínio e nióbio, indicando tratar-se da fase AlNbO_4 . Em algumas medidas, foi verificado que os teores de nióbio ficaram superestimados devido ao fato de que tiveram o efeito da vizinhança de precipitados finos e claros, de $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Desta forma, a determinação da solubilidade de tântalo nestas ficou também prejudicada.

Todavia, estes resultados têm confirmado a existência da região trifásica é formada pelas fases AlNbO_4 , $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$.

6.2.4. Amostra 6

A Figura 26 apresenta o difratograma de raios X da amostra 6 tratada termicamente por 222 h, além dos padrões de difração das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. A identificação da fase $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi facilitada pela presença de alguns picos únicos que estão compreendidos na região entre 55 e 65%. Picos da fase $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ foram também indexados. Ao contrário, outros picos minoritários da fase $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ não foram identificados, talvez pelo fato de sua pequena quantidade relativa na microestrutura da amostra.

Figura 26 - Difratograma de raios X da amostra 6 após tratamento térmico de 222 h, e os padrões de difração das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$

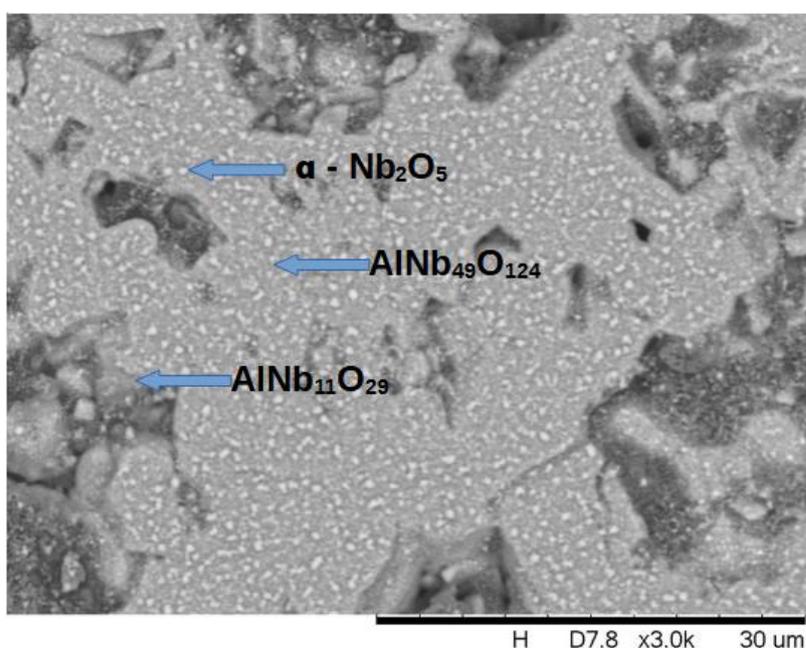


Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A imagem de MEV da amostra 6 tratada termicamente por 222 h está mostrada na Figura 27. De acordo com as fases consideradas e a diferença de peso atômico médio delas (baseando-se apenas no teor de nióbio), as fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$

e α - Nb_2O_5 apresentam teores próximos de 27%, 28% e 29%, respectivamente. De acordo com a composição química e a regra da alavanca, as fases $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e α - Nb_2O_5 devem apresentar maiores quantidades na microestrutura do que a fase $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$. Neste sentido e de forma coerente com o observado na amostra 5, os precipitados finos e claros devem se tratar da fase α - Nb_2O_5 , enquanto que a matriz (cinza claro) e outras poucas regiões de coloração de cinza escuro devem ser as fases $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, respectivamente.

Figura 27 - Imagem de MEV da amostra 6 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e α - Nb_2O_5



