UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T2354

18/12/95

Caracterização de Hidróxidos e Óxidos de Alumínio
Comerciais por Métodos Óptico-Eletrônicos

Angela Maria Pizzo Passaro

Tese apresentada ao Instituto de
Física, para obtenção do título
de Doutor em Ciências

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Helena de Souza Santos (IFUSP - orientadora)

Prof. Dr. Gustavo L. Vigna (CNEA- Bs.As. Argentina)

Prof. Dr. Waldemar Monteiro (IPEN/SP)

Prof. Dr. Sérgio Rodrigues (Escola Politécnica - USP)

Prof. Dr. Marcos Nogueira Martins (IFUSP)

Iberê Luiz Caldas

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SÃO PAULO

1995

Helena Souza Santos

502.82

P 286c

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Passaro, Angela Maria Pizzo

**Caracterização de hidróxidos e óxidos de
alumínio comerciais por métodos óptico-eletrônicos.
São Paulo, 1995.**

**Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Geral.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Helena de Souza Santos**

**Unitermos: 1. Microscopia eletrônica; 2. Microanálise;
3. Alumina; 4. Caracterização de materiais; 5. Cerâmica
avançada.**

SP/IF/SBI-56/95

aos meus pais .

Agradecimentos:

à Dra. Helena, orientadora deste trabalho, por ter me iniciado em microscopia eletrônica, pelo carinho e ensinamentos, estendidos a todas as áreas;

ao Dr. Pêrsio, pelas amostras, referências e valiosas sugestões dadas;

ao prof.Dr. Pedro Kiyohara, à Dra. Marina Silveira e à profa. Teresa Wagner Campos, por estarem sempre dispostos a ensinar, participando e colaborando em todos os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Microscopia Eletrônica;

ao prof.Dr. Miguel Ipohorski, pela amizade e pelo melhor exemplo profissional que recebi em minha vida;

ao Dr. Gustavo Vigna e Sr. Daniel Hermida, pelo modo que me receberam em seu grupo, possibilitando o acréscimo de duas técnicas à proposta deste trabalho;

à Simone, à Terezinha e ao Sílvia, pela amizade, disposição, competência e presteza, demonstrados em todas as atividades do LME;

à Maria Lúcia, à Marília e à Marta, colegas de tese, pelo apoio e pela participação das dificuldades e alegrias do trabalho;

ao Alexandre, pela colaboração e amizade sempre presente;

ao Luiz Alberto, pela estima e incentivo;

a TODOS os meus amigos, pela paciência que demonstraram, principalmente neste último período;

aos meus pais, pelo apoio incondicional a todas as minhas decisões;

e, finalmente, ao Angelo, pelo apoio, carinho e compreensão.

A todos, muito obrigada.

Angela

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
 <u>I - INTRODUÇÃO</u>	 1
I.1 - Alumina como um material de Cerâmica Avançada	1
I.2 - Propriedades das aluminas	6
I.3 - Aplicações	8
I.4 - Microscopia Eletrônica de Hidróxidos de Alumínio e Aluminas	9
 <u>II - MATERIAIS E MÉTODOS</u>	 11
<u>II.1 - AMOSTRAS</u>	11
II.1.a - Introdução	11
II.1.b - Hidróxidos de Alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_3$	13
II.1.c - Óxidos de Alumínio - Al_2O_3	15
 <u>II.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)</u>	 22
II.2.a - Princípios	22
II.2.b - Parte Experimental	
II.2.b.1 - Preparação das Amostras	29
II.2.b.2 - Equipamento Utilizado	29
 <u>II.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</u>	 30
II.3.a.1 - Princípios	30
II.3.a.2 - Comparação entre o MET e o MEV	34
II.3.b - Parte Experimental	
II.3.b.1 - Preparação das Amostras	35
II.3.b.2 - Equipamento Utilizado	35
 <u>II.4 - MICROANÁLISE POR RAIOS-X</u>	 36
II.4.1 - Espectrômetro Dispersivo em Comprimento de Onda (WDS)	38
II.4.1.a - Princípios	38
II.4.1.b - Parte Experimental	

II.4.1.b.1 - Preparação das Amostras	41
II.4.1.b.2 - Equipamento Utilizado	42
II.4.2 - Espectrômetro Dispersivo em Energia (EDS) - Princípios	43
II.4.3 - EDS/MEV	47
II.4.3.a - Princípios	47
II.4.3.b - Parte Experimental	
II.4.3.b.1 - Preparação das Amostras	47
II.4.3.b.2 - Equipamento Utilizado	47
II.4.4 - EDS/MEA	
II.4.4.a - Princípios	48
II.4.4.b - Parte Experimental	
II.4.4.b.1 - Preparação das Amostras	48
II.4.4.b.2 - Equipamento Utilizado	48
II.4.5 - Comparação entre os Espectrômetros	49
<u>II.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)</u>	50
II.5.a - Princípios	50
II.5.b - Parte Experimental	
II.5.b.1 - Preparação das Amostras	53
II.5.b.2 - Equipamento Utilizado	53
<u>II.6 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)</u>	54
II.6.a - Princípios	54
II.6.b - Parte Experimental	
II.6.b.1 - Preparação das Amostras	57
II.6.b.2 - Equipamento Utilizado	57
<u>III - RESULTADOS</u>	58
III.1- Alcoa C-30	58
III.2 - Gibsita Bayer CBA (Cia. Brasileira de Alumínio)	64
III.3 - Alcoa Hidral 710	70
III.4 - Gibsita Weiser	73
III.5 - Alcoa A-1	79

III.6 - Alcoa A-2	83
III.7 - Alcoa APC-2011	86
III.8 - Alcoa A-16	91
III.9 - Alcan S-3	96
III.10 - Alumina ATR - FTI-Lorena	101
III.11 - Baikowski BaikaloX CR-6	105
III.12 - Alcoa Tabular T-61	109
III.13 - Norton - Alumina Eletrofundida Branca	112
III.14 - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca	116
III.15 - Elfusa Eletrofundida Alundum Rosa	120
 <u>IV - DISCUSSÃO</u>	 124
IV.1 - Estrutura Cristalina	124
IV.2 - Transformações Térmicas	126
IV.3 - Morfologia	127
IV.4 - Composição Elementar	129
 <u>V - CONCLUSÕES</u>	 137
 Referências	 139

*Caracterização de Hidróxidos e Óxidos de Alumínio Comerciais por Métodos
Óptico-Eletrônicos*

RESUMO

A tese proposta teve por objetivo caracterizar óxidos e hidróxidos de alumínio sintéticos comerciais por métodos óptico-eletrônicos (microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de elétrons, microanálise por espectrometria dispersiva em comprimento de onda e por espectrometria dispersiva em energia), além da difração de raios-X e análise térmica diferencial.

Os quatro hidróxidos de alumínio estudados foram gibsitais, de fórmula química $\text{Al}(\text{OH})_3$, três dos quais sintetizados industrialmente pelo processo Bayer (cujo precursor é o aluminato de sódio) e o outro resultante do processo Weiser, de laboratório (com o aluminato de potássio como precursor). Os onze óxidos de alumínio, ou aluminas (de fórmula química Al_2O_3), estudados foram sintetizados por vários processos: baixa e alta calcinação, redução aluminotérmica, calcinação de alumen de amônio e eletrofusão; variando no teor de sódio presente.

No caso desta Tese, a microscopia eletrônica de varredura permitiu uma descrição morfológica dos materiais analisados e, quando acoplada à microanálise de raios-X, permitiu uma análise química elementar. A microscopia eletrônica de transmissão possibilitou uma descrição da morfologia da fração de dimensões coloidais; sendo, também, utilizado como câmara de difração para a identificação cristalográfica das amostras. Os melhores dados de composição quantitativos foram obtidos por microanálise, através de espectrometria dispersiva em energia obtidos em EDS/MEA.

A difração de raios-X possibilitou a identificação dos compostos cristalinos presentes nas amostras; enquanto a análise térmica diferencial forneceu dados sobre reações exotérmicas e endotérmicas que as amostras sofrem durante o aquecimento, que transforma a gibsitais nas aluminas de transição e alumina-alfa.

O microscópio analítico, que permite imagens morfológicas assim como informações sobre a estrutura cristalina e a composição química elementar, firmou-se como a mais poderosa ferramenta de caracterização para uma indústria dedicada à produção de hidróxidos e óxidos de alumínio.

*Characterization of Commercial Aluminum Hydroxides and Oxides -
Electron-Optical Methods*

ABSTRACT

The aim of the present Thesis was the characterization of commercial synthetic aluminum hydroxides and oxides by electron-optical methods (scanning and transmission electron microscopy, electron diffraction, energy dispersive spectrometry and wavelength dispersive spectrometry) besides X-ray diffraction and differential thermal analysis.

The four aluminum hydroxides studied were gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), three of which were synthesized by the Bayer process (sodium aluminate as precursor) and the other resulting from the Weiser process (potassium aluminate as precursor). The eleven aluminum oxides or aluminas (Al_2O_3) were synthesized by several processes: low and high calcination aluminothermic reduction, ammonium alum calcination and electromelting; all of them with varying sodium content.

In this Thesis the scanning electron microscopy allowed a morphological description of the samples, and when associated to X-ray microanalysis allowed an elemental chemical analysis. The transmission electron microscopy allowed a morphological description of the colloidal dimensions fraction; it was also used as a diffraction camera for crystallographic identification. The better quantitative analysis results were obtained by X-ray microanalysis using EDS/AEM.

The X-ray diffraction allowed the identification of crystalline compounds; the differential thermal analysis gave data about the exo and endothermic reactions suffered by the gibbsite, by the transition aluminas and by the alpha-alumina.

The analytical microscope, which allowed morphological images as well as information about the crystalline structure and the elemental chemical composition, was established as the most powerful tool for the characterization in an industry dedicated to the production of aluminum hydroxides and oxides.

I - INTRODUÇÃO

Os novos materiais são classificados segundo sua estrutura interna em: Cerâmicos, Poliméricos, Metálicos e Compósitos. Os novos materiais cerâmicos são utilizados para a fabricação de peças de Cerâmica Avançada. A expressão Cerâmica Avançada engloba materiais cerâmicos projetados, sintéticos, de grande reprodutibilidade e de alto desempenho que possuem requisitos rigorosos de composição, de pureza das matérias-primas, do controle da microestrutura, com processo industrial sofisticado e, obviamente, com custo de produção e/ou preço de venda por unidade de massa maior do que aqueles da Cerâmica Tradicional. As matérias-primas utilizadas recebem o nome de "pó cerâmico".

Dentre os novos materiais alguns constituem realmente inovações, como por exemplo, o carbetto de boro (B_4C_3) que se distingue por suas excepcionais propriedades físicas. De outro lado, existem materiais cujo início de uso data da segunda guerra mundial, devido às suas excelentes propriedades dielétricas e mecânicas: é o caso das aluminas e dos hidróxidos de alumínio, que desde então tem seu uso se ampliando graças à variedade de características físicas e químicas com que é possível desenvolver produtos comerciais (Gitzen, 1970). Este fato tem levado a alumina a ser o "novo material" mais importante atualmente em uso em Cerâmica Avançada (Hart, 1990).

Os dados publicados na literatura sobre alumina e hidróxido de alumínio para diferentes finalidades colocam ênfase na estrutura cristalina e no teor de alguns elementos químicos presentes no material, não se preocupando em caracterizar outros aspectos dos cristais, fundamentais para a sua utilização, como a sua morfologia.

Assim, o objetivo desta Tese é caracterizar morfológica, estrutural e composicionalmente quinze amostras de hidróxidos de alumínio e de aluminas sintéticos comerciais, por oito métodos diferentes (microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de elétrons, microanálise por espectrometria dispersiva em comprimento de onda, por espectrometria dispersiva em energia associada a microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios-X e análise térmica diferencial), dando ênfase aos métodos óptico-eletrônicos.

1.1 - Alumina como um material de Cerâmica Avançada

A alumina é um nome químico específico definindo o óxido de alumínio de fórmula Al_2O_3 . O composto químico óxido de alumínio ou alumina, à temperatura ambiente, geralmente é um pó de cor branca, microcristalino, com ponto de fusão elevado ($2050^\circ C$ - Dörre e Hubner, 1984).

A estrutura cristalina da alumina está esquematizada e descrita em detalhes na referência de Krebs (1968) tendo sido refinada pelo professor Y. Tomokiyo do "Research Laboratory of High Voltage Electron Microscope" da Kuishu University no Japão. Essa estrutura foi apresentada em conferência intitulada "Convergent-beam electron diffraction and quantitative

analysis of crystal structure", no Colóquio da SBME em Caxambú, MG em 1991 e pessoalmente cedida pelo prof. Tomokiyo (Figura I.1). Trata-se de um cristal iônico cuja estrutura é constituída por cátions Al^{3+} e ânions O^{2-} . A estrutura da alumina pode ser vista como um empacotamento hexagonal fechado de íons de oxigênio formando camadas paralelas ao plano [0001] (*não indicadas na figura*). Somente dois-terços dos interstícios octaédricos entre as camadas de oxigênio são ocupados pelos íons de alumínio, mantendo o balanceamento das cargas. A rede pode ser, aproximadamente, descrita por camadas alternadas de íons de alumínio e oxigênio. Três arranjos diferentes das camadas de alumínio são possíveis (α, β, γ) dependendo da posição das lacunas. Chamando as camadas de oxigênio de A e B, a seqüência de empilhamento completa da rede será: A- α -B- β -A- γ -B- α -A- β - γ -A. Isto somente é reproduzido depois da sexta camada de oxigênio ou depois que a seqüência α, β, γ é repetida duas vezes. Na figura [$A_1 A_2 A_3 C$] são os índices de Miller-Bravais que descrevem as direções cristalográficas da cela unitária hexagonal; com os seguintes valores dos parâmetros cristalográficos: $a_0=4,760\text{\AA}$, $C_0=12,98\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, segundo Pauling e Hendricks (Bragg 1937). Como foi essa a primeira estrutura cristalina estabelecida para a alumina, recebeu o nome de "alumina-alfa". Posteriormente, outras aluminas sintéticas, com estruturas cristalinas diferentes foram descobertas: beta (hexagonal); chi (cúbica), gama (cúbica); kappa (hexagonal); theta (monoclinica) e delta (tetragonal). Estas aluminas, observadas durante a transformação do hidróxido de alumínio em alumina, receberam o nome de aluminas de transição (Russell, 1950) e incluem o grupo das fases que seguem a queima entre a gibsitita, a boemita e a alumina-alfa (figura I.2). Note-se que a transformação das aluminas de transição em alumina-alfa é irreversível, não sendo observada na natureza.

Figura I.1 - Estrutura Cristalina da Alumina

Figura I.2 - Sequência de desidroxilação de Hidróxidos de Alumínio no Ar

A alumina-alfa ocorre na natureza na forma de micro e macro cristais, constituindo o mineral "córindon". Esse mineral pode ocorrer com diferentes cores: vermelha, azul, amarela, verde, cinzenta e também incolor (leuco-safira). As pedras preciosas rubi, de cor vermelha, e safira, de cor azul, contém respectivamente, cromo, ferro e titânio na estrutura cristalina; nelas há substituição isomórfica do alumínio por esses elementos. Córindons verdes e amarelos correspondem a proporções diferentes de Fe^{2+} e Fe^{3+} (Deer e colaboradores, 1966).

