

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

DENILSON WAGNER ZAIDAN

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

Poços de Caldas/MG

2020

DENILSON WAGNER ZAIDAN

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

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção de 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 – *Campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

Poços de Caldas/MG

2020

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

Z21i Zaidan, Denilson Wagner.
Investigação experimental sobre a estabilidade de fases em
cerâmicas de $AL_2O_3-NB_2O_5-Y_2O_3$ / Denilson Wagner Zaidan. --
Poços de Caldas/MG, 2020.
90 f. –

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

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

CDD – 620.11

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL SOBRE A ESTABILIDADE DE FASES EM CERÂMICAS DE
 $Al_2O_3-Nb_2O_5-Y_2O_3$**

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: 03 de agosto de 2020

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Instituição: Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Roseli Marins Balestra

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei



Documento assinado eletronicamente por **Alfeu Saraiva Ramos, Professor do Magistério Superior**, em 06/08/2020, às 15:09, 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 **CLAUDINEI DOS SANTOS, Usuário Externo**, em 06/08/2020, às 16:48, 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 **Roseli Marins Balestra, Usuário Externo**, em 10/08/2020, às 17:03, 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 **0352423** e o código CRC **A41A635B**.

Dedico este trabalho à minha esposa e meus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha esposa por todo apoio, incentivo, suporte, carinho e paciência, fundamental para que eu conseguisse chegar até aqui, sem ela talvez nunca tivesse entrado em uma Universidade.

Agradeço também a Deus, pelo apoio espiritual, saúde e força nos momentos difíceis.

Pelas conversas e aulas de química e outras ajudas, agradeço ao José Américo, parceiro de trabalho.

Ao professor Renato Chaves, pelas sugestões, apoio e incentivo para continuar em frente.

Agradeço ao Prof. Claudinei dos Santos, pela ajuda e provimento da Itria.

Agradeço ao colega Matheus, que me incentivou e ajudou a entrar na primeira disciplina de mestrado.

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

Ao IFSP Campus São João da Boa Vista, dirigido pelo professor Eduardo, pelo apoio técnico e disponibilização de laboratório, equipamentos e suprimentos.

Agradeço ao amigo e parceiro de trabalho, João Paulo, pela ajuda, pelas conversas e pela amizade.

Agradeço também ao Bruno Xavier por toda ajuda com as medidas de MEV, EDS e DRX, sem essa ajuda tudo seria mais difícil.

Agradeço aos professores Carolina Del Roveri e Claudinei dos Santos e Roseli Marins Balestra pela atenção e dedicação na banca de qualificação e orientações para a melhoria deste trabalho.

Ao campus Poços de Caldas da Universidade Federal de Alfenas, com todos os seus profissionais que forneceram o suporte necessário para a realização deste trabalho. Aos professores do PPGCEM pelos ensinamentos.

Agradeço a bibliotecária Thais por toda atenção, orientação e dedicação oferecida.

E um especial agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos, um ótimo professor, pesquisador e pessoa, seu suporte e paciência foram essenciais e a decisão e apoio no momento certo foi fundamental para a conclusão deste trabalho, adorei a parceria que espero continuar.

“A persistência é o caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

O presente trabalho visa a investigação experimental da estabilidade de fases em cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$. E considerando que cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ baseadas na fase YAG – *Yttrium Aluminum Garnet* ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) apresentam potencial para aplicações em ambientes agressivos e em altas temperaturas devido sua resistência à corrosão e resistência à fluência em temperaturas superiores a 1500°C , enquanto que as cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ possuem características atrativas para uso como biomateriais e catalisadores para o refino do petróleo. Além disso, as cerâmicas de $\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ têm sido consideradas para aplicações estruturais devido suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Dos sistemas binários, o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, as seguintes fases sólidas intermediárias estão presentes a 1300°C : YAG, YAP e YAM. No diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, são relatadas a existência a 1300°C das fases intermediárias YNbO_4 e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$. E no caso do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, as informações de fases sólidas consideradas foram: Y_3NbO_7 e YNbO_4 . Contudo, informações sobre a estabilidade de fases de cerâmicas de e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ estão limitadas na literatura. Matérias-primas de alta pureza (>99%-massa) de óxidos de alumínio, nióbio e de ítrio foram utilizados para a preparação das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$. Com objetivo de determinar a seção isotérmica a 1300°C do composto e assumindo as reações invariantes dos correspondentes sistemas binários, foram selecionadas composições químicas de possíveis regiões trifásicas desse sistema ternário. Assim, as misturas de pós pesando 1,5g de cada mistura, foram devidamente pesadas e misturadas por 60 minutos, em um moinho tipo SPEX utilizando um vaso de WC-Co (80 mL) e esferas de WC de aproximadamente 5mm de diâmetro, para homogeneização química. Seguindo, os materiais moídos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ foram compactados usando uma pressão axial de aproximadamente 40 Mpa por 60 segundos, obtendo as amostras cilíndricas com 10mm de diâmetro e 5mm de altura. Para a obtenção do equilíbrio termodinâmico das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, as amostras foram tratadas termicamente ao ar a 1300°C por 72h e 150h (total de 222h). As cerâmicas tratadas termicamente foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difratometria de

raios X (DRX), e foram realizadas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS). A partir dos resultados de difração de raios X das composições tratadas termicamente por 72h, as seguintes regiões trifásicas foram confirmadas, sendo apenas uma delas bifásica: $Y_2O_3+Y_4Al_2O_9+Y_3NbO_7$, $Y_3NbO_7+Y_3Al_5O_{12}+YNbO_4$, $Y_3NbO_7+Y_3Al_5O_{12}+YAIO_3$, $YNbO_4+Al_2O_3$, $YNbO_4+AlNb_{11}O_{29}+AlNbO_4$, $YNbO_4+AlNb_{11}O_{29}+Al_2O_3 \cdot 9Nb_2O_5$, $YNbO_4+Y_3Al_5O_{12}+Al_2O_3$ e $YNbO_4+Al_2O_3+AlNbO_4$. As composições tratadas por 222h confirmaram a existência dos campos trifásicos já identificados e contribuíram para a determinação das regiões $YNbO_4+AlNb_{11}O_{29}+AlNb_{49}O_{124}$ e $YNbO_4+AlNb_{49}O_{124}+Nb_2O_5$.

Palavras chave: Cerâmica. Diagrama de fases. Óxido de Nióbio. Alumina. Ítria

ABSTRACT

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}$ ceramics based on the YAG phase - Yttrium Aluminum Garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) have the potential for applications in aggressive environments and at high temperatures due to their corrosion resistance and creep resistance at temperatures above 1500°C , while $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ceramics they have attractive features for use as biomaterials and catalysts for oil refining. In addition, $\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics have been considered for structural applications due to their mechanical properties at high temperatures. According to the phase diagram of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system, the following solid intermediate phases are presents: YAG, YAP and YAM. In the phase diagram of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system, the existence of YNbO_4 and $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ phases is reported. However, information on the phase stability of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics is limited in the literature. In this context, the present work aims at the experimental investigation of the phase stability in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics. High-purity raw materials ($> 99\%$ -mass) of aluminum, niobium and yttrium oxides wehe used for preparing the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics. Considering the invariant reactions and the biphasic regions of the corresponding available binary systems, the chemical compositions of the ternary ceramics were chosen aiming at the determination of three-phase regions. To homogenize, the powder mixtures weighing close to 1,5g were properly mixed for 60 minutes, in a SPEX mill using a WC-Co vial (80 mL) and balls (approximately 5 mm diameter). Then, the ground materials of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ were compacted using an axial load near the 40 MPa, in order to prepare cylindrical samples with 10mm in diameter and 5mm in height. To reach the thermodynamic equilibrium of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics, the compacted samples were heat treated at 1300°C for 72h and 150h (totaling 222 hours). The heat-treated samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectrometry (EDS) techniques. From the X-ray diffraction results of the samples heat-treated for 72h, the following three-phase regions were confirmed, being only one of them biphasic: $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9+\text{Y}_3\text{NbO}_7$, $\text{Y}_3\text{NbO}_7+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{YNbO}_4$, $\text{Y}_3\text{NbO}_7+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{YAlO}_3$, $\text{YNbO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNbO}_4$, $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{YNbO}_4+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{YNbO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlNbO}_4$. Samples heat-treated for 150h have confirmed the existence of three-phase fields already identified and to determine

the others three-phase regions $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ and $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}+\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Keywords: Ceramics. Phase Diagram. Niobium Oxide. Aluminum Oxide. Yttrium Oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	23
Figura 2- Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ na região rica em Nb_2O_5	25
Figura 3 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	26
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	27
Figura 5 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	28
Figura 6 – Seção isotérmica a 1700°C do sistema $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ com as fases YAP, YAG e YAM identificadas.	29
Figura 7 - Diagrama de fases do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ proposto por Lee et al. (1998).	30
Figura 8 - Diagrama de fases do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ proposto por Bondar; Koroleva; Toropov (1969),	31
Figura 9 - Seção isotérmica a 1350°C do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$	32
Figura 10 - Seção isotérmica a 1000°C do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	32
Figura 11 - Processo de moagem de alta energia em estágios	34
Figura 12 - Informações obtidas a partir do padrão de difração de raios-x de pós..	36
Figura 13 - Seção isotérmica a 1300°C . Proposta teórica.....	39
Figura 14 - Moinho de Alta Energia SPEX utilizado.	42
Figura 15 – Curva de tratamento térmico 150h do sistema ternário.....	43
Figura 16 - Forno Mufla INTI FE-1700 - IFSP.	43
Figura 17 - Difratômetro Panalytical modelo Empyrean.	44
Figura 18 - MEV HITACHI Modelo TM 3000 utilizado.	46
Figura 19 - Difratômetro marca Shimadzu modelo XRD6000.	47
Figura 20 - Fluxograma da Metodologia.....	48
Figura 21 - Difratograma da composição 1 com 72 horas de tratamento térmico. ...	50
Figura 22 - Difratograma da composição 2 com tratamento térmico de 72 horas. ...	51
Figura 23 - Difratograma da composição 3 com tratamento térmico de 72 horas. ...	52
Figura 24 - Difratograma da composição 4 com tratamento térmico de 72 horas. ...	53
Figura 25 - Difratograma da composição 5 com tratamento térmico de 72 horas. ...	54
Figura 26- Difratograma da composição 6 com tratamento térmico de 72 horas. ...	55
Figura 27 - Difratograma da composição 7 com tratamento térmico de 72 horas ...	55

Figura 28 - Difratoograma da composição 8 com tratamento térmico de 72 horas. ...	56
Figura 29 - Difratoograma da composição 9 com tratamento térmico de 72 horas. ...	57
Figura 30 - Seção isotérmica com tratamento térmico de 72 horas.	58
Figura 31 - Difratoograma da composição 1 com tratamento térmico de 222 horas. ...	59
Figura 32 - Difratoograma da composição 2 com tratamento térmico de 222h.	60
Figura 33 - Difratoograma da composição 3 com tratamento térmico de 222h.	61
Figura 34 - Difratoograma da composição 4 com tratamento térmico de 222h.	62
Figura 35 - Difratoograma da composição 5 com tratamento térmico de 222h.	63
Figura 36 - Difratoograma da composição 6 com tratamento térmico de 222h, sem Rietveld.	64
Figura 37 - Difratoograma da composição 7 com tratamento térmico de 222h.	65
Figura 38 - Difratoograma da composição 8 com tratamento térmico de 222h.	66
Figura 39 - Difratoograma da composição 9 com tratamento térmico de 222h.	67
Figura 40 - Imagem de MEV da composição 1. Aumento de 4000x.	69
Figura 41 - Imagem de MEV da composição 2. Aumento de 4000x.	70
Figura 42 - Imagem de MEV da composição 3. Aumento de 4000x.	71
Figura 43 - Imagem de MEV da composição 4. Aumento de 4000x.	72
Figura 44 - Imagem de MEV da composição 5. Aumento de 4000x.	73
Figura 45 - Imagem de MEV da composição 6. Aumento de 4000x.	74
Figura 46 - Imagem de MEV da composição 7. Aumento de 4000x.	75
Figura 47 - Imagem de MEV da composição 8. Aumento de 4000x.	76
Figura 48 - Imagem de MEV da composição 9. Aumento de 4000x.	77
Figura 49 - Seção isotérmica resultante com 222 horas de tratamento térmico.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química (%-mol e %-peso) das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ avaliadas nesse trabalho.	38
Tabela 2 - Relação da composição química e fases das regiões proposta (Do autor).	40
Tabela 3 - Dados cristalográficos da composição 1 tratada termicamente por 72h.	49
Tabela 4 – Dados cristalográficos da composição 2 tratada termicamente por 72h.	50
Tabela 5 - Dados cristalográficos da composição 3 tratada termicamente por 72h.	51
Tabela 6 - Dados cristalográficos da composição 4 tratada termicamente por 72h.	52
Tabela 7 - Dados cristalográficos da composição 5 tratada termicamente por 72h.	53
Tabela 8 - Dados cristalográficos das composições 6 e 7 tratadas termicamente por 72h.	54
Tabela 9 - Dados cristalográficos da composição 8 tratada termicamente por 72h.	56
Tabela 10 – Dados cristalográficos da composição 9 tratada termicamente por 72 horas.	57
Tabela 11 – Dados cristalográficos da composição 1 tratada termicamente por 150h.	59
Tabela 12 - Dados cristalográficos da composição 2 tratada termicamente por 150h.	60
Tabela 13 - Dados cristalográficos da composição 3 tratada termicamente por 150h.	61
Tabela 14 - Dados cristalográficos da composição 4 tratada termicamente por 150h.	62
Tabela 15 - Dados cristalográficos da composição 5 tratada termicamente por 150h.	63

Tabela 16 - Dados cristalográficos da composição 6 tratada termicamente por 150h.	64
Tabela 17 - Dados cristalográficos da composição 7 tratada termicamente por 150h	65
Tabela 18 - Dados cristalográficos da composição 8 tratada termicamente por 150h.	66
Tabela 19 – Dados cristalográficos da composição 9 tratada termicamente por 150h.	67
Tabela 20 - Pesos moleculares considerados das fases encontradas.....	68
Tabela 21 - Resultados de EDS da composição 1.....	69
Tabela 22 - Resultados de EDS da composição 2.....	70
Tabela 23 - Resultados de EDS da composição 3.....	71
Tabela 24 - Resultados de EDS da composição 4.....	72
Tabela 25 - Resultados de EDS da composição 5.....	73
Tabela 26 - Resultados de EDS da composição 6.....	74
Tabela 27 - Resultados de EDS da composição 7.....	75
Tabela 28 - Resultados de EDS da composição 8.....	76
Tabela 29 - Resultados de EDS da composição 9.....	77
Tabela 30 – Resultados do Difração de Raios X com 72h de Tratamento Térmico.	87
Tabela 31 - Resultados da Difração de Raios X com Tratamento Térmico de 222 horas.	89

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

°C	- Graus Celsius
3D	- Três Dimensões
Å	- Angstrom
Al	- Alumínio
CBMM	- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
cm ²	- Centímetro quadrado
CPH	- Hexagonal compacto
Cu	- Cobre
d	- Distância interplanar
DEMAR	- Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	- Difração de raios X
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva
EEL	- Escola de Engenharia de Lorena
g	- Gramas
h	- Altura
ICSD	- Inorganic Crystal Structure Database
ICT	- Instituto de Ciência e Tecnologia
kgf	- Quilograma-força
LED	- Diodo Emissor de Luz
MAE	- Moagem de Alta Energia
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
min	- Minutos
mm	- Milímetros
mol	- Molar
Nb	- Nióbio
O	- Oxigênio
ODH	- Desidrogenação oxidativa
Pa	- Pascal
SiC	- Carbetto de Silício
Ti	- Titânio
TT	- Tratamento Térmico
WC-Co	- Carbetto de Tungstênio
Y	- Ítrio
YAG	- Yttrium Aluminum Garnet
YAM	- Ítrio-alumínio monoclinico
YAP	- Perovskito de ítrio e alumínio
α	- Alfa
θ	- Ângulo de incidência dos raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	JUSTIFICATIVAS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	ALUMINA (Al_2O_3)	21
3.2	NIÓBIA (Nb_2O_5)	21
3.3	ITRIA (Y_2O_3)	22
3.4	IMPORTÂNCIA DOS DIAGRAMA DE FASES NA ENGENHARIA	23
3.5	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $Al_2O_3-Nb_2O_5$	23
3.6	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $Al_2O_3-Y_2O_3$	26
3.7	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $Nb_2O_5-Y_2O_3$	29
3.8	INFORMAÇÕES SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DO SISTEMA $Al_2O_3-Nb_2O_5-Y_2O_3$	31
3.9	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	33
3.10	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	35
3.11	REFINAMENTO DE RIETVELD	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	TRATAMENTO TÉRMICO DE 72 HORAS	49
5.2	TRATAMENTO TÉRMICO DE 222 HORAS	59
5.3	RESULTADOS DE MEV E EDS	67
6	CONCLUSÕES	80
7	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – Resultados DRX com 72 horas de tratamento térmico	87
	APÊNDICE B – Resultados DRX com 222 horas de tratamento térmico	89

1 INTRODUÇÃO

Dentre as cerâmicas de alto desempenho de engenharia, se destacam os óxidos de alumínio (Al_2O_3), de ítrio (Y_2O_3) e de nióbio (Nb_2O_5). A alumina (Al_2O_3) apresenta transformações alotrópicas, destacando-se as estruturas alfa e gama que são largamente utilizadas e avaliadas para aplicações estruturais e catalíticas, respectivamente, como disse Cabral e Louro (2012), com ampla gama de aplicações, como, por exemplo, adsorventes, catalisadores, microeletrônica, produtos químicos, indústria aeroespacial e outros campos de alta tecnologia (TANG; YU, 2015).

Óxidos de nióbio são considerados catalisadores seletivos para processos de desidrogenação oxidativa (ODH) do propano e em outras unidades de hidrotratamento (HDH) de refino do petróleo, para remoção do enxofre de óleo diesel (MONTEIRO; RODRIGUES; CORTEZ, 2015), além de aplicações de fotocatalise heterogênea em semicondutores como alternativa ao TiO_2 (LOPES *et al.*, 2015). O óxido de ítrio é usado para a produção de fósforos, que dão a cor vermelha em tubos de imagem de TV, assim como para filtros de micro-ondas, como granadas de ítrio, e para a estabilização da zircônia tetragonal utilizada em cerâmicas odontológicas livres de metais, de última geração (SHEN, 2013).

Diante do alto ponto de fusão da alumina próximo de 2040°C , temperaturas elevadas de sinterização em torno de 1650°C se tornam necessárias para sua densificação (AUERKARI, 1996). Mas estudos demonstraram que a utilização do óxido de nióbio (Nb_2O_5), como aditivo, reduz essa temperatura de sinterização, devido a formação de um eutético em 1425°C . Portanto, a densificação pode acontecer mediante sinterização com fase líquida, AlNbO_4 (SANTOS; PAULIN FILHO; TAYLOR, 1998).

Cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ baseadas na fase YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) apresentam potencial para aplicações em ambientes agressivos e em altas temperaturas, devido sua resistência à corrosão e resistência à fluência em temperaturas superiores a 1500°C , enquanto que as cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ possuem características atrativas para uso como biomateriais e catalisadores para o refino do petróleo (GODOY; BRESSIANI; BRESSIANI, 2008). Além disso, as cerâmicas de $\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ têm sido consideradas para aplicações estruturais devido suas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas (AUERKARI, 1996). Ao

contrário do observado em cerâmicas de Al_2O_3 e Nb_2O_5 , não houve a formação da fase AlNbO_4 em compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) contendo adição de óxido de nióbio, provavelmente devido ao fato dos íons de Y terem se ligado preferencialmente aos íons de nióbio, em relação aos íons de alumínio (CABRAL *et al.*, 2012).

Os diagramas de fases são representações gráficas que relacionam as fases presentes em função da composição química, temperatura e pressão. Dois tipos de diagramas de fases são normalmente determinados e utilizados nas práticas de engenharias: projeção *liquidus* e seção isotérmica. As projeções *liquidus* são construídas a partir da fusão de materiais com composição química conhecida, visando-se a determinação de regiões de fases primárias e as reações invariáveis envolvidas durante a solidificação e resfriamento (incluindo-se os casos de reações em estado sólido). No caso de seções isotérmicas ternárias, regiões trifásicas, bifásicas e monofásicas são determinadas, a partir de microestruturas de equilíbrio.

Dessa forma, o conhecimento sobre a estabilidade de fases e das possíveis transformações de fases durante o aquecimento (ou resfriamento) é fundamental para o desenvolvimento de materiais com potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas. Contudo, foram encontradas na literatura informações limitadas sobre a estabilidade de fases dos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

No contexto apresentado no capítulo anterior, o desenvolvimento desse trabalho visa a investigação experimental sobre a estabilidade de fases de cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, realizando o processamento cerâmico e a caracterização macroestrutural, utilizando principalmente técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.1.2 Objetivos Específicos

Assim, para o desenvolvimento deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram previstos e realizados:

- a) Identificação de composições binárias e ternárias correspondentes a possíveis regiões trifásicas nos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$;
- b) Cálculo das massas necessárias de Nb_2O_5 , Y_2O_3 e Al_2O_3 necessárias para a preparação das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$;
- c) Processamento das cerâmicas para obtenção de pastilhas;
- d) Tratamentos térmicos ao ar (1300°C por 72h e 222h) das pastilhas compactadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$;
- e) Caracterização microestrutural por difração de raios X das cerâmicas tratadas termicamente;
- f) Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva das cerâmicas tratadas termicamente por 222h.

Assim, a partir do desenvolvimento desse trabalho, objetiva-se a proposição de uma seção isotérmica a 1300°C do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, com caráter de ineditismo.

2 JUSTIFICATIVAS

Tendo em vista a alta disponibilidade de óxido de nióbio no Brasil e seu potencial para formulação de cerâmicas (ou compósitos cerâmicos) para diferentes aplicações (BOGO, 2012), e também o desenvolvimento de estudos que visam o desenvolvimento de novos materiais baseados em nióbio foi considerado.

Os estudos de diagramas de fases possibilitam a identificação de novas fases (ou compostos) de materiais cerâmicos (ou compósitos cerâmicos). Quando se deseja o desenvolvimento de materiais com estabilidade térmica, as informações provenientes de seções isotérmicas possibilitam identificar as regiões de estabilidade das fases, ou seja, microestruturas de equilíbrio.

Em amplas pesquisas, não foram encontradas na literatura informações sobre as transformações de fases das cerâmicas dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, o que poderá contribuir para futuras publicações em revistas indexadas.

Todavia, devem ser ressaltadas a importância das informações sobre materiais cerâmicos e diagramas de fases obtidas durante o desenvolvimento desse trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALUMINA (Al_2O_3)

A alumina apresenta estabilidade química e térmica, resistência mecânica à compressão relativamente boa, dureza, características de isolamento térmico e elétrico combinadas com a disponibilidade em abundância, conseqüentemente baixo custo, tornando-a atraente para aplicações de engenharia. Dentre suas diversas aplicações destacam-se: próteses mecânicas, implantes dentários, materiais refratários, ferramentas de trituração, esferas de moagem, catalisadores e suporte destes.

A alumina exibe alotropia, ou seja, mudança de fases em relação à temperatura. No caso da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, conhecida como **corundum**, possui estrutura cristalina, na qual os íons de oxigênio são embalados em um arranjo hexagonal compacto (CPH) com íons de alumínio (e outros metais e impurezas) em dois terços dos locais octaédricos. A alumina não se desvia muito da sua estequiometria de base, mas até mesmo pequenos níveis de impurezas podem influenciar bastante as taxas de difusão em altas temperaturas. As ligas cerâmicas de alta resistência à base de alumina também estão disponíveis. A alumina tem uma temperatura de fusão de cerca de 2040°C , mas impurezas e elementos de liga, formam fases secundárias que podem diminuir a temperatura de fusão da alumina consideravelmente (AUERKARI, 1996). Nesse contexto, o uso de Al_2O_3 de alta pureza torna-se necessário para a realização de estudos de diagramas de fases.

3.2 NIÓBIA (Nb_2O_5)

Existem diferentes estequiometrias de óxidos de nióbio, sendo o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), o mais estável e comum, além de outros como o dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO). Considerando-se e ainda, sua participação como ânions em óxidos ternários temos, por exemplo, o KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3 (WANG *et al.*, 2013).

A nióbia (Nb_2O_5), ou pentóxido de nióbio, é um sólido branco, insolúvel em água e estável ao ar, pode ser usado como semicondutor do tipo "N" com variação de 3,1 a 4,0 eV no band-gap, possui alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo, em o grau está relacionado a sua síntese, precursores e

processamento (LOPES *et al.*, 2015); ou seja, o Nb_2O_5 é uma cerâmica polimórfica que apresenta diversas fases cristalinas dependendo da temperatura e da pressão a que é submetido. Ademais, a rota de processamento afeta as estruturas dos cristais sintetizados, assim como podem ser influenciadas pelo material precursor, taxa de aquecimento e níveis de impurezas (FALK *et al.*, 2014).

Ainda de acordo com Falk *et al.* (2014), foram observadas fases cristalinas no Nb_2O_5 , sendo que as mais comuns apresentam estruturas ortorrômbica, tetragonal e monoclinica, sendo esta última, a mais estável termodinamicamente, sendo observada em amostras calcinadas a 1050°C .

3.3 ITRIA (Y_2O_3)

O óxido de ítrio (Y_2O_3), ou Itria, é uma substância sólida, estável ao ar, de cor branca, morfologia esférica, tem densidade de $5,01\text{g/mL}$ e peso molecular de $225,81\text{g/mol}$, sua temperatura de fusão é de 2410°C e é obtido a partir do tratamento térmico do hidróxido de ítrio ($\text{Y}(\text{OH})_3$) (CRITCHLEY, 2013).

Os óxidos de ítrio são um ponto de partida vital na síntese inorgânica de compostos e possuem propriedades atrativas tais como a emissão de luz vermelha que é usada na fabricação de lâmpadas fluorescentes. Assim como são usados como aditivos nos revestimentos usados em aplicações de alta temperatura, tintas e plásticos para proteção contra a degradação UV e também na fabricação de ímãs permanentes. Além disso, existem aplicações em sensores ultrarrápidos usados equipamentos que utilizam raios G e raios X. Algumas das outras aplicações incluem aditivos em aço, ligas não ferrosas e ferro (CRITCHLEY, 2013).

O ítrio é frequentemente usado como aditivo em ligas de alumínio e magnésio. Também é usado na fabricação de filtros de micro-ondas para radar e tem sido usado como catalisador na polimerização de eteno. A granada de ítrio-alumínio (YAG) é usada em lasers com capacidade de cortar metais e também em luzes LED brancas. Outro uso do óxido de ítrio é na fabricação de lentes de câmeras, conferindo a estas, maior resistência ao calor e a choques mecânicos, além de aplicações na construção de supercondutores. O oxissulfeto de ítrio costumava ser amplamente utilizado para produzir fósforos vermelhos para tubos de raios catódicos de televisão a cores. O isótopo radioativo ítrio-90 tem usos médicos, pode ser usado para tratar alguns tipos de câncer, como câncer de fígado por exemplo (EMSLEY, 2017).

3.4 IMPORTÂNCIA DOS DIAGRAMA DE FASES NA ENGENHARIA

As propriedades dos materiais estão ligadas à sua microestrutura que, por sua vez estão relacionadas com a composição química do material, que somado com a temperatura e a pressão, indicam as fases presentes e suas proporções, a quais podem ser determinadas com o auxílio de diagramas de fases (MASSALSKI, 2001).