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

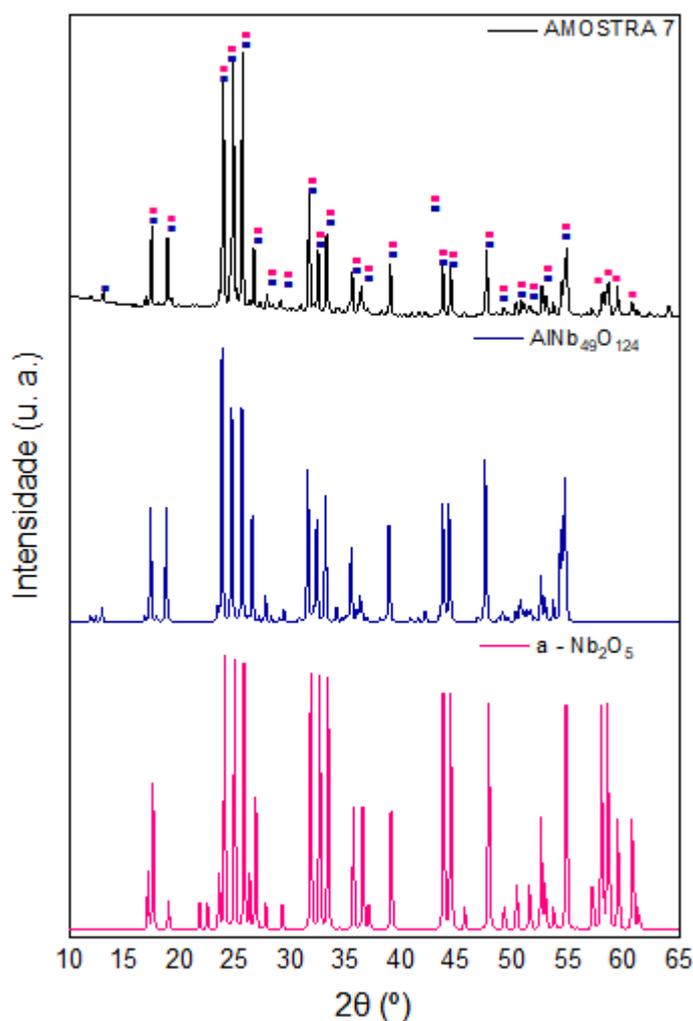
De acordo com os resultados de EDS da amostra 6, as regiões da matriz (cinza claro) apresentaram teores de Al menores do que 2 %-at, indicando tratar-se da fase $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$. Entretanto, as medidas de EDS nestas regiões ficaram prejudicadas, visto que os teores de Nb ficaram superestimados devido a presença dos precipitados finos e claros (α - Nb_2O_5) dispersos na matriz. Desta forma, não foi também possível a determinação dos teores de tântalo dissolvidos nestas fases. Todavia, os resultados têm indicado a existência da região trifásica formada pelas fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e α - Nb_2O_5 .

Nos estudos realizados por Zaidan,(2020), as fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ foram também identificadas em cerâmicas de Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Y_2O_3 .

6.2.5. Amostra 7

A Figura 28 apresenta o difratograma de raios X da amostra 7 tratada termicamente por 222 h, além dos padrões de raios X das fases α -Nb₂O₅ e AlNb₄₉O₁₂₄. Picos de ambas as fases foram identificados no difratograma de raios X desta amostra. Apesar da proximidade dos picos destas duas fases, existe um pico entre 10° e 15° que somente é encontrado no padrão da fase AlNb₄₉O₁₂₄, além de outros próximos de 55° e 65° que são somente identificados no padrão da fase α -Nb₂O₅.

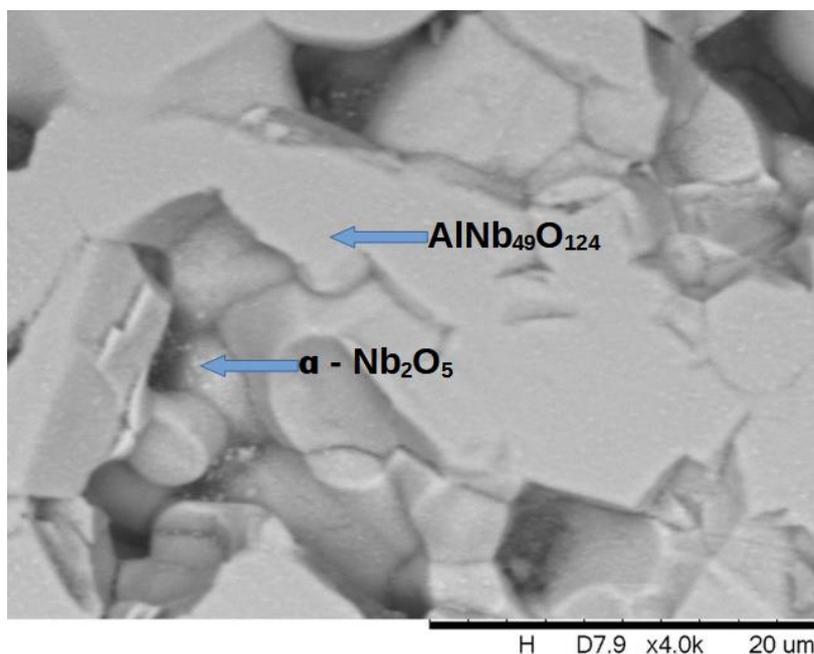
Figura 28 - Difratograma de raios X da Amostra 7 após tratamento térmico de 222 h, assim como os padrões de difração das fases α -Nb₂O₅ e AlNb₄₉O₁₂₄