Quando o córindon contém inclusões do óxido de ferro, magnetita Fe_3O_4 , de cor preta, recebe o nome de "esmeril", que na forma de grãos ou partículas milimétricas, é usado como abrasivo, uma vez que na Escala Mohs o córindon tem dureza 9 (sendo 8 a do quartzo e 10 a do diamante); o uso generalizado fez com que, popularmente, o nome esmeril seja usado como sinônimo de material abrasivo.

Rubis e safiras sintéticas podem ser produzidos industrialmente pelo processo Verneuil (Seidler, 1964), que utiliza um maçarico de hidrogênio e oxigênio cuja temperatura da chama é da ordem de 5000°C ; podem também ser sintetizados hidrotérmicamente. Essa pedras preciosas, naturais e sintéticas, não foram estudadas na presente Tese.

Precusores em Cerâmica Avançada :

É importante notar que a Cerâmica Avançada não usa o termo "matéria prima" que é aplicado aos materiais naturais usados na Cerâmica Tradicional: argilas, quartzo, feldspato e outros. Como a primeira utiliza sempre materiais sintéticos, com pureza projetada e controlada, as expressões são as seguintes: (a) o composto químico de pureza controlada que gera o que seria "matéria prima" ou o que se denomina o material de Cerâmica Avançada, também com pureza controlada, recebe o nome de "precursor"; (b) o "material de Cerâmica Avançada" é o processado adequadamente (conforme o produto ou peça cerâmica a ser fabricada) e tem-se "pó cerâmico" pronto para ser usado: esse é então conformado e queimado em forno.

Assim, o hidróxido de alumínio é o precursor usual da alumina-alfa para Cerâmica Avançada: por exemplo, a Alcoa A-16SG é o *pó cerâmico* processado, pronto para o uso (tabela I.1, adaptada da tabela 5.6, página 168 - Richerson, 1982); enquanto o bauxito é o *matéria prima* natural do hidróxido de alumínio.

Especificações das aluminas :

Fuerstenau e Mular (1965) discutem a caracterização de sistemas de partículas em engenharia cerâmica, relacionando as propriedades que dependem da natureza física das partículas (tais como: forma, distribuição de tamanho, área superficial, porosidade, empacotamento, densidade, fluxo, permeabilidade e fluxo de calor em extratos de empacotamento) e as propriedades que dependem da natureza química das partículas (por exemplo: interfaces sólido-fluido, reatividade dos sólidos, estequiometria, impurezas além de propriedades elétricas e magnéticas). Segundo Reed (1988), as características gerais de uma partícula ou de um sistema de partículas estão listadas na tabela I.2 (extraída da tabela 5.1, página 62, Reed, 1988). A caracterização completa é considerada pelo autor uma tarefa impossível; assim, para cada material e cada aplicação, deve-se considerar os itens necessários e suficientes. Algumas informações podem ser fornecidas pelo fabricante da alumina em catálogo de dados: a tabela I.3 (retirada da tabela 5.2, página 63, Reed, 1988) lista especificações típicas de pós de alumina muito finos e puros. A composição e o teor de impurezas são bastante completas e a fase cristalina predominante é identificada; também são apresentados dados sobre a área específica, sobre a aglomeração e as dimensões dos cristais. A tabela I.4 (extraída da tabela 5.3, página 64, Reed, 1988) apresenta as especificações de três aluminas Bayer, produzidas pela Alcoa (Aluminum Company of America, Pittsburg): observa-se que, muito embora as variáveis especificadas sejam muito parecidas, estes materiais variam quanto à pureza em composição química, às dimensões dos cristais aglomerados e, conseqüentemente, quanto às suas aplicações. Flock (1978) discute critérios de caracterização de aluminas, segundo o processamento prévio das matérias-primas (calcinação e precipitação) e seu comportamento cerâmico (reatividade e processabilidade). As aluminas são classificadas de acordo com sua reatividade, estruturas de aglomerados e pela distribuição de fases e impurezas presentes.

As aluminas podem ser produzidas em abundância devido à grande porcentagem de bauxito existente nas rochas da crosta terrestre (25%) e ao baixo custo do Processo Bayer, uma vez que este permite a reciclagem do hidróxido de sódio usado como matéria-prima:

A alumina é moída em moinho de bolas revestido com tijolos de alumina e com bolas também de alumina com pureza igual ou superior à do pó que está sendo processado. Para a moagem à seco, a adição de 0,6% em peso de trietanolamina reduz em 20 a 30% o tempo de processamento na faixa de 1 a 5 micrometros (Petencost, 1976).

Pureza do hidróxido de alumínio e da alumina provenientes do Processo Bayer :

Os contaminantes potenciais da alumina-alfa final estão restritos à sílica da caulinita existente no bauxito, ao ferro e ao titânio, tanto do bauxito como da solução reciclada de hidróxido de sódio utilizada para a dissolução do hidróxido de alumínio em aluminato de sódio.

**Tabela I.1 - Intervalo de características de pós cerâmicos de Al_2O_3
produzidos por precipitação usando o Processo Bayer**

	Tipo	Na ₂ O	Tamanho médio das partículas (μm)	Área superficial (m ² /g)	Razão de compactação	Densidade final (g/cm ³)
Alta pureza não reativa	Alcoa A-10	0,06	>5	0,20	—	—
"	Alcoa A-14	0,06	—	0,60	—	—
"	Alcan C-75	0,01	2,80	0,49	2,25	2,97
Pureza intermediária não reativa	Alcoa A-12	0,24	—	0,50	—	—
"	Alcan C-73	0,20	—	0,34	—	—
Baixa pureza não reativa	Alcoa A-2	0,46	3,25	—	2,21	3,22
"	Alcan C-73	0,20	—	0,34	—	—
Alta pureza reativa	Alcoa A-5	0,35	4,70	—	2,30	3,07
"	Alcoa A-16	0,06	0,60	6,50	—	—
Baixa pureza reativa	Alcoa A-3	0,36	0,63	9,00	1,79	3,64

Tabela I.2 - Características de um Sistema de Partículas (Reed 1988)

<u>Partícula Única</u>	<u>Sistema de Partículas</u>
1. Composição química primária	1. Distribuição da composição química
2. Composição, distribuição e proporção de impurezas	2. Distribuição de impurezas
3. Composição de fases	3. Distribuição da composição de fases
4. Pontos ou linhas de defeitos, domínios, etc.	4. Distribuição de defeitos nos cristais
5. Porosidade e estrutura de poros	5. Estrutura de poros e porosidade
6. Estruturas de fases, contornos	6. Distribuição de estruturas das partículas
7. Tamanho	7. Distribuição de tamanho de partículas
8. Forma	8. Distribuição de forma das partículas
9. Densidade	9. Distribuição da densidade das partículas
	10. Densidade
10. Área específica de superfície	11. Área específica de superfície

Tabela I.3 - Especificações de Aluminas Especiais de Alta Pureza (Reed 1988)

Características	Baikowski Calcinada	Baikowski Calcinada	Alcoa Calcinada
Fase cristalina	>90% gama	85% alfa	alfa
Pureza(%)	99,99	99,99	99,99
Análise de impurezas (ppm)			
Na	20	20	
Pb	4	4	
Si	18	18	
Cr	4	4	
Fe	10	10	
Ga	15	15	
Ca	10	10	
Mg	5	5	
Zn	4	4	
Ti	5	5	
Mn	3	3	
V	3	3	
Cu	2	2	
SiO ₂			<50
Fe ₂ O ₃			<20
CaO			<10
Na ₂ O			<10
Ga ₂ O ₃			<10
outros			<10
Tamanho de partícula máximo (µm)	0,01	0,15	<0,5
Área Específica de superfície(m ² /g)	115	10	5 - 50
Média do tamanho do aglomerado (µm)	2	0,60	0,50
Densidade do cristal (Mg/m ³)	3,67	3,98	3,98
Densidade aparente (Mg/m ³)	0,12	0,51	

Tabela I.4 - Especificações de três aluminas obtidas por processo Bayer (Reed, 1988)

Características	Calcinada Soda intermediária	Reativa Soda Baixa	Tabular (-325Mesh)
Análise Química(%)			
Al ₂ O ₃	99,40	99,70	99
SiO ₂	0,02	0,02	0,20
Na ₂ O	0,25	0,08	0,10
Fe ₂ O ₃	0,04	0,01	0,30
CaO	0,04	0,01	0,07
Água	0,30		
Alumina Fase-Alfa(%)	90+	~100	~100
Tamanho máximo de cristal(µm)	<5,0	>0,5	
Distribuição de tamanho de partículas			
Análise por peneira (peso%)			
-325mesh			>95
Análise por sedimentação (µm)			
90%<	40	1,50	
50%<	12	0,50	
10%<	3	0,20	
10%<	3	0,20	
Área específica de superfície (m ² /g)	1,00	3-6	
Densidade específica (Mg/m ³)	3,80	3,98	>3,4
Densidade aparente (Mg/m ³)	1,00		

1.2 - Propriedades das aluminas

Propriedades térmicas :

Uma das mais importantes propriedades deste produto é, obviamente, sua refratariedade. Esta propriedade é medida e expressa pelas temperaturas de fusão e ebulição, neste caso dadas por $(2051,0 \pm 9,7)^\circ\text{C}$ e $(3530 \pm 200)^\circ\text{C}$, respectivamente (Gitzen, 1970).

Na mesma referência, o calor específico da alumina-alfa entre 127°C e 927°C é dado por (em cal/gK):

$$c_{\text{alumina-alfa}} = 0,348264 - 8,019 \times 10^{-6} T - 47,8423/T$$

onde T é dado em Kelvin. O calor de fusão, de sublimação e vaporização são dados, a 25°C , por 26,0 kcal/mol, 456,0 kcal/mol e 443,0 kcal/mol, respectivamente.

Campbell (1956) apresenta a seguinte equação relacionando a pressão de vapor com a temperatura da alumina entre 2600K e 2900K:

$$\log_{10} p_{mm} = \frac{-2,732 \times 10^4}{T} + 8,415$$

Aparentemente, não existe correlação entre as propriedades mecânicas e o ponto de fusão de óxidos como da alumina e da zircônia: acima de 1300°C , ambos são os mais resistentes, especialmente na tensão de ruptura à tração. Comparada com a zircônia, a tensão de ruptura à compressão da alumina é sempre superior, até 1600°C , quando a zircônia começa a se deformar. Dados das propriedades mecânicas em função da temperatura da alumina (e de outros óxidos) acham-se nas tabelas 5 a 10 da mesma referência (Campbell, 1956). Em baixas temperaturas, a alumina tem resistência mecânica e rigidez elevadas. A plasticidade em aluminas inicia-se a 1200°C , porém é bastante pequena. A alumina-alfa apresenta um coeficiente de dilatação térmica linear variando de 4,0 a $5,9 \times 10^{-6}/\text{K}$ em função da temperatura, sendo menor que o da magnésia e maior do que o da zircônia estabilizada.

Campbell (1956) cita o artigo de Kingery e colaboradores (Kingery, 1954) no qual é dada a seguinte equação para a condutividade térmica da alumina policristalina, entre 400°C e 1800°C :

$$\kappa = \frac{16,2}{(T-125)} + 8,5 \times 10^{-36} T^{10}$$

onde T dado em Kelvin e $\kappa = \text{cal} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. A condutividade térmica da alumina-alfa é relativamente alta para materiais cerâmicos, o que explica sua boa resistência à choques térmicos. Esta propriedade aumenta acima de 1500°C , sendo este fato atribuído ao efeito da "transmissão de radiação" pelo espécime translúcido: a condução de calor se dá preferencialmente pela vibração da rede cristalina em unidades quantizadas chamadas "fônons", podendo ocorrer contribuições ao fluxo de calor por parte do transporte de pares elétrons-lacunas, de excitações e de dissociações de moléculas gasosas presas ao material. Este

efeito tem uma consequência prática importante: acima de 1600°C, isolantes opacos tornam-se mais eficientes que os isoladores translúcidos.

Propriedades mecânicas :

O comportamento mecânico de um material cerâmico constituído, por exemplo, por alumina (McColm, 1983) é dependente de dois grupos principais de variáveis referentes:

(a) ao material utilizado: composição química elementar e composicional, impurezas, estrutura cristalina, porosidade, tamanho de grão, trincas e deformações;

(b) ao meio externo: temperatura, tipo de atmosfera, taxa de deformação, fadiga estática ou cíclica, tensão a que a peça é submetida.

A correlação que existe entre as propriedades mecânicas e as térmicas dos materiais cerâmicos faz com que, usualmente, a resistência à tração seja expressa em seu equivalente térmico. Isto é, a expressão kg/cm^2 pode ser observada como $\text{kg} \times \text{cm} / \text{cm}^3$, que é o equivalente mecânico do calor total necessário para elevar de uma unidade de volume o corpo da temperatura ambiente à temperatura de fusão. Desta forma, σ , a resistência à tração é dada por:

$$\sigma = \frac{M(1-2\mu)}{(3-5\mu)}$$

onde M é o equivalente mecânico do calor total necessário para aquecer um volume unitário da substância da temperatura ambiente à temperatura de fusão e μ é a constante de Poisson da deformação elástica. Usando esta equação, a resistência à tração da alumina é calculada como, aproximadamente, 30.000kg/cm^2 , em bom acordo com os valores experimentais.

Gitzen (1970) apresenta na página 45, uma tabela com dados de propriedades mecânicas, tais como: o módulo de ruptura (resistência à flexão), resistência à compressão e à tração, módulo de elasticidade, módulo de rigidez, razão de Poisson e resistência ao impacto de aluminas policristalinas.

Propriedades elétricas :

A resistividade elétrica (em ohm.cm) da alumina decresce com o aumento da temperatura, caindo de 10^{16} à 20°C a 10^6 à 1100°C (Campbell, 1956). O valor da resistividade é influenciado significativamente pela natureza e teor das eventuais impurezas, pela porosidade da peça de alumina e pela atmosfera em que a peça está sendo aquecida.

Propriedades magnéticas :

A susceptibilidade magnética (χ) é a razão entre a intensidade de magnetização produzida em uma substância (M) pela intensidade do campo magnético que a produz (H). A permeabilidade magnética (μ) é a razão entre a indução magnética (B) pela intensidade de

campo (H). A alumina pura é diamagnética, tendo susceptibilidade magnética menor que 10^{-6} (Gitzen, 1970).

Propriedades químicas :

A alumina-alfa é bastante inerte do ponto de vista químico: ácido fluorídrico não a ataca; carbonato de cálcio, hidróxido e peróxido de sódio podem ser fundidos em recipientes de alumina pura, sem sílica. Até 1800°C resiste ao ataque de todos os gases, exceto o fluor. A alumina-alfa pura é bastante estável em atmosferas neutras, oxidantes e redutoras; assim, pode ser usada como material de revestimento até 1900°C .

1.3 - Aplicações

É muito importante fazer o controle economico da composição química (isto é, das impurezas presentes), da morfologia, das formas, do tamanho e estado de aglomeração dos cristais nos "pós cerâmicos" usados em Cerâmica Avançada. Pós de alumina são usados em grande quantidade para uma ampla variedade de produtos de Cerâmica Avançada pelas suas características vantajosas, tais como elevado ponto de fusão, elevada dureza, estabilidade e inércia química elevadas. Alguns pós de alumina têm pureza mais alta do que todos os pós cerâmicos produzidos atualmente (Yamada, 1987).