Diagramas de equilíbrio são representações gráficas de valores de variáveis termodinâmicas quando o equilíbrio é estabelecido entre as fases de um sistema, os quais podem ser determinados experimentalmente ou com modelagem computacional por meio de propriedades termodinâmicas de fases que compõem o sistema (PELTON, 2019).

Segundo Gonçalves, (1994), um sistema monofásico está heterogêneo e está em equilíbrio heterogêneo, quando é constituído por duas ou mais porções homogêneas (fases), em equilíbrio termodinâmico uma com a outra, e será considerado um sistema homogêneo ou em equilíbrio homogêneo quando é formado por uma única fase, e quando todos os processos ou reações que nele ocorrem se processam em equilíbrio termodinâmico. Neste caso, considerando todas as variáveis impostas (composição, temperatura, pressão, etc.) o sistema estará com o menor valor de energia de Gibbs livre.

Para a determinação de diagramas de fases ternários, as informações provenientes dos três sistemas binários que os formam são fundamentais, seja para a construção de uma projeção *liquidus*, seja para a determinação de uma seção isotérmica. Ressalta-se que as linhas pontilhadas num diagrama significam que os limites ainda não estão estabelecidos, faltando resultados para assegurar os valores.

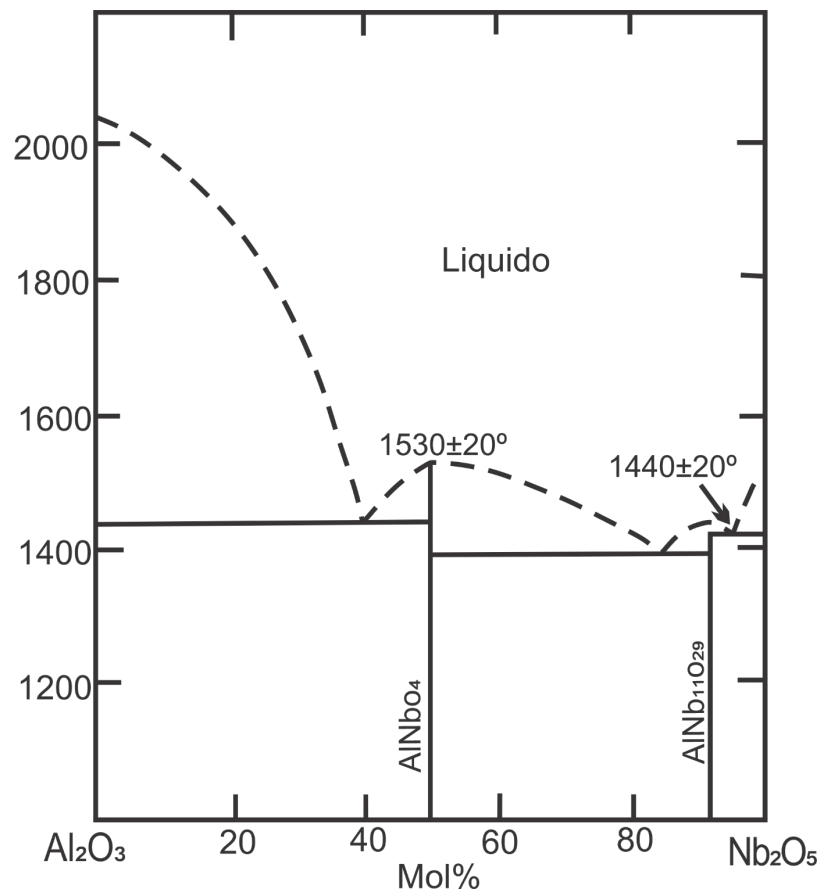
3.5 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Vários trabalhos envolvendo cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Nb}_2\text{O}_5$ têm sido realizados, os quais relatam sobre a formação da fase AlNbO_4 (GOMES *et al.*, 2016) (UEHARA; HIDEKI, 2015).

A figura 1 exibe o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Nb}_2\text{O}_5$ (REIMANIS, 2006). As fases sólidas terminais exibem uma solubilidade desprezível, enquanto que são relatadas as fases intermediárias e lineares de $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e AlNbO_4 , as quais são formadas por reações congruentes a 1440°C e 1530°C , respectivamente. Além

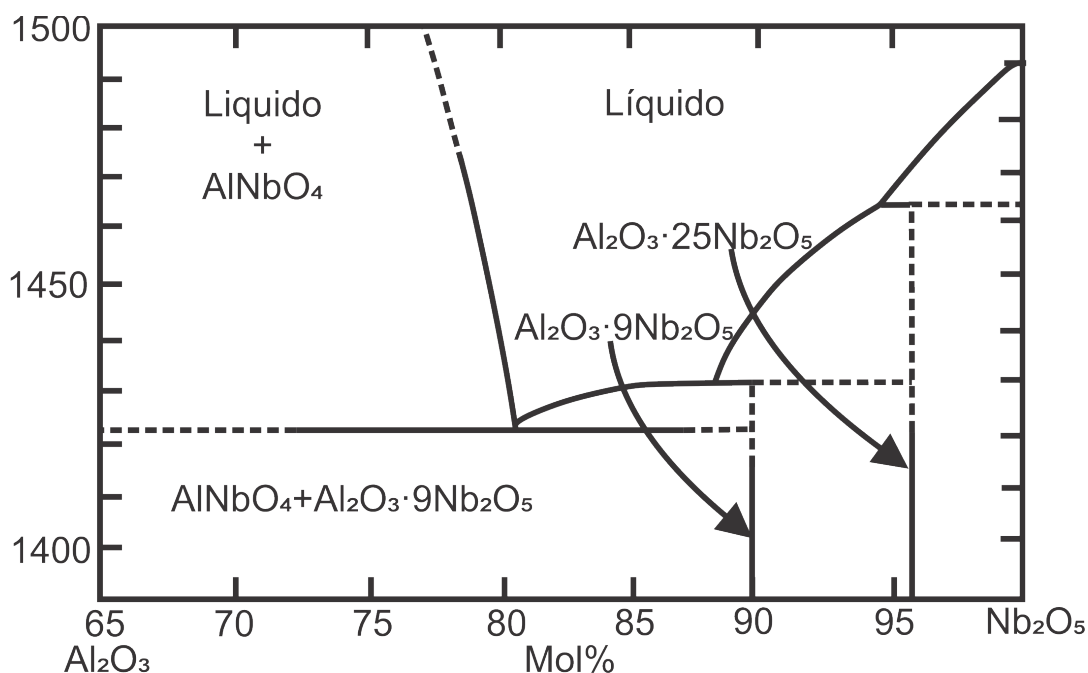
Figura 1 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

disso, são relatadas, três reações eutéticas formadas pelas fases $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlNbO}_4$, $\text{AlNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{Nb}_2\text{O}_5$.



Fonte: Adaptado de Reimanis (2006).

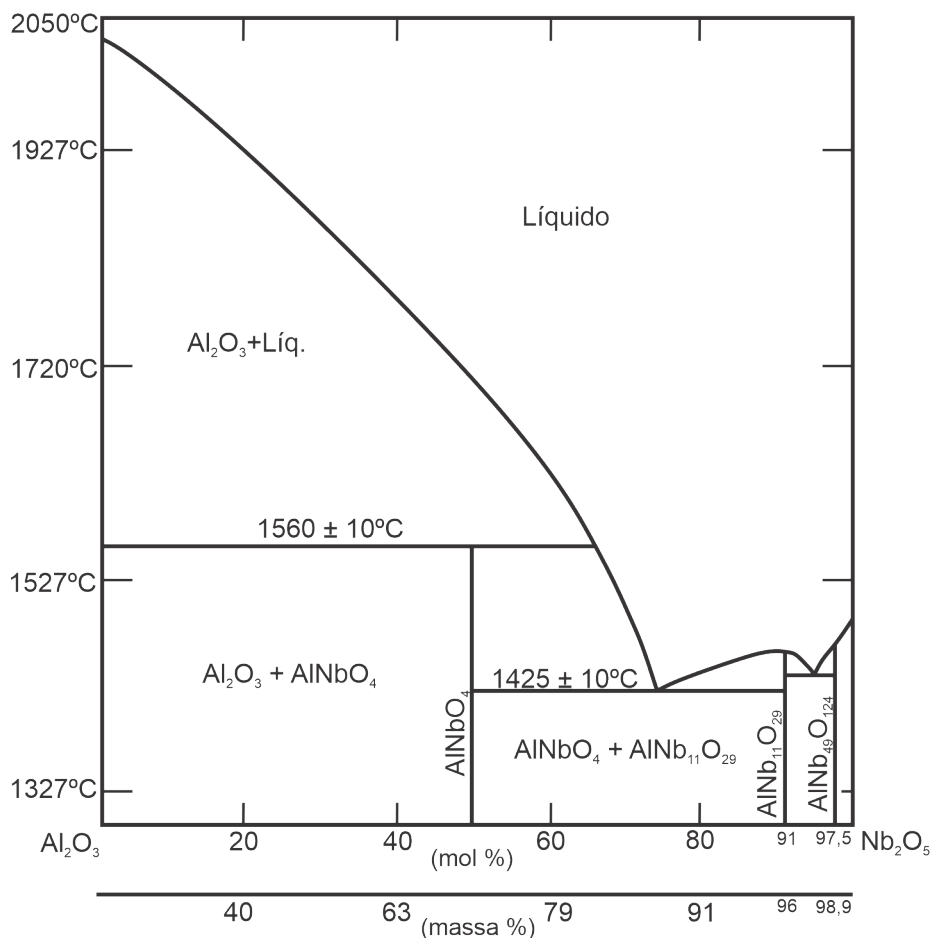
Contudo, em outro diagrama de fases parcial (na região em Nb_2O_5) desse sistema binário mostrado na figura 2, uma outra fase mais rica em nióbia também tem sido sugerida para temperaturas abaixo de 1500°C , a qual é relatada com composição de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ (REIMANIS, 2006).

Figura 2- Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ na região rica em Nb_2O_5 

Fonte: Adaptado de Reimanis (2006).

Como citado por Gomes (2016), a formação de uma fase diferente de AlNbO_4 é possível e que na região com maior concentração de Nb_2O_5 as formações das fases podem ter contradições pela existência da instabilidade estequiométrica destas composições, além dos procedimentos de preparação e aquecimento que podem levar a essas alterações antes da temperatura de equilíbrio destas fases.

No trabalho de Gomes (2016), é demonstrado que estudos realizados por diversos autores concordam que no sistema Alumina-Nióbia, é encontrada a fase AlNbO_4 , mas eles divergem sobre a existência de fases na região com maior teor de Nb_2O_5 , alguns autores apontam a existência, em concentração elevada de Nb_2O_5 , das fases $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, conforme é exposto no diagrama proposto por Layden (1963), mostrado na figura 3, e ainda de acordo com Zhang, Zhou e outros (2013), com a adição de 2,5% de Al_2O_3 , identificou-se a fase $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{AlNb}_{25}\text{O}_{64}$), assim como no trabalho de Reimanis (2016), mostrado anteriormente.

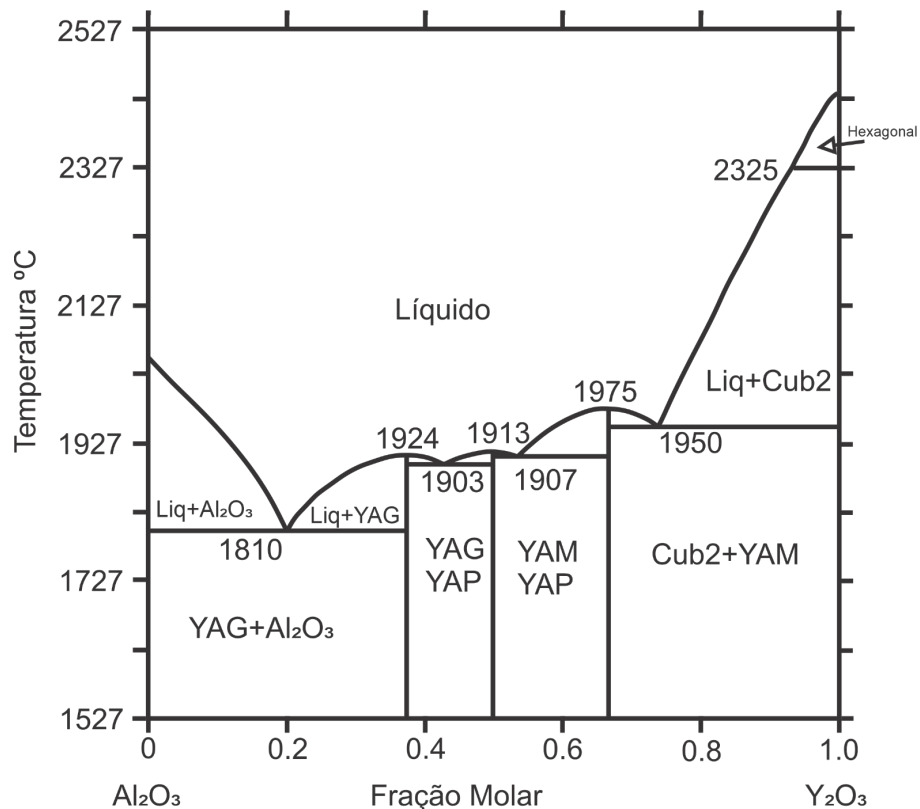
Figura 3 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 

Fonte: Adaptado de Gomes (2016).

3.6 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

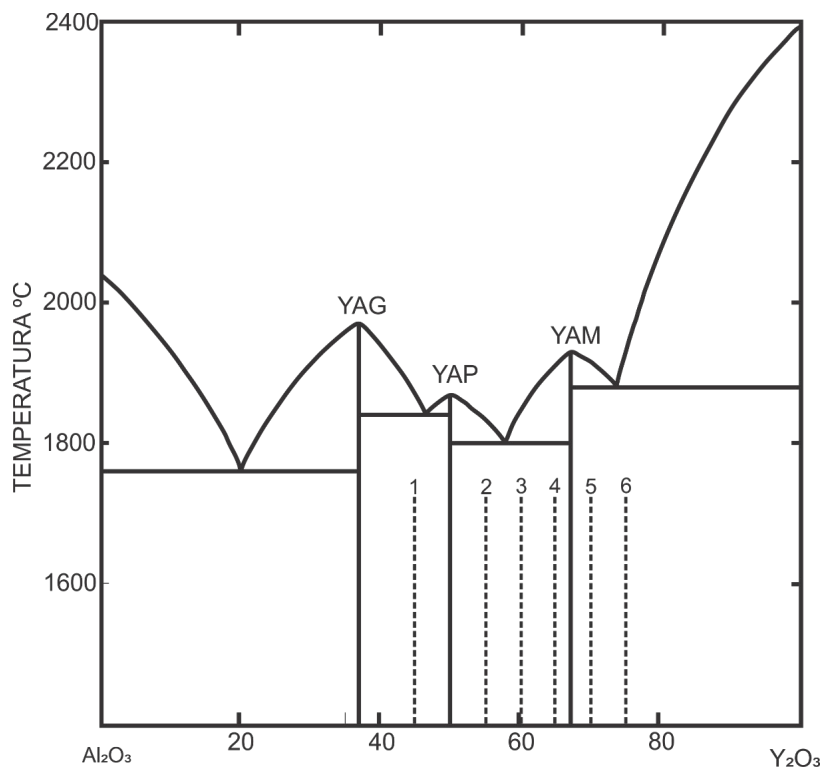
Segundo o descrito no trabalho de Sepulveda *et al.* (2000), as seguintes fases sólidas intermediárias são relatadas: YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), YAP (YAlO_3) e YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), as quais se formam por transformações congruentes. Além disso, as seguintes reações eutéticas foram também relatadas: $L \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YAG}$, $L \leftrightarrow \text{YAG} + \text{YAP}$, $L \leftrightarrow \text{YAP} + \text{YAM}$ e $L \leftrightarrow \text{YAM} + \text{Y}_2\text{O}_3$.

Na pesquisa de Cabral *et al.* (2012), é exposto que vários estudos tem sido realizados devido as propriedades mecânicas atrativas de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. E na figura 4 é ilustrado o diagrama de fases desse sistema binário (FABRICHNAYA; ALDINGER, 2004), sendo que as soluções sólidas terminais apresentam solubilidade desprezível.

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

Fonte: Adaptado de Fabrichnaya; Aldinger (2004).

Foi pesquisada a estabilidade das três fases conhecidas no sistema pseudo-binário $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, YAlO_3 (YAP) e YAl_2O_9 (YAM), que se decompõem a elevadas temperaturas, sendo o produto da reação um terceiro composto, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Essa decomposição fica mais evidente em pós, mas também pode ser iniciada na superfície de cristais simples. Neste trabalho, concluiu-se que as características do diagrama de fases de equilíbrio para o sistema pseudo-binário $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ proposto, exibido na figura 5, são essencialmente corretas, contendo um composto intermediário estável, YAG e duas fases metaestáveis, principalmente YAP e YAM (ABELL *et al.*, 1974).

Figura 5 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 

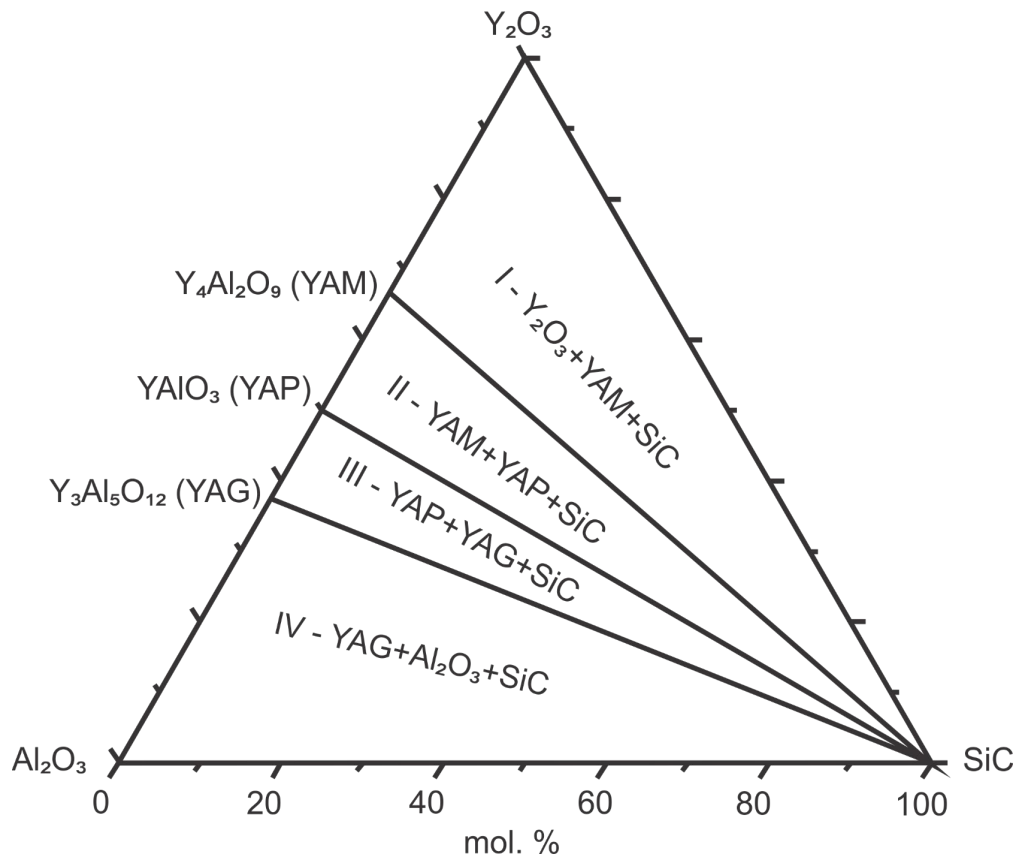
Fonte: Adaptado de Abell *et al.* (1974).

No trabalho de Medraj *et al.* (2006), foi investigado o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ com cinco composições diferentes, 79%, 62,5%, 57,5%, 50% e 33,33% molar de Al_2O_3 , e foram analisados por DRX e difratometria de nêutrons de alta temperatura. No estudo, os compostos YAG, YAP e YAM de alta pureza foram produzidos por meio de uma técnica de extração por fusão, o primeiro iniciando a formação por volta de 1200 $^{\circ}\text{C}$ e finalizando por volta de 1600 $^{\circ}\text{C}$ e as outras duas fases finalizando por volta de 1800 $^{\circ}\text{C}$. A difração de nêutrons a alta temperatura foi indispensável para acompanhar, as reações envolvidas neste sistema, em tempo real, especialmente para determinar a faixa de temperatura de cada reação. Os autores concluem que há uma boa concordância entre os resultados experimentais e o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ estudado por (ABELL *et al.*, 1974).

As relações de fase do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ eram conhecidas pela formação de três aluminatos de ítrio, YAM, YAP e YAG. A formação e a estabilidade da fase YAM e YAG reveladas pela análise de DRX foram consistentes com as literaturas, onde ainda não havia argumento sobre a dependência da temperatura da estabilidade da fase YAP. Neste trabalho, uma fase única de YAP foi sintetizada por

aquecimento a 1700°C por 2h ao ar. A fase YAP pura parecia estável a 1450°C, porque nenhuma transformação de fase levou o recozimento a 1450°C por 5 horas, e na figura 6 é ilustrado a seção isotérmica a 1700°C do sistema estudado no trabalho. (JIANG *et al.*, 2016).

Figura 6 – Seção isotérmica a 1700°C do sistema SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ com as fases YAP, YAG e YAM identificadas

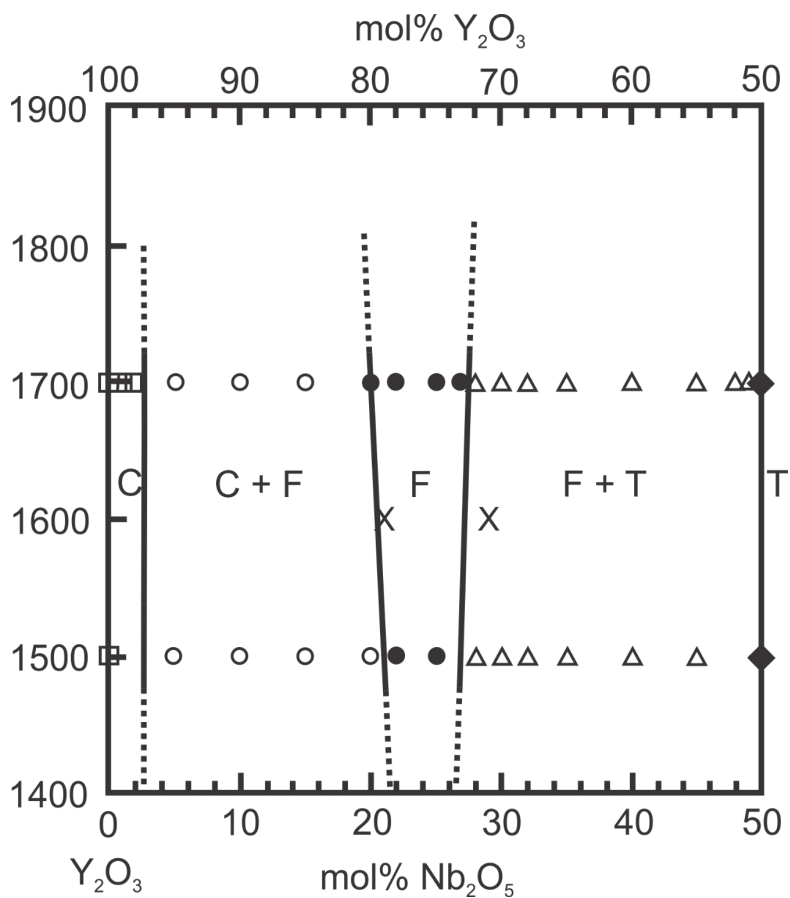


Fonte: Adaptado de Jiang *et al.* (2016).

3.7 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb₂O₅-Y₂O₃

Foram estudados os equilíbrios de fases no sistema Y₂O₃-Nb₂O₅ para temperaturas de 1500°C e 1700°C na região composicional de 0 a 50% molar de Nb₂O₅. Para a temperatura de 1700°C, são observadas basicamente dois compostos com organizações atômicas distintas. Com maior fração de Itria e estrutura cúbica, verifica-se o Y₃NbO₇, identificado no digrama com a letra “F”. De outra forma, o composto YNbO₄ monoclinico também é observado, identificado no digrama com a letra “T”, conforme ilustrado na figura 7 (LEE *et al.*, 1998).

Figura 7 - Diagrama de fases do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ proposto por Lee *et al.* (1998)

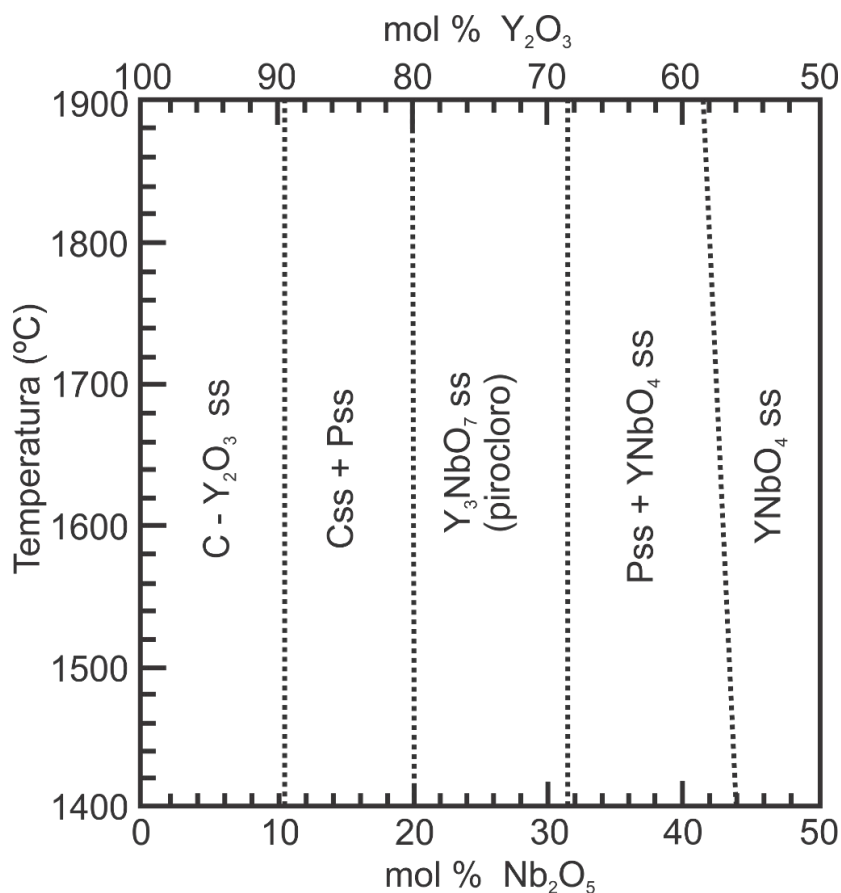


Fonte: adaptado de Lee *et al.* (1998).

Os resultados do trabalho de Lee *et al.* (1998) foram comparados com o diagrama de fases deste sistema binário proposto por Bondar; Koroleva; Toropov (1969), mostrado na figura 8, e observaram alguma semelhança nos resultados.