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

A imagem de MEV da amostra 7 tratada termicamente por 222 h está mostrada na Figura 29. A microestrutura desta amostra revela a presença de duas regiões distintas, uma matriz cinza e precipitados finos e claros.

Figura 29 - Imagem de MEV da amostra 7 tratada por 222 h, e os padrões de difração das fases α - Nb_2O_5 e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Os resultados de EDS indicaram que baixos teores de Al (< 1,5 %-at.) foram medidos na matriz da amostra, indicando se tratar da fase $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$. Os precipitados finos e claros apresentaram maiores teores de Nb, indicando tratar-se da fase α - Nb_2O_5 . Como identificado nas amostras 5 e 6, os precipitados finos dificultaram a determinação dos teores de tântalo das fases α - Nb_2O_5 e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$. Contudo, estes resultados têm confirmado a existência da região bifásica formada pelas fases α - Nb_2O_5 e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$.

7 CONCLUSÕES

Após o tratamento térmico à 1300 °C por 72h, foi possível confirmar com o auxílio da difratometria de raios X, as seguintes regiões bifásicas e trifásicas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlNbO}_4+\text{AlTaO}_4$, $\text{AlNbO}_4+\text{AlTaO}_4+\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{AlTaO}_4+\text{Ta}_2\text{O}_5+\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{AlNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}+\text{Nb}_2\text{O}_5+\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$. Já as regiões formadas por $\text{AlNbO}_4+\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5+\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}+\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$ não foram confirmadas.

Contando com análises de difratometria de raios X em conjunto com o uso de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva, as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ tratadas termicamente à 1300 °C por 222 h confirmaram as regiões bifásicas e trifásicas anteriormente identificadas, além de evidências que comprovaram a existência das regiões $\text{AlNbO}_4+\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5+\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}+\alpha\text{-Nb}_{2(1-x)}\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$.

8 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Após as investigações relacionadas com a seção isotérmica a 1300°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, são sugeridos os seguintes estudos para trabalhos futuros:

- no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, confirmar a existência das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, a partir da preparação de amostras com composições químicas correspondentes aos seus campos monofásicos, assim como amostras contidas no campo bifásico $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$.

- no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$, preparar amostras para confirmar a existência das regiões $\text{AlNbO}_4+\alpha\text{-Nb}_2(1-x)\text{Ta}_{2x}\text{O}_5+\beta\text{-Ta}_{2(1-x)}\text{Nb}_{2x}\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}+\alpha\text{-Nb}_2(1-x)\text{Ta}_{2x}\text{O}_5$.

REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI, Juliana Lívi. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.
- ARKHIPOVA, E. V.; ZUEV, M. G.; ZOLOTUKHINA, L. V. Subsolidus phase equilibria of in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system. **Journal of alloys and compounds**, v. 305, n. 1-2, p. 58-62, 2000.
- BATISTA, Adriano Corrêa. **Caracterização química e estrutural do quartzo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2008.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of x-ray diffraction, **Prentice Hall**. Upper Saddle River, NJ, p. 388, 2001.
- DASH, J. K. *et al.* A simple growth method for Nb₂O₅ films and their optical properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 45, p. 36129-36139, 2015.
- EL-ESKANDARANY, M. Sherif. **Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy**. Elsevier, 2015.
- 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.
- FARIA, Gabriel Henrique da Cruz. **Estudo de moagem de alta energia e de tratamento térmico de cerâmicas dos sistemas à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$** . 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.
- 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.
- JENKINS, Ron; SNYDER, Robert L. Diffraction theory. **Introduction to X-ray powder diffractometry**, v. 138, p. 47-95, 1996.
- LEITE, Wellington Claiton *et al.* **Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência). Univerdidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2012.
- LIMA, José Maria Gonçalves. **Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio**. v. 2010. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/P11_RT20_Perfil_da_Minerao_do_Nixbio.pdf/b89b4cbf-daff-a26e-189c-9b016583a32a?version=1.0. Acesso em: 10 de dez. 2020.
- LOPES, Osmando Ferreira. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb_2O_5 e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