A alumina ainda é um isolante candidato à várias aplicações em reatores de fusão nuclear: por exemplo, o interruptor de corrente e os injetores de feixe de neutrons em tokamaks necessitam de dispositivos para isolamento sob irradiação de pequenos fluxos de neutrons; a alumina é um material adequado para tal função. O interruptor citado, com formatos complexos, pode ser fabricado com alumina fundida em plasma (Hurley e Gac, 1979).

Pós de alumina são usados também na fabricação de porcelanas especiais para laboratórios químicos e mesmo para laboratórios em geral; cadinhos e moldes para fusão de metais e ligas; cimentos para usos em altas temperaturas (cimento de aluminato de cálcio), peças resistentes à abrasão (como guias de fios na indústria têxtil); bicos para jatos de areia; blindagens para projéteis, abrasivos, dielétricos, produtos refratários, componentes médicos para implantes (produtos biocerâmicos) e válvulas para torneiras de água quente, entre muitos outros usos (Richerson, 1982).

O laser de rubi (McColm, 1983) é um uso para a alumina-alfa, que resulta diretamente da estrutura cristalina deformada quando esta contém a substituição isomórfica do Al^{3+} por alguns por cento do cátion Cr^{3+} . Nos octaedros distorcidos de ânions O^{2-} , os orbitais do Cr^{3+} não podem ter energia igual, devido às suas propriedades direcionais, dos arranjos e da carga de ânions. Portanto, o diagrama usualmente simples de níveis de energia torna-se muito deformado. O componente principal dos lasers é a fonte de radiação coerente e maciça. Cristais de rubi sintético são amplamente utilizados como essa fonte, devido à combinação excepcional de

propriedades, tais como: alta temperatura de fusão, resistência química, grande dureza, baixo coeficiente de atrito, transparência óptica em ampla faixa de comprimentos de onda, estabilidade radiacional e propriedades acústicas especiais (Belyaev, 1980).

1.4 - Microscopia Eletrônica de Hidróxidos de Alumínio e Aluminas

A monografia de Wefers e Misra (1987) que discute a compreensão da estrutura e propriedades de hidróxidos e óxidos de alumínio constitui hoje um clássico sobre o assunto, incluindo também microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, na forma de contribuições de diferentes autores.

O número de trabalhos sobre hidróxidos de alumínio e aluminas é enorme, trazendo, entretanto em comum, o uso restrito das micrografias que apresentam, as quais constituem mais uma ilustração do que propriamente a utilização mais profunda dessas técnicas. É interessante salientar o capítulo 8 do livro de Onoda e Hench (1978), onde Hench e Jenkins tratam da "Caracterização de aglomerados por microscopia eletrônica de transmissão". Os autores se preocupam em estabelecer métodos que forneçam informações detalhadas sobre os aspectos microestruturais por MET. São apontadas maneiras para a caracterização de aglomerados, sólidos, aglomerados fracos e partículas individualizadas, enfatizando as limitações do método.

Por outro lado, vários trabalhos de microscopia eletrônica de alta resolução (HREM, high resolution electron microscopy) vem aparecendo na literatura trazendo contribuições valiosas como, por exemplo, a publicação de Morrissey e colaboradores (1985), onde é demonstrada a necessidade do uso de imagens de alta resolução no estudo das estruturas das aluminas de transição. A necessidade de compreensão da estrutura atômica de interfaces cerâmica-metal, de considerável importância em um grande número de aplicações tecnológicas, leva a trabalhos em microscopia eletrônica de alta resolução tais como: Timsit e colaboradores (1985), que examinaram a estrutura da interface entre o alumínio e seu óxido; Mayer e colaboradores (1990), que estudaram as interfaces de Nb/Al₂O₃, com filmes de monocristais de nióbio crescidos por MBE (epitaxia por feixe molecular) e Ikuhara e Pirouz (1993), que estudaram, por MET e HREM, a interface entre o vanádio, depositado por MBE, e o plano basal da safira (Al₂O₃). Ainda utilizando a microscopia eletrônica de alta resolução, efeitos de dano de radiação pelos elétrons incidentes na alumina-alfa foram estudados por Bonevich e Marks (1991) e Tomokiyo e colaboradores (1991).

Naka (1991) investigou a estrutura das interfaces de sistemas de Al/Al₂O₃ e de Al/Si₃N₄ por MET, convencional e de ultra-alta tensão (UHVEM, ultrahigh voltage transmission electron microscopy), além de microscopia eletrônica de varredura.

Referências sobre outros trabalhos de microscopia eletrônica (transmissão e varredura) podem ser encontradas nos trabalhos citados acima.

II - MATERIAIS E MÉTODOS

II.1 - AMOSTRAS

II.1.a - Introdução

Foram analisadas 15 amostras, sendo 4 hidróxidos e 11 óxidos de alumínio (ou aluminas) comerciais que variam no teor de Na_2O e de H_2O , de acordo com suas aplicações.

Na Figura II.1.1 é apresentado o esquema do processo de produção destes materiais e seus principais usos (Hart, 1990). O bauxito é um minério que contém um ou mais hidróxidos de alumínio combinados com óxidos de alumínio, silício, ferro; é a principal fonte de aluminas sintéticas e outros derivados. O hidróxido de alumínio, natural ou sintético cuja fórmula química é $\text{Al}(\text{OH})_3$, pode ocorrer em várias formas cristalinas: baierita, nordstrandita ou gibsita (esta última é o produto primário do processo Bayer). O termo geral óxido de alumínio ou alumina, de fórmula química Al_2O_3 , inclui alumina-alfa, alumina-beta e aluminas de transição (resultantes de calcinações a temperaturas crescentes e que contém hidróxido de alumínio e ânions do óxido).

O *processo Bayer* (MacZura e colaboradores, 1978) consiste na purificação de bauxitos gibsíticos para obtenção de alumina, Al_2O_3 , e pode ser representado pelo fluxograma da Figura II.1.2. Compreende sete estágios gerais, que envolvem solubilização (digestão em calor cáustico, resultando na solução de aluminato de sódio), separação de resíduos sólidos não dissolvidos ("lama vermelha") e precipitação de gibsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, por nucleação (semeadura) e resfriamento, seguido por filtração e lavagem, como esquematizado na Tabela II.1.1.

Tabela II.1.1 - Etapas Gerais do Processo Bayer

Etapas	Finalidade
1. Secar e calcinar o bauxito na mina	Reduzir o peso para transporte, remover material orgânico
2. Moer até 70 mesh	Acelerar a solução da etapa 3
3. Dissolver em uma solução de NaOH (2 a 8 horas a 160°C e 60 psi)	Formar Na^+ solúvel e ions AlO_2^- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{AlO}_2^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
4. Sedimentar os precipitados e resíduos insolúveis e filtrar	Remover o precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e SiO_2
5. Resfriar para inverter a reação da etapa 3 (partículas novas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ são adicionadas para nuclear a precipitação)	Precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$
6. Filtrar e lavar (a solução de NaOH é recirculada para a etapa 3)	Remover o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e recuperar o NaOH
7. Calcinar o $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 1150°C	Formar Al_2O_3

Figura II.1.1 - Processo de Produção de aluminas e hidróxidos de alumínio

Figura II.1.2 Processo Bayer de fabricação de alumina (fluxograma)

O primeiro passo do *processo de combinação* é, essencialmente, igual ao processo Bayer. Em uma segunda etapa, a lama vermelha é misturada à soda e pedra calcárea, sendo calcinada. O produto da sinterização sofre lixiviação com água, para formar a solução de aluminato de sódio e silicato de cálcio, apresentando o hidróxido de ferro como precipitado. Este processo

permite a recuperação da alumina e soda cáustica perdidas no processo Bayer. Já o *processo de sinterização* consiste em transformar um pó compactado em um sólido rígido pelo efeito de uma elevação adequada de temperatura.

Segue uma descrição das amostras analisadas, onde serão apresentadas as características fornecidas pelas indústrias que as produzem, dados relevantes encontrados na literatura e aplicações de cada material.

II.1.b - Hidróxidos de Alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_3$

H1 - Alcoa C-30

Produto precipitado do processo Bayer, apresenta uma cor bege-claro causada por óxido de ferro (Tabela II.1.2; Hart, 1990 e AlcoaA, 1994).

É utilizado na fabricação de produtos químicos derivados do alumínio: sulfato de alumínio (usado para floculação de água potável e colagem/engomagem de papel), zeólitas (para indústrias de detergentes), cloridrato de alumínio (amaciantes, tratamento de águas residuais), aluminato de sódio e fluoreto de alumínio (para diminuir o ponto de fusão do eletrólito).

Tabela II.1.2 - Características da amostra Alcoa C-30

Análise Química	
Al_2O_3 (%)	65,0 (64,5 mín.)
Si_2O (%)	0,015 (0,04 máx.)
Fe_2O_3 (%)	0,015 (0,04 máx.)
Na_2O (%)	0,3 (0,4 máx.)
Densidade Específica (g/cm^3)	1,2-1,4
Área Superficial BET(m^2/g)	0,1
Análise do tamanho das partículas	
% em 100 mesh	0 - 5
% em 200 mesh	35 - 75
% em 325 mesh	80 - 96
% em mais que 325 mesh	4 - 20

H2 - Gibbsita Bayer - CBA (Cia. Brasileira de Alumínio)

Produto precipitado no processo Bayer, sem os dados técnicos correspondentes. A precipitação da gibbsita da solução saturada a quente de aluminato é feita pela nucleação, com cristais de gibbsita, no equilíbrio:

A gibbsita cristalizada é separada em duas frações: a grossa, que é utilizada na calcinação para produzir alumínio e a fina, usada para nuclear novas soluções de aluminato de sódio.

H3 - Alcoa Hidral 710

Este hidróxido de alumínio é precipitado e seco por pulverização na presença de dispersante, resultando em partículas muito finas e esféricas. Suas características estão indicadas na Tabela II.1.3 (AlcoaB, 1994).

É utilizado quando são necessários hidróxidos de alumínio extremamente finos, como por exemplo: para reforço de pigmentos e cargas para produtos de borracha ou fitas adesivas. Este produto é usado na composição de alguns cosméticos, como reagente na produção de materiais químicos, ceras e polidores, retardante de chamas e supressor de fumaça em materiais termofixos e termoplásticos.

Tabela II.1.3 - Características da amostra Alcoa Hidral -710

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	64,5 (64,0 mín.)
Si ₂ O (%)	0,020 (0,080 máx.)
Fe ₂ O ₃ (%)	0,018 (0,030 máx.)
Na ₂ O (%)	0,3 0 (0,40 máx.)
Densidade Específica (g/cm ³)	1,2-1,4
Área Superficial BET(m ² /g)	-
Análise do tamanho das partículas	
% em 100 mesh	0 - 1
% em 200 mesh	32 - 45
% em 325 mesh	62 - 70
% em mais que 325 mesh	95 - 97

H4 - Gibbsita Weiser

Este material é obtido em um processo de laboratório (ou de bancada). Neste caso, uma solução aquosa supersaturada de aluminato de potássio é deixada em frasco fechado à temperatura ambiente. Entre 30 e 40 dias, ocorre a nucleação espontânea, formando-se um precipitado cristalino de cor branca, de gibsita. Estes cristais não contém ferro e silício, sendo mais puros que os cristais obtidos pelo processo Bayer. Seu uso é indicado em casos onde os contaminantes são indesejados.

A Tabela II.1.4 resume as diferenças entre os dois processos de obtenção da gibsita.

Tabela II.1.4 - Comparação entre os processos Bayer e Weiser

	BAYER	WEISER
solução	aluminato de sódio (NaAlO ₂) impurezas: Si e Fe	aluminato de potássio (KAlO ₂) sem impurezas
nucleação	semeadura (com cristais ou aglomerados de cristais de gibsita)	espontânea após 30 ou 40 dias
crescimento	os cristais nucleados crescem em minutos (1 a 2 horas)	os cristais levam de 1 a 2 dias para crescer

II.1.c - Óxidos de Alumínio - Al₂O₃

O1 - Alcoa A-1

É um produto de baixa calcinação usado para a produção de alumina fundida, como aditivo de vidros, fibra de vidro e para aumentar o índice de alumina em refratários. Os dados fornecidos para este material pelo fabricante são apresentados na Tabela II.1.5 (Gitzen, 1970 e AlcoaC, 1995).

Tabela II.1.5 - Características da amostra Alcoa A-1

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	97,0 mín.
Si ₂ O (%)	0,020 (0,012-0,027)
Fe ₂ O ₃ (%)	0,027 (0,021-0,032)
Na ₂ O (%)	0,45 (0,38-0,53)
TiO ₂ (%)	0,002 (0,004 máx.)
CaO (%)	0,018 (0,002-0,034)
Densidade Específica (g/cm ³)	0,94 (0,91-0,97)
Área Superficial BET(m ² /g)	50,0
Análise do tamanho das partículas	
% em 100 mesh	4-15
% em 200 mesh	50-75
% em 325 mesh	88-98

O2 - Alcoa A-2

Outro produto de baixa calcinação, com teor de alumina-alfa, segundo o fabricante, superior a 90%. Por apresentar densidade mais alta proporciona baixa porosidade no produto cerâmico final. É indicado para otimizar propriedades físicas de porcelanas elétricas, de hotel, chinesas e para enriquecer refratários de Al_2O_3 . Suas características são apresentadas na Tabela II.1.6 (AlcoaD, 1995).

Tabela II.1.6 - Características da amostra Alcoa A-2

Análise Química	
Al_2O_3 (%)	99,1 (98,5 mín.)
Si_2O (%)	0,021 (0,007-0,036)
Fe_2O_3 (%)	0,028 (0,018-0,038)
Na_2O (%)	0,49 (0,38-0,61)
TiO_2 (%)	0,002 (0,004 máx.)
CaO (%)	0,017 (0,006-0,028)
Densidade Específica (g/cm^3)	0,91 (0,85-0,97)
Área Superficial BET(m^2/g)	1,1
Análise do tamanho das partículas	
% em 100 mesh	0-13
% em 200 mesh	48-91
% em 325 mesh	89-100

O3 - Alcoa APC-2011

A sigla APC-2011 identifica a alumina calcinada para cerâmica com tamanho de cristal de $2,0\ \mu\text{m}$ e teor de sódio típico de 0,11%. Segundo o fabricante, seu teor mínimo de alumina-alfa é de 96,0%. Desenvolvida para cerâmicas avançadas e refratários é indicada para: resistores e capacitores (devido à alta capacidade dielétrica resultante do baixo teor de soda do material), guias de fios textéis, suportes de resistências, cerâmicas eletrônicas e velas de ignição. Disponível também na forma micronizada, a qual devido à sua granulometria extremamente fina é utilizada em concretos para melhorar a densidade a verde, garantindo reatividade e aumentando a refratariedade da massa. Na Tabela II.1.7 são apresentados os dados fornecidos pelo fabricante (AlcoaE, 1995).