No entanto, Lee *et al.* (1998), puderam determinar os limites de solubilidade das regiões monofásicas do tipo C ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ss}$; ss-solução sólida) e T muito mais exatamente do que os de Bondar; Koroleva; Toropov (1969), onde os limites de fase entre as fases do tipo C, F (Y_3NbO_7) e T foram mostrados experimentalmente como linhas tracejadas, provavelmente com erros maiores.

Figura 8 - Diagrama de fases do sistema $Y_2O_3-Nb_2O_5$ proposto por Bondar; Koroleva; Toropov (1969)

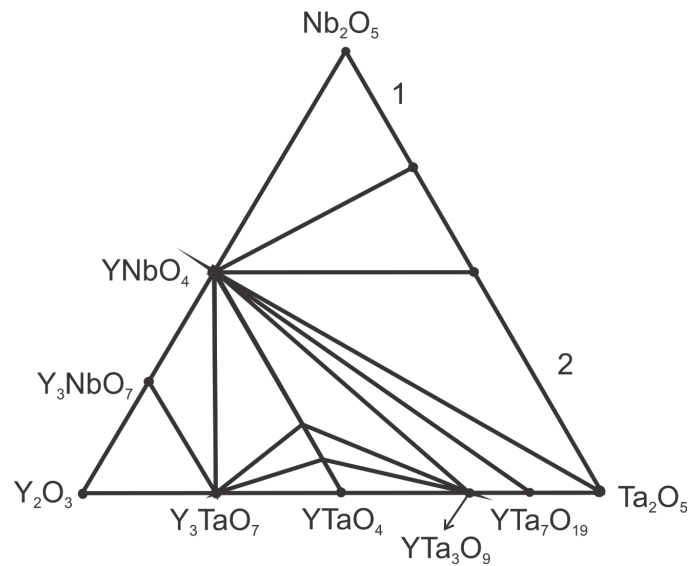


Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (1998).

3.8 INFORMAÇÕES SOBRE AS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DO SISTEMA $Al_2O_3-Nb_2O_5-Y_2O_3$

Em outro trabalho, encontrado em pesquisa sobre transformações de fases do sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5-Y_2O_3$, foi encontrado uma seção isotérmica a $1350^\circ C$ do sistema $Nb_2O_5-Y_2O_3-Ta_2O_5$, a qual tem indicado a existência das fases $YNbO_4$ (monoclínico) e Y_3NbO_7 (cúbica), conforme está ilustrado na figura 9 (ZUEV, 2000). Lembrando que não foi encontrado na literatura uma seção isotérmica ou diagrama de fases ternário do sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5-Y_2O_3$.

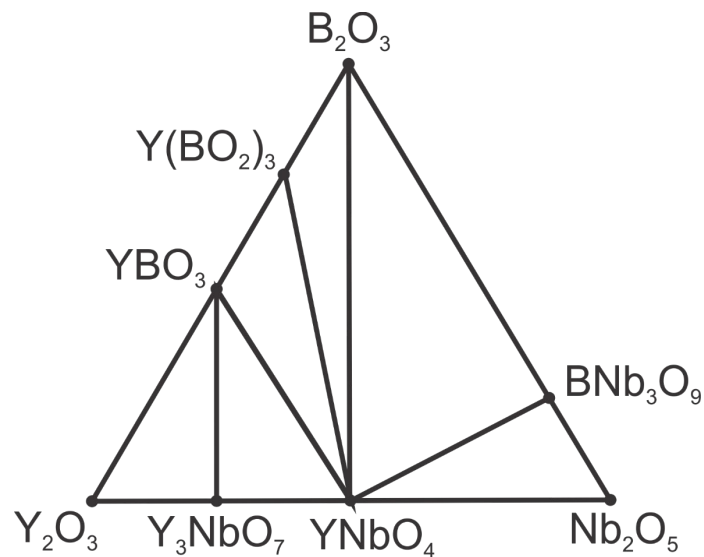
Figura 9 - Seção isotérmica a 1350°C do sistema Nb_2O_5 - Y_2O_3 - Ta_2O_5



Fonte: Adaptado de Zuev (2000).

Foi encontrado também, uma seção isotérmica na região de 1000°C do sistema ternário Y_2O_3 - B_2O_3 - Nb_2O_5 , a qual também indica a existência das fases $YNbO_4$ e Y_3NbO_7 , e o autor diz neste trabalho que não foi encontrado componentes ternários, conforme está ilustrado na figura 10 (ZUEV, 2000).

Figura 10 - Seção isotérmica a 1000°C do sistema Y_2O_3 - B_2O_3 - Nb_2O_5



Fonte: Adaptado de Zuev (2000).

3.9 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma síntese mecano-química em que as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa. Durante o processo, as partículas de pó são continuamente deformadas, soldadas a frio, quebradas e ressoldadas. A técnica consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, juntamente com corpos de moagem, que podem ser esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas (TORRES; SHAEFFER, 2010).

Por vibração ou rotação, as esferas chocam-se com as paredes do vaso ou entre as próprias esferas, resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e assim o pó é repetidas vezes levado a soldagem, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia, possibilitando a homogeneização química dos materiais moídos (SURYANARAYANA, 2001). Atualmente, vem permitindo a obtenção de materiais compósitos, materiais nanoestruturados, compostos intermetálicos, soluções sólidas amorfas, entre outros (HWANG, 1999) e (HONG; LIN; LEE, 2000).

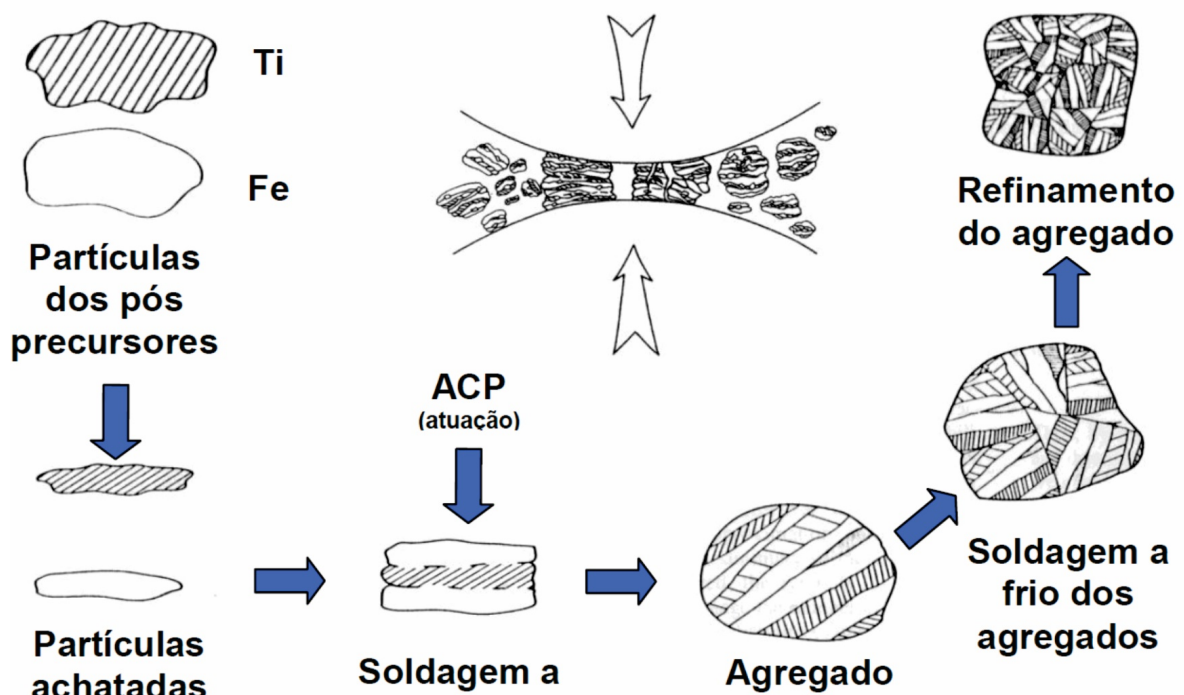
De acordo com Suryanarayana (2001), os parâmetros mais importantes a serem definidos no processo de moagem são, tipos de moinho, vaso de moagem, também chamado de vaso, material das esferas de moagem, temperatura de moagem, velocidade, tempo de moagem, relação de massa esferas/pós e atmosfera de moagem.

Durante o processo de moagem ocorre o movimento entre as esferas e os pós, resultando em colisões entre as mesmas, os pós e a parede do vaso de moagem. No caso de misturas contendo componentes dúcteis, nota-se que com o aumento no tempo de moagem, existe a tendência de haver um aumento do tamanho da partícula; ou seja, ocorre a soldagem a frio das partículas dos pós. De forma simultânea aos mecanismos de soldagem, os mecanismos de endurecimento das partículas por deformação e por solução sólida são acentuados com o aumento do tempo de moagem, aumentando os mecanismos de fratura frágil e/ou falha por fadiga e reduzindo os tamanhos das partículas (ZHANG, 2004).

Assim, o aumento do tempo de moagem leva a um equilíbrio entre os mecanismos de soldagem a frio e de fratura das partículas, resultando no refinamento do tamanho de partículas e da microestrutura dos agregados, além da formação de soluções sólidas, intermetálicos e fases amorfas (FALCÃO, 2011).

No processo de moagem de alta energia, pode-se processar misturas de pós com componentes: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. Em todos eles, os estágios de moagem ocorrem de forma semelhante diferindo apenas em sua intensidade, já que, em sistemas com materiais dúcteis, o aumento do tamanho e partículas é mais acentuado do que no sistema frágil-frágil, em que os mecanismos de fratura se tornam dominante (PINTO, 2008). Em sistemas do tipo dúctil-dúctil, observa-se a tendência das partículas dúcteis à soldagem a frio, bem como a aderência das mesmas nas superfícies das esferas e do recipiente de moagem (FALCÃO, 2011). Este fato se deve aos fortes e frequentes impactos realizados pelas esferas durante o processo de moagem, e pode contribuir para minimizar a contaminação proveniente do material das esferas e do vaso

Figura 11 - Processo de moagem de alta energia em estágios



Fonte: Adaptado de Benjamin e Volin (1974).

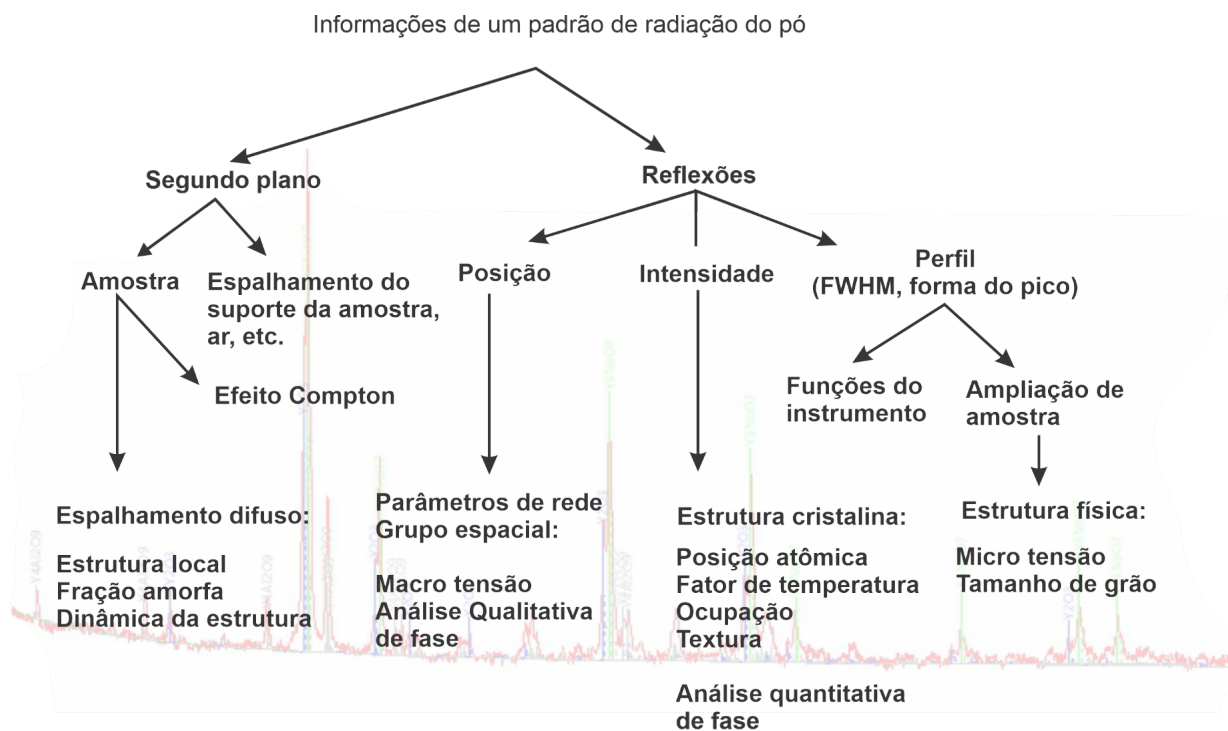
3.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A cristalografia por difração de raios X para amostras de pó é bem estabelecida e amplamente utilizada no campo da caracterização de materiais para obter informações sobre a estrutura da escala atômica de várias substâncias em vários estados. Obviamente, houve numerosos avanços nesse campo, desde a descoberta da difração de raios X de cristais em 1912 por Max von Laue e em 1913 por W.L. Bragg e W.H. Gabor. A origem da cristalografia é atribuída ao estudo para a aparência externa de minerais naturais e uma grande quantidade de dados foi sistematizada pela aplicação de geometria e teoria de grupos. Então, a cristalografia se torna um método valioso para a consideração geral de como os cristais podem ser construídos a partir de pequenas unidades, correspondendo à repetição infinita de unidades estruturais idênticas no espaço (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

A técnica mais usada em pesquisas de materiais para a determinação de estruturas cristalinas é a análise de cristal único, no entanto, se não há cristais de qualidade e tamanho adequado, a difração de pó é a alternativa mais próxima e sem dúvida, hoje a técnica mais utilizada. Sendo uma ferramenta crucial até hoje na caracterização de materiais, sendo que a aplicação e amplitude vem crescendo, à medida que a instrumentação, métodos, análise de dados e modelagem se tornam mais poderosos (PRACTICE; BILLINGE, 2008).

Embora o método do pó tenha sido desenvolvido já em 1916 por Debye e Scherrer, por mais de 50 anos seu uso foi quase exclusivamente limitado a análises de fase qualitativa e semiquantitativa e medições de estresse macroscópico, isso devido à problemas de sobreposição de picos causadas pela projeção de espaço. No entanto, como a principais informações estão contidas no pacote 1D é possível reconstruir a estrutura 3D, sendo ainda que com o uso de recursos computacionais modernos, podemos reproduzir com riqueza informações adicionais sobre a estrutura da amostra, como ilustrado na figura 12 (PRACTICE; BILLINGE, 2008).

Figura 12 - Informações obtidas a partir do padrão de difração de raios-x de pós



Fonte: Adaptado de Practice; Billinge (2008).

3.11 REFINAMENTO DE RIETVELD

A análise quantitativa de fases de materiais utilizando a técnica de difração de Raios X é registrada em torno 1919 depois da publicação de um artigo de *A. W. Hull* “*A New Method Of Chemical Analysis*” (FONSECA, 2011).

A técnica de refinamento Rietveld, é uma técnica descrita por Hugo Rietveld, para dados de difração de raios X, é basicamente um procedimento de ajuste de curva multiparâmetros, para uso na caracterização de materiais cristalinos. A função de modelo consiste em uma descrição parametrizada de uma curva que é ajustada por mínimos quadrados ao conjunto de pontos de dados que compreende a varredura de difração de pó. Essa função de modelo inclui tanto as contribuições dos picos agudos do componente cristalino da composição quanto a contribuição de background dos picos (DREELE, 2003).

O refinamento de Rietveld é conduzido ajustando um padrão de difração calculado aos dados observados, ajustando cada uma das variáveis que descrevem o padrão de difração. Os cálculos da Rietveld são relativamente intensivos e exigem

a minimização da soma das diferenças ponderadas ao quadrado entre as intensidades observadas e calculadas em cada etapa de um padrão de pó digital. O método Rietveld requer conhecimento da estrutura cristalina aproximada de todas as fases presentes na amostra (MISTURE; SNYDER, 2001).

O refinamento de Rietveld refere-se ao processo de ajuste dos parâmetros utilizados na construção do padrão calculado para que seja o mais próximo do padrão experimental, levando sempre em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e a contribuições do “background”, e durante o processo de refinamento parâmetros gerais e específicos de cada fase constituinte e ainda, parâmetros instrumentais que podem afetar fisicamente o difratogramas devem ser considerados e por vezes calculados e compensados (YOUNG, 2002).

O método de Rietveld, como proposto por Hugo M. Rietveld, é amplamente aceito na comunidade científica, desde as últimas duas décadas, sendo na prática, um padrão de uso, pela possibilidade de solução de problemas associados a materiais cristalinos. Devido a sua abordagem de ajuste de padrão completo, diferente de alguns outros métodos que utilizam a análise de pico único, sendo sua principal vantagem a efetividade na minimização ou até mesmo a eliminação das imprecisões decorrentes da orientação preferencial, estatísticas da partícula, micro-absorção, sobreposição de picos, e detecção de fases amorfas (ZHAO *et al.*, 2018).

Assim, o método Rietveld é usado para descrever todas as características da amostra, desde a estrutura do cristal até as funções de distribuição de orientação total no caso de amostras policristalinas monolíticas. É o método mais preciso disponível para análise quantitativa e fornece incertezas estimadas para cada um dos valores refinados (MISTURE; SNYDER, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a determinação das transformações de fases em cerâmicas do sistema ternário, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, foram utilizados pós de alumina (Sigma Aldrich) de 99,99% de pureza, óxido de nióbio (CBMM-Brasil) de 98,5% de pureza e óxido de ítrio (Sigma Aldrich) de 99,99% de pureza, visando à preparação de 1,5 g de misturas de pós.

A Tabela 1 apresenta as composições químicas (%-molar) avaliadas neste trabalho, que foram obtidas através dos estudos dos diagramas de fases apresentados no capítulo de revisão bibliográfica.

Tabela 1- Composições químicas das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$

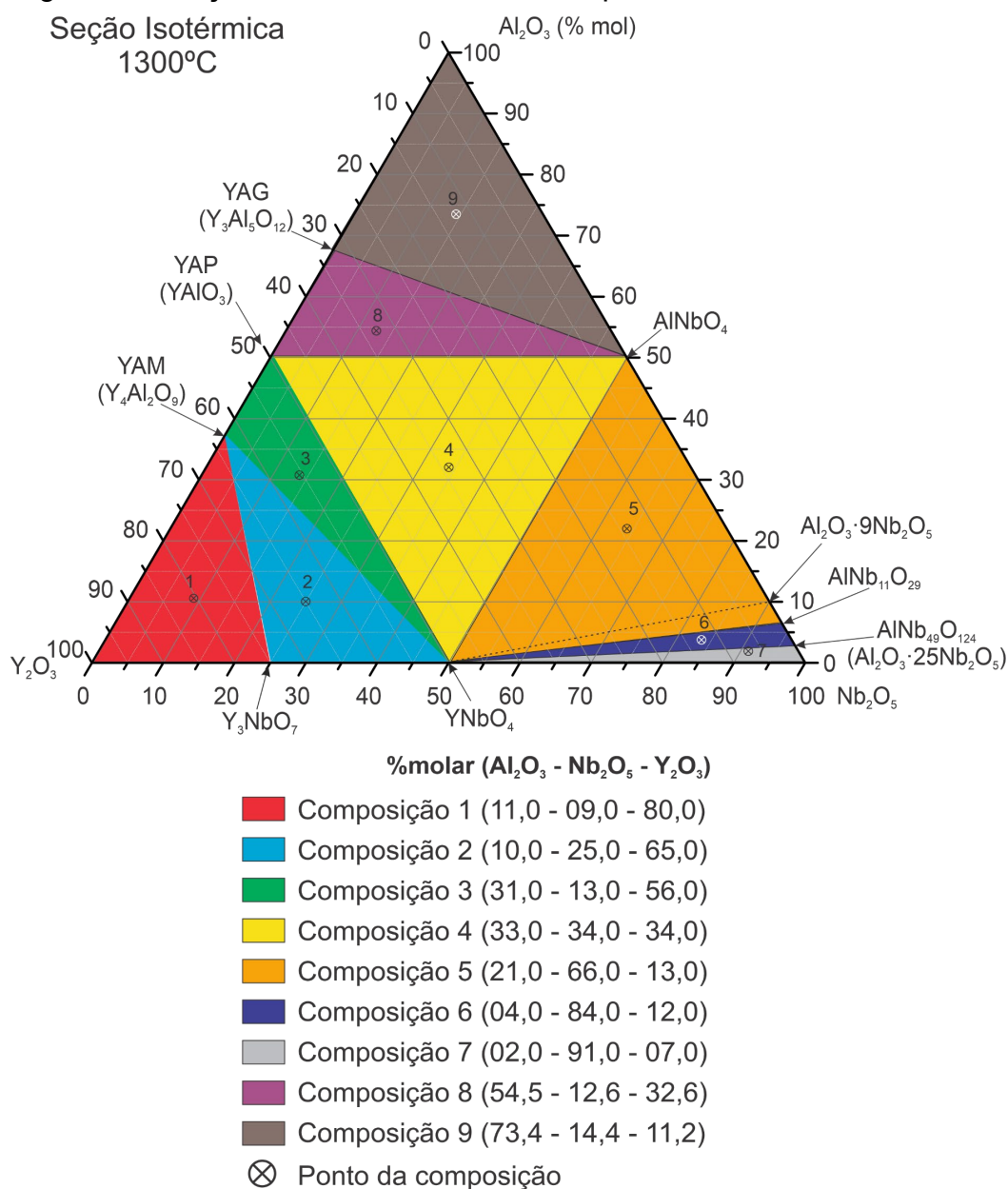
Composição	Componentes	%-mol	%-peso	Massa Total de 1,5 g
1	Al_2O_3	11	5	0,074
	Nb_2O_5	9	11,6	0,174
	Y_2O_3	80	83,4	1,251
2	Al_2O_3	10	4,4	0,065
	Nb_2O_5	25	29,7	0,445
	Y_2O_3	65	66,0	0,989
3	Al_2O_3	31	16,6	0,249
	Nb_2O_5	13	17,3	0,260
	Y_2O_3	56	66,1	0,991
4	Al_2O_3	33	16,9	0,254
	Nb_2O_5	34	44,9	0,674
	Y_2O_3	34	38,2	0,572
5	Al_2O_3	21	9,3	0,140
	Nb_2O_5	66	78,1	1,171
	Y_2O_3	13	12,6	0,189
6	Al_2O_3	4	1,5	0,023
	Nb_2O_5	84	88,0	1,320
	Y_2O_3	12	10,5	0,157
7	Al_2O_3	2	0,8	0,012
	Nb_2O_5	91	93,1	1,397
	Y_2O_3	7	6,1	0,091
8	Al_2O_3	54,5	34,2	0,513
	Nb_2O_5	12,6	20,5	0,308
	Y_2O_3	32,6	45,3	0,679
9	Al_2O_3	73,4	53,4	0,802
	Nb_2O_5	14,4	27,4	0,411
	Y_2O_3	11,2	19,2	0,288

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para os cálculos proporcionais das composições, foram adotados pesos moleculares de 101,96 g/mol, 265,77 g/mol e 225,79 g/mol, para Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Y_2O_3 , respectivamente. Baseando-se em reações invariantes e regiões de campos bifásicos provenientes dos sistemas binários de Al_2O_3 - Nb_2O_5 , Al_2O_3 - Y_2O_3 e Nb_2O_5 - Y_2O_3 , e partindo do princípio da não existência de uma fase ternária e que as fases apresentam solubilidade desprezível.

As composições químicas das cerâmicas de Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Y_2O_3 foram escolhidas partindo-se do princípio da existência das possíveis regiões trifásicas e são ilustradas na figura 13.

Figura 13 - Seção isotérmica a 1300°C. Proposta teórica



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Após definido os limites de solubilidade, empiricamente, e plotado a seção isotérmica teórica, com as regiões propostas, as composições químicas e as fases de cada região são relacionadas conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Relação da composição química e fases das regiões propostas

Composição	Composição Química (% mol)	Fases Propostas
1	Al ₂ O ₃ (11%) Nb ₂ O ₅ (9%) Y ₂ O ₃ (80%)	Y ₂ O ₃ +Y ₄ Al ₂ O ₉ +Y ₃ NbO ₇
2	Al ₂ O ₃ (10%) Nb ₂ O ₅ (25%) Y ₂ O ₃ (65%)	Y ₃ NbO ₇ +Y ₄ Al ₂ O ₉ +YNbO ₄
3	Al ₂ O ₃ (31%) Nb ₂ O ₅ (13%) Y ₂ O ₃ (56%)	YNbO ₄ +Y ₄ Al ₂ O ₉ +YAIO ₃
4	Al ₂ O ₃ (33%) Nb ₂ O ₅ (34%) Y ₂ O ₃ (34%)	YNbO ₄ +YAIO ₃ +AINbO ₄
5	Al ₂ O ₃ (21%) Nb ₂ O ₅ (66%) Y ₂ O ₃ (13%)	YNbO ₄ +AINbO ₄ +AINb ₁₁ O ₂₉
6	Al ₂ O ₃ (4%) Nb ₂ O ₅ (84%) Y ₂ O ₃ (12%)	YNbO ₄ +Al ₂ O ₃ ·25Nb ₂ O ₅ +Nb ₂ O ₅
7	Al ₂ O ₃ (2%) Nb ₂ O ₅ (91%) Y ₂ O ₃ (7%)	YNbO ₄ +AINb ₁₁ O ₂₉ +Al ₂ O ₃ ·25Nb ₂ O ₅
8	Al ₂ O ₃ (54,5%) Nb ₂ O ₅ (12,6%) Y ₂ O ₃ (32,6%)	YAIO ₃ +Y ₃ Al ₅ O ₁₂ +AINbO ₄
9	Al ₂ O ₃ (73,4%) Nb ₂ O ₅ (14,4%) Y ₂ O ₃ (11,2%)	Al ₂ O ₃ +Y ₃ Al ₅ O ₁₂ +AINbO ₄

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nota-se que as fases $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ foram consideradas no mesmo ponto na seção isotérmica proposta, mas, conforme é mostrado nos diagramas apresentados nos trabalhos de Reimanis (2016) e Gomes *et al.* (2016) esses pontos ficam muito próximos, 96% e 97,5% molar de Nb_2O_5 respectivamente.

Para as composições das fases sólidas estáveis (terminais e intermediárias) do sistema binário $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, foram considerados os resultados apresentados nos trabalhos de Lee *et al.* (1998) e Zuev (2000), como apresentados na seção isotérmica teórica, figura 13, assim como todas as regiões trifásicas consideram todos os compostos finais e intermediários apresentados nos três sistemas binários percorridos nos capítulos 4.5 ao 4.8.

Tendo as fases e determinações das composições das matérias primas concluída, seguiram-se para a preparação das composições, que foram realizadas conforme as descrições abaixo, e demais passos até a obtenção dos resultados dos ensaios analíticos.

Após a pesagem das matérias-primas, a etapa de homogeneização química das misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ foi realizada em um moinho de bolas de alta energia, marca SPEX Sample-Prep modelo 8000M, a seco, por 60 minutos, mediante seu movimento característico de 975 ciclos por minutos. Para minimizar a contaminação, foram utilizados vaso (80 mL) e esferas duras (3 mm de diâmetro) de WC-Co, usando-se uma relação de massas esfera/pós de 10:1, sem a utilização de atmosfera controlada. Esta etapa foi conduzida em equipamento disponível no laboratório do ICT-UNIFAL.