LOPES, Osmando F.; PARIS, Elaine C.; RIBEIRO, Caue. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800-808, 2014.

MOMENI, M. M. *et al.* The effect of anodizing voltage on morphology and photocatalytic activity of tantalum oxide nanostructure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 4, p. 3941-3947, 2016.

NAMUR, R. S. **Influência Do Eletrólito Ácido e Do Método de Obtenção No Crescimento e Propriedades de Óxidos Anódicos de Tântalo Para Aplicações Biomédicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.

NICO, Claudio; MONTEIRO, T.; GRAÇA, Manuel PF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.

NOLZE, G., & KRAUS, W. (1998). **PowderCell 2.0 for Windows**. Powder Diffraction, 13, 256 – 259.

PINTO, Gislaine Bezerra. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2008.

PIETRO, Gabriele Martinatti De. **Síntese e caracterização de vidros germanatos contexto óxidos de tântalo para dispositivos Luminescentes**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.

RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

REIMANIS, Ivar. **Niobium Oxide-Metal Based Seals for High Temperature Applications**. Colorado School of Mines, Golden, CO (United States), 2006.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica. **Programa Interdiscip. Pós-Grad. em Eng. na Área Eng. e Ciência dos Mater. Set. Tecnol. Univ. Fed. do Paraná Orientador**, 2003.

SANTOS, Wilson Nunes; PAULIN FILHO, Pedro Iris; TAYLOR, Roy. Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 7, p. 807-811, 1998.

SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

TONELLO, Karolina Pereira dos Santos. **Compósitos de alumina com adições de NbC, TaC e TiC para aplicação em ferramentas de corte**. 2013. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013.

VAZ, Maurício de Oliveira. **Síntese caracterização de nanotubos de óxidos e oxinitretos de tântalo para geração de hidrogênio através fotólise da água**.

2016. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

WEFERS, Karl; MISRA, Chanakya. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Pittsburgh, PA: Alcoa Laboratories, 1987.

WU, Suxing; CHAN, Helen M.; HARMER, Martin P. Compositional tailoring of the thermal expansion coefficient of tantalum (V) oxide. **Journal of materials science**, v. 41, n. 3, p. 689-695, 2006.

YAMAGUCHI, Osamu *et al.* Formation and Transformation of δ -Ta₂O₅ Solid Solution in the System Ta₂O₅-Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 11, p. C-335-C-338, 1987.

YAMAGUCHI, Osamu; TOMIHISA, Daijo; SHIMIZU, Kiyoshi. Formation and transformation of δ -Nb₂O₅ solid solutions in the system Nb₂O₅ □ Al₂O₃. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 569, n. 1, p. 177-182, 1989.

YOUNG, R. A.; MACKIE, PE t; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 4, p. 262-269, 1977.

ZAIDAN, D. W. **Investigação experimental sobre a estabilidade de fases em cerâmicas de Al₂O₃-Nb₂O₅-Y₂O₃**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2020.

ZHAO, Yun *et al.* Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanocrystals with an Active TT (001) Surface. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 16, p. 3912-3915, 2012.

ZHOU, J. E. *et al.* Effect of ZrO₂ additive on microstructure and properties of Ta₂O₅ ceramic. **J. Chin. Ceram. soc**, v. 38, p. 1499-1502, 2010.

ZUEV, M. G. Subsolidus phase relations in the Al₂O₃-Li₂O-Ta₂O₅ (Nb₂O₅) systems. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 424-426, 2007.