Tabela II.1.7 - Características de amostra Alcoa APC-2011

(em itálico: dados da amostra APC-2011 micronizada)

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,6 (99,3)
Si ₂ O (%)	0,025 (0,036)
Fe ₂ O ₃ (%)	0,031 (0,033)
Na ₂ O (%)	0,11 (0,09-0,14) (0,15)
TiO ₂ (%)	0,002
CaO (%)	0,019 (0,014)
Densidade Específica (g/cm ³)	0,95
Área Superficial BET(m ² /g)	1,1 (0,7-1,4) (1,82)
Análise do tamanho das partículas	
% em 100 mesh	7,0
% em 200 mesh	75,0
% em 325 mesh	96,0

O4 - Alcoa A-16 SG

É uma das mais finas aluminas cristalinas da Alcoa; sendo muito reativa, requer temperaturas relativamente baixas para a queima. A maior retração no volume após a sinterização pode restringir seu uso a peças pequenas mas, segundo o fabricante, as propriedades cerâmicas obtidas (alta densidade, bom acabamento da superfície, resistência ao desgaste e alta resistividade) são extensíveis a peças de 25 kg ou mais, desde que se mantenham velocidades de aquecimento controladas. É indicada como precursor para substratos de filmes finos cerâmicos, refratários e abrasivos em cerâmica avançada. Suas propriedades são resumidas na Tabela II.1.8 (Hart, 1990 e AlcoaF, 1993).

Tabela II.1.8 - Características da amostra Alcoa A-16 SG

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,7
Si ₂ O (%)	0,03
Fe ₂ O ₃ (%)	0,02
Na ₂ O (%)	0,07
tamanho de cristal (µm)	0,5
Densidade à verde (g/cm ³)	2,15
Densidade Específica (g/cm ³)	0,975
Área Superficial BET(m ² /g)	8,2
Temperatura de Sinterização	1540°C

O5 - Alcan S-3

Classificada pelo fabricante como uma alumina de alto grau de calcinação, com teor mínimo de alumina-alfa de 95% e de baixo teor de enxôfre, para eletrofusão. Na Tabela II.1.9 (Alcan, 1990) são apresentadas suas especificações fornecidas pelo fabricante. É aplicada em refratários, cerâmica técnica (tubos e missangas para termopares, revestimentos anti-abrasivos, etc.), resistores eletrônicos, isoladores de alta tensão, fritas e compostos de vidrados cerâmicos.

Tabela II.1.9 - Características da amostra Alcan S-3

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,0
Si ₂ O (%)	0,03
Fe ₂ O ₃ (%)	0,02
Na ₂ O (%)	0,47
SiO ₃ (%)	0,015
monocristal	3 a 6 µm
Área Superficial BET(m ² /g)	0,5-0,8
Análise do tamanho das partículas	
% acima de 200 mesh	50,0
% entre 200 e 325 mesh	40,0
% abaixo de 325 mesh	10,0

O6 - Alumina ATR - FTI-Lorena

Alumina calcinada produzida por redução aluminotérmica de óxido de nióbio, na Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena (São Paulo). O processo de redução aluminotérmica (ATR - aluminothermic reduction) é importante na produção de metais refratários de alta pureza e suas ligas. Gera como subproduto uma escória com alto teor de alumina e contaminações, geralmente do metal reduzido. No caso deste material, são utilizados como precursores Al metálico e Nb₂O₅ e 2,4% de NaClO₃ como agente redutor de temperatura de reação. A escória consiste de 94-98% de Al₂O₃ e Nb, como impureza predominante: partículas de Nb fundido que não são separadas no vazamento ficam disseminadas por todo o volume dos grãos de alumina-ATR. Impurezas são incorporadas no processamento: Na₂O na adição de clorato de sódio às matérias primas e SiO₂ durante o processo de moagem em moinhos de porcelana (Tabela II.1.10, Nono, 1985). O aproveitamento desta alumina em produtos refratários, pode recuperar o custo do alumínio usado no processo.

Tabela II.1.10 - Características da amostra Alumina-ATR- FTI (Lorena)

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	91,6
Nb ₂ O ₅ (%)	5,60
Na ₂ O (%)	2,40
Si ₂ O (%)	2,00
Fe ₂ O ₃ (%)	0,60
TiO ₂ (%)	0,10

O7 - Baikowski Baikalox CR-6

Manufaturada via calcinação de alumen de amônio de alta pureza. Utilizando este processo, o fabricante garante pureza de cerca de 99,98% de Al₂O₃, com 94% de alumina-alfa. O termo alumen é usado sem grande exatidão. Um alumen verdadeiro é um sulfato duplo de alumínio (ou de cromo) e de um metal monovalente (sódio, potássio) ou de um radical (amônio), cuja fórmula é dada por M Al (SO₄)₂.12 H₂O. O sulfato de alumínio, embora não seja um sulfato duplo, é chamado muitas vezes alumen; é empregado no tratamento de águas, tinturas, produtos farmacêuticos e no encorpamento de papel. Classificada como alumina de alta pureza, esta amostra é indicada na produção de tubos de lâmpadas a vapor de sódio, refratários e abrasivos em cerâmica avançada. Suas especificações são apresentadas na Tabela II.1.11 (Baikowski, 1990).

Tabela II.1.11 - Características da amostra Baikowski CR-6

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,99
Si (ppm)	18
Fe (ppm)	10
Na (ppm)	20
tamanho de cristal (µm)	<0,6
Densidade à verde (g/cm ³)	2,12
Densidade Específica (g/cm ³)	0,56
Área Superficial BET(m ² /g)	5-7
Temperatura de Sinterização	-

O8 - Alcoa Tabular T-64

É produzida pela sinterização da alumina calcinada a temperaturas imediatamente abaixo do ponto de fusão da alumina (utiliza-se 2035°C), sem o uso de aditivos (MgO e B₂O₃). O material é composto de cristais em forma de tabletes hexagonais, com dimensões médias de 40 a 200 µm, justificando o termo tabular. Morfológicamente, os cristais apresentam poros esféricos fechados, encapsulados no material durante a recristalização dos cristais de alumina-alfa menores que 1,0 µm na sinterização rápida. O fabricante atribui a esta morfologia a boa

resistência térmica a choques, boas propriedades dielétricas e boa resistência a ácidos e corrosão alcalina do produto cerâmico final. O material refratário bruto é disponível em vários tamanhos de grão, o que possibilita a variação dos componentes cerâmicos pelo ajuste da distribuição dos grãos utilizados. Indicado como material para refratários usados em indústrias petroquímicas, metalúrgicas e cerâmicas. A fração mais fina pode ser utilizada como aditivo em plásticos. Suas propriedades são apresentadas na Tabela II.1. 12 (Hart, 1990 e AlcoaG, 1994).

Tabela II.1.12 - Características da amostra Alcoa Tabular T-64

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,7
Si ₂ O (%)	0,04
Fe ₂ O ₃ (%)	0,06
Na ₂ O (%)	0,16
CaO (%)	0,04
MgO (%)	<0,001
B ₂ O ₃ (%)	<0,01
Densidade Específica (g/cm ³)	3,45-3,60

O9 - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

As especificações desta amostra não foram encontradas na literatura. Aluminas eletrofundidas são abrasivos de óxido de alumínio fundido obtidos em processos eletrotérmicos. A fabricação destes produtos feita a temperatura elevada, demanda o uso de fornos elétricos, que podem operar em temperaturas da ordem de 4100°C (fornalhas de combustão apresentam temperaturas de cerca de 1700°C). Esta elevação na temperatura aumenta a velocidade de reação e estabelece novas condições de equilíbrio. A ausência de gases de combustão e o elevado gradiente de temperatura entre a fonte de calor e a massa cerâmica possibilitam maior controle do aquecimento e maior concentração de calor. Os principais fornos elétricos usados na indústria eletrotérmica são aqueles a arco e a resistência.

A matéria prima da fabricação dos abrasivos de óxido de alumínio fundido, como os vendidos com o nome comercial de Alundum, pode ser o bauxito impuro. As impurezas, óxidos de ferro e de silício, têm grande efeito sobre a estrutura e as propriedades, devendo ser controladas cuidadosamente. Também é possível fundir a alumina pura Bayer, para fins específicos: rebolos cuja temperatura deve manter-se baixa. Em ambos os casos, o material deve ser calcinado antes do enformamento.

O forno vertical a arco e resistência consiste em um casco circular com 2,1 m de altura apoiado em uma base de carvão de cadinho com cerca de 1,5 m de diâmetro. A superfície externa do forno é resfriada a água, de modo que a alumina não fundida, junto às paredes, constitui um revestimento refratário. Os eletrodos cilíndricos, de carvão, são imersos no forno, os arcos elétricos são excitados entre eles e a carga fundida. Inicia-se usualmente a fusão mediante uma

trincheira cavada no topo da carga, preenchida com coque graúdo. Os eletrodos são colocados em contato com as extremidades opostas da trincheira, e logo que começa a fusão da alumina, ela conduz a corrente e o coque é consumido. A carga é adicionada à medida que se funde entre os arcos, com a alumina conduzindo a corrente e as impurezas reduzidas, formando uma liga pesada que afunda na massa. Interrompe-se a carga quando o cadinho estiver completo e a massa é resfriada em condições controladas, para se obter a textura desejada. Os lingotes são cominuidos em moinhos de rolos, lavados em soluções químicas e peneirados. O produto final é utilizado em rebolos, lixas e pós abrasivos ou sinterizado em peças refratárias.

O10 - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca - AL

O óxido de alumínio eletrofundido branco do tipo AL é um material abrasivo e refratário, resultante da fusão de alumina calcinada Bayer a temperaturas superiores a 2800°C, em fornos elétricos a arco. De acordo com sua granulometria pode ser utilizado em lixas, rebolos e como agregado para materiais refratários (Tabela II.1.13, ElfusaA, 1976 e Cortes, 1993).

Tabela II.1.13 - Características da amostra Elfusa Eletrofundida Branca

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,52
Na ₂ O (%)	0,40
Fe ₂ O ₃ (%)	0,08
ponto de fusão	2040°C
Densidade Específica (g/cm ³)	3,85

O11 - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

A amostra Elfusa Eletrofundida Rosa (tipo RU) é obtida pela fusão de alumina calcinada Bayer com a adição de óxido de cromo, a temperaturas superiores a 2800°C, em fornos elétricos a arco. A inclusão deste óxido resulta em um material de maior tenacidade, duro e extra-friável, segundo o fabricante. Indicado como abrasivo tem suas características apresentadas na Tabela II.1.14 (ElfusaB, 1976 e Cortes, 1993).

Tabela II.1.14 - Características da amostra Elfusa Eletrofundida Rosa

Análise Química	
Al ₂ O ₃ (%)	99,27
Na ₂ O (%)	0,40
Fe ₂ O ₃ (%)	0,08
Cr ₂ O ₃ (%)	0,25
ponto de fusão	2030°C
Densidade Específica (g/cm ³)	3,89

II.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

II.2.a - Princípios

A descrição de um microscópio eletrônico de transmissão pode ser subdividida em três itens principais: sistema de iluminação, sistema de formação de imagem e sistema de observação e registro de imagem (Figura II.2.1 - esquema do microscópio eletrônico de transmissão - SIEMENS ELMISKOP 101). Além disto, tem-se a unidade do objeto e os sistemas auxiliares de vácuo, controle e suprimento elétrico.

A - Sistema de Iluminação - onde o feixe de elétrons é produzido e focalizado sobre o espécime; consiste de um canhão eletrônico e duas lentes condensadoras:

- canhão eletrônico, que produz e acelera os elétrons; é formado por um filamento extremamente fino de tungstênio, em forma de V, mantido em alto vácuo, colocado dentro de um cilindro (ou grade, chamada cilindro de Wehnelt) que está a um potencial negativo em relação ao mesmo. Devido a este potencial, o campo produzido abaixo da abertura do cilindro funciona como uma lente eletrostática produzindo um ponto de cruzamento (crossover) de pequena abertura. Logo abaixo do "crossover" está o anodo ligado à terra, que funciona como um colimador para o feixe de elétrons;
- lentes condensadoras, utilizadas em série, que projetam e focalizam o feixe de elétrons. São utilizadas para controlar a intensidade de iluminação do objeto, através da escolha da dimensão do feixe incidente e de seu ângulo de convergência no plano da amostra. A condensadora I é usada para determinar a dimensão do diâmetro do "crossover" do canhão, que será ampliada pela condensadora II. Este sistema, denominado condensador duplo, possibilita a focalização de uma mancha sobre o espécime com diâmetro determinado. Este conjunto pode ser afetado pelo astigmatismo, que se manifesta por uma iluminação não uniforme do espécime e de secção transversal não circular. O efeito pode ser compensado por um astigmador no nível da segunda lente condensadora, através de figuras cáusticas que surgem quando esta lente é focalizada em condição especial.

B - Unidade do objeto - inserido na lente objetiva, com dispositivo anticontaminante (resfriamento da amostra com nitrogênio líquido) e possibilidade de inclinação e deslocamento do espécime (estágios estereoscópicos e goniométricos) para percorrer toda sua área. O estágio e seus controles devem permanecer estáveis, dentro do poder de resolução do instrumento, durante a exposição fotográfica, exigindo um controle de movimento extremamente preciso. A troca do espécime deve ser simples e rápida, evitando a entrada de ar na coluna. Para isto, esta unidade é provida de um "airlock", que permite a entrada de ar em um pequeno volume da câmara que, após a troca, é bombeado de forma independente do sistema principal de vácuo.

C - Sistema de Formação de Imagem - formado pela lente objetiva e pelas lente projetoras, determina as trajetórias dos elétrons após sua passagem pela amostra:

- **lente objetiva** , que forma a primeira imagem ampliada do espécime (no caso de amostras cristalinas forma, simultaneamente, no plano focal posterior um diagrama de difração das mesmas). O desempenho desta lente está diretamente relacionado com o contraste da imagem e sua resolução última. Os elétrons que atravessam o objeto entram no campo produzido por esta lente, produzindo a primeira imagem (também denominada imagem intermediária), real e pouco ampliada (50 vezes no Siemens Elmiskop-101). A abertura de contraste, geralmente de 50 μm de diâmetro, é usada para interceptar elétrons de grandes ângulos de espalhamento. Esta lente também é provida de um astigmador, para compensação desta aberração.

Figura II.2.1 - Microscópio Eletrônico de Transmissão SIEMENS ELMISKOP - 101

- lentes projetoras, que formam a imagem eletrônica final com ampliação controlada pela excitação das mesmas. O aumento total dado pelo sistema de formação de imagem é o produto dos aumentos dados pelas lentes objetiva e projetoras. A ampliação variável (1.000 a 200.000X com as três lentes) pode ser ajustada com a variação de corrente da primeira lente projetora (chamada intermediária), com ou sem uso da peça polar.

D - Sistema de observação e registro de imagem - composto de uma câmara de visualização e um dispositivo que suporta chapas fotográficas:

- câmara de visualização, onde se encontra o anteparo fluorescente. Este material (normalmente uma mistura de sulfato de zinco e cádmio, com traços de prata como ativador) converte a imagem eletrônica em imagem visível, permitindo a localização e orientação do campo desejado, focalização através de lupa e correções de astigmatismo.
- registro através de chapas fotográficas. Estas chapas contém cristais de brometo de prata que são alterados pelos elétrons, sensibilizando as películas e registrando a imagem final.