A figura 14, mostra a foto do moinho de bolas utilizado no processo de homogeneização deste trabalho.

Figura 14 - Moinho de Alta Energia SPEX utilizado



Fonte: ASTRO34 (2019, on-line).

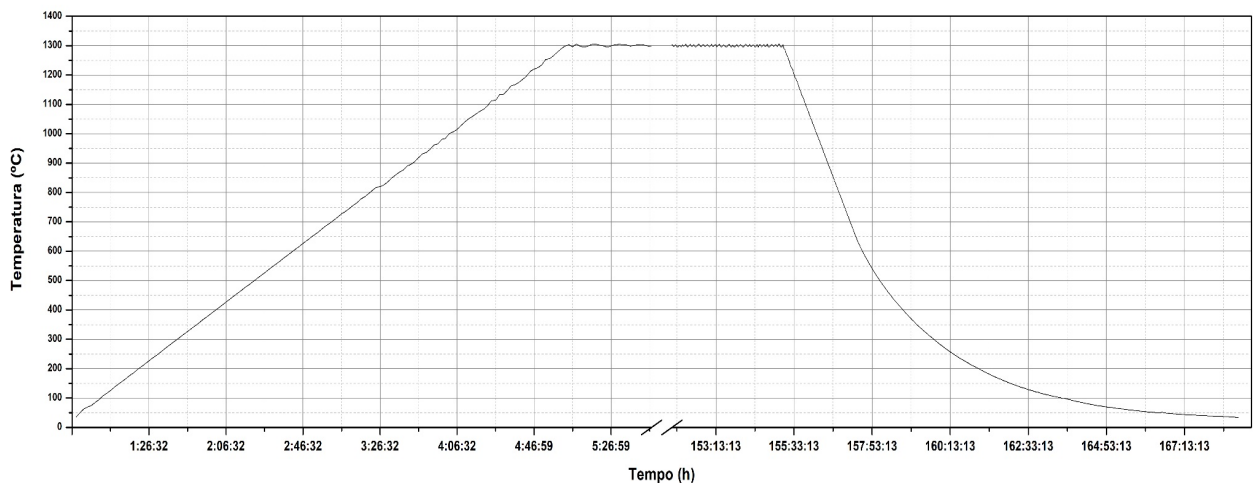
Na sequência, as misturas de pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, previamente homogeneizadas, foram conformadas em uma prensa hidráulica manual da marca Bevenau, com capacidade de 30 toneladas instalada no laboratório do campus de São João da Boa Vista do IFSP, usando-se uma carga axial de 2 toneladas, gerando uma pressão de 40MPa sobre o pó, por 5 minutos. Foram preparadas pastilhas cilíndricas com 10mm de diâmetro e cerca de 5mm de altura, assim, obtidas duas pastilhas da composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, suficientes para a realização dos ensaios e obtenção dos resultados e com reserva para repetição caso haja necessidade ou realização de outra técnica de caracterização.

Com a finalidade de avaliar as transformações de fases em cerâmicas do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, as pastilhas foram inicialmente tratadas termicamente, sem atmosfera controlada, usando a temperatura de 1300°C por 72h, sem atmosfera controlada, em um forno tubular instalado no DEMAR-EEL-USP, adotando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo as mesmas resfriadas no interior do forno pela inércia térmica.

Para garantir que as condições de equilíbrio termodinâmico sejam atingidas, as pastilhas compactadas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ foram submetidas a um tratamento térmico adicional com temperatura de patamar de 1300°C por mais 150 horas, novamente sem atmosfera controlada, totalizando 222 horas de tratamento térmico,

em um forno tipo mufla marca INTI modelo FE-1700 instalado no campus de São João da Boa Vista do IFSP. Nesta etapa, foi utilizada taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e taxa de resfriamento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A curva representativa de tratamento térmico, está ilustrado na figura 15, onde pode ser visto que apesar da programação para controle do resfriamento, este controle só é efetivo até aproximadamente 600°C e após o controle deixa de ser atuante, e o resfriamento passa a ser pela inércia térmica do interior do forno.

Figura 15 – Curva de tratamento térmico 150h do sistema ternário



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 16 pode ser visto foto do forno utilizado no segundo ciclo de tratamento térmico, de mais 150 horas.

Figura 16 - Forno Mufla INTI FE-1700 - IFSP



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A caracterização microestrutural e composicional das cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$, tratadas por 72 horas, foi realizada por difratometria de raios X, em um equipamento marca Malvern Panalytical modelo Empyrean instalado no DEMAR-EEL-USP, utilizando os seguintes parâmetros: radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, ângulo de difração (2θ) entre 10° e 90° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem por passo de 3s.

Na figura 17, é mostrada foto do modelo igual ao utilizado, retirado do catálogo do fabricante do equipamento.

Figura 17 - Difratômetro Panalytical modelo Empyrean



Fonte: Malvern Panalytical (2020, on-line).

As fases presentes nas cerâmicas foram identificadas com o auxílio das fichas JCPDS (JENKINS *et al.*, 1986), os dados cristalográficos de Pearson's Crystal Data (VILLARS; CENZUAL, 2007) (VILLARS, 1998) e o software computacional Powdercell (NOLZE; KRAUS, 1998) e algumas fichas utilizadas no refinamento foram obtidas a partir do site ICSD Web da FIZ Karlsruhe GmbH (ICSD Web, 2020). Além disso, os programas de computador X'Pert HighScore Plus da Malvern Panalytical (MALVERN PANALYTICAL) e Rietveld FullProf Suíte (FULLPROF SUITE, 2017) foram também utilizados para identificação e a quantificação das fases em cada cerâmica avaliada. As medidas de difratometria por raios X foram obtidas com materiais na forma de pós.

Após a obtenção dos dados, foram realizadas as análises dos resultados obtidos da difração de raios X das composições tratadas por 72 horas, utilizados os softwares mencionados acima para a realização da indexação dos picos obtidos e o refinamento de Rietveld, para composição do resultado qualitativo e quantitativo das fases encontradas em cada composição, montando uma planilha, mostrado no anexo A, com os dados utilizados e obtidos para análise comparativa, e apresentação dos resultados.

Para as observações microestruturais, as pastilhas foram fraturadas, e então feita a ceramografia; ou seja, as amostras foram embutidas a quente em baquelite, deixando a superfície da fratura exposta, lixadas com discos de SiC com *grana* 1200, 1500 e 2200, pois *granas* maiores desgastam muito esta cerâmica, e polidas com auxílio de pasta de diamante de 0,25µm, sendo esta etapa realizada em equipamentos, embutidora marca Teclago modelo EM30D e politriz da marca Teclago modelo PVV, instalados nos laboratórios do IFSP - Campus São João da Boa Vista.

As cerâmicas preparadas, com tratamento térmico de 222h, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS), para análise microestrutural e composicional. Assim, imagens de MEV foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados, para a obtenção de informações composicionais. Esta etapa foi realizada em um MEV marca HITACHI modelo TM3000, instalado no DEMAR-EEL-USP, que possui um detector acoplado para medidas de EDS. Assim, foram determinados por microanálises via EDS os teores de Al, Nb, Y e O das fases presentes nas cerâmicas tratadas, usando-se padrões internos. Foram feitas em média 16 medidas em cada composição, para obtenção de resultados equilibrados e consistentes, além de pelo menos uma medida da área total da imagem.

Na figura 18, é exibido foto do equipamento utilizado no laboratório, no dia da coleta das imagens das primeiras composições, onde é possível ver o equipamento e o monitor com o software fazendo a aquisição das imagens.

Figura 18 - MEV HITACHI Modelo TM 3000 utilizado



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Das pastilhas tratadas termicamente por 222h, foram aproveitadas parte das fraturas e então moídas manualmente, utilizando almofariz e pistilo de cerâmica a base de alumina com dureza maior que as pastilhas tratadas, com a finalidade de evitar contaminação, e enviadas para a realização de difração de raios X, que foi realizada no laboratório de análises da empresa Mineração Curimbaba LTDA, em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, mostrado na figura 19 uma imagem com o modelo igual ao empregado, utilizando radiação de cobre e monocromador de grafite, utilizando os seguintes parâmetros: 40Kv e corrente de 30mA, faixa de varredura de 10° a 90° 2-Theta (2θ), em modo contínuo, com velocidade de $2^{\circ}/\text{min.}$, passo de $0,02^{\circ}$ e 0,60 segundos de tempo de contagem por passo.

Figura 19 - Difratorômetro marca Shimadzu modelo XRD6000

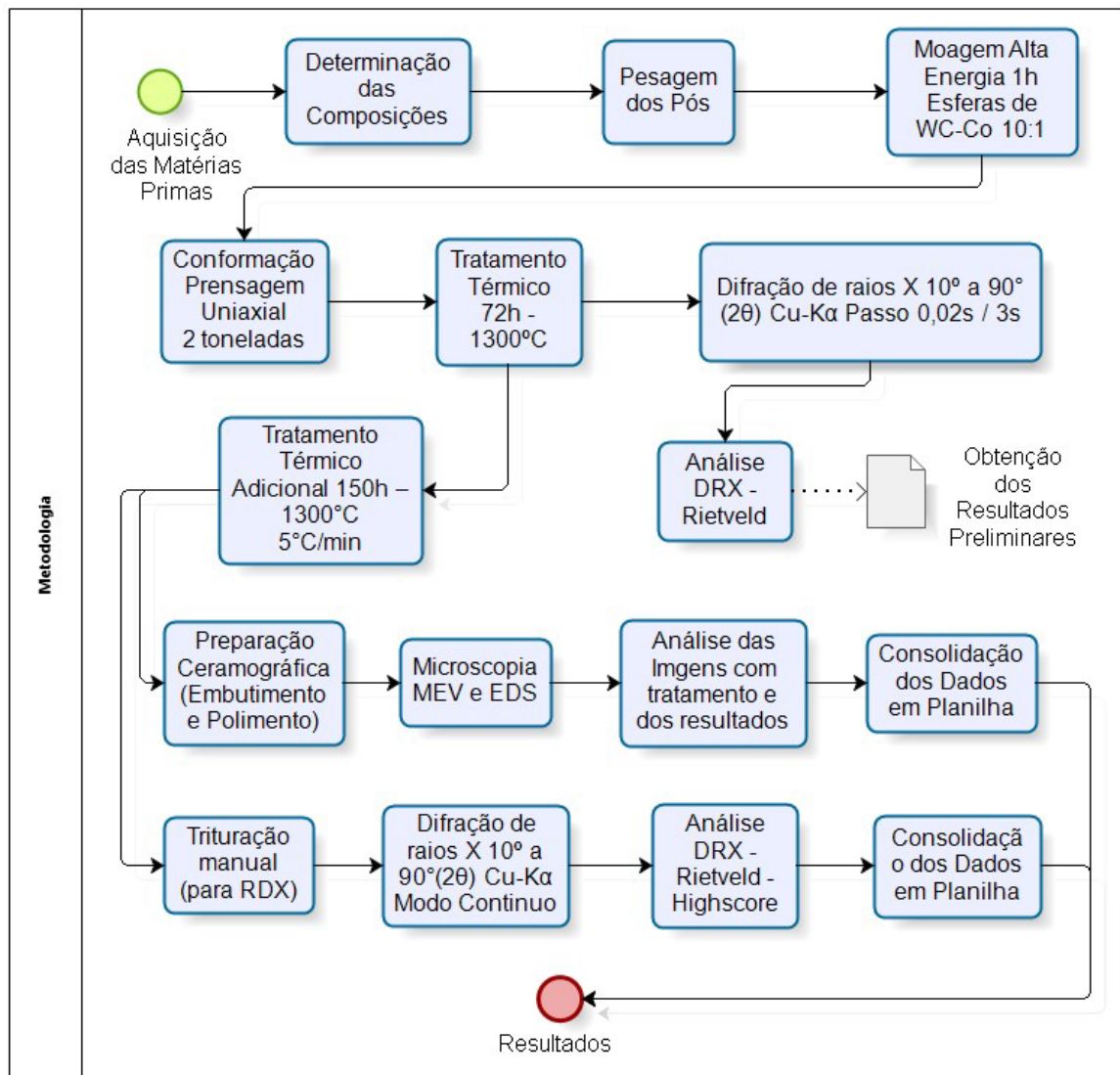


Fonte: Shimadzu (2019, on-line).

Com os dados da difratometria realizada, foi então feita a indexação dos picos e identificação das fases encontradas, também feita o refinamento de Rietveld para a análise quantitativa para obtenção das quantidades de fases presente em cada composição além de informações como tamanho de cristalito, sendo mais uma vez produzida uma planilha com os dados da análise, apresentado no anexo B.

Conforme descrição dos métodos e análises realizadas neste trabalho, podemos apresentar graficamente o passo a passo executado, construindo um fluxograma com cada etapa e mostrado na figura 20.

Figura 20 - Fluxograma da Metodologia



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos a partir das amostras das composições tratadas termicamente a 1300°C por 72h serão apresentados separadamente daqueles provenientes do tratamento térmico 1300°C por 222h.

5.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE 72 HORAS

A composição 1, que possui teores de 11%, 9% e 80 % molar de Al_2O_3 , Nb_2O_5 e Y_2O_3 respectivamente. Após refinamento pelo método de Rietveld, foi possível identificar a presença de três fases (Y_2O_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e Y_3NbO_7). Na tabela 3 estão apresentados o grupo espacial, a quantidade relativa e o tamanho do cristalito dessas fases.

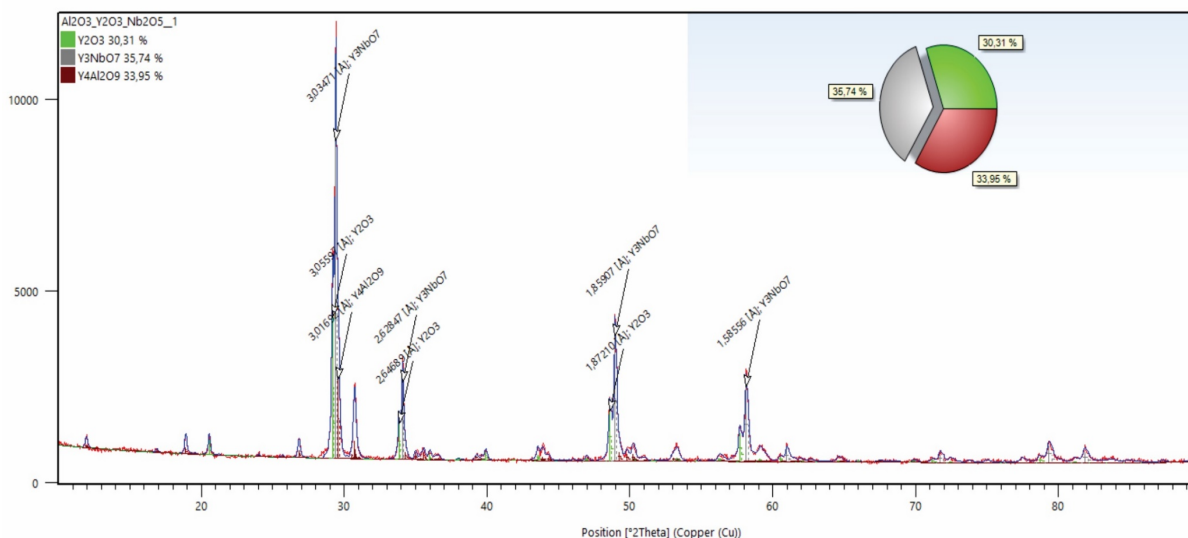
Tabela 3 - Dados cristalográficos da composição 1 tratada termicamente por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
Y_2O_3	Cúbico	Ia-3	206	82420	30,31	470,4
$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	Monoclínico	P21/c	14	63650	33,95	598,5
Y_3NbO_7	Cúbico	Fm-3m	225	109064	35,74	912,6

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As fases encontradas confirmam as regiões e as fases propostas no diagrama da figura 15, indicando que esta composição está localizada num campo trifásico. Na figura 21 é exibido o difratograma dessa composição com a identificação das fases e distância interplanar (d) dos maiores picos.

Figura 21 - Difratoograma da composição 1 com 72 horas de tratamento térmico



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na tabela 4 são apresentados os dados cristalográficos das fases identificadas na composição 2, a qual tem teores de 10% molar de Al_2O_3 , 25% de Nb_2O_5 e 65% de Y_2O_3 . As seguintes fases foram identificadas em sua microestrutura: YNbO_4 , $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ e Y_3NbO_7 .

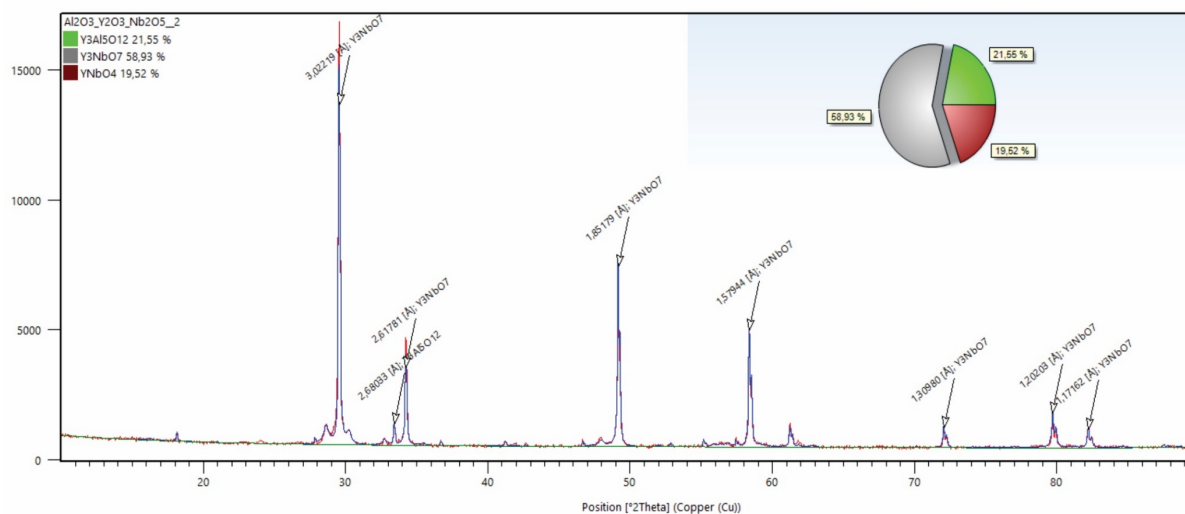
Tabela 4 – Dados cristalográficos da composição 2 tratada termicamente por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
YNbO_4	Monoclínico	C12/c 1	15	430015	19,52	27913,4
$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$	Cúbico	Ia-3d	230	41145	21,55	743,7
Y_3NbO_7	Cúbico	Fm-3m	225	109064	58,93	505,9

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nesta composição, foi possível observar que a fase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ dada na proposta teórica não foi encontrada, sendo encontrada a fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ que não estava na proposta inicial, mostrando uma mudança em uma interface da região, enquanto que as outras duas fases estão em concordância com a proposta inicial. Foram também obtidas informação de distância interplanar (d) do pico a 100% de altura com 3,021 Å. Na figura 22 apresentado o difratograma dessa composição com a identificação das fases e distância interplanar (d) dos picos mais significativos.

Figura 22 - Difratoograma da composição 2 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A Composição 3 que tem teores de 31% molar de Al₂O₃, 13% de Nb₂O₅ e 56% de Y₂O₃, indicou a presença das fases Al₅Y₃O₁₂, Y₃NbO₇ e YAIO₃. Na Tabela 5 são apresentados os dados cristalográficos dessas fases.

Tabela 5 - Dados cristalográficos da composição 3 tratada termicamente por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
Al ₅ Y ₃ O ₁₂	Cúbico	Ia-3d	230	23848	40,68	27913,4
Y ₃ NbO ₇	Cúbico	Fm-3m	225	109064	52,52	27913,4
YAIO ₃	Ortorrômbico	Pbnm	62	83027	6,79	2883

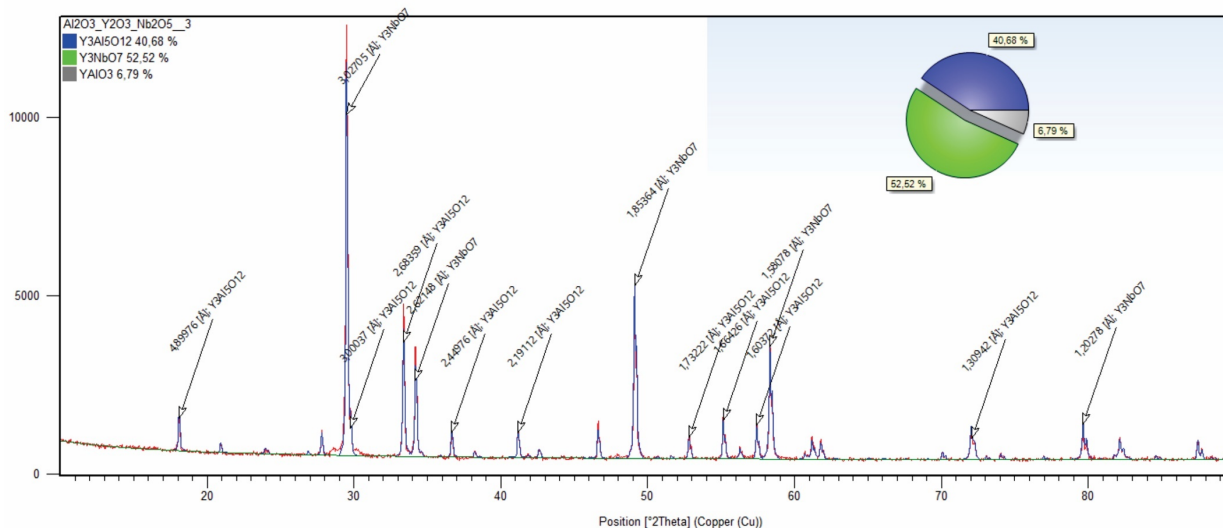
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 23 está apresentado o difratograma da composição 3, com a identificação das fases encontradas e da correspondente distância interplanar (d) dos picos mais significativos. A região inicialmente esperada não foi confirmada, o que possível de acontecer, tendo em vista que a proposta se partiu de uma análise teórica e que as fases poderiam formar regiões diferentes.

Desta composição ainda temos que duas fases não foram as mesmas, sendo que a proposta inicial era proposta a estabilidade das fases YNbO₄, Y₄Al₂O₉ (YAM) e YAIO₃ (YAP). Entretanto, apenas a terceira fase foi confirmada. Contudo, sua composição química está dentro da região trifásica indicada pelos resultados e

converge com o resultado da composição 2. Foram também obtidas informação de distância interplanar (d) do pico a 100% de altura, que é de 3,02075 Å da fase Y_3NbO_7 .

Figura 23 - Difratoograma da composição 3 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A composição 4, formada por 33% molar de Al_2O_3 , 34% de Nb_2O_5 e 34% de Y_2O_3 , foi verificado um resultado diferente do proposto inicialmente. Para esta composição foi confirmada uma região bifásica, com $YNbO_4$ e Al_2O_3 , como é apresentado na tabela 6, com as demais informações. Na seção isotérmica inicialmente proposta, foi sugerido uma região trifásica com as fases, $YNbO_4$, $YAlO_3$ e $AlNbO_4$.

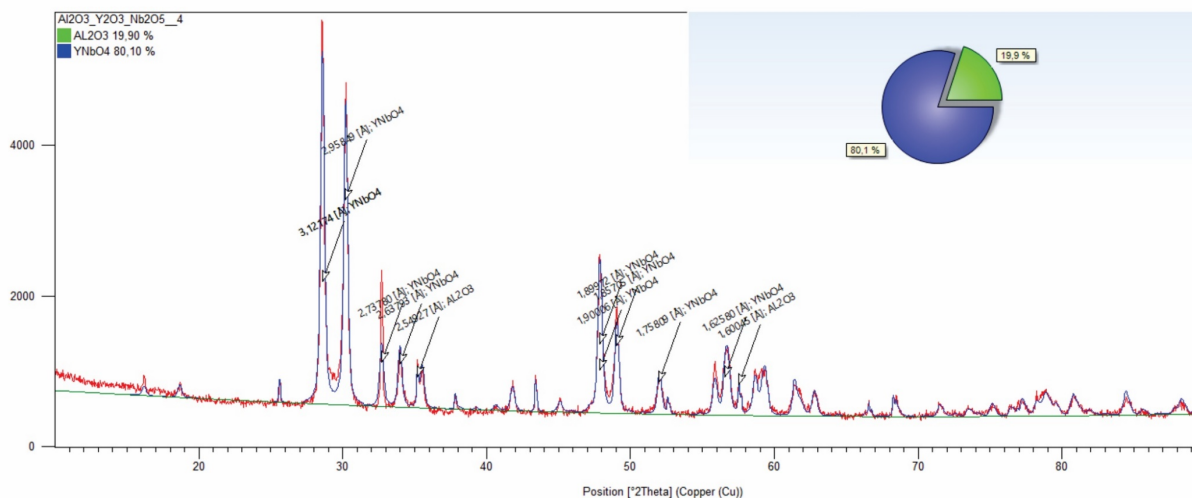
Tabela 6 - Dados cristalográficos da composição 4 tratada termicamente por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
$YNbO_4$	Monoclínico	2/m	15	20335	80,1	292,9
Al_2O_3	Hexagonal	-3m1	167	10425	19,9	1841,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 24, está apresentado o difratograma da composição 4, de onde também foi obtido a distância interplanar (d) do pico a 100% de altura, que é de 2,9585 Å, da fase $YNbO_4$.

Figura 24 - Difratoograma da composição 4 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

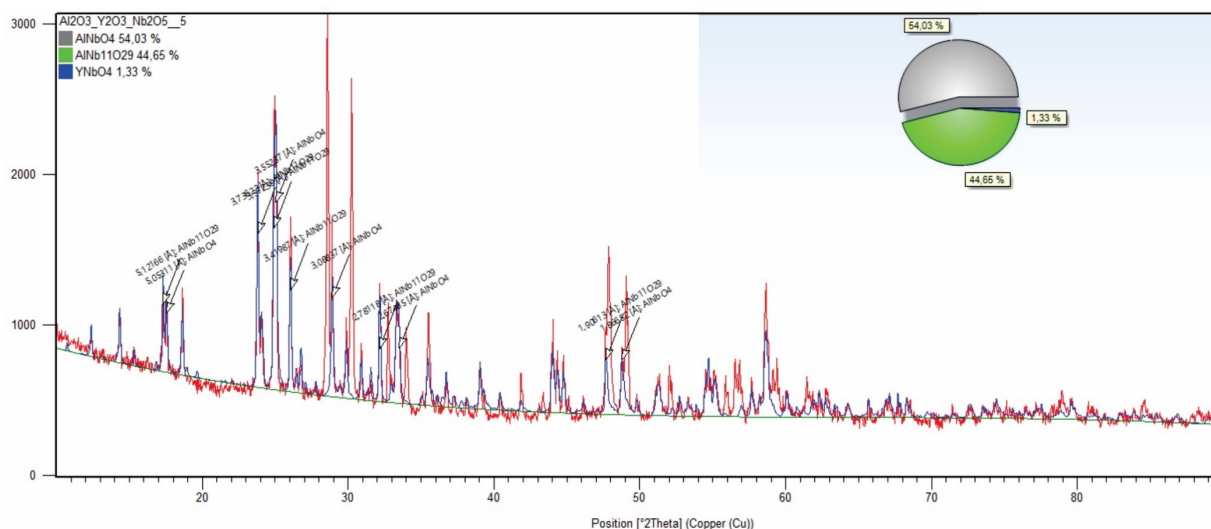
A figura 23 apresenta o difratograma de raios X da composição 5 tratada por 72 horas. Para a composição de 21% molar de Al_2O_3 , 66% de Nb_2O_5 e 13% de Y_2O_3 , a composição 5, foram encontradas 3 fases cristalinas, confirmando a existência de um campo trifásico $\text{AlNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \text{YNbO}_4$, de acordo com a seção isotérmica inicialmente proposta. A tabela 7, apresenta dados como os grupos espaciais, quantidades relativas e tamanhos de cristalitos, e vendo o percentual da fase pode ser observado que a fase YNbO_4 está baixo, o que não era esperado, dado que o ponto da composição da seção, está no meio da região, então isso possivelmente é um indicativo de falta de estabilidade da fase, o que poderá ser confirmado nos resultados de DRX após o tratamento térmico de 222 horas.