E - Sistemas auxiliares - os microscópios eletrônicos, como o Elmiskop 101, operam em vácuo melhor que 10^{-5} torr e exigem um suprimento elétrico de grande estabilidade. Afim de reduzir efeitos de aberração cromática a fonte de alta tensão e a corrente das lentes devem ser muito estáveis.

Em microscopia eletrônica de transmissão, a micrografia consiste do registro das intensidades transmitidas através da amostra observada. As diferenças de intensidade resultam das interações que ocorrem entre o feixe de elétrons incidente e os átomos que constituem a amostra. Parte dos elétrons de um feixe monocromático incidente sobre uma lâmina delgada é transmitida sem sofrer desvios e outra parcela perde energia sofrendo desvios angulares e perda de velocidade (a fração que sofre absorção total é desprezível em MET). O sistema de lentes eletromagnéticas reproduz sobre o anteparo de observação do microscópio esta distribuição de intensidades convenientemente ampliada. O contraste se origina do espalhamento de elétrons pelos átomos que compõem a amostra: no caso de materiais cristalinos tem-se o chamado contraste por difração, que se origina do espalhamento elástico por planos de átomos orientados no material. O objetivo final das técnicas de microscopia eletrônica é relacionar esta imagem com a natureza e a estrutura da amostra observada. Ao estabelecer esta relação, deve-se levar em consideração as aberrações (defeitos originados quando um raio atinge o plano-imagem em um ponto deslocado do ponto imagem de Gauss). Em um sistema óptico-eletrônico podem contribuir para a perda de contraste, fidelidade e nitidez da imagem: a formação imperfeita de campos e lentes (por falhas mecânicas no projeto e na fabricação das peças polares), a repulsão mútua dos elétrons em pontos constritos e a variação da velocidade dos elétrons em vários pontos do feixe. A seguir serão discutidas as aberrações mais importantes em microscopia eletrônica e sua correção:

- **Aberração esférica:** constitui o principal fator na limitação da resolução do instrumento. É uma aberração geométrica, que afeta a qualidade da imagem na região axial, causada pelo aumento da potência da lente com a distância ao seu eixo. É caracterizada pela impossibilidade da lente focalizar o feixe incidente em um único ponto; com isto, forma-se uma envoltória circular aos raios-imagem (chamada círculo de confusão mínima). Este disco limite tem um diâmetro d_s dado por:

$$d_s = \frac{1}{2} \cdot C_s \cdot \alpha^3$$

onde C_s é o coeficiente da aberração esférica e α é o ângulo de meia-abertura da lente. A minimização deste defeito parte de projetos de lentes com distribuição especial de campos.

- **Astigmatismo:** pode ser causado por assimetrias do campo magnético, não homogeneidade na peça polar da objetiva e campos magnéticos erráticos. Neste caso, o feixe originado de um ponto-objeto fora do eixo óptico é trazido a dois focos-linha mutuamente perpendiculares, formando-se um círculo de confusão no plano-imagem entre as duas linhas foco. Pode ser corrigido pela superposição ao campo magnético da lente, de um campo oposto de distribuição assimétrica e variável, compensando o astigmatismo residual da lente.

- **Aberração cromática:** é um defeito inerente ao feixe eletrônico. Elétrons de diferentes comprimentos de onda (ou velocidades) deixando um ponto no espaço-objeto não são trazidos a um mesmo ponto focal no espaço-imagem. Pode ser causado por flutuações na linha de alimentação do potencial acelerador, variações nas velocidades dos elétrons emitidos pelo catodo, perda de energia por colisões do feixe com os átomos da amostra e contaminação da coluna. A resolução é limitada por este efeito segundo:

$$d_c = C_c \cdot \alpha \cdot \left(\frac{\Delta V}{V} - 2 \frac{\Delta I}{I} \right)$$

onde C_c é o coeficiente de aberração cromática e α é o ângulo de meia-abertura da lente objetiva; ΔV e ΔI são as variações de tensão e corrente, respectivamente. Os efeitos desta aberração podem ser minimizados pelo uso de circuitos de estabilização de tensão, por técnicas de preparação adequadas (espécimes e filmes-suporte delgados), escolha de aberturas físicas adequadas e limpeza freqüente de aberturas e da coluna do microscópio.

- O MET utilizado como câmara de difração

Quando um feixe de elétrons incide sobre a superfície de uma amostra delgada cristalina produz um feixe eletrônico difratado emergente, em direções cristalográficas específicas. Todo cristal é descrito por meio da repetição sistemática de um conjunto de átomos em torno dos nós de uma rede geométrica tridimensional. A difração de uma onda por esta rede pode ser estudada considerando cada nó como um centro emissor de ondas esféricas, quando sobre ela incide uma frente de ondas planas (princípio de Huygens). Deste tratamento matemático resulta a lei de

Bragg, que fornece os máximos de difração (condição de interferência construtiva), válida para todo tipo de rede e independente do motivo atômico de repetição:

$$2.d_{hkl}.\text{sen}\theta = n.\lambda$$

onde n é o número inteiro que indica a ordem do feixe difratado, d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos (designados pelos índices de Miller (hkl)), λ é o comprimento de onda incidente e θ é o ângulo entre os planos da rede e a direção do feixe incidente. Esta condição prediz corretamente a direção dos feixes difratados por um dado cristal (Figura II.2.2.a); um formalismo mais geral, que permite a determinação da orientação destes feixes e suas intensidades pode ser obtido pelas condições de Laue (Figura II.2.2.b), que consideram o espalhamento por átomos repetidos de maneira periódica ao longo dos eixos cristalográficos, gerando o cristal como um todo. As condições de difração por uma rede tridimensional (Laue e Bragg) podem ser representadas graficamente pela construção de Ewald sobre o reticulado recíproco (Figura II.2.2.c).

O vetor $\vec{S}_0/\lambda$ é desenhado paralelo ao feixe incidente e com módulo $1/\lambda$; a extremidade deste vetor é tomada como origem da rede recíproca, desenhada na mesma escala. Uma esfera de raio $1/\lambda$ é desenhada com centro no ponto C, a origem do vetor incidente. Então, a condição de difração para os planos (hkl) é que o ponto hkl na rede recíproca (ponto P) seja tocado pela superfície da esfera e a direção do vetor difratado $\vec{S}/\lambda$ é encontrada, ligando-se os pontos C e P. Quando esta condição é satisfeita, o vetor $\vec{OP}$ é igual a $\vec{g}_{hkl}$ e $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda$ satisfaz a equação:

$$\vec{g}_{hkl} = \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} = \vec{S} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* = \vec{r}_{hkl}^*$$

Uma vez que a difração depende dos pontos da rede recíproca pertencentes à superfície da esfera desenhada com centro em C, esta esfera é designada como esfera de reflexão (ou de Ewald). Assim, se esta esfera contem um nó (hkl), o cristal está orientado de tal modo que se verifica a lei de Bragg para a família de planos (hkl). Como, por definição, o nó da origem (000) da rede recíproca está contido na esfera de Ewald, na direção do feixe incidente, sempre existe um máximo de difração.

Figura II.2.2 - Formalismo de Difração de Elétrons

O microscópio pode ser operado para produzir o diagrama de difração de uma região específica do espécime (menor ou da ordem de $1,0\ \mu\text{m}$ de diâmetro) ou, ainda, a imagem morfológica (modalidade de campo claro) do material. As condições de operação de uma ou outra modalidade podem ser explicadas em termos de óptica geométrica da lente objetiva (Figura II.2.3). Um feixe, passando pelo ponto A, paralelo ao eixo óptico, após passar pela lente, passa pelo foco imagem principal F_1 . Um feixe que passa pelo centro óptico da lente é desviado. No cruzamento dos dois feixes difratados, obtém-se a imagem real IB ampliada e rotacionada de 180° em relação ao objeto. Um raio que parte do objeto AO paralelo ao raio que passa pelo centro óptico após ser difratado, deverá atingir o ponto I. Portanto, IB é a imagem morfológica do objeto e, simultaneamente, no plano focal da lente objetiva, tem-se a formação da imagem de difração $F_1 D$. A imagem formada no plano focal posterior, designada diagrama de difração, pode ser observada aumentando a distância focal da lente intermediária (diminuindo a corrente da mesma) de modo que este plano focal da lente objetiva produza a imagem final no anteparo (Figuras II.2.4 a e b).

Figura II.2.3 - Óptica Geométrica Elementar para Lentes Objetivas

Figura II.2.4 - Formação de Imagem - modalidades: a) campo claro b) difração de elétrons

A visualização do diagrama de difração depende do tipo de espécime e no caso do microscópio Siemens Elmiskop-101, pode-se operar em: difração de área geral e difração eletrônica de área selecionada (DEAS - utilizada neste trabalho). A difração eletrônica de um

material pode resultar em alguns diagramas básicos, relacionados com o tipo de material analisado, por exemplo: um monocristal fornece um diagrama de pontos, uma imagem aumentada de planos do reticulado recíproco; enquanto que a difração de elétrons por um material policristalino resulta em uma série de anéis concêntricos.

A difração eletrônica de área selecionada (DEAS) permite a formação do diagrama de difração de um pequeno volume da amostra. É obtida através da inserção de uma abertura seletora no plano imagem da lente objetiva. Conseqüentemente, ainda que todos os elétrons que partem do espécime contribuam para o diagrama de difração formado no plano focal imagem da lente objetiva, somente aqueles provenientes da região selecionada contribuirão para o diagrama de difração formado no anteparo fluorescente. Esta abertura pode ter diferentes dimensões de acordo com o material a ser analisado (na análise de particulados utiliza-se $50\text{ }\mu\text{m}$). É importante observar que, se a imagem e a abertura seletora não são coplanares, raios externos à região selecionada podem contribuir para o diagrama final. A aberração esférica da lente objetiva e a falta de precisão na focalização introduzem erros de seleção de até 25%. Estes erros podem ser minimizados através de cuidados na preparação da amostra, procurando-se dispersar ao máximo as partículas.

Para analisar o diagrama de difração é necessária a determinação do valor da constante de câmara λL . Considerando-se, Figura II.2.5, que a distância entre o feixe transmitido e o difratado é R e que o comprimento da câmara é L, então $2\theta = R/L \approx 2 \sin\theta$ para pequenos valores de θ . Usando a lei de Bragg para reflexões por cristais planos, tem-se:

$$Rd = \lambda L$$

onde λL é a constante de câmara que descreve o aumento do diagrama de difração. Para obter-se λL é feita uma calibração, considerando-se o diagrama de difração de um espécime conhecido, cujos valores de d (distâncias interplanares) tenham sido precisamente determinados por métodos de raios-X. Utilizam-se, em geral, filmes metálicos evaporados cujos grãos geram diagramas em forma de anéis.

Figura II.2.5 - Construção da câmara de difração

Um diagrama de difração contém duas informações básicas do arranjo espacial dos átomos na amostra: as distâncias R entre o ponto central e os outros pontos e os ângulos ϕ entre

as linhas que unem o ponto central a cada ponto de difração. Toda análise cristalográfica utilizando um microscópio eletrônico passa pela indexação dos diagramas com a associação de índices (hkl) aos pontos difratados. Estes planos, paralelos e equidistantes, podem ser relacionados a três números inteiros chamados índices de Miller. A calibração da constante de câmara permite a relação direta de R e as distâncias interplanares d do cristal. Em princípio, a indexação de um diagrama é feita através de medidas das distâncias R e dos ângulos ϕ , que são posteriormente comparadas com tabelas de distâncias interplanares e ângulos entre planos, compiladas para a estrutura cristalina em questão, obtidas por difração de raios-X.

II.2.b - Parte Experimental

II.2.b.1 - Preparação de Amostras

A preparação para o MET começa com a obtenção de películas suporte de parlódio (solução em 2% de acetato de amila) depositadas sobre telas de microscopia eletrônica (grades de cobre ou níquel, cortadas em círculos de 3 mm de diâmetro). A película pode ser reforçada com um filme de carbono, evaporado em alto vácuo, para melhorar sua resistência mecânica.

As amostras tanto para a microscopia como para a difração de elétrons foram depositadas sobre as telas pelo método da dispersão de argilas, que consiste em:

- triturar uma pequena quantidade do material em almofariz, até obter um pó homogêneo;
- peneirar este pó, utilizando uma peneira padrão ABNT#200 (diâmetro de malha de 74 μ m);
- diluir o pó em água destilada, avaliando a concentração do material: a suspensão deve ser translúcida e não leitosa. Agitar a suspensão com ultra-som para dissociar os aglomerados;
- deixar o frasco imóvel por cerca de 20 minutos. Neste tempo, as partículas maiores devem se depositar no fundo, permanecendo em suspensão o material coloidal, com dimensões da ordem de 1 μ m;
- com uma pinça, mergulhar a tela de microscopia eletrônica na parte superior da suspensão, girando algumas vezes, aguardando a secagem completa ao ar;
- observar a dispersão no microscópio óptico de luz transmitida, rejeitando distribuições irregulares.

II.2.b.2 - Equipamento Utilizado

As preparações foram submetidas aos microscópios eletrônicos de transmissão SIEMENS ELMISKOP 101, nas modalidades de campo claro e difração eletrônica, operando com tensão aceleradora de 100kV e Philips CM200, nas mesmas modalidades, com tensão aceleradora de 200kV.

II.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

II.3.a.1 - Princípios

O microscópio eletrônico de varredura é um método importante na caracterização de espécimes maciços. Uma sonda eletrônica, produzida por três estágios de redução da secção transversal do feixe, efetua uma varredura sobre a amostra. As bobinas defletoras que deslocam a sonda sobre a amostra, deslocam de uma forma síncrona o feixe de um tubo de raios catódicos (TRC). Deste modo, existe uma correspondência ponto a ponto entre as superfícies varridas na amostra e na tela fluorescente. A intensidade do feixe que incide sobre a tela pode ser modulada por qualquer um dos diferentes sinais resultantes das interações da sonda com o espécime. O microscópio eletrônico de varredura pode ser associado a técnicas analíticas que, por exemplo, possibilitam a análise elementar de áreas micrométricas das estruturas da superfície da amostra. Esta última modalidade de uso é designada microanálise elementar.

O esquema de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na Figura II.3.1.A. Seu sistema óptico-eletrônico é composto, basicamente, por:

- 1) uma coluna óptico eletrônica geradora de um feixe de elétrons finamente colimado que incide sobre a amostra;
- 2) um sistema duplo de deflexão do feixe eletrônico;
- 3) um sistema de detecção dos sinais originados na superfície do espécime;
- 4) um sistema eletrônico de amplificação desses sinais;
- 5) sistemas de visualização e de registro da imagem (tubos de raios catódicos).

O MEV conta, ainda, com a câmara do espécime e o sistema de vácuo. Segue uma descrição de seus componentes:

- *canhão eletrônico*, que produz um feixe de dimensões bastante reduzidas, podendo ser referido como sonda. Podem ser utilizados canhões de LaB_6 (hexaboreto de lantânio) ou de filamento de tungstênio. Envolvendo o filamento encontra-se o cilindro de Wehnelt negativamente polarizado em relação ao catodo. Os elétrons emitidos são atraídos para o anodo, mantido a uma voltagem positiva em relação ao filamento, variando de 1 a 40 kV (no caso do Jeol JSM 840A), controlada pelo operador. O cilindro de Wehnelt atua como uma grade focalizando o feixe em um círculo de diâmetro d_0 e ângulo de divergência α_0 ;
- *lentes eletromagnéticas*, que atuam como formadoras da sonda, produzindo uma imagem reduzida da primeira imagem do filamento, formando a menor sonda possível sobre a superfície da amostra. Utilizam-se três lentes: duas condensadoras e uma, designada objetiva, sendo que, o

objeto de uma dada lente é a imagem da lente anterior. O diâmetro do feixe de elétrons sobre a superfície do espécime, sem considerar efeitos de aberrações nas lentes, é:

$$d_3 = d_0 M_1 M_2 M_3$$

onde M_1 , M_2 e M_3 são os fatores de redução de cada lente. Usualmente, as lentes condensadoras são controladas de modo automático, simultaneamente. A distância focal da terceira lente (objetiva) é ajustada de modo que a sonda incida sobre a superfície do espécime. A distância entre a amostra e a parte inferior da lente objetiva é chamada distância de trabalho (DT), vinculada à focalização: variar este parâmetro implica em ajustar a corrente da objetiva para continuar focalizando a superfície da amostra.

Figura II.3.1 - Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL-840A

A) Esquema-MEV

B) Detector de Elétrons Secundários

C) Detector de Elétrons Retroespalhados

A)

B)

C)

BSE - elétrons retroespalhados, SE - elétrons secundários, X - raios-X

Os principais parâmetros associados com a sonda eletrônica focalizada são o diâmetro da sonda (d), o ângulo de divergência da sonda (α) e a corrente da sonda I , que se relacionam segundo:

$$I = d^2 (2\alpha)^2 B$$

onde B é o brilho da fonte de elétrons. É interessante trabalhar com estes valores otimizados de acordo com a modalidade de uso, tipo do espécime e faixa de aumentos utilizados.

Estas lentes estão sujeitas ao astigmatismo, que no MEV ocasiona a assimetria e falta de uniformidade na dimensão efetiva do diâmetro final da sonda eletrônica. Pode ser corrigido pelo uso de um astigmador, que opõe um campo compensador na lente final. O astigmador possui dois controles: para a intensidade e para a direção da assimetria. Esta correção é feita alternadamente em aumentos, sempre maiores do que aqueles que se vai trabalhar.

- *bobinas defletoras de varredura*, colocadas dentro da objetiva, deslocam o feixe de elétrons sobre a amostra de modo a realizar uma varredura quadrada em uma dada região de sua superfície. Utiliza-se um sistema de dupla deflexão, com o feixe sendo defletido pela força de Lorentz produzida pelos campos magnéticos do par de bobinas. A varredura é controlada pela passagem de corrente de um gerador dente de serra através das bobinas defletoras. Esta mesma corrente também é aplicada sincronamente nas bobinas defletoras de um tubo de raios catódicos. A correspondência ponto a ponto entre a varredura do espécime e a do anteparo do tubo de raios catódicos possibilita que a cada ponto deste último esteja associada uma medida direta do número de eventos coletados no ponto correspondente da superfície da amostra. O contraste na imagem em MEV se origina por variações locais no número total de elétrons gerados (efeito de *espalhamento* dentro do espécime) e por variações locais na fração coletada do número total de elétrons gerados (efeito associado às *trajetórias* dos elétrons entre o espécime e o detector).

- *sistema de detecção dos sinais:*

A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta na produção de vários sinais (elétrons secundários, retroespalhados, absorvidos, Auger, transmitidos, difratados, raios-X e catodoluminescência), que podem ser coletados para fornecer a imagem (ou espectro) resultante (Figura II.3.2.A). Os vários processos fazem com que os elétrons do feixe primário se espalhem dentro de um volume que pode ser esquematizado como uma gota (Figura II.3.2.B). Os diversos sinais originados por estas interações podem ser detectados independentemente, convertidos em pulsos elétricos, amplificados convenientemente por um sistema eletrônico e utilizados para modular a intensidade do feixe de tubo de raios catódicos, permitindo o registro das variações de emissão e detecção dos elétrons. A penetração do feixe na amostra depende diretamente do potencial acelerador e da massa atômica do espécime e é inversamente proporcional ao número atômico e à densidade específica do mesmo. Elétrons secundários são emitidos principalmente das camadas superficiais da amostra (de 50 a 500 Å de profundidade); elétrons retroespalhados provêm de profundidades entre 0,1 a 1,0 µm, enquanto os raios-X característicos provêm de profundidades entre 0,5 e 5,0 µm.

Figura II.3.2 - A) Sinais produzidos pela interação feixe de elétrons-amostra

B) Volume de interação do feixe incidente sobre a amostra

Na Tabela II.3.1 são relacionados alguns dos sinais coletados, seu tipo de contraste e o mecanismo que origina o contraste em cada caso. A qualidade destas imagens depende da tensão aceleradora, natureza do espécime, ângulo entre a sonda e a superfície, densidade atômica da superfície e efeitos de carga (se a amostra não é condutora, pode ocorrer o acúmulo de cargas localizado: este efeito é minimizado fazendo um recobrimento com material condutor, geralmente ouro).

Tabela II.3.1 - Sinais coletados

Sinal coletado	Tipo de Contraste	Mecanismo de formação da imagem
elétrons secundários	topografia	espalhamento + trajetória
elétrons secundários	voltagem	trajetória
elétrons secundários	magnético	trajetória
elétrons retroespalhados	magnético	espalhamento
elétrons retroespalhados	número atômico	espalhamento
elétrons retroespalhados	cristalográfico	espalhamento
condutividade induzida	corrente induzida do feixe	formação de pares e ⁻ -lacuna

O detector de elétrons secundários utilizado para a formação da imagem é do tipo Everhart-Thornley (E-T), um sistema cintilador-fotomultiplicador, esquematizado na Figura II.3.1.B. Os elétrons secundários são acelerados pela grade até o cristal cintilador. O fóton originado passa por um guia de luz até a fotomultiplicadora. A cascata de fótons resultante é convertida em um pulso elétrico, que é amplificado pelo sistema eletrônico.

Os detectores de elétrons retroespalhados são de estado sólido, com geometria circular, colocados abaixo da lente objetiva (Figura II.3.1.C). Estes detectores consistem de uma junção p-n. A interação dos elétrons retroespalhados com o cristal produz pares elétrons-buracos e o fluxo de corrente gerado é amplificado para produzir a imagem. Podem ser divididos em até quatro seções, permitindo a coleta independente dos sinais vindo de diferentes ângulos, que podem ser subtraídos ou somados para evidenciar ou suprimir detalhes topográficos da amostra.

- *sistema eletrônico de amplificação*

A eletrônica associada à análise varia de acordo com a modalidade de uso do microscópio. Para obtenção de imagens, os sinais são submetidos a pré-amplificadores e amplificadores, cujas saídas são utilizadas para modular a intensidade do feixe do TRC. Conversores analógico-digitais e analisadores multicanal são utilizados para obtenção de espectros de microanálise.

- *sistemas de visualização e registro da imagem*

Cada instrumento tem, no mínimo, dois tubos de raios catódicos para a formação da imagem. Um de grande persistência da imagem para a observação, focalização e correção de astigmatismo e outro de baixa persistência e maior resolução para o registro da imagem em uma

placa fotográfica. Os sistemas eletrônicos permitem variações na análise das imagens: é possível, por exemplo, varrer somente uma linha sobre a amostra, observando com um osciloscópio o registro de intensidades sobre a mesma.

Denomina-se poder de resolução do microscópio eletrônico de varredura à mínima distância entre dois pontos do espécime, para os quais é possível diferenciar os sinais emitidos. Não pode ser menor que as dimensões do feixe incidente real (sonda) sobre a superfície da amostra. Deve-se considerar as aberrações esférica, cromática e por difração, que produzem um círculo de confusão mínima. A resolução está ainda diretamente relacionada com as dimensões da região da amostra varrida e pelas dimensões do volume onde são produzidos os respectivos sinais. Ao reduzir o diâmetro do feixe incidente deve ser mantido um compromisso com a diminuição na intensidade do sinal que este procedimento acarreta. O sinal de interesse não pode ser fraco quando comparado com o ruído, originado por flutuações estatísticas do feixe incidente, pelos espalhamentos sofridos pelo feixe dentro da amostra e pela manipulação dos pulsos pela eletrônica associada. A resolução pode ser avaliada pelo método ponto a ponto em uma preparação de partículas de ouro evaporado em alto vácuo, onde o centro de duas partículas podem ser distinguidos como separados.

- *câmara do espécime:*

A amostra é preparada sobre suportes metálicos que encaixam em um estágio X-Y, colocado dentro desta câmara. Esta platina permite rotacionar, movimentar nas três direções e inclinar o espécime para a escolha das regiões de interesse.

- *sistema de vácuo:*

A coluna e a câmara do espécime devem operar em vácuo afim de minimizar o espalhamento do feixe de elétrons pelos átomos do gás. Válvulas mecânicas são utilizadas para manter em vácuo a coluna durante a troca de espécime. O sistema de vácuo é composto por bombas mecânicas e difusoras, permitindo a operação do aparelho em cerca de 10^{-6} torr. A unidade do canhão é servida por uma bomba iônica.

II.3.a.2 - Comparação entre o MET e o MEV

A formação de imagem nestes microscópios se processa de modo distinto:

- no microscópio eletrônico de transmissão, o espécime é continuamente iluminado em toda a área de observação por um feixe colimado de elétrons. Os elétrons espalhados ao atravessar a amostra são focalizados por lentes magnéticas, que produzem uma imagem instantânea ampliada sobre um anteparo fluorescente.
- no microscópio eletrônico de varredura, o espécime é iluminado por uma pequena sonda, obtida por lentes magnéticas demagnificadoras, que varre, através de bobinas defletoras, ponto a ponto uma dada região de interesse. Elétrons secundários, gerados pela interação do feixe

primário e o espécime são coletados e produzem um sinal elétrico, que modula a intensidade do feixe eletrônico de um tubo de raios catódicos através da grade do TRC, em sincronia com a sonda, produzindo uma imagem.

Como consequência as preparações de amostras para estas análises são diferentes: para a microscopia eletrônica de transmissão procura-se trabalhar com espécimes delgados ou com frações coloidais do material; enquanto a microscopia eletrônica de varredura permite o estudo de espécimes maciços. Com isto, a caracterização óptico-eletrônica de um material deve incluir informações obtidas pelos dois métodos, considerados complementares.

II.3.b - Parte Experimental

II.3.b.1 - Preparação de Amostras

As amostras são depositadas sobre suportes metálicos, específicos para MEV, de acordo com o seguinte procedimento:

- delimitar e identificar com cola de prata a região do suporte onde o material será depositado;
- diluir as amostras originais em água destilada, fazendo sua dissociação com o ultra-som;
- depositar uma gota da solução sobre o suporte na região demarcada;
- após quinze minutos, secar a gota com papel absorvente, que deve ser aproximado pela parte superior do menisco de água, minimizando distribuições irregulares das partículas, devido à tensão superficial durante a secagem;
- observar com uma lupa a uniformidade da distribuição, rejeitando casos com excesso ou desigualdade de partículas;
- recobrir com ouro, utilizando o "sputtering" (câmara de ionização para deposição de metais por meio de pulverização catódica).

II.3.b.2 - Equipamento Utilizado

O recobrimento com ouro foi feito com um equipamento Edwards, que opera em atmosfera rarefeita (pressão de cerca de 10^{-2} torr), utilizando o argônio como gás inerte. Normalmente, é feita uma deposição de dois a quatro minutos sobre a amostra.

Os espécimes foram observados no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 840-A, operado a 15 e 25 kV na modalidade de elétrons secundários.

II.4 - MICROANÁLISE POR RAIOS-X

A medida dos raios-X característicos emitidos pelos elementos quando excitados por elétrons, raios-X ou partículas carregadas é a base de várias técnicas de análise espectroscópica.

A emissão dos raios-X, resultante do bombardeamento de uma pequena área na superfície da amostra por um feixe de elétrons, pode ocorrer por dois processos:

- elétrons do feixe são freados ao aproximar-se da nuvem eletrônica dos átomos e do núcleo da amostra e parte de sua energia é emitida como radiação eletromagnética. Forma-se um espectro total de energias menores ou até a energia do feixe de elétrons incidente, denominado espectro contínuo, de bremsstrahlung ou radiação branca;
- a energia dos elétrons do feixe pode ser transferida parcialmente aos átomos da amostra arrancando elétrons de diferentes órbitas dos mesmos. As lacunas eletrônicas assim criadas são imediatamente preenchidas por algum elétron das órbitas superiores e a diferença de energia é irradiada na forma de fótons de raios-X. A energia destes raios-X é a diferença entre as energias dos níveis e, portanto, característica do átomo considerado. Através destes fótons, cujos sinais detectados formarão linhas características em um espectro, pode-se identificar os elementos que compõem uma dada amostra.

A espectrometria dispersiva em comprimento de onda (WDS) e a espectrometria dispersiva em energia (EDS) são técnicas que permitem a análise do espectro de raios-X emitido pela amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Ambos os métodos podem ser associados à microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão, acrescentando à caracterização de materiais estes métodos analíticos. Fornecem informações a respeito da composição do espécime em escala microscópica, sendo utilizados na análise elementar qualitativa, quantitativa e mapeamento composicional elementar de áreas com dimensões nanométricas e resolução espacial de 1 μm .

O número médio de ionizações n por elétron do feixe primário, com energia incidente E_0 em uma amostra contendo o elemento A é:

$$n = \frac{NC_A\rho}{A_A} \int \frac{Q_A}{dE/dx} dE$$

onde a integração é feita entre E_K e E_0 ; dE/dx é a variação média de energia de um elétron que atravessa a distância x , N é o número de Avogadro, ρ é a densidade do material, C_A é a concentração em massa do elemento A, A_A é o peso atômico de A, Q_A é a secção de choque de ionização e E_K é a energia crítica de excitação para raios-X característicos K, L ou M do elemento A.

A secção de choque de ionização é função da energia ao longo do caminho x do elétron e está relacionada com a probabilidade, por unidade de comprimento da trajetória percorrida, de

um elétron com uma dada energia causar a ionização de uma camada (K, L ou M) de um átomo do espécime.

Em amostras maciças, uma fração dos elétrons (1-R) é retroespalhada pelo alvo e não gera ionizações. Multiplicando n pelo rendimento (yield) fluorescente w_A , para o elemento A nas linhas características K e L, pela fração da intensidade total medida como radiação K_α e L_α e pelo fator de retroespalhamento R obtem-se a intensidade dos raios-X característicos, em fótons por elétron incidente, gerados na amostra:

$$I_A = \frac{\text{const.}}{A_A} C_A R w_A \int \frac{Q_A}{dE/dx} dE$$

A medida da intensidade de raios-X característicos deve ser corrigida para a absorção de raios-X dentro do espécime e para efeitos de fluorescência de raios-X gerados por outros elementos na amostra.

Experimentalmente, a análise quantitativa é efetuada através da medida da intensidade I_A da radiação característica i do elemento A analisado, emitido pela amostra e detectado pelo espectrômetro. O valor é obtido subtraindo da área do pico característico a média das áreas do fundo contínuo presente nesta região (à direita e à esquerda do pico, com a mesma largura). Para analisar elementos-traço, o fundo deve ser medido em um padrão que tem composição idêntica ou muito similar ao espécime analisado, mas que não contenha o elemento procurado.