Tabela 7 - Dados cristalográficos da composição 5 tratada termicamente por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
AlNbO_4	Monoclínico	2/m	15	20342	54,03	1419,8
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	Monoclínico	2/m	15	310298	44,65	1330,5
YNbO_4	Monoclínico	2/m	15	20335	1,33	27913,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 25 - Difratoograma da composição 5 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os difratogramas de raios X das composições 6 e 7 estão apresentados nas figuras 26 e 27, as quais exibem teores de 4% molar de Al_2O_3 , 84% de Nb_2O_5 e 12% de Y_2O_3 e 2% molar de Al_2O_3 , 91% de Nb_2O_5 e 7% de Y_2O_3 respectivamente. De acordo com a seção isotérmica inicialmente sugerida, estes dois pontos estariam relacionados as regiões trifásicas de $\text{YNbO}_4 + \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{YNbO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, respectivamente. A tabela 8 apresenta os dados cristalográficos das fases presentes nas composições, sendo que para a fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ não há informações sobre sua estrutura cristalina publicada.

Tabela 8 - Dados cristalográficos das composições 6 e 7 tratadas por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD
YNbO_4	Monoclínico	C2/c	15	20335
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	Monoclínico	A2/a	15	310298
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$	-	-	-	-

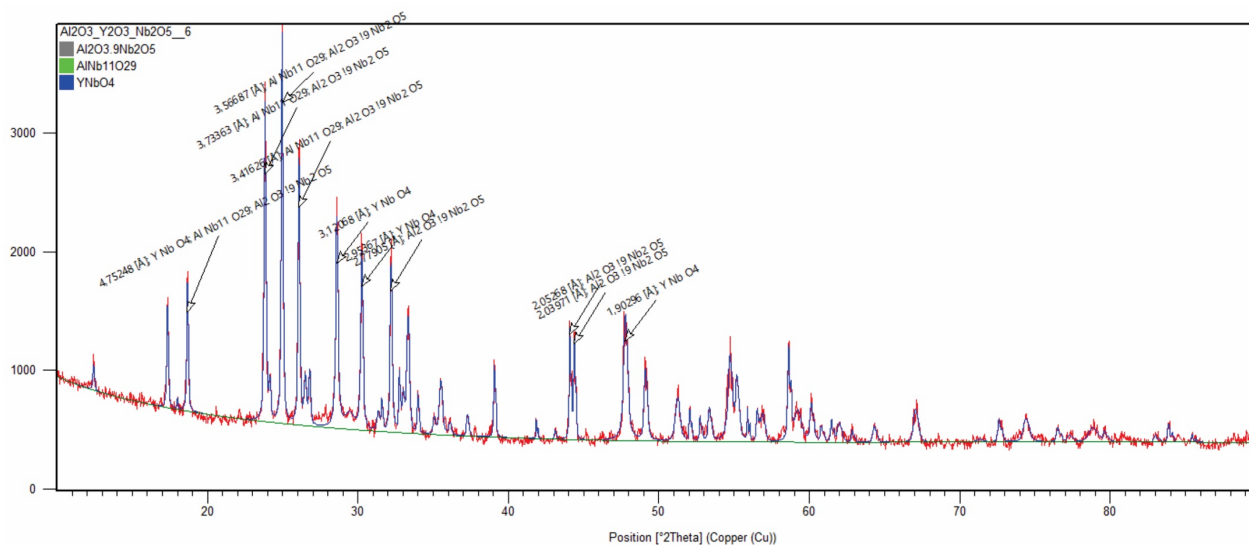
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Pelos dados apresentados na tabela 8, pode ser visto que a fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ não possui as informações do sistema cristalino, pois não foi encontrada na literatura essas informações, o que impossibilitou de realizar o refinamento de Rietveld, a ficha utilizada para indexação desta fase usa como

referência primária “Layden; J. Am. Ceram. Soc., 46, 506, (1963)”, no entanto não estão descritos neste artigo os dados cristalográficos.

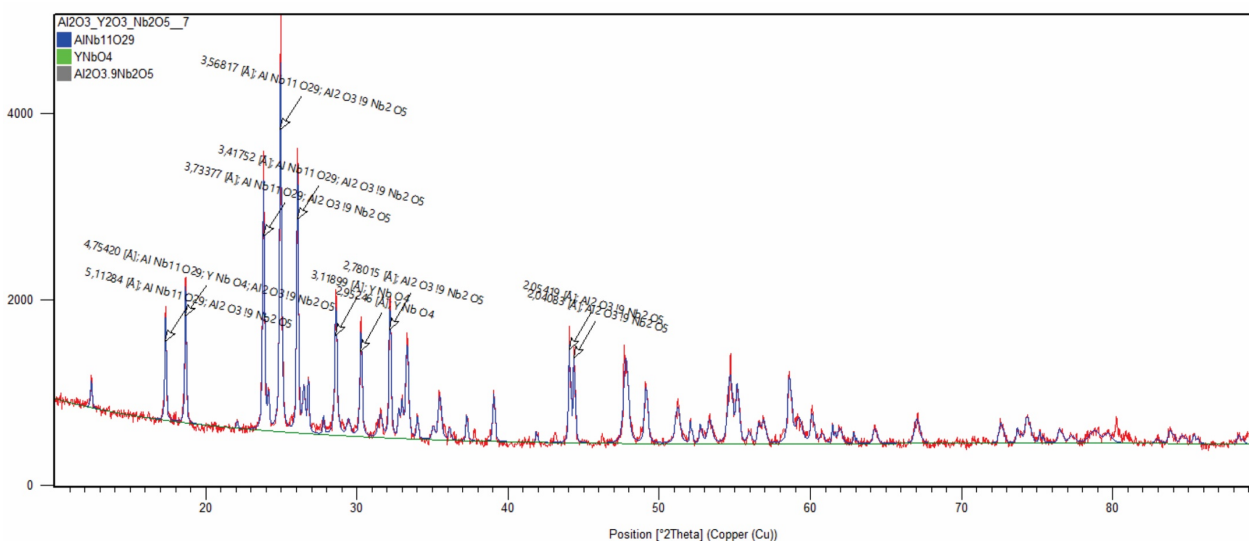
Provavelmente essas duas fases não atingiram a sua estabilidade, o que pode explicar os resultados e o que será visto nos resultados das composições tratadas termicamente por 222 horas. Nas figuras 26 e 27 são apresentados os difratogramas das composições 6 e 7 respectivamente, a partir dos quais foram determinadas as distâncias interplanares (d) de 3,56687Å e 3,51687Å respectivamente.

Figura 26- Difratograma da composição 6 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 27 - Difratograma da composição 7 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A composição 8, com arranjo de 54,5 % molar de Al_2O_3 , 12,6 % de Nb_2O_5 e 32,6 % de Y_2O_3 , tem confirmado a existência do campo trifásico $\text{YNbO}_4 + \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3$, divergindo da proposta sugerida inicialmente que era $\text{YAIO}_3 + \text{AlNbO}_4 + \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Foram também obtidas informações de distância interplanar (d) do pico a 100% de altura, que é de 2,68447 Å da fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, conforme são apresentados com demais informações na tabela 9.

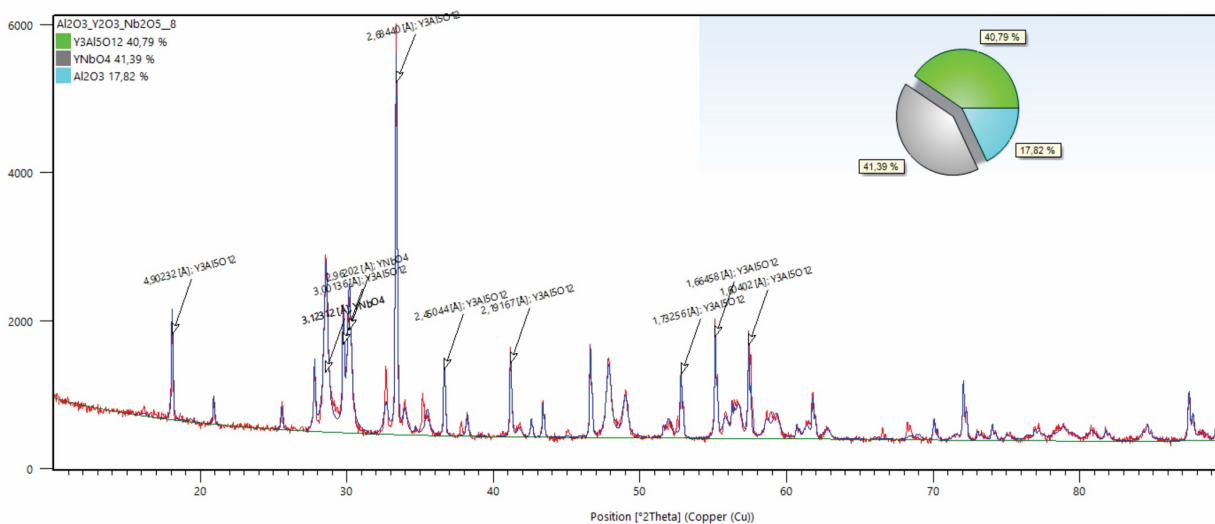
Tabela 9 - Dados cristalográficos da composição 8 tratada termicamente por 72h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
YNbO_4	Monoclínico	C2/c	15	430015	41,39	256,8
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	m-3m	230	41145	40,79	27913,4
Al_2O_3	Hexagonal	-3m1	167	10426	17,82	27913,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 28 é apresentado o difratograma dessa composição com a identificação das fases e distância interplanar (d) dos picos mais significativos.

Figura 28 - Difratograma da composição 8 com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A composição 9, com constituída por 73,4% molar de Al_2O_3 , 14,4% de Nb_2O_5 e 11,2% de Y_2O_3 , indicou um resultado diferente do sugerido inicialmente, que era $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{AlNbO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$, alterando assim os limites de solubilidades da região, o que

pode ser visto mais à frente na seção isotérmica experimental, constituída com os resultados após o tratamento térmico de 72 horas.

A tabela 10, apresenta informações sobre as fases presentes nessa composição, sendo que neste caso, o baixo percentual da fase AlNbO_4 é coerente com o ponto da composição na região, já que ficou bem próxima ao limite de solubilidade das outras duas fases.

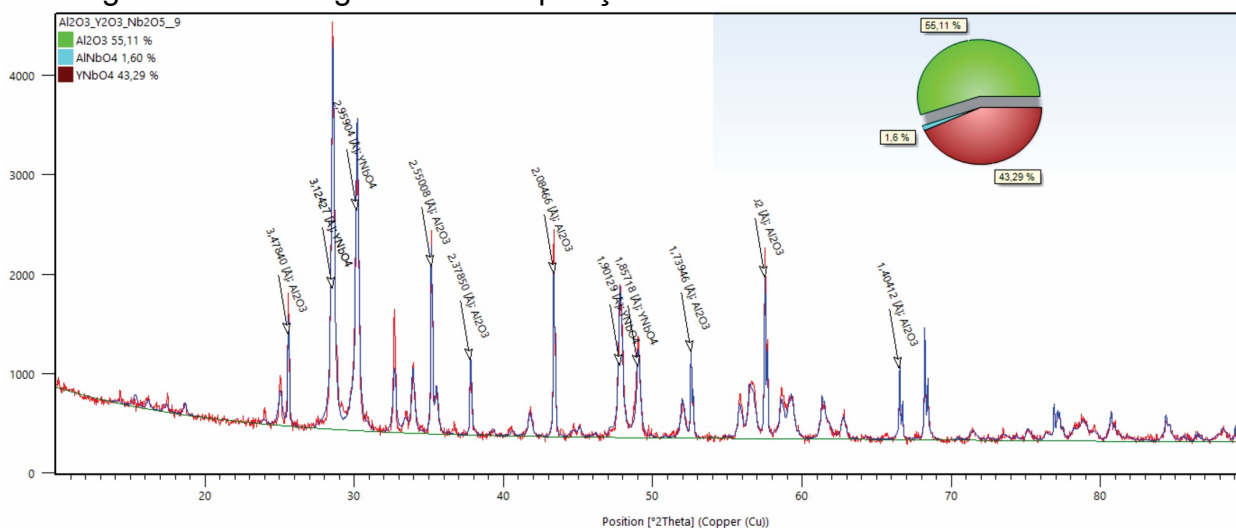
Tabela 10 – Dados cristalográficos da composição 9 tratada termicamente por 72 horas

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
Al_2O_3	Romboédrico	R-3c	167	10426	55,11	27913,4
YNbO_4	Monoclínico	2/m	15	20335	43,29	487,9
AlNbO_4	Monoclínico	2/m	15	184515	1,6	727,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Foram também obtidas informação de distância interplanar (d) do pico a 100% de altura, que é de 3,12294Å, da fase YNbO_4 . A figura 29 apresenta o difratograma dessa composição com a identificação das fases e distância interplanar (d) dos picos mais significativos.

Figura 29 - Difratograma da composição 9 com tratamento térmico de 72 horas



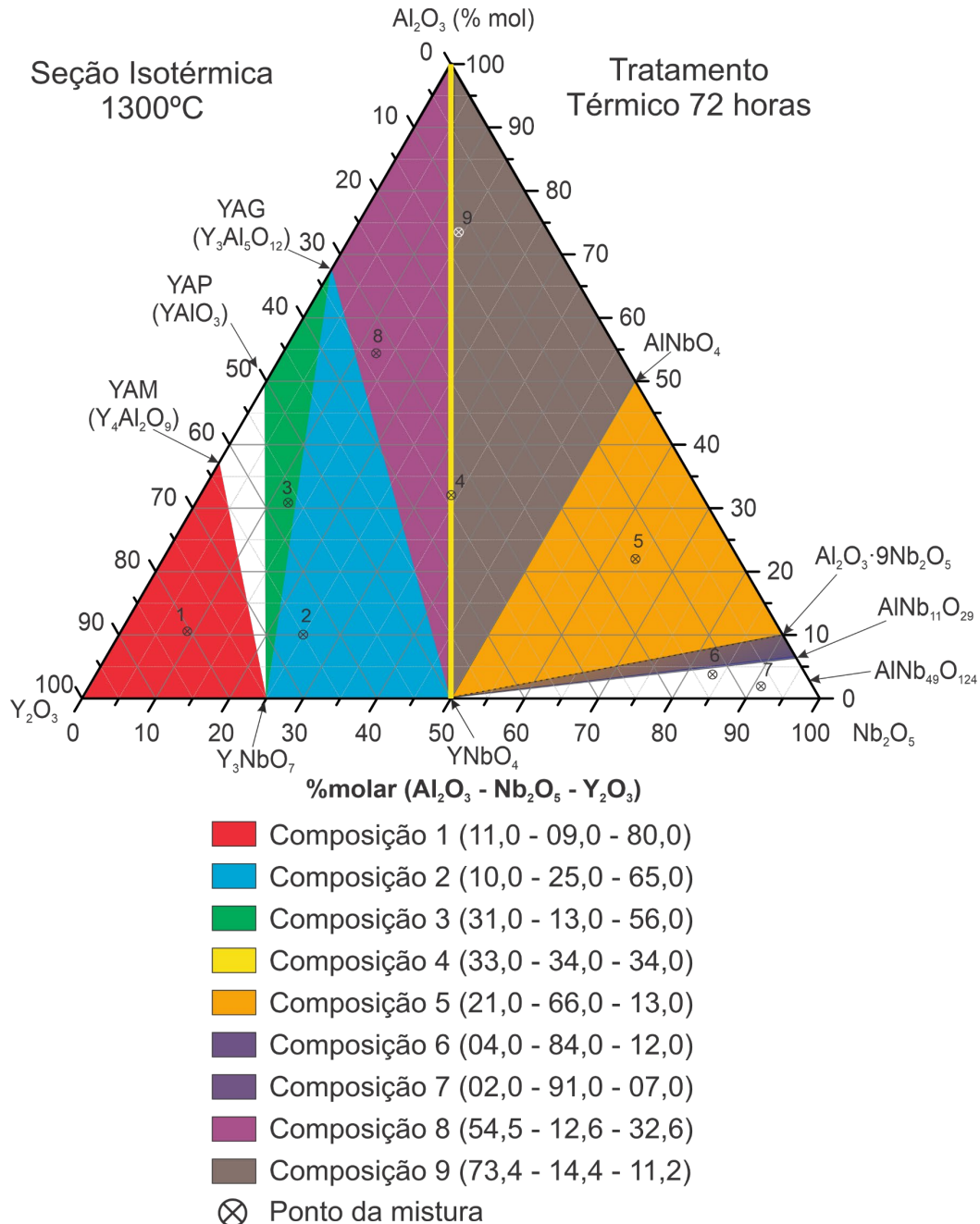
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Após a análise dos dados dos ensaios de DRX, com o refinamento de Rietveld, foi obtido então os resultados iniciais, com os quais foi possível a

construção da seção isotérmica a 1300°C, permitindo comparar com a sugestão de possíveis regiões bifásicas ou trifásicas.

Na Figura 30 é apresentado a seção isotérmica a 1300°C proposta a partir dos resultados obtidos dos experimentos das composições tratadas por 72 horas.

Figura 30 - Seção isotérmica com tratamento térmico de 72 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Comparando com a seção isotérmica teórica, as seguintes regiões foram confirmadas: Y₂O₃+Y₄Al₂O₉+Y₃NbO₇, YNbO₄+AlNb₁₁O₂₉+Al₂O₃·9Nb₂O₅. Ao

contrário, as seguintes regiões não foram confirmadas: $Y_3NbO_7+Y_4Al_2O_9+YNbO_4$, $Y_4Al_2O_9+YNbO_4+YAlO_3$, $YAlO_3+YNbO_4+AlNbO_4$, $YNbO_4 +AlNbO_4+Al_2O_3 \cdot 9Nb_2O_5$, $YNbO_4+AlNb_{11}O_{29}+Nb_2O_5$, $YAlO_3+AlNbO_4+Y_3Al_5O_{12}$, $AlNbO_4+Y_3Al_5O_{12}+Al_2O_3$.

No entanto puderam ser verificadas as seguintes regiões nesta etapa: $Y_3NbO_7+Y_3Al_5O_{12}+YNbO_4$, $Y_3NbO_7+Y_3Al_5O_{12}+YAlO_3$, $YNbO_4+Al_2O_3$, $YNbO_4+AlNb_{11}O_{29}+AlNbO_4$, $YNbO_4+Y_3Al_5O_{12}+Al_2O_3$ e $YNbO_4+Al_2O_3+AlNbO_4$.

5.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE 222 HORAS

Na primeira composição, foi identificada as mesmas fases da proposta inicial assim como as tratadas termicamente por 72 horas. A tabela 11, apresenta alguns dados como grupo espacial, a quantidade relativa e o tamanho do cristalito dessas fases.

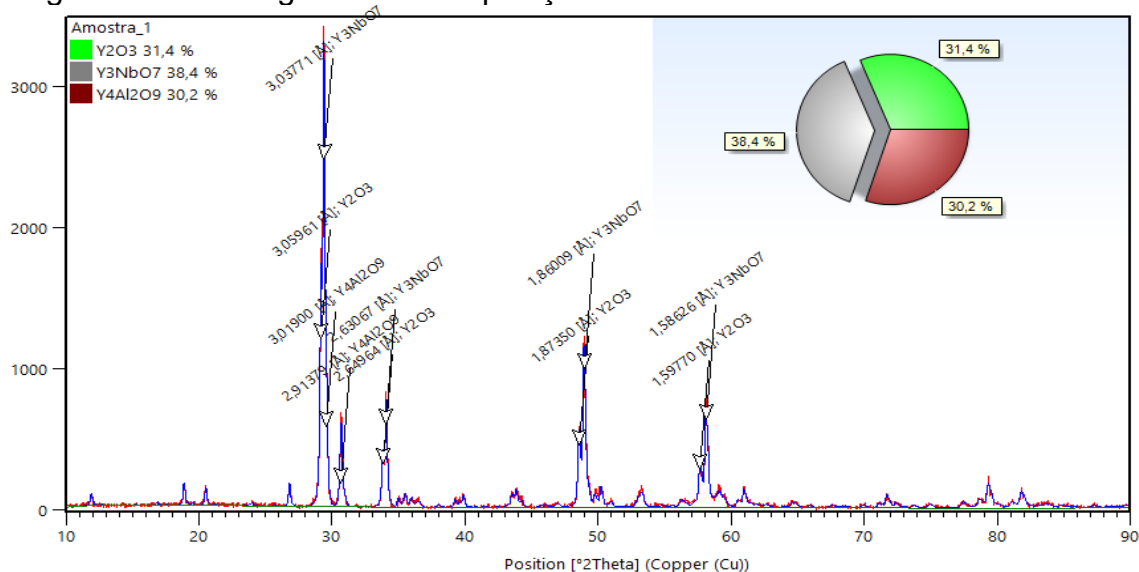
Tabela 11 – Dados cristalográficos da composição 1 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
Y_2O_3	Cúbico	m3	206	82420	31,43	485,1
$Y_4Al_2O_9$	Monoclínico	P21/c	14	63650	30,19	367,8
Y_3NbO_7	Cúbico	Fm-3m	225	109064	38,37	866,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A figura 31 apresenta o difratograma de raios X com refinamento de Rietveld dessa composição com a identificação das fases e distância interplanar (d) dos maiores picos, com valor de 3,0377Å a do pico a 100%, da fase Y_3NbO_7 .

Figura 31 - Difratograma da composição 1 com tratamento térmico de 222 horas



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A composição 2 apresentou as mesmas fases ($\text{YNbO}_4 + \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Y}_3\text{NbO}_7$) do resultado observado no tratamento térmico de 72 horas, conforme pode ser visto na tabela 12, que apresenta também os demais dados cristalográficos.

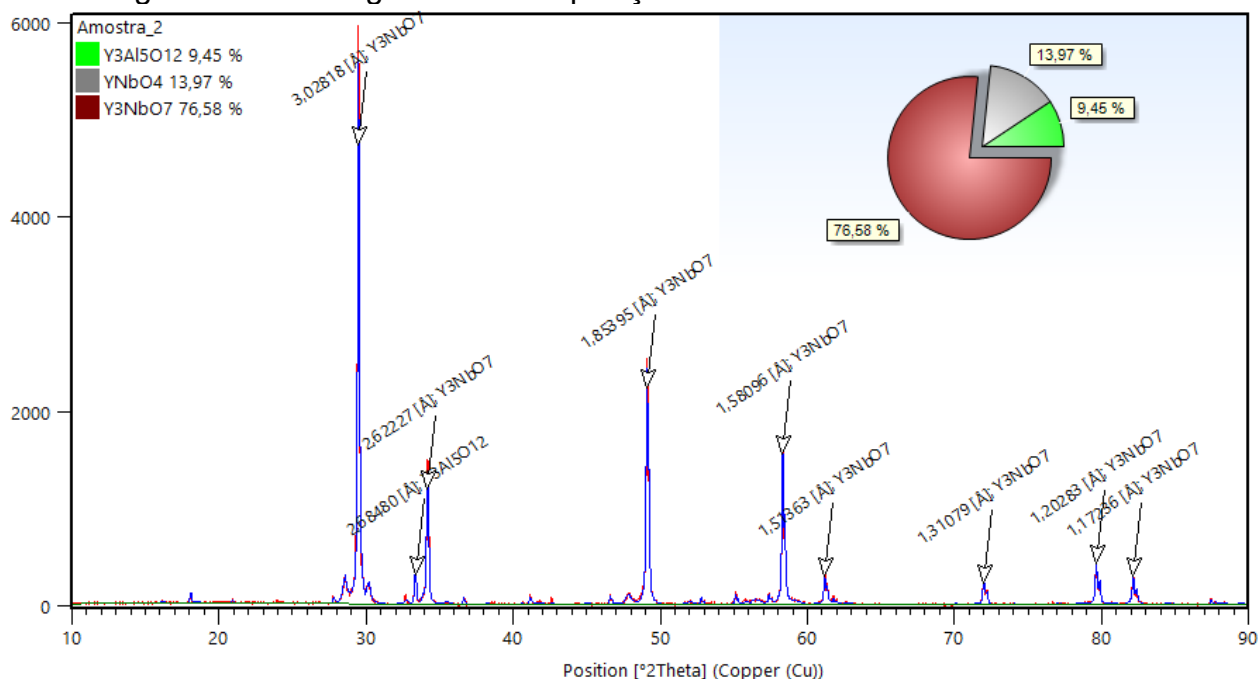
Tabela 12 - Dados cristalográficos da composição 2 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
YNbO_4	Monoclínico	C12/c1	15	20335	13,97	27913,4
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	Ia-3d	230	41145	9,45	27913,4
Y_3NbO_7	Cúbico	Fm3-m	225	109064	76,58	27913,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 32 foi exibido o difratograma de raios X da segunda composição com as informações dos picos mais intensos

Figura 32 - Difratograma da composição 2 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na composição 3, após o tratamento térmico de 222 horas, também foi verificado o mesmo campo trifásico que foi determinado com o tratamento de 72 horas ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12} + \text{Y}_3\text{NbO}_7 + \text{YAlO}_3$), como pode ser visto na tabela 13, que apresenta também os dados cristalográficos das fases verificadas nesta etapa do trabalho.