O primeiro passo para uma análise quantitativa precisa é a identificação dos elementos presentes na amostra. A análise qualitativa é considerada um exercício trivial. Embora isto seja verdadeiro para os elementos majoritários, a identificação de elementos menores ou traços é passível de erros sérios se não for tomado um procedimento cuidadoso.

A base deste procedimento tem dois aspectos principais:

1) um conhecimento da natureza da formação dos raios-X característicos e dos artefatos do espectro que são encontrados na detecção dos fótons pelos dois métodos;

2) um levantamento cuidadoso de dados, de forma que *todas* as linhas possíveis e efeitos secundários de detecção associados a cada elemento sejam localizados e assinalados antes que o próximo elemento seja analisado.

O objetivo da análise quantitativa é obter as concentrações em massa, C_A dos elementos presentes na amostra. Estas concentrações são obtidas a partir da razão $I_A/I_{(A)}$ entre as medidas de intensidade emitidas pelo espécime e pela amostra-padrão, sob as mesmas condições experimentais. Esta relação, geralmente designada como k_A (onde A é o elemento estudado), é denominada, na literatura, por intensidade relativa, concentração em primeira aproximação (quando o padrão é o elemento puro), concentração aparente ou razão-k. De fato, para um material constituído por elementos de número atômico médio ou elevado, para o qual se utilizam

raios-X de maior energia na análise, as concentrações k_A resultam em uma boa aproximação da concentração real presente na amostra.

O método de correção ZAF é tradicionalmente utilizado em avaliações quantitativas para espécimes espessos e consiste em levar em conta (como indicam suas siglas): efeitos de número atômico (Z), absorção (A) e emissão secundária de fluorescência (F). Esta correção transforma "concentração aparente" k_i do elemento i em concentração de massa C_i , logo é definida pela forma:

$$k_i = C_i \text{ ZAF } (C_A, \dots, C_i, \dots, C_N)$$

A composição da amostra é determinada a partir de um processo iterativo que tende a obter no final as concentrações aparentes medidas. Em geral, as concentrações de massa constituem uma solução única ao problema. O ponto de partida da iteração são as concentrações aparentes experimentais normalizadas.

É importante lembrar que uma análise que "fecha" em 100% das concentrações (isto é, que descreve a totalidade dos elementos presentes no espécime) não é necessariamente correta. O analista deve também sempre levar em conta as demais informações sobre a amostra, procurando a coerência máxima entre os vários métodos de análise.

Neste trabalho foram utilizados os métodos:

- WDS, através de uma sonda eletrônica CAMECA CAMEBAX SX50, instalada na "Comisión Nacional de Energía Atómica" (CNEA) de Buenos Aires, Argentina;
- EDS/MEV, associado ao microscópio eletrônico de varredura Philips EM4, com sistema EDAX-DX4, instalado no centro de análises da Rhodia S.A.;
- EDS/MEA, associado ao microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, com sistema EDAX-DX4, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica -LME/IFUSP.

Segue uma descrição dos princípios e dos equipamentos utilizados:

II.4.1 - Espectrômetro Dispersivo em Comprimento de Onda (WDS)

II.4.1.a - Princípios

Um espectrômetro dispersivo em comprimento de onda (WDS) consiste em um cristal monocromador curvado, um detector proporcional a gás e um analisador monocanal em altura de pulso. Os raios-X característicos emitidos pela amostra são analisados pelo monocromador, que para aumentar a eficiência é formado por cristais curvados. Se este cristal está ajustado no ângulo de Bragg para um dado comprimento de onda, os raios-X são refletidos e focalizados no detector e sua intensidade é medida pelo analisador de altura de pulso (Figura II.4.1). Neste

caso, a fonte de raios-X, o cristal e o detector estão localizados em um mesmo círculo focal conhecido por círculo de Rowland. A microsonda é formada por um canhão de elétrons, lentes eletromagnéticas (que permitem a focalização da sonda eletrônica), sistema de detecção dos sinais (cristal monocromador e detector-contador proporcional) e sistema de observação direta (microscopia óptica).

Figura II.4.1 - Espectrômetro Dispersivo em Comprimento de Onda WDS - componentes

- *Monocromador*, é formado por um cristal, isto é, um conjunto de átomos ou moléculas distribuídos periodicamente dentro de um espaço (rede) e constituído de um número infinito de famílias de planos regularmente espaçados (planos reticulares). Utiliza a capacidade dos cristais de, seletivamente, refletir os raios-X a partir de uma família de planos refletores, obedecendo a lei de Bragg (Tabela II.4.1).

Quanto à focalização do monocromador, existem várias geometrias possíveis : *multicristais* (com um arranjo de cristais planos), *Johann* (que tende a aproximar a sucessão de cristais por um único cristal curvado) e *Johansson* (onde um corte faz com que sua superfície tenha o mesmo raio que o círculo de focalização).

Tabela II.4.1 - Características de alguns cristais monocromadores

CRISTAL	FÓRMULA	2d(Å)	K (extensão analítica)
LIF	LiF	4,03	Sc-Sr
Quartz	SiO ₂	6,69	S-Zn
PET ⁽¹⁾	C ₅ H ₁₂ O ₄	8,74	Si-Fe
Mica ⁽²⁾	K ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₀ (F,OH) ₄	19,84	Ne-A
KAP ⁽³⁾	C ₈ H ₅ O ₄ K	26,63	F-P
TAP ⁽⁴⁾	C ₈ H ₅ O ₄ Tl	25,75	F-P
ODPb ⁽⁵⁾	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb	100	B-O

(1)Pentaeritrol (2)Muscovita (3)Ftalato Ácido de Potássio (4)Ftalato Ácido de Tálíio (5)Octodecanato de Chumbo

- **Espectrômetros**, podem ser: *semi-focalizados*, onde a distância entre a amostra e o cristal é constante: este sistema é de simples construção e toma pouco espaço, mas tem a desvantagem de perder em resolução quando a fonte de raios-X sai do círculo focal. Ou *focalizados*, neste caso, a fonte de raios-X está sempre no círculo de Rowland e o conjunto monocromador-detector se movimenta como um todo. Existem duas disposições possíveis do espectrômetro ao redor da coluna do equipamento: *inclinada* e *vertical*. A maior desvantagem da primeira montagem é seu peso, mas é pouco sensível a variações na posição z (altura) da amostra. A segunda montagem é mais precisa, mas é muito sensível a variações em altura (a amostra deve ser perfeitamente plana); além disto, ocupa pouco espaço, permitindo a colocação de vários espectrômetros em torno da amostra.

- **Contador proporcional a gás**, consiste de uma câmara cilíndrica (catodo) preenchida com um gás inerte, um fio metálico coaxial (anodo) a uma tensão positiva com respeito à câmara, uma janela transparente aos raios-X (formvar ou berílio) e capaz de suportar o vácuo (Figura II.4.2). Um fóton de energia E_0 penetra no contador e é absorvido por um átomo do gás (argônio, por exemplo). O átomo é ionizado e libera um fotoelétron de energia cinética $E_c = E_0 - E_i$ (onde E_i é a energia de ionização), formando um par íon-elétron. Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico e são atraídos pelo fio, adquirindo energia suficiente para provocar outras ionizações. A alta tensão é escolhida de modo que o número de elétrons liberados (conseqüentemente, o sinal que o detector emite) seja proporcional à energia do fóton incidente.

Figura II.4.2 - Contador Proporcional a Gás

- **Eletrônica associada e Analisador monocal**, o circuito eletrônico associado a um contador proporcional tem por finalidade amplificar o pulso do contador e transformá-lo em um sinal conveniente. O pré-amplificador é, essencialmente um adaptador de impedância que transfere o sinal da câmara de contagem para o amplificador sem atenuação. Pulsos são amplificados e modelados antes de chegar ao analisador monocal que os seleciona em energia e os transforma

em sinais lógicos que serão submetidos a um integrador ou a um contador. A largura do pulso lógico fornecido pelo analisador monocanal depende do tipo de eletrônica usada .

Os principais efeitos secundários de detecção em um resultado de análise por WDS (artefatos) estão relacionados com o processo de difração. O valor inteiro n na lei de Bragg é responsável pelo aparecimento de diferentes ordens de difração para um único comprimento de onda. Assim, um único pico principal pode propiciar o aparecimento de uma série de picos de diferentes ordens de difração. Esta ocorrência múltipla complica o procedimento de análise e requer uma procura cuidadosa na identificação de picos de baixa intensidade e, principalmente, de elementos traço.

A necessidade de padrões complexos não constitui um problema em microanálise por WDS, uma vez que as medidas são tomadas de modo relativo. Em particular, em trabalhos com minerais, vidros e cerâmica, prefere-se utilizar padrões complexos com uma composição similar à do espécime a ser analisado, para minimizar correções.

II.4.1.b - Parte experimental

II.4.1.b.1 - Preparação de Amostras

Para microanálise de raios-X por espectrômetro dispersivo em comprimento de onda, no microscópio de varredura ou em uma sonda, a amostra deve ser lisa e perfeitamente polida (polimento metalográfico), de forma que as diferenças em nível sejam negligenciáveis quanto à penetração dos elétrons. Linhas de polimento, degraus formados por ataque químico ou polimento eletrolítico resultam em variações de intensidade causadas por diferenças na absorção de raios-X.

As amostras originais foram incluídas a frio em resina odontológica auto-polimerizável. A mistura desta resina com um catalisador forma um líquido viscoso que é vertido dentro de um molde plástico cilíndrico com dimensões de 2,5 cm de diâmetro e 1 cm de altura, onde se encontra a amostra, que vai polimerizar após um certo tempo. Nesta fase, a dificuldade experimental consistiu na otimização da quantidade de material cerâmico a ser incluído e a escolha da dureza final da resina. Foram feitas tentativas com pastilhas prensadas e quantidades variáveis do material em pó. O melhor resultado foi obtido com pouco material depositado em um pequeno volume.

Depois da secagem dos espécimes, em cerca de 24 horas, os mesmos foram numerados e submetidos a uma politriz metalográfica acoplada a um dispositivo automático de polimento. O aparelho consiste de um suporte que sustenta o rotor porta-amostras, um sistema de pesos, fricção e gotejador de lubrificante. Tanto a rotação do motor como a das amostras são causadas pelo atrito entre as superfícies destas últimas (sob ação de cargas constantes escolhidas de

acordo com a natureza da amostra) e o disco de polimento. O agente polidor utilizado foi uma pasta de diamante, definida como uma mistura de pó de diamante em meio orgânico ou veículo que serve para transporte e para sua identificação granulométrica. Neste trabalho chegou-se a polimento com pano macio e pasta de diamante sintético de 1 μm .

Estes espécimes são recobertos com uma camada de material condutor, com espessura variando de 10 a 30 nm dependendo do material. Elementos leves são utilizados quando se pretende analisar sinais de raios-X, de modo a minimizar a absorção dos mesmos pela camada condutora. Neste caso, utilizou-se um evaporador Edwards para depositar uma camada de carbono sobre as amostras.

II.4.1.b.2 - Equipamento Utilizado

Foi utilizada a sonda eletrônica de microanálise CAMEBAX SX50 produzida pela CAMECA, instalada no departamento de Ciências da "Comisión Nacional de Energia Atómica", CNEA de Buenos Aires, Argentina. A microsonda tem três espectrômetros de raios-X: um de montagem inclinada com cristais monocromadores ODPb, TAP, LIF e PET; dois de montagem vertical, com monocromadores TAP e PET e LIF e PET (Tabela II.4.1, página 39), respectivamente.

O estágio porta amostras, de controle X-Y-Z automático, tem dimensões de 80x55x20 mm³, conta com posicionador e suporta 6 espécimes de 25,4 mm de diâmetro e espessura máxima de 20 mm. Trinta e oito padrões podem ser colocados em uma platina X-Y, em cilindros de aproximadamente 2 mm de diâmetro por 5 mm de altura e formam uma base de dados para a análise de elementos.

As amostras cerâmicas são isolantes térmicos e elétricos e o recobrimento garante apenas a condução na superfície do espécime. Elementos alcalinos (Na, K, por exemplo) eventualmente presentes podem migrar sob o efeito das cargas emitidas. A água intersticial também pode ser eliminada por desidroxilação no aquecimento. Estes processos são considerados danos de irradiação que alteram a estrutura do espécime. O problema pode ser contornado colocando os elementos alcalinos em primeiro lugar na sequência da análise, escolhendo um tempo de medida mais curto e/ou reduzindo a intensidade do feixe por desfocalização ou varredura. Para minimizar as correções das medidas relativas de intensidade, procura-se utilizar padrões complexos de composição e estrutura semelhantes ao espécime.

A análise qualitativa é feita através do programa WDSPEC, onde é feita a varredura de intervalos do espectrômetro de comprimento de onda, e pela movimentação do estágio do espécime. Nesta fase verifica-se a existência ou não de certo elemento e sua condição de medida (se dentro ou não do limite de detecção do instrumento).

Com o uso do microscópio óptico acoplado ao analisador ou com as imagens eletrônicas de elétrons secundários fornecidas pelo mesmo, escolhem-se as regiões de interesse, onde serão determinados os elementos presentes. Para este fim, fixou-se a tensão aceleradora em 15kV e o analisador monocanal é colocado no modo integral. Pelo espectro obtido pela varredura no espectrômetro dispersivo em comprimento de onda ou pela observação direta da saída do analisador multicanal pode-se associar os picos característicos à presença de determinados elementos. A comparação entre as intensidades de certas linhas de raios-X em alguns pontos do espécime bastam nesta primeira fase da análise.

Uma vez estabelecidos os elementos passíveis de uma análise quantitativa, é introduzida uma base de dados para efetiva-la. Inicialmente, com o programa STANDA, carregam-se os padrões que serão utilizados (posição na platina X-Y dos pontos que serão medidos). O programa DECLAR é usado para definir as condições de medida; por exemplo: tensão aceleradora, corrente do feixe, elementos a serem medidos, linhas a serem consideradas. Em seguida, com o programa CALIB, são armazenados os dados de composição e a calibração de intensidade dos padrões. Cada padrão é analisado sob condições experimentais conhecidas (tensão, corrente, onde considerar o fundo, condições dos contadores) e os dados são arquivados para recuperá-los durante a análise. Dados de raios-X são obtidos em cada ponto da análise e uma correção é aplicada para fornecer a análise percentual.

O programa de correção aplicado neste caso foi desenvolvido pela CAMECA, sendo designado PAP. Este método consiste em associar a correção ZAF usual a um modelo utilizado para representar a emissão de raios-X como função da tensão de aceleração, densidade do espécime e profundidade de ionização (neste caso, aproximada por duas funções). O resultado final da análise pode ser armazenado ponto a ponto, sendo a razão-K, frações de peso e concentrações atômicas apresentadas em saída impressa.