Tabela 13 - Dados cristalográficos da composição 3 tratada termicamente por 222h

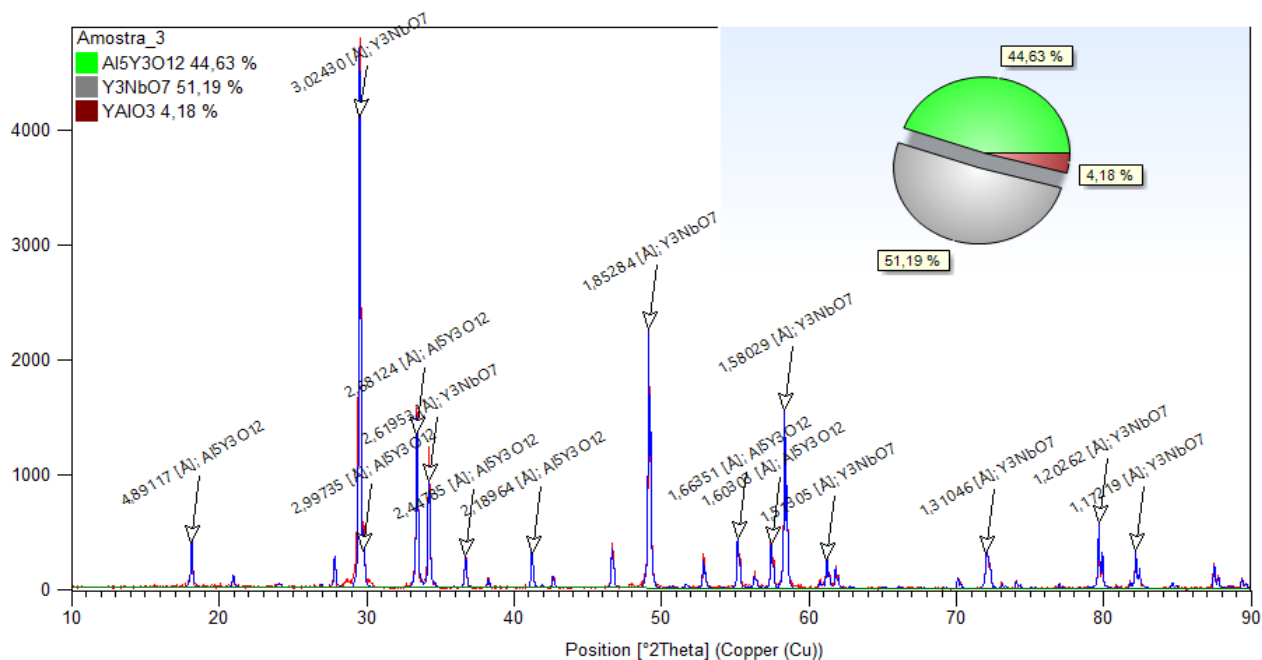
Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
$Al_5Y_3O_{12}$	Cúbico	m-3m	230	67103	44,63	2773,6
Y_3NbO_7	Cúbico	m-3m	225	109064	51,19	27913,4
$YAlO_3$	Ortorrômbico	mmm	62	83028	4,18	1579,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Com esse resultado, pode ser confirmado que há uma região não identificada por este trabalho e que possivelmente se mostra ser uma outra região ternária compostas pelas fases $Y_4Al_2O_9+Y_3NbO_7+YAlO_3$, dado que o ponto da composição está mais distante do limite dessa região que não foi identificada, e outros pontos de composição poderiam verificar essa possibilidade.

Como foi apresentado no difratograma de raios X da composição 3 na figura 33, do pico a 100% de intensidade obtém-se informações como a distância interplanar (d), que nesta medição foi adquirido o valor de 3,0243Å da fase Y_3NbO_7 e o gráfico com a distribuição das fases.

Figura 33 - Difratograma da composição 3 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na composição 4 foi confirmada existência de uma região bifásica ($YNbO_4+Al_2O_3$), portanto, o mesmo resultado apurado do tratamento térmico de 72

horas, mostrando que a sua estabilidade é atingida com o tempo menor de tratamento.

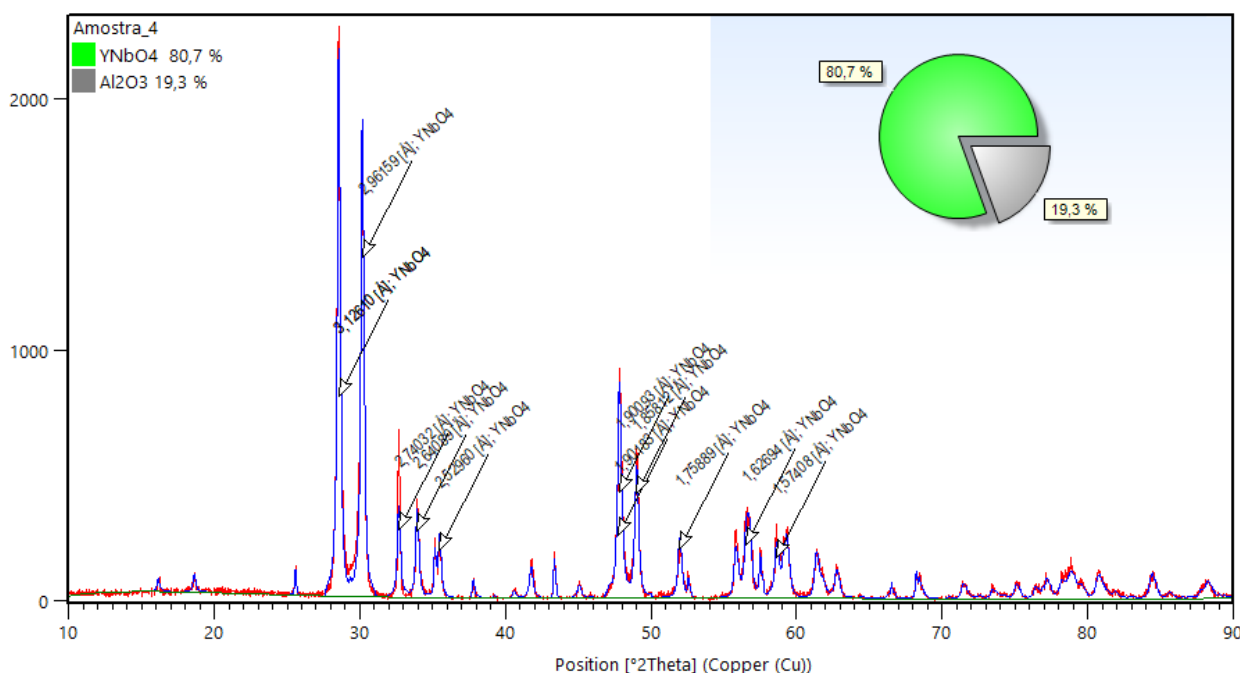
Na tabela 14, são apresentadas as fases e dados cristalográficos obtidos e na figura 34, é exibido o difratograma de raios X com as informações obtidas após o refinamento pelo método de Rietveld.

Tabela 14 - Dados cristalográficos da composição 4 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
YNbO ₄	Monoclínico	C12/c1	15	20335	80,7	474,9
Al ₂ O ₃	Hexagonal	-3m1	167	10426	19,3	27913,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 34 - Difratograma da composição 4 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na composição 5 foi verificado o mesmo resultado do tratamento térmico de 72 horas e conseqüentemente com a seção isotérmica teórica proposta inicialmente, conforme é apresentada na tabela 15, no entanto as quantidades das fases exibidas foram diferentes com exceção da fase AlNb₁₁O₂₉ que teve um leve aumento, já a

fase YNbO_4 teve um aumento significativo e a fase AlNbO_4 uma diminuição de aproximadamente 53%.

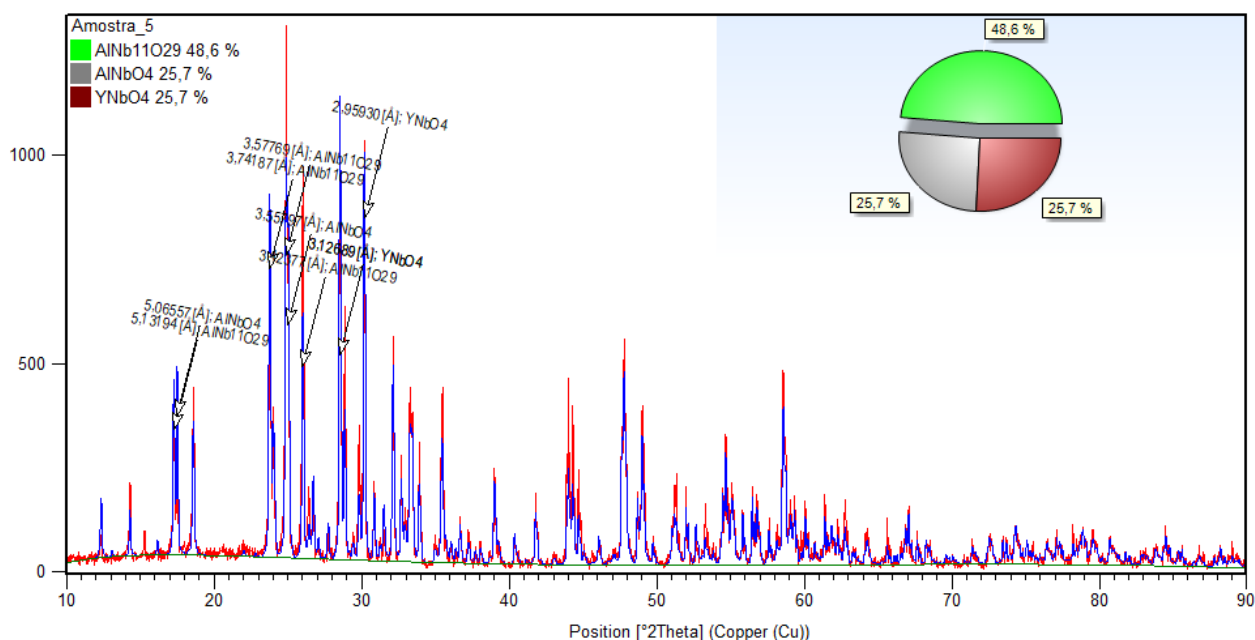
Tabela 15 - Dados cristalográficos da composição 5 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	Monoclínico	2/m	12	310298	48,6	1635,9
AlNbO_4	Monoclínico	2/m	12	24078	25,7	27913,4
YNbO_4	Monoclínico	2/m	15	20335	25,7	27913,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 35 é apresentado o difratograma de raios X da composição 5 com o refinamento de Rietveld, e a identificação dos picos mais intensos, as fases e distâncias interplanares.

Figura 35 - Difratograma da composição 5 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na composição 6, havia uma sobreposição de dois campos trifásicos com 72 horas de tratamento térmico, nesta etapa não houve a sobreposição com a região da composição 5, mostrando que houve uma melhora na estabilidade desta composição, também houve uma mudança na composição das fases desta região, substituindo a fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ pela fase $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, e desta última fase foram

encontrados algumas informações do sistema cristalino, mas ainda não suficientes para realizar o refinamento de Rietveld.

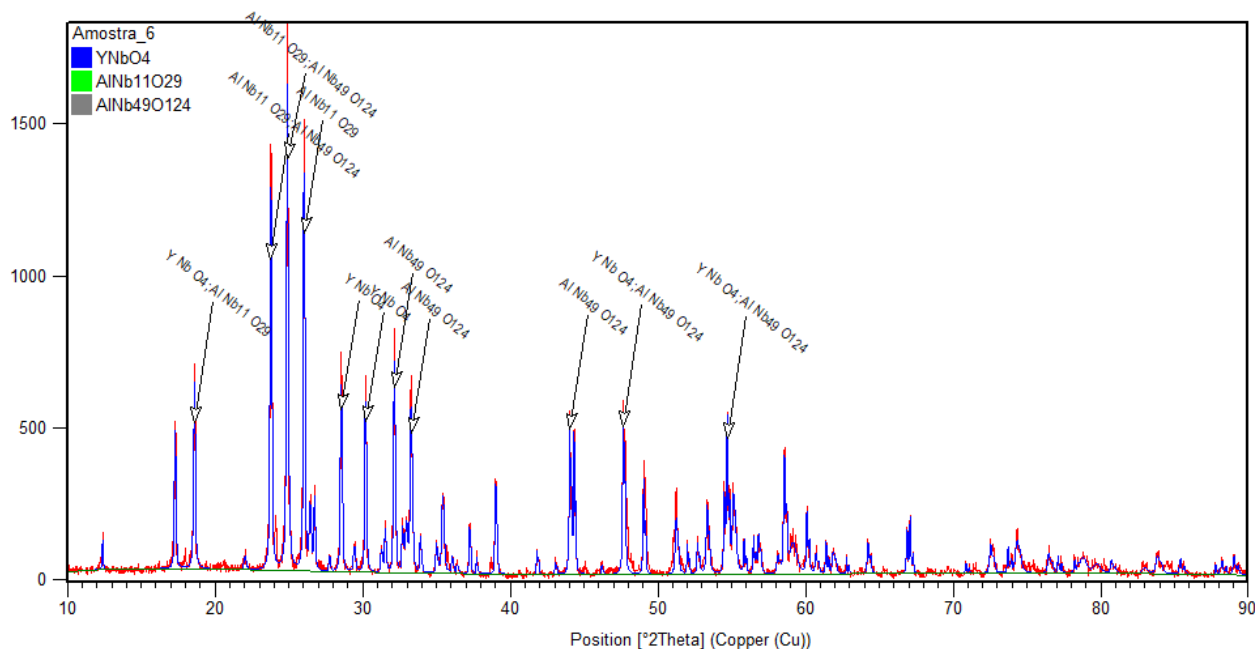
Na tabela 16, são apresentados alguns dados da análise de raios X, como seus grupos espaciais, suas quantidades relativas e tamanhos de cristalitos. Na figura 36, é apresentado o difratograma obtido da composição 6, com a identificação dos picos de maior intensidade, mas, sem o refinamento que impossibilitou a análise quantitativa.

Tabela 16 - Dados cristalográficos da composição 6 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD
YNbO ₄	Monoclínico	C2/c	15	20335
AlNb ₁₁ O ₂₉	Monoclínico	A2/a	15	-
AlNb ₄₉ O ₁₂₄	Monoclínico	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 36 - Difratograma da composição 6 com tratamento térmico de 222h, sem Rietveld



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

No resultado da composição 7, também foi verificado uma região trifásica, desta vez, houve uma divergência com o resultado obtido com tratamento térmico com tempo menor, houve alteração da fase Al₂O₃·9Nb₂O₅ pela fase Nb₂O₅, com essa alteração foi possível realizar o refinamento de Rietveld. No entanto ainda há uma

sobreposição com a região da composição 6, o que possivelmente nos mostra que ainda não foi atingida a estabilidade desta região.

A tabela 17 apresenta os dados cristalográfico das fases presentes na composição e o percentual de cada fase.

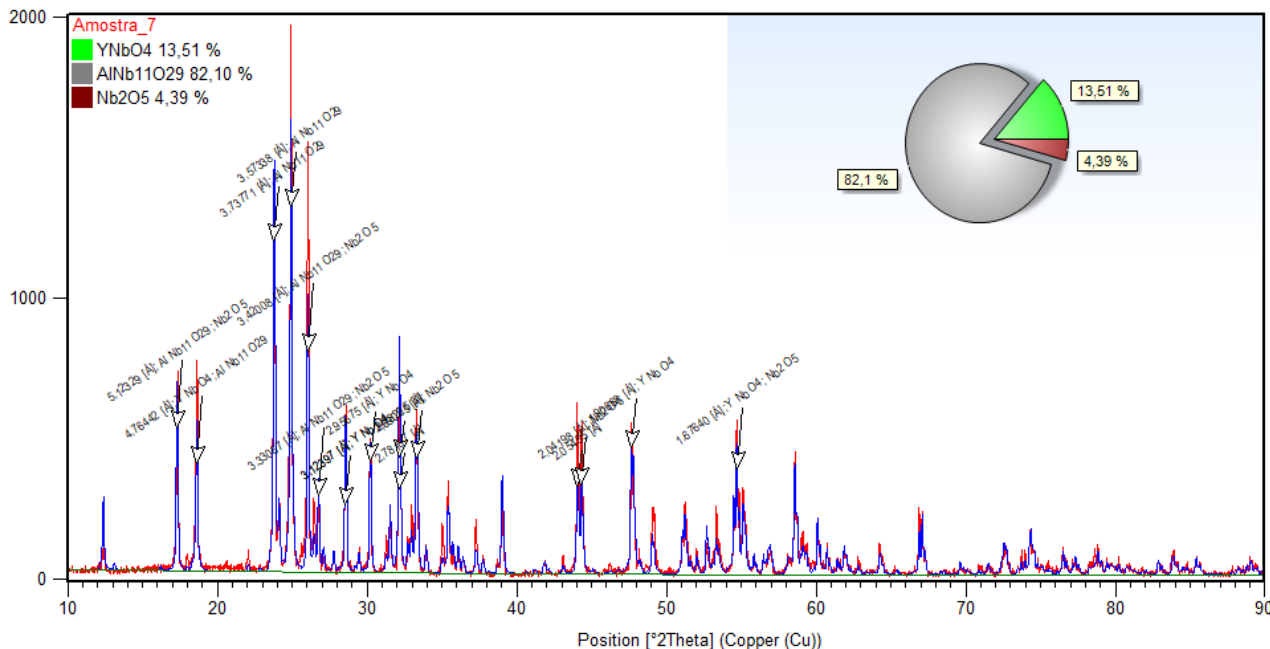
Tabela 17 - Dados cristalográficos da composição 7 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
YNbO ₄	Monoclínico	C2/c	15	20335	13,46	2763,4
AlNb ₁₁ O ₂₉	Monoclínico	C2/m	12	310298	81,59	2607,3
Nb ₂ O ₅	Tetragonal	I4/mmm	139	17027	4,96	488,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 37, é exibido o difratograma da composição 7 com o refinamento de Rietveld, e a identificação dos picos mais intensos, as fases e distância interplanar, que no pico a 100% é de 3,57338Å da fase AlNb₁₁O₂₉.

Figura 37 - Difratograma da composição 7 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na tabela 18 foi apresentado o resultado e dados da composição 8, onde foi verificado a presença de mais uma região ternária, que se estende da fase YNbO₄,

na base da seção até Al_2O_3 no topo da seção isotérmica a até o ponto da fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, formando o campo ($\text{YNbO}_4 + \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3$).

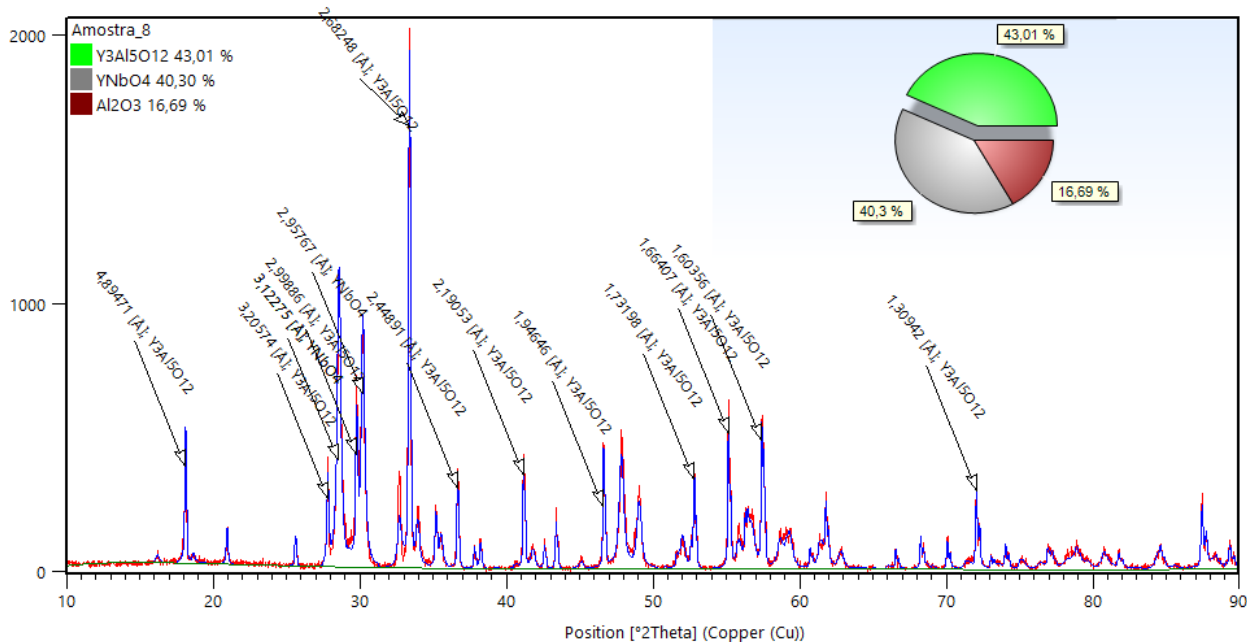
Tabela 18 - Dados cristalográficos da composição 8 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
YNbO_4	Monoclínico	2/m	15	10426	40,3	395,6
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	m-3m	230	41145	43,01	27913,4
Al_2O_3	Hexagonal	-3m1	167	10426	16,69	1794,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Em seguida é apresentado na figura 38 o difratograma de raios X da composição 8, com refinamento de Rietveld, as distâncias interplanares (d) dos picos mais intensos e as fases indexadas.

Figura 38 - Difratograma da composição 8 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O resultado da composição 9, confirmou a existência do campo trifásico $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YNbO}_4 + \text{AlNbO}_4$, convergindo com o resultado de composição com tratamento térmico de 72 horas, como é apresentado na tabela 19. A distância interplanar do pico a 100% de intensidade é de 2,95856 Å, da fase YNbO_4 , como pode ser visto na

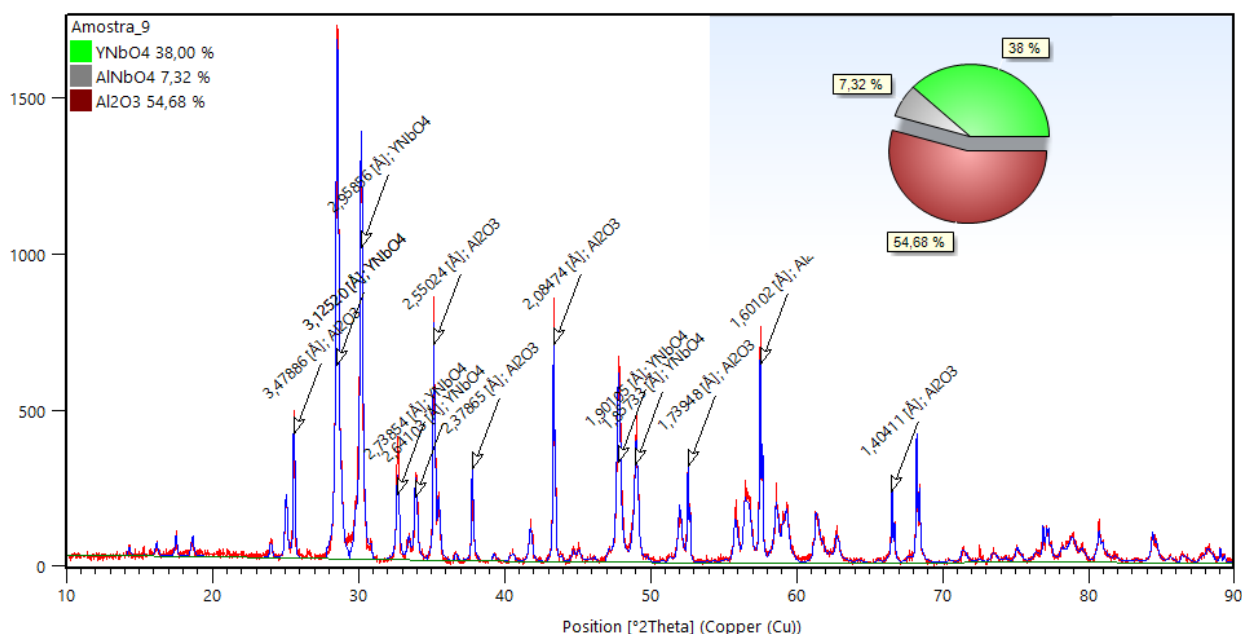
figura 39, que apresenta o difratograma de raios X, assim como demais informações dos principais picos.

Tabela 19 – Dados cristalográficos da composição 9 tratada termicamente por 222h

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	Ficha ICSD	Quantidade de fase (%)	Tamanho Cristalito (Å)
Al ₂ O ₃	Hexagonal	-3m1	167	10426	54,68	27913,4
YNbO ₄	Monoclínica	2/m	15	20335	38	585
AlNbO ₄	Monoclínica	2/m	12	20342	7,32	27913,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 39 - Difratograma da composição 9 com tratamento térmico de 222h



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5.3 RESULTADOS DE MEV E EDS

Neste subcapítulo são apresentados os resultados dos ensaios complementares de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e também serão exibidos na sequência dos números das composições.

Foram considerados para a identificação das fases nas imagens a sua coloração, ou seja, as fases mais pesadas são as mais claras nas imagens, portanto as mais escuras a fases mais leves (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Os pesos das fases consideradas para esta análise estão apresentados na tabela 20.

Nas imagens, as áreas de cor preta são poros que, devido a ceramografia que, mesmo após a lavagem ficaram com pasta de diamante utilizada no polimento, isto pode ser confirmado através de análise de EDS, que foi realizada em algumas composições que detectaram alto teor de Carbono.

Nos resultados de EDS, apresentados nas tabelas 21 a 29, foram exibidos os teores do elementos para cada fase indicada na imagem do MEV, como os grãos são pequenas, possivelmente houve interação do feixe de raios X com a fase vizinha, ou ainda há a possibilidade de alguma solubilização de elementos dentro da região analisada.

Tabela 20 - Pesos moleculares considerados das fases encontradas

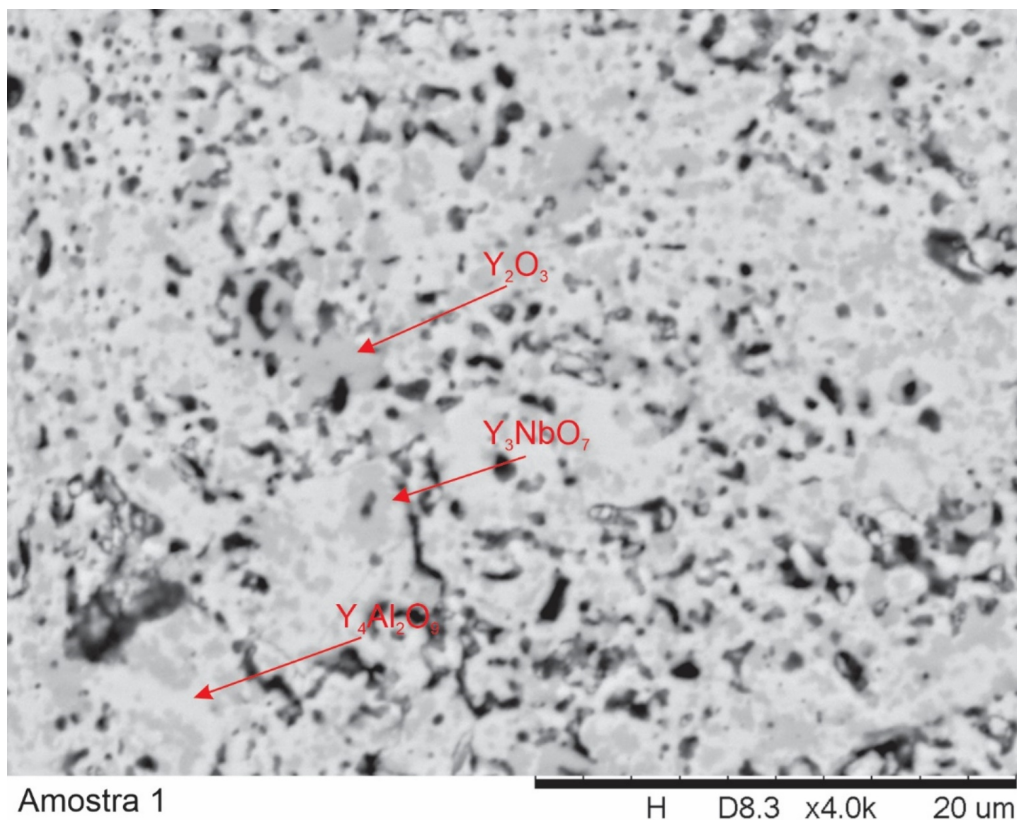
Fase (DRX)	Peso Molecular (g/mol)
Y_2O_3	225,79
$Y_4Al_2O_9$	553,5811
Y_3NbO_7	471,6197
$YNbO_4$	245,8098
$Y_3Al_5O_{12}$	593,618
$YAlO_3$	163,88559
Al_2O_3	101,96128
$AlNbO_4$	183,8855
$AlNb_{11}O_{29}$	1512,9343
$AlNb_{49}O_{124}$	6563,3198
Nb_2O_5	265,8098
Al_2O_3	101,96128
$YNbO_4$	245,8098
$AlNbO_4$	183,8855

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nas figuras 40 a 48 são exibidas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das 9 composições com tratamento térmico de 222 horas, e indicadas nelas as fases presentes. Pode ser visto que a heterogeneidade morfológica das fases que podem se justificar pelo processo de soldagem a frio e aderência do material no vaso de moagem resultando em diferentes intensidades de impacto. Pelas áreas em preto, também podemos verificar a porosidade do material, que nas composições 1, 2 e 4 são maiores, e também são vistas as irregularidades das partículas.

Nas imagens das composições 5, 6, 7 e 9, pode-se verificar que os tamanhos dos grãos ficaram maiores, provavelmente os teores favoreceram melhor sinterização dos compostos, e assim ficando mais visível o contorno dos grãos. Nas composições 2, 6 e 7 podemos ver que a fase mais pesada (mais clara) ficou com o tamanho de partículas de ordem nanométrica, e bem espalhada pela composição.

Figura 40 - Imagem de MEV da composição 1. Aumento de 4000x



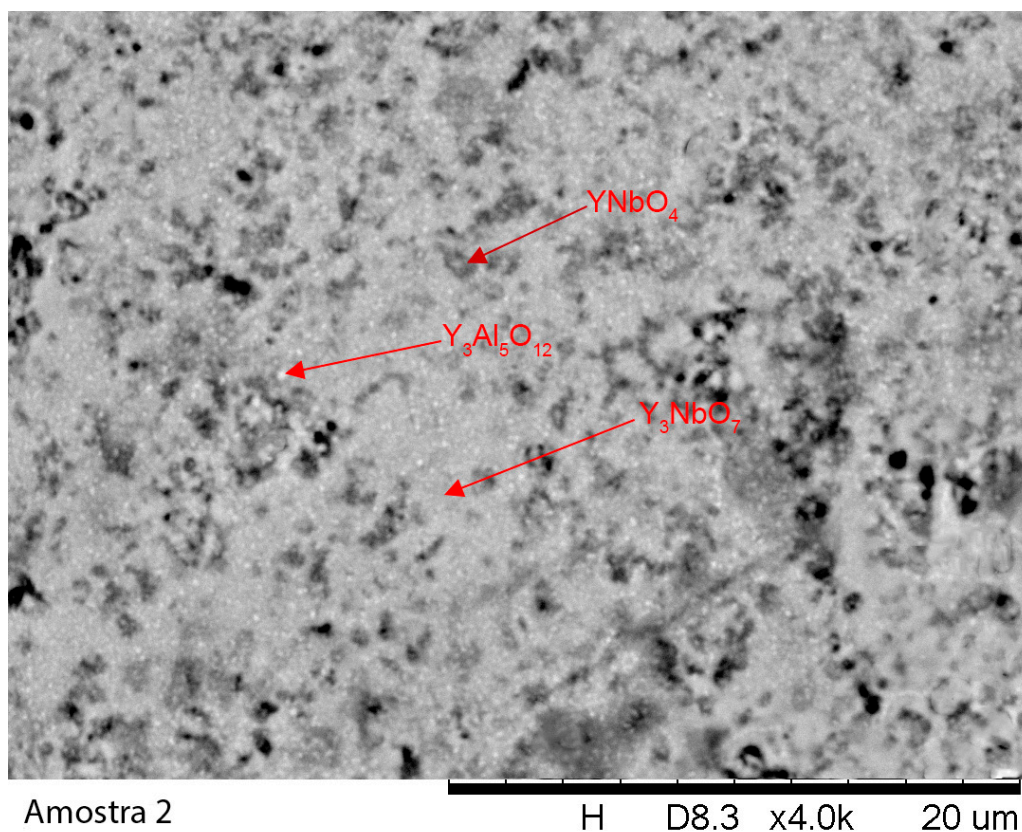
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 21 - Resultados de EDS da composição 1

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
Y_2O_3	Peso	17,684	8,486	73,830	0
	Atômico	49,119	13,977	36,904	0
Y_3NbO_7	Peso	16,290	2,708	73,081	7,921
	Atômico	50,260	4,955	40,577	4,209
$Y_4Al_2O_3$	Peso	14,552	2,209	82,182	1,058
	Atômico	47,195	4,248	47,966	0,591

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 41 - Imagem de MEV da composição 2. Aumento de 4000x



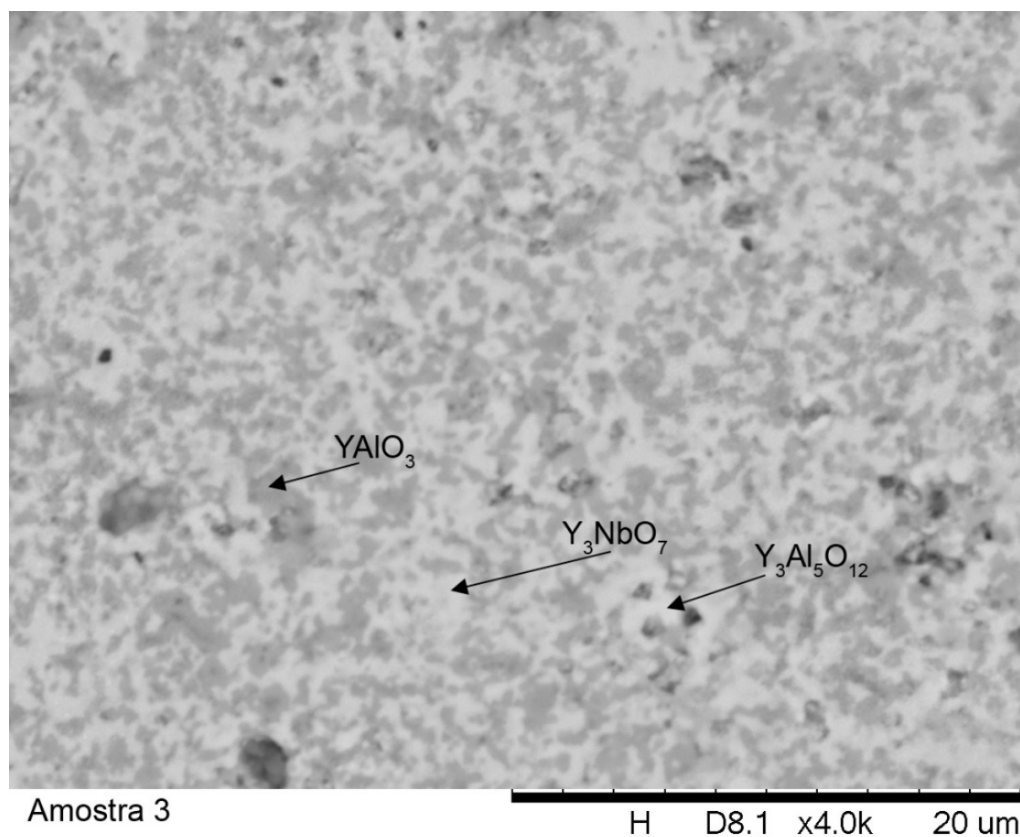
Amostra 2
 Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 22 - Resultados de EDS da composição 2

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
YNbO ₄	Peso	19,097	4,657	55,982	20,265
	Atômico	53,912	7,795	28,441	9,852
Y ₃ NbO ₇	Peso	18,535	0,858	59,012	21,595
	Atômico	55,524	1,524	31,812	11,140
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Peso	19,005	15,895	59,755	5,345
	Atômico	44,359	22,000	31,723	1,917

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 42 - Imagem de MEV da composição 3. Aumento de 4000x



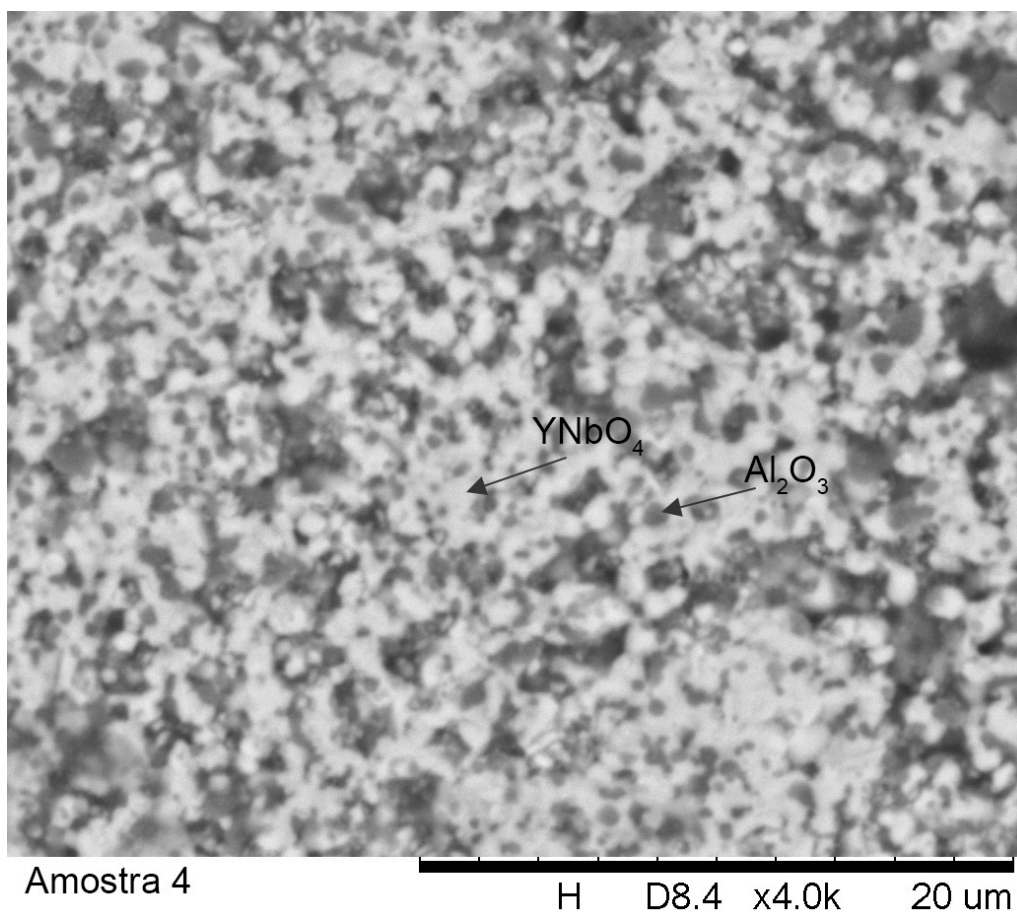
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 23 - Resultados de EDS da composição 3

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
YAlO ₃	Peso	27,053	20,221	52,703	0,022
	Atômico	55,744	24,706	19,542	0,008
Y ₃ NbO ₇	Peso	18,725	1,506	59,121	20,649
	Atômico	54,697	3,340	31,079	10,884
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Peso	22,982	22,925	54,093	0
	Atômico	50,991	26,213	20,796	0

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 43 - Imagem de MEV da composição 4. Aumento de 4000x



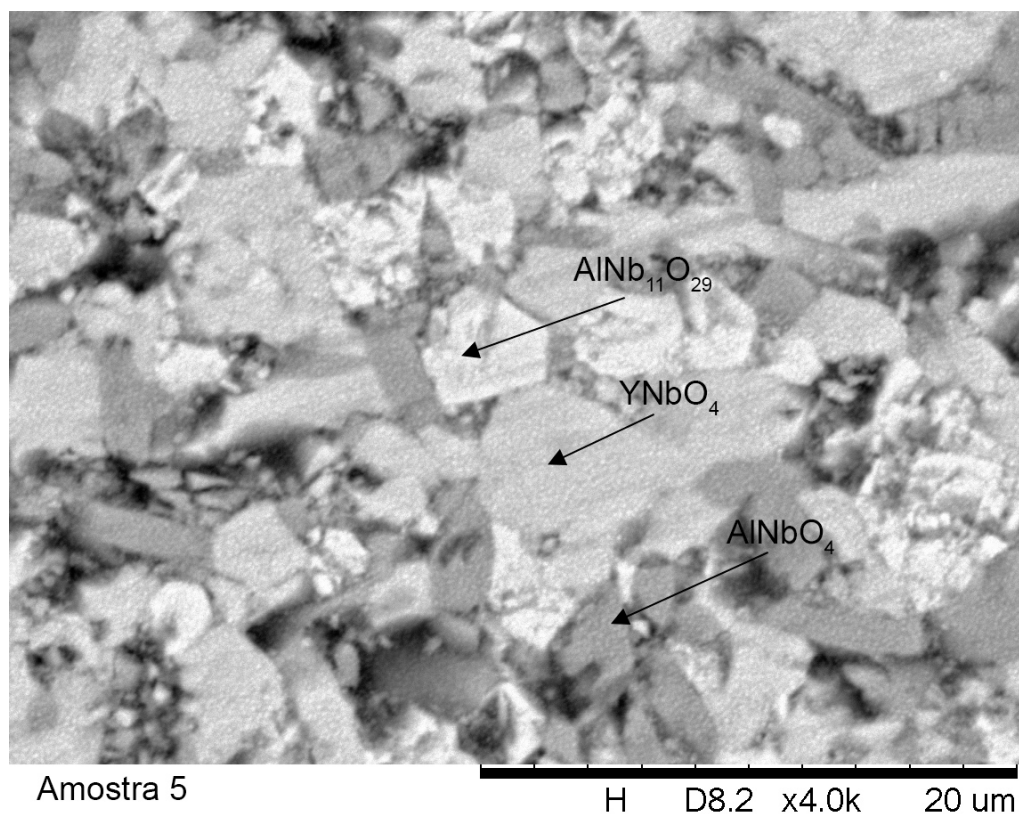
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 24 - Resultados de EDS da composição 4

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
YNbO ₄	Peso	16,615	1,837	39,583	41,966
	Atômico	51,834	3,398	22,223	22,546
Al ₂ O ₃	Peso	43,416	45,813	5,733	5,038
	Atômico	59,901	37,479	1,423	1,197

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 44 - Imagem de MEV da composição 5. Aumento de 4000x



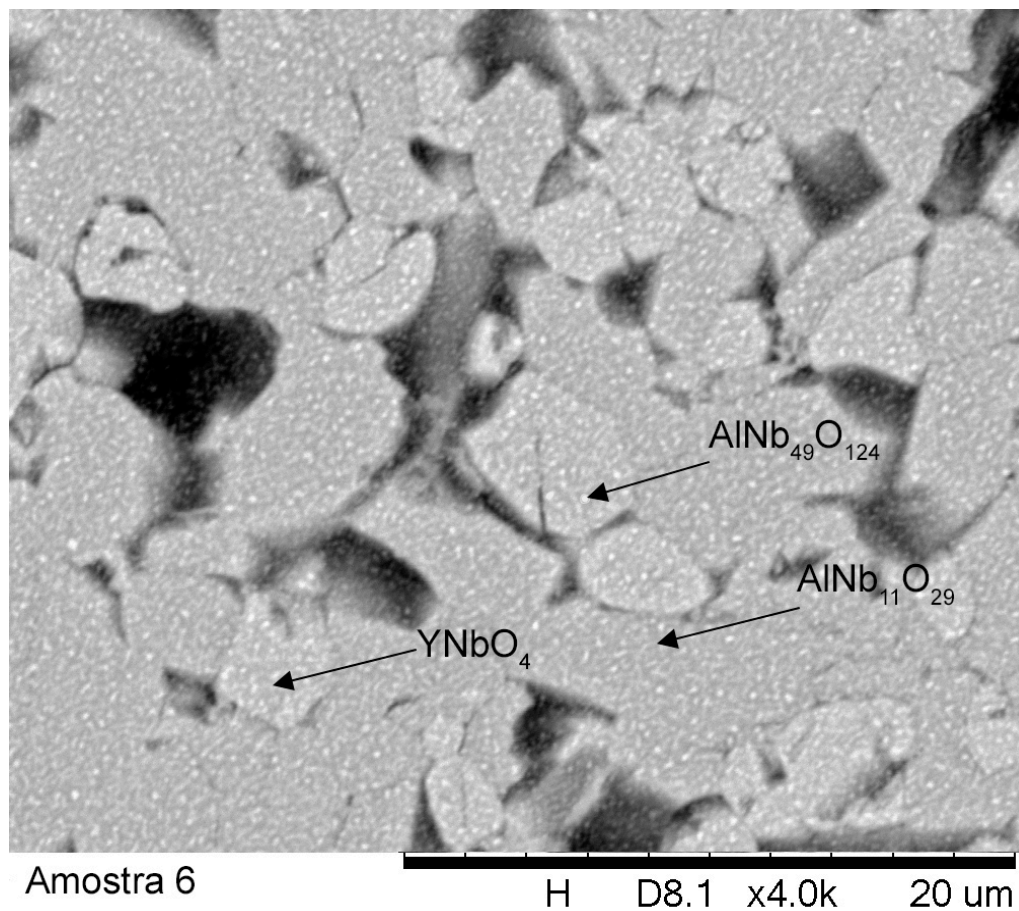
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 25 - Resultados de EDS da composição 5

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
AlNb ₁₁ O ₂₉	Peso	22,401	5,741	2,302	69,556
	Atômico	60,348	8,827	1,135	31,690
YNbO ₄	Peso	16,332	0,608	41,043	42,017
	Atômico	52,155	0,217	23,587	23,107
AlNbO ₄	Peso	27,202	12,415	2,223	58,159
	Atômico	60,477	16,367	0,889	22,267

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 45 - Imagem de MEV da composição 6. Aumento de 4000x



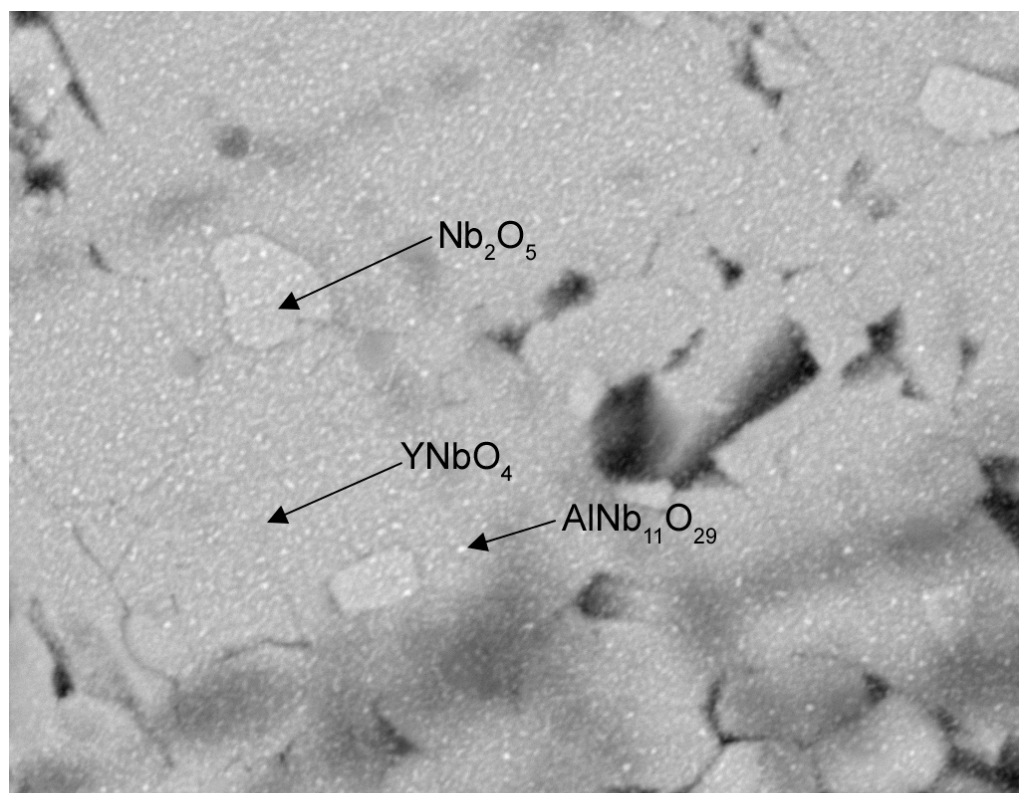
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 26 - Resultados de EDS da composição 6

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
AlNb ₁₁ O ₂₉	Peso	24,474	1,422	1,671	72,434
	Atômico	64,251	2,213	0,789	32,747
YNbO ₄	Peso	15,224	0,058	42,007	42,710
	Atômico	50,457	0,114	25,054	24,376
AlNb ₄₉ O ₁₂₄	Peso	20,359	1,349	1,517	76,775
	Atômico	58,750	2,309	0,788	38,153

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 46 - Imagem de MEV da composição 7. Aumento de 4000x



Amostra 7

H D8.3 x4.0k 20 um

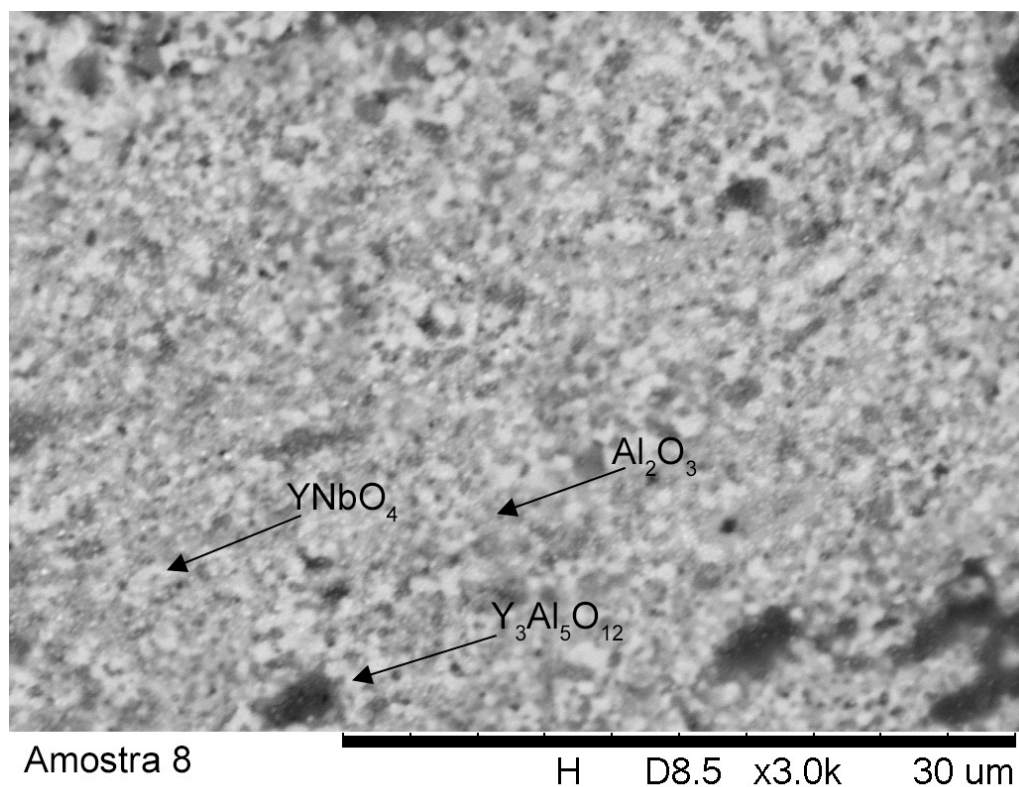
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 27 - Resultados de EDS da composição 7

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
AlNb ₁₁ O ₂₉	Peso	21,605	1,691	0,701	76,003
	Atômico	60,313	2,799	0,352	36,536
YNbO ₄	Peso	15,928	0	39,255	44,817
	Atômico	51,865	0	23,003	25,132
Nb ₂ O ₅	Peso	20,403	0,763	14,847	63,987
	Atômico	59,006	1,309	7,809	31,876

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 47 - Imagem de MEV da composição 8. Aumento de 4000x



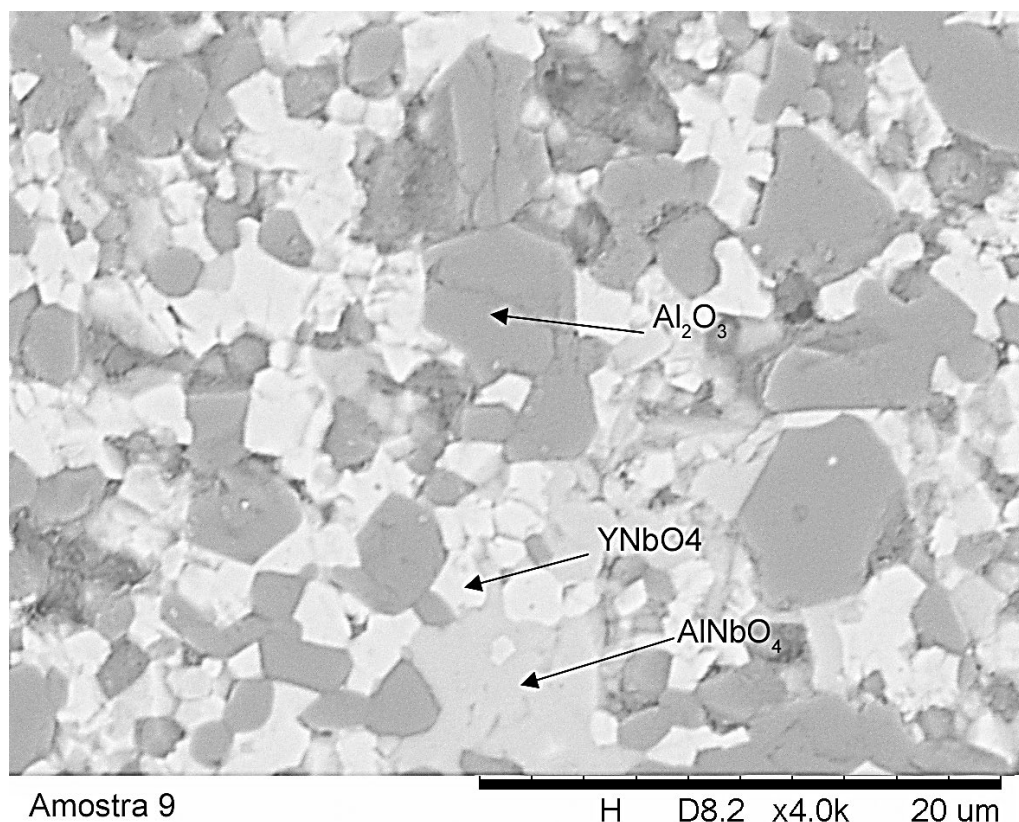
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 28 - Resultados de EDS da composição 8

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
Al_2O_3	Peso	25,914	36,551	27,549	9,985
	Atômico	49,254	39,986	7,491	3,268
YNbO_4	Peso	21,093	4,923	40,094	33,890
	Atômico	56,271	7,370	19,249	17,110
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Peso	24,235	17,419	49,921	8,425
	Atômico	54,111	23,399	20,058	2,432

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Figura 48 - Imagem de MEV da composição 9. Aumento de 4000x



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Tabela 29 - Resultados de EDS da composição 9

Fase	Medida %	Oxigênio	Alumínio	Ítrio	Nióbio
Al ₂ O ₃	Peso	44,126	54,407	0,594	0,873
	Atômico	57,573	42,092	0,139	0,196
YNbO ₄	Peso	17,095	0,592	39,004	43,308
	Atômico	53,551	1,099	21,987	23,362
AlNbO ₄	Peso	22,221	13,892	2,133	61,753
	Atômico	53,575	19,860	0,926	25,639

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na figura 49 é apresentada a seção isotérmica construída a partir dos resultados das análises das composições das 9 composições trabalhadas nesta pesquisa, nesta imagem foi marcada os pontos das composições e os limites de solubilidade das fases.