II.4.2 - Espectrômetro Dispersivo em Energia (EDS)-Princípios

Este tipo de espectrômetro pode ser adaptado a microscópios eletrônicos de varredura ou de transmissão, acrescentando ferramentas analíticas à caracterização de materiais com estes métodos. O volume no qual ocorrem os processos de espalhamento dos elétrons é consideravelmente diferente quando se observa uma amostra maciça no MEV ou um espécime delgado no MET, Figura II.4.3. Nas amostras maciças os elétrons são espalhados pelos átomos que as compõem, podendo ser retroespalhados com uma energia próxima àquela do feixe incidente ou mesmo perdendo totalmente sua energia por interações sucessivas; neste caso dentro de um volume esquematizado por uma gota, cuja resolução, geralmente maior que 1 μ m, depende do número atômico e da densidade da amostra, além da energia dos elétrons incidentes (vide item II.3.a.1). Em amostras delgadas a probabilidade de ocorrência de elétrons

transmitidos é maior, alterando o volume de interação (resolução menor que $0,1\mu\text{m}$) e, consequentemente, a taxa de contagem obtida.

Figura II.4.3 - Volume de Excitação: a) amostra maciça b) lâmina delgada

Em um espectrômetro dispersivo em energia (EDS), os raios-X característicos, resultantes da interação do feixe com a amostra, são analisados por um detector de estado sólido. O princípio de liberação de cargas é a base de um detector semiconductor ($\text{Si}(\text{Li})$) esquematizado na Figura II.4.4. O detector de estado sólido consiste em uma peça cilíndrica de silício tipo-p, dopado com lítio, que é polarizado por eletrodos em ambas as superfícies. O espalhamento dos fótons no cristal gera pares livres elétrons-buracos na estrutura de banda do semiconductor e que são separados pela tensão aplicada. A carga é coletada na superfície dos eletrodos, gerando um pulso de corrente proporcional à energia da radiação incidente. O detector é mantido à temperatura de nitrogênio líquido, para evitar a migração do lítio e isolado da coluna por uma janela de berílio de espessura suficiente para suportar uma atmosfera de pressão.

Figura II.4.4 - Detector Semiconductor - $\text{Si}(\text{Li})$

Na Figura II.4.5 é apresentado o esquema de um espectrômetro dispersivo em energia. Para a análise em energia, o pulso de corrente do detector é aplicado em um pré-amplificador sensível à carga. O pré-amplificador produz um pulso de tensão com amplitude de pico proporcional à carga total do pulso de entrada. Amplificadores e filtros são usados para expandir o intervalo de amplitude e modelar o sinal do pré-amplificador, maximizando a razão sinal/ruído do sistema. O amplificador permite a rejeição do empilhamento de pulsos, em caso de altas taxas de contagem, além de possibilitar o ajuste automático do limiar de retorno à linha de base, útil uma vez que o nível de ruído do sistema não se mantém estável durante a aquisição. Um conversor analógico digital (CAD) fornece um número digital proporcional à amplitude do pulso de entrada. Sua saída é submetida a um analisador multicanal, que armazena os dados, associando uma altura de pulso a uma posição no espectro. A saída do multicanal pode ser vista em um monitor ou pode ser impressa ou gravada em um computador dedicado ao sistema, para análise posterior.

Figura II.4.5 - Espectrômetro Dispersivo em Energia (EDS)

A energia do fóton incidente é distribuída entre a produção de carga útil e outros processos dissipativos. A medida de um fóton de raio-X envolve a conversão de portadores de carga discretos, sendo que este número está sujeito a flutuações estatísticas. Como resultado destas flutuações, a atribuição de um dado canal do analisador multicanal a um dado pulso é distribuída ao redor de um valor médio. A observação da largura de uma linha é obtida pela combinação da contribuição de ruído eletrônico e da largura inerente ao processo de detecção. Esta grandeza, chamada largura de pulso à meia altura é relacionada com a resolução do detector, com valores típicos de 145 eV para o pico $K\alpha$ Mn a 5890 eV. A degradação da largura de pico pelo EDS pode trazer problemas de interferência (sobreposição de picos) em várias aplicações analíticas, que devem ser considerados na interpretação final dos dados.

As principais fontes de erros nesta técnica residem na interpretação de um espectro EDS: a resolução do sistema, conforme citado acima, pode levar à deconvolução do mesmo. Efeitos secundários de detecção como: *empilhamento de pulsos* (ou *picos-soma*), *picos-escape* e *picos de fluorescência interna* não só introduzem linhas indesejáveis (e passíveis de atribuições errôneas)

ao espectro, como também reduzem o número de eventos nos picos característicos (implicando na perda de resolução e em erros na análise quantitativa).

O empilhamento de pulsos resulta da detecção simultânea de dois fótons. Ainda que se utilize um sistema de inspeção de pulsos que rejeita eventos separados em tempo por alguns microsegundos, para fótons de baixa energia (próximos aos pulsos de ruído do sistema de detecção) e em casos de altas taxas de contagem, se a amostra contém dois elementos A e B, é freqüente a presença de picos, A+A, B+B e A+B

Picos-escape são resultantes de imperfeições no processo de captura dos fótons no detector. O átomo de silício que inicialmente captura o raio-X emitido pela amostra, ejeta um elétron, por exemplo da camada K, permanecendo em um estado excitado. Este átomo pode voltar ao estado fundamental pela ejeção de um elétron Auger ou de um raio-X-K ($K\alpha_{Si}=1,74$ keV). O elétron Auger é espalhado inelasticamente e deposita toda sua energia no detector. Já o raio-X K tem uma grande probabilidade de escapar do detector, subtraindo seu valor da altura do pulso inicial. Desta forma, o chamado pico-escape é formado a 1,74 keV abaixo do pico de interesse.

Neste tipo de detector existe uma região de camadas parcialmente ativas de cerca de 100 nm de espessura. Se o raio-X é capturado nestas camadas não produz um pulso normal, mas pode excitar fótons $K\alpha$ do silício que eventualmente são coletados no detector. Estes fótons são indistinguíveis daqueles gerados pela amostra, acrescentando um pico falso de silício, chamado pico de fluorescência interna.

Outros fatores de erro possíveis, que devem ser considerados na análise, são o deslocamento do espectro (causado pela alta taxa de contagem), ajuste dos componentes eletrônicos incorretos e artefatos devidos a profundidade de campo e posicionamento de colimadores, aberturas e peças polares (Figura II.4.6).

Figura II.4.6 - Possíveis sinais produzidos em torno do espécime

1) elétrons primários; 2) elétrons retroespalhados pelo espécime; 3) elétrons retroespalhados pela segunda vez pelas peças polares; a) espectro de raios-X primários emitidos pela região analisada; b) espectro de raios-X primário ou secundário emitido pelas peças polares, pelo porta amostra; c) espectro de raios-X emitidos por uma outra região da amostra, excitados diretamente pelos elétrons retroespalhados ou indiretamente pela fluorescência de raios-X

II.4.3 - EDS/MEV

II.4.3.a - Princípios

A microanálise fornece informações sobre a composição do espécime em escala microscópica, relacionando a análise química elementar à sua morfologia. Quando associada ao microscópio eletrônico de varredura, esta técnica permite a quantificação da presença de elementos na amostra ponto a ponto, ao longo de uma linha ou em uma dada área. A análise pontiforme é usada para identificar pequenas partículas e para comparar diferentes regiões. A análise de área é frequentemente utilizada para compensar discrepâncias causadas pela não homogeneidade da distribuição elementar. O mapeamento elementar permite obter dados qualitativos em relação à distribuição de um único elemento escolhido sobre uma dada área.

O detector de estado sólido é colocado na câmara do espécime, sendo que a grande profundidade de campo característica deste tipo de microscópio permite deslocar, inclinar e rotacionar a amostra, otimizando a taxa de contagem para obtenção dos espectros.

II.4.3.b - Parte Experimental

II.4.3.b.1 - Preparação de Amostras

As amostras analisadas por EDS/MEV foram preparadas em suportes metálicos como descrito a seguir:

- colar círculos de fita adesiva dupla face sobre o suporte metálico;
- delimitar a borda destes círculos com cola de prata;
- com uma espátula, depositar o material sobre a fita;
- observar com uma lupa a uniformidade do depósito, rejeitando distribuições irregulares;
- recobrir com carbono, evaporado em alto vácuo.

II.4.3.b.2 - Equipamento Utilizado

A análise por EDS/MEV foi feita na Rhodia S.A., onde foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips XL20, operando com tensão aceleradora de 20kV. A microanálise é controlada por um sistema EDAX-DX4, que fornece resultados qualitativos e/ou quantitativos dos elementos presentes.

II.4.4 - EDS/MEA

II.4.4.a - Princípios

A microanálise dispersiva em energia no modo de transmissão, em um microscópio eletrônico analítico, permite a obtenção de imagens e dados cristalográficos de pequenas regiões associados à análise elementar qualitativa e/ou quantitativa da amostra. Neste caso, o equipamento consiste em uma coluna óptico-eletrônica convencional, com um canhão de elétrons (em geral, de hexaboreto de lantânio, LaB_6), um sistema de lentes eletromagnéticas para focalizar o feixe sobre a amostra, um sistema de deflexão e um sistema de detectores dos sinais originados.

Os espectros obtidos por este método são influenciados pelo número de elétrons que atinge a amostra (emissão do filamento), tamanho do diâmetro do feixe incidente e da orientação da amostra em relação ao detector (inclinação do espécime); alterações nestes três parâmetros permitem trabalhar com uma taxa de contagem entre 1000 e 10000 contagens por segundo.

II.4.4.b - Parte Experimental

II.4.4.b.1 - Preparação de Amostras

Para microanálise de raios-X com espectrômetro dispersivo em energia acoplado a um microscópio eletrônico de transmissão, as amostras foram depositadas pelo método de dispersão de argilas (vide item II.2. b.1) sobre telas de microscopia eletrônica de cobre com 3 mm de diâmetro, recobertas com películas de parlódio e reforçadas com evaporação de carbono. São feitas observações da dispersão resultante, primeiramente, no microscópio óptico de luz transmitida, seguida de uma observação no microscópio eletrônico de transmissão Elmiskop 101, rejeitando distribuições irregulares.

II.4.4.b.2 - Equipamento Utilizado

A microanálise dispersiva em energia foi feita no microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, operando com tensão aceleradora de 200kV e com detector de $\text{Si}(\text{Li})$ (com janela de berílio super-ultra fina (Super Utw) e resolução de 142,4 eV). O controle da medida é feito por um microcomputador 486-DX4 dedicado, trabalhando em ambiente Windows. Os espectros obtidos permitem uma análise qualitativa rápida, que indica a presença ou não de um dado elemento por comparação direta. Na análise quantitativa foram utilizados a correção de fluorescência e o modelo de Zaluzec para a secção de choque de interação.

II.4.5 - Comparação entre os Espectrômetros

Os sistemas de WDS e EDS podem ser considerados complementares, não sendo utilizados da mesma forma, devido às desvantagens e vantagens de cada método, que os tornam convenientes para diferentes propósitos. A principal vantagem do detector de estado sólido é a aquisição rápida do espectro completo e sua alta eficiência (devida principalmente ao grande ângulo sólido subentendido pelo espectrômetro, que pode ser colocado muito próximo ao espécime). Este método permite a obtenção de resultados úteis mesmo com correntes baixas para espécimes sensíveis à radiação ou para amostras com superfície irregular. De forma contrária, com resolução espectral e razão sinal-ruído pobres, não é interessante em análises quantitativas de elementos-traço. Este último caso é grandemente favorecido com o uso do WDS. Este método possui alta resolução em energia, limites de detecção mais baixos e melhor desempenho com elementos leves. As limitações deste espectrômetro estão relacionadas a condições prévias na preparação da amostra, que deve ser plana, e às condições de foco, que devem ser exatas.

A Tabela II.4.2 resume as principais características dos dois sistemas.

Tabela II.4.2 - Comparação entre os dois tipos de espectrômetros

	EDS	WDS
Taxa de Contagem	10000contagens/s/nA (espectro total)	1000 contagens/s/nA (linha selecionada)
Corrente necessária para análise	10 pA a 0,5 nA	1 nA a 100 nA
Tempo de Aquisição de um espectro (1-20keV)	100 s	3000 s (manual) 300 s (automático)
Elementos analisados	11 Na - 92 U (1-20keV)	4 Be-92 U (0,2-20keV)
Resolução (FWHM) ($K\alpha$ Mn-5,9keV)	150 eV	6eV (quartzo) 30eV (LiF)
Razão pico/fundo (padrões)	10 a 100	100 a 1000
Tempo Morto	>25 μ s	0,5 a 5 μ s
Dispositivo de montagem mecânica	nenhum	complexo
Possibilidade de deslocamento vertical sem desfocalização	alguns milímetros	1 a 10 μ m (vertical) 1000 μ m (inclinado)
Mapeamento de raios-X: dimensões máximas do campo	alguns milímetros de cada lado	100 a 1000 μ m

II.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX)

II.5.a - Princípios

A operação básica em um difratômetro de raios-X é a medida da intensidade de raios difratados como função do ângulo, permitindo a identificação dos elementos compostos e misturas presentes no material e a análise da estrutura cristalina do mesmo.

Os máximos do diagrama obtido são chamados picos de difração. Certas características destes picos fornecem muitas informações sobre o material analisado, por exemplo:

- a *posição* do pico, medida como o ângulo θ fornece a dimensão (isto é, parâmetros de rede e valores de distâncias interplanares), tipo de rede cristalina (cúbica, tetragonal, etc.) e orientação cristalina da cela unitária;
- a *intensidade* relativa dos picos, medida como a área sob a curva, fornece dados para a determinação da posição dos átomos na cela unitária;
- a *forma* do pico, da qual a largura à meia-altura é o dado típico, fornece informações relativas à dimensão dos cristalitos e imperfeições na rede (por exemplo: tensões).

Deste modo, o objetivo fundamental das técnicas de difração de raios-X é delinear o pico suficientemente bem para que a característica de interesse seja obtida com a precisão adequada. O registro desta medida pode ser obtido fotograficamente ou graficamente.

O comprimento de onda dos raios-X usados neste tipo de análise é da mesma ordem que a distância entre os átomos em um cristal (aproximadamente 0,1 nm). O espectro de raios-X emitido por um certo elemento sobre o qual incide um feixe de elétrons acelerados por um potencial V, é constituído pela superposição de:

- *radiação característica*, devida ao elemento que compõe o anodo. Deve ser formada por linhas estreitas (nítidas), que podem ser selecionadas através de fendas, permitindo a obtenção de radiação monocromática (ou quase). A radiação mais utilizada é o duplete do cobre: $\text{CuK}\alpha$, com $\lambda(\alpha 1)=0,154051$ nm e $\lambda(\alpha 2)=0,154433$ nm;
- *radiação branca* ou *espectro contínuo*, função da tensão aplicada ao tubo. Este espectro contínuo se origina quando os elétrons, emitidos pelo filamento do tubo e posteriormente acelerados pelo potencial V, são freados pelo anodo convertendo sua energia em radiação e calor.

A técnica de difração de raios-X pode ser classificada por três métodos: o *método de Laue* (que utiliza o espectro contínuo para fornecer a orientação de monocristais); o *método do cristal girante* (também utilizado para monocristais, onde estes são rotacionados para aumentar o intervalo de ângulos analisados) e o *método do pó* (que utiliza a orientação aleatória do pó para o mesmo fim). Este último método é usado para materiais policristalinos como os materiais precursores para uso em cerâmica avançada estudados neste trabalho e o diagrama de difração de raios-X obtido através dele é chamado diagrama de pó ou de Debye-Scherrer.

Considere-se uma amostra composta de um grande número de pequenos cristais orientados aleatoriamente, sobre a qual incide um feixe monocromático de raios-X de

comprimento de