Comparando esta seção isotérmica com a seção isotérmica das composições quando haviam sido levadas para tratamento térmico por 72 horas, pode ser visto que houve poucas mudanças, especificamente as alterações foram nas regiões das composições 5, 6 e 7.

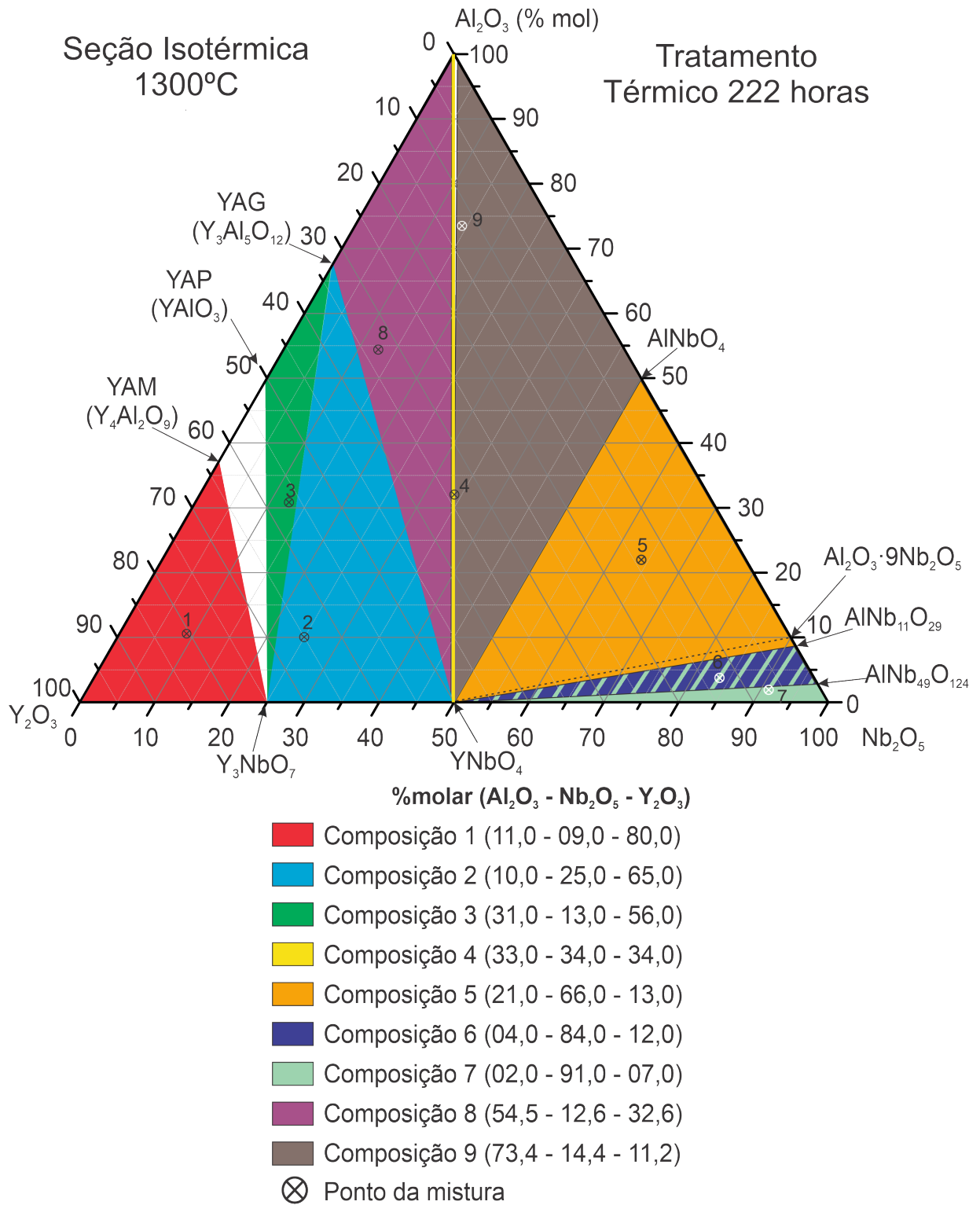
A composição 5 manteve as mesmas fases, um estudo melhor foi realizado e entendido que as fases $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ são as mesmas que range de solubilidade, considerando que as duas regiões são contém fases estequiométricas, sendo que a diferença de uma para outra é de 1%.

A composição 6 se mostrou ser uma região ternária que vai da fase YNbO_4 até a fase $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ e se estendendo a fase $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$, com o ponto da composição ficando mais no centro da região, mostrando que esta região precisou de mais tempo de tratamento térmico para alcançar a estabilidade.

Já a composição 7, que nos resultados obtidos quando a composição havia sido submetida a 72 horas de tratamento térmico, se verificou que era uma região idêntica a região 6 daquela etapa, mostrando que possivelmente as fases ainda não haviam atingido a estabilidade. Após o tratamento térmico de 222 horas, os resultados avaliados mostraram que houve mudanças de indexação de fases, consequentemente mudando a região na seção isotérmica que passou a se estender até a fase Nb_2O_5 . No entanto a outra interface da região ainda coincide com a interface da região 6, ficando parte das duas regiões sobreposta, o que pode indicar falta de estabilidade, necessitando de um tempo maior de tratamento térmico.

Já as demais composições, ou seja, 1, 2, 3, 4, 8 e 9, mantiveram as mesmas fases indexadas verificadas nos resultados das composições com 72 horas de tratamento térmico, com variações na quantidade percentual de fases encontradas conforme apresentada nas tabelas anteriores.

Figura 49 - Seção isotérmica resultante com 222 horas de tratamento térmico



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta os resultados da investigação experimental para a determinação da estabilidade de fases em cerâmicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ e a proposta de uma seção isotérmica desse sistema a temperatura de 1300°C . Pode-se concluir a partir da análise dos resultados que:

- a) Foram identificadas fases que estabilizaram na temperatura de 1300°C
- b) Algumas fases se tornaram estáveis com 72 horas de tratamento térmico, no entanto a maioria necessitou de um tempo maior.
- c) Há ainda regiões que possivelmente não atingiram a estabilidade.
- d) As seguintes regiões trifásicas foram confirmadas, sendo apenas uma delas bifásica: $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9+\text{Y}_3\text{NbO}_7$, $\text{Y}_3\text{NbO}_7+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{YNbO}_4$, $\text{Y}_3\text{NbO}_7+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{YAlO}_3$, $\text{YNbO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNbO}_4$, $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{YNbO}_4+\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{YNbO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlNbO}_4$.
- e) As composições tratadas por 222h confirmaram a existência dos campos trifásicos já identificados e contribuíram para a determinação das regiões $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}$ e $\text{YNbO}_4+\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124}+\text{Nb}_2\text{O}_5$.
- f) Foi possível propor uma seção isotérmica do sistema a 1300°C .

7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Diante do potencial de aplicação desses materiais em estudo, os seguintes trabalhos futuros são sugeridos:

- a) Avaliação de propriedades mecânicas de dureza, compressão e flexão.
- b) Determinação do comportamento das cerâmicas em meios corrosivos.
- c) Avaliação do comportamento de desgaste dessas cerâmicas trifásicas e bifásicas.

REFERÊNCIAS

- ABELL, D. S. *et al.* An investigation of phase stability in the $Y_2O_3-Al_2O_3$ system. **Journal of Materials Science**, v. 9, p. 527-537, 1974. ISSN 10.1007/BF00551870.
- AUERKARI, P. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. **Technical Research Centre Of Finland**. Vuorimiehentie, p. 26. 1996. (951-38-4987-2/1235-0605).
- BAUMANN, N. A. *et al.* Transport of newly synthesized sterol to the sterol-enriched plasma membrane occurs via nonvesicular equilibration. **Biochemistry**, v. 44, n. 15, p. 5816-5826, 2005. ISSN 10.1021/bi048296z.
- BOGO, A. C. O Nióbio brasileiro - material estratégico, 2012. **Universidade Tuiuti do Paraná** Disponível em: <http://tcconline.utp.br/wp-content/uploads/2012/07/o-niobio-brasileiro-material-estrategico.pdf>. Acesso em: 20 out. 2019.
- BONDAR, N. A.; KOROLEVA, L. N.; TOROPOV, N. A. Phase equilibria in the system $Y_2O_3-Nb_2O_5$. **Inorg. Materials**, v. 5, p. 1730-33, 1969.
- CABRAL, R. F. *et al.* Síntese e caracterização do compósito Al_2O_3 -YAG e do Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 aditivados com Nb_2O_5 . **Cerâmica**, v. 58, p. 14-19, 2012.
- COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Óxidos, Produtos**. Araxá: CBMM, 2018. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/oxides.aspx>. Acesso em: 03 outubro 2019.
- CRITCHLEY, L. Yttrium Oxide (Y_2O_3) nanoparticles – properties, applications. **AZoNano**, 2013. Disponível em: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3345>. Acesso em: jan. 2020.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações e preparação de amostras Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, v. I.
- DREELE, R. B. V. Macromolecular crystallography. **Methods in Enzymology**, v. 368, p. 254-267, 2003. ISSN 10.1016.
- EMSLEY, J. Periodic table. **Royal Society of Chemistry**, 2017. Disponível em: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/39/yttrium>. Acesso em: 09 dez. 2019.
- FABRICHNAYA, O.; ALDINGER, F. Assessment of the thermodynamic parameters in the system $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 95, p. 27-39, 2004.
- FALK, G. S. *et al.* Síntese e caracterização de Nb_2O_5 por rota coloidal. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., 2014, Cuiabá. **Anais [...]**. Cuiabá: [s. n.], 2014. p. 9-13.

FEDOROV, N. F. *et al.* Phase equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. **Inorganics Materials**, v. 7, p. 561-563, 1971.

FONSECA, H. T. C. Quantificação de fases por difração de raios X dum cerâmico. **Universidade de Aveiro**. Aveiro. 2011.

FULLPROF SUITE. **FullProf**. 07/2017. ed. Paris: Rodríguez-Carvajal, Juan, 2017. Disponível em: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>. Acesso em: maio 2019.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de SiC: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ com adição de polímeros precursores. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 110-119, Mar. 2008. ISSN 0366-6913.

GOMES, L. B. **Estudo da formação do AlNbO_4 no sistema $(x\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1\text{-x Nb}_2\text{O}_5)$ por técnicas de difração de raios x e microscopia eletrônica em função da composição e temperatura de tratamento térmico**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 181. 2016.

GOMES, L. B. *et al.* Adição de nióbia em alumina e seu efeito na microestrutura do sinterizado. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 23., 2016, Natal. **Anais [...]**. Natal: [s. n.], 2016. p. 524-534.

GONÇALVES, M. C. **Diagramas de fase ternários**. Apostila. IST. Lisboa. 1994.

HWANG, S. J. The effect of microstructure and dispersoids on the mechanical properties of NiAl produced by mechanical alloying, **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 7, p. 1-6, Jun. 1999. ISSN 10.4028.

FIZ Karlsruhe. **ICSD Web**. Leibniz Institute, 2020. Disponível em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>. Acesso em: 2020.

JENKINS, R. *et al.* JCPDS — International centre for diffraction data sample preparation methods in X-Ray powder diffraction. **Cambridge University Press**, v. 1, n. 2, p. 51-63, Jun. 1986.

JIANG, Y. *et al.* Phase relations in the $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system. **Materials Letters**, n. 165, p. 26-28, 2016.

LAYDEN, G. K. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. **Journal of the American Ceramic Society**, Connecticut, v. 46, n. 10, p. 506, 1963. ISSN 10.1111/j.1151-2916.1963.tb13785.x.

LEE, J.-H. *et al.* Phase diagram and oxygen-ion conductivity in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 4, p. 894 - 900, 1998. ISSN 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02424.x.

LIN, C.-K.; HONG, S.-S.; LEE, P.-Y. Formation of NiAl- Al_2O_3 intermetallic matrix composite powder by mechanical alloying technique. **Intermetallics**, v. 8, n. 9-11, p. 1043-1048, Sep. 2000. ISSN 10.1016.

LOPES, O. F. *et al.* Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015. ISSN 0100-4042. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000100106&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 10 janeiro 2020.

MALVERN PANALYTICAL. **A spectris company**. Empyrean. 2020. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/product-range/empyrean-range/empyrean>. Acesso em: 04 maio 2020.

MASSALSKI, T. B. Phase diagrams. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, n. 2, p. 6842-6851, 2001. ISSN 10.1016.

MEDRAJ, M. *et al.* High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃-Y₂O₃ system. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 26, p. 3515-3524, 2006.

MISTURE, S. T.; SNYDER, R. L. X-ray Diffraction. *In*: MISTURE, S. T.; SNYDER, R. L. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2001. p. 9799-9808.

MONTEIRO, M. C. D. A.; RODRIGUES, J. A. J.; CORTEZ, G. G. Síntese e caracterização de catalisadores V/Cr suportado em Nb/Al e avaliação catalítica na decomposição do isopropanol. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 22., 2015, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: [s.n.]. 2015.

NOLZE, G.; KRAUS, W. PowderCell 2.0 for Windows. **Powder Diffraction**, v. 13, p. 256 - 259, 1998.

P. VILLARS, K. CENZUAL. **Pearson's crystal data: Crystal structure database for inorganic compounds** (on DVD). Release 2007/08. ed. Ohio: ASM International®, 2007.

PANALYTICAL B.V. **X'Pert HighScore Plus. 3.0d**. ed. Almelo: [s.n.], 2011.

PELTON, A. D. **Phase diagrams and thermodynamic modeling of solutions**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2019. 401 p.

PRACTICE, T. A.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction theory and practice**. 2. ed. London: RSC, v. 1, 2008.

REIMANIS, I. **Niobium oxide-metal based seals for high temperature applications**. Colorado School of Mines. Golden, CO, p. 13. 2006. (DE-FG26-05NT42537). Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/914532>. Acesso em: 10 janeiro 2020.

ASTRO34. **Moinhos/homogeneizadores de bolas de alta energia**. SamplePrep SPEX 8000M. 2019. Disponível em: <http://www.astro34.com.br/moinhos-homogeneizadores-de-amstras-de-bolas-de-alta-energia-mixermill-splex-sample-prep/>. Acesso em 04 maio 2020

SANTOS, W. N. D.; PAULIN FILHO, P. I.; TAYLOR, R. 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. ISSN 10.1016/S0955-2219(98)80010-1.

SEPULVEDA, P. et al. Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, p. 3021-3024, 2000. ISSN 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01677.x.

SHEN, J. **Advanced Ceramics for Dentistry**. 1. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2013.

SHIMADZU excellence in Science. **Analytical and measuring instruments: XRD 6100**. 2019. Disponível em: <https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/-difratometros/xrd-6100.shtml>. Acesso em: 15 julho 2020.

SILVA, C. S. D. DNPM. **Agência nacional de mineração**, 2001. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio/view>. Acesso em: 21 jul. 2018.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 01-184, Jan. 2001. ISSN 10.1016.

TANG, X.; YU, Y. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9232-9238, set. 2015. ISSN 0272-8842.

TORRES, C. S.; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. **Matéria (Rio de Janeiro)**, R. de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 88-95, jan. 2010. ISSN 10.1590.

UEHARA, S.; HIDEKI, J. L. **Estudo de materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al₂O₃) e carbeto de nióbio (NbC) obtidos por diferentes técnicas de sinterização**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015. (10.11606/D.18.2015.tde-29092015-144827).

VILLARS, P. **Pearson's handbook: crystallographic data for intermetallic phases**. [S.l.]: ASM International, v. 2, 1998.

WANG, R. et al. Synthesis of nitrogen-doped KNbO₃ nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light. **Chemical engineering journal**, v. 226, n. 15, p. 123-130, 2013. ISSN 10.1016.

WARSHAW, I.; ROY, R. Stable and metastable equilibria in the systems Y₂O₂-Al₂O₃, and Gd₂O₃-Fe₂O₃. **American Ceramic Society**, v. 42, n. 9, p. 434-438, 1959. ISSN 10.1111/j.1151-2916.1959.tb12970.x.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. 1. ed. [S.I.]: Springer-Verlag, v. 1, 2011.

YASHIMA, M. et al. Raman spectral characterization of existing phases in the Y_2O_3 - Nb_2O_5 system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 10, p. 1593-1597, 1997. ISSN 10.1016.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford, 2002.

ZHANG, X. et al. Preparation and characterization of Nb_2O_5 - Al_2O_3 system ceramics with different Al_2O_3 additions. **Key Engineering Materials**, v. 544, p. 60-63, mar. 2013. ISSN 1013-9826.

ZHAO, P. et al. Error analysis and correction for quantitative phase analysis based on rietveld-internal standard method: whether the minor phases can be ignored? **Crystals**, v. 8, p. 110, fev. 2018. ISSN doi:10.3390/cryst8030110.

ZUEV, M. G. Phase relations in ternary oxide systems of Group III and VB elements in a subsolidus region. **Ternary oxide compounds**, Russian Chemical Reviews, v. 69, p. 551-571, 2000.

APÊNDICE A – Resultados DRX com 72 horas de tratamento térmico

Tabela 30 – Resultados do Difração de Raios X com 72h de Tratamento Térmico

Composição	Fase	Ficha	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)	ICSD	% da Fase	Cristalito (Å)	R (Bragg)	D (Å) pico 100%	Goodness 87ff it (X ²)	Rp	Rwp	Rexp
1	Y ₂ O ₃	01-086-1326	Cúbico	Ia-3	206	10,5981	10,5981	10,6038	90	90	90	82420	30,31	470,4		3,03471	2,677670	4,30927	5,82781	3,56145
	Y ₄ Al ₂ O ₉	01-083-0933	Monoclínico	P21/c	14	7,3781	10,4735	11,1253	90	108,54	90	63650	33,95	598,5						
	Y ₃ NbO ₇	00-036-1353	Cúbico	Fm-3m	225	5,245	5,245	5,245	90	90	90	109064	35,74	912,6						
2	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	C12/c1	15	6,41775	7,90709	6,775069	90	79,056	90	430015	19,52	27913,4	3,54	3,02118	3,435545	8,35499	6,99486	3,77382
	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	01-073-1370	Cúbico	Ia-3d	230	12,00393	12,00393	12,00393	90	90	90	41145	21,55	743,7	5,08					
	Y ₃ NbO ₇	00-036-1353	Cúbico	Fm-3m	225	5,245	5,245	5,245	90	90	90	109064	58,93	505,9	9,86					
3	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	01-073-1370	Cúbico	Ia-3d	230	12,00081	12,00081	12,00081	90	90	90	23848	40,68	27913,4	3,2	3,02705	2,95477	5,16226	6,91085	4,0204
	Y ₃ NbO ₇	00-036-1353	Cúbico	Fm-3m	225	5,24272	5,24272	5,24272	90	90	90	109064	52,52	27913,4	6,32					
	YAlO ₃	01-087-1288	Ortorrômbico	Pbnm	62	5,31051	7,3827	5,18083	90	90	90	83027	6,79	2883	4,26					
4	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	2/m	15	7,03958	10,95302	5,07026	90	131,45	90	20335	80,1	292,9	3,11	2,95849	6,73588	7,2856	9,571	3,68744
	Al ₂ O ₃	01-071-1683	Hexagonal	-3m1	167	4,75536	4,75536	12,9869	90	90	120	10425	19,9	1841,5	3,05					
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
5	AlNbO ₄	01-072-2083	Monoclínico	2/m	15	12,1446	3,73353	6,48182	90	107,61	90	20342	54,03	1419,8	9,98	3,55267	15,85815	10,344	16,9783	4,26353
	AlNb ₁₁ O ₂₉	00-022-0009	Monoclínico	2/m	15	20,5478	3,81289	15,56787	90	113,34	90	310298	44,65	1330,5	8,06					
	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	2/m	15	67,5075	10,75534	42,67046	90	3,491	90	20335	1,33	27913,4	13,45					

Tabela 31 – Resultados do Difração de Raios X com 72h de Tratamento Térmico (conclusão)

Composição	Fase	Ficha	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)	ICSD	% da Fase	Cristalito (Å)	R (Bragg)	D (Å) pico 100%	Goodness of fit (X ²)	Rp	Rwp	Rexp
6	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	C2/c	15	7,037	10,945	5,298	90	134,07	90	20335				3,56687				
	AlNb ₁₁ O ₂₉	00-022-0009	Monoclínico	A2/a	15	31,14	3,813	20,55	90	113,26	90	310298								
	Al ₂ O ₃ ·9Nb ₂ O ₅	00-016-0545																		
7	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	C2/c	15	7,037	10,945	5,298	90	134,07	90	20335				3,56817				
	AlNb ₁₁ O ₂₉	00-022-0009	Monoclínico	A2/a	15	31,14	3,813	20,55	90	113,26	90	310298								
	Al ₂ O ₃ ·9Nb ₂ O ₅	00-016-0545																		
8	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	C2/c	15	7,3191	11,057	5,187	90	134,32	90	430015	41,39	256,8	2,44	2,68447	3,4445	5,37364	7,55094	4,06853
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	01-073-1370	Cúbico	m-3m	230	12,002	12,002	12,002	90	90	90	41145	40,79	27913,4	4,11					
	Al ₂ O ₃	00-043-1484	Hexagonal	-3m1	167	4,844	4,844	13,27	90	90	120	10426	17,82	27913,4	4,17					
9	Al ₂ O ₃	01-074-1081	Romboédrico	R-3c	167	5,128	5,128	5,128	90	90	90	10426	55,11	27913,4	3,82	3,12294	1,36792	4,36524	5,71254	4,18266
	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	2/m	15	7,037	10,945	5,298	90	134,07	90	20335	43,29	487,9	2,73					
	AlNbO ₄	01-072-2083	Monoclínico	2/m	15	12,151	3,735	6,486	90	107,63	90	184515	1,6	727,7	3,39					

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

APÊNDICE B – Resultados DRX com 222 horas de tratamento térmico

Tabela 32 - Resultados da Difração de Raios X com Tratamento Térmico de 222 horas

Composição	Fase	Ficha	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)	ICSD	% da Fase	Cristalito (Å)	R (Bragg)	D (Å) pico 100%	Goodness of fit (X ²)	Rp	Rwp	Rexp
1	Y ₂ O ₃		Cúbico	1a-3	206	10,59708	10,59708	10,59708	90	90	90	82420	31,43	485,1	3,84	3,0377	1,8174	10,99744	15,56842	11,55657
	Y ₄ Al ₂ O ₉		Monoclínico	P21/c	17	7,3941	10,458	11,101	90	109	90	63650	30,19	367,8	6,11					
	Y ₃ NbO ₇		Cúbico	Fm-3m	225	5,2606	5,2606	5,2606	90	90	90	109064	38,37	866,4	1,87					
2	YNbO ₄		Monoclínico	C12/c1	15	7,042	10,952	5,07	90	131	90	20335	13,97	27913,4	5,88301	3,08216	2,12494	12,58638	16,95848	11,63358
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂		Cúbico	1a-3d	230	12,0013	12,0013	12,0013	90	90	90	41145	9,45	27913,4	7,08862					
	Y ₃ NbO ₇		Cúbico	Fm3-m	225	5,2422	5,2422	5,2422	90	90	90	109064	76,58	27913,4	2,97841					
3	Al ₅ Y ₃ O ₁₂	01-079-1892	Cúbico	m-3m	230	12,00222	12,00222	12,00222	90	90	90	67103	44,63	2773,6	6,83	3,0243	3,66038	16,70159	22,47412	11,7468
	Y ₃ NbO ₇	00-036-1353	Cúbico	m-3m	225	5,2439	5,2439	5,2439	90	90	90	109064	51,19	27913,4	10,23					
	YAlO ₃	01-087-1289	Ortorrômbico	mmm	62	5,31951	7,37495	5,18192	90	90	90	83028	4,18	1579,4	9,88					
4	YNbO ₄		Monoclínico	C 1 2/c 1	15	7,03761	10,94966	5,06793	90	131	90	20335	80,7	474,9	4,71	2,96159	2,68484	13,7789	19,1732	11,7014
	Al ₂ O ₃		Hexagonal	-3m1	167	4,75555	4,75555	12,98335	90	90	120	10426	19,3	27913,4	5,23					
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
5	AlNb ₁₁ O ₂₉	00-022-0009	Monoclínico	2/m	12	20,54403	3,81276	15,5604	90	113	90	310298	48,6	1635,9	16,15	2,9593	4,60897	19,81082	25,01532	11,6521
	AlNbO ₄	00-041-0347	Monoclínico	2/m	12	12,14682	3,73412	6,483	90	108	90	24078	25,7	27913,4	18,11					
	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	2/m	15	7,03384	10,94279	5,06952	90	131	90	20335	25,7	27913,4	8,83					

Tabela 33 - Resultados da Difração de Raios X com Tratamento Térmico de 222 horas (conclusão)

Composição	Fase	Ficha	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alpha (°)	Beta (°)	Gamma (°)	ICSD	% da Fase	Cristalito (Å)	R (Bragg)	D (Å) pico 100%	Goodness of fit (X ²)	Rp	Rwp	Rexp
6	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	C2/c	15	7,037	10,945	5,298	90	134	90	20335				3,57562				
	AlNb ₁₁ O ₂₉	00-022-0009	Monoclínico	A2/a	15	31,14	3,813	20,55	90	113	90									
	AlNb ₄₉ O ₁₂₄	00-022-0020	Monoclínico			29,78	3,825	21,14	90	94,7	90									
7	YNbO ₄	01-072-2077	Monoclínico	C2/c	15	7,0351	10,94395	5,06961	90	131	90	20335	13,46	2763,4	9,96	3,57338	4,9398	20,20763	25,58139	11,50983
	AlNb ₁₁ O ₂₉	00-022-0009	Monoclínico	C 2/m	12	20,54609	3,81346	15,56075	90	113	90	310298	81,59	2607,3	15,6					
	Nb ₂ O ₅	01-072-1484	Tetragonal	I 4/mmm	139	20,35653	20,35653	3,83484	90	90	90	17027	4,96	488,5	15,68					
8	YNbO ₄		Monoclínico	2/m	15	7,04152	10,95731	5,07031	90	131	90	10426	40,3	395,6	5,19	2,68248	2,42788	13,62506	18,27715	11,72993
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂		Cúbico	m-3m	230	12,00424	12,00424	12,00424	90	90	90	41145	43,01	27913,4	5,18					
	Al ₂ O ₃		Hexagonal	-3m1	167	4,75712	4,75712	12,9902	90	90	120	10426	16,69	1794,7	3,89					
9	Al ₂ O ₃		Hexagonal	-3m1	167	4,75748	4,75748	12,98886	90	90	120	10426	54,7	27913,4	4,65	2,95856	2,20689	13,3906	18,10764	12,18909
	YNbO ₄		Monoclínico	2/m	15	7,03835	10,95462	5,07089	90	131	90	20335	38	585	4,54					
	AlNbO ₄		Monoclínico	2/m	12	12,15822	3,73334	6,49229	90	108	90	20342	7,3	27913,4	6,9					

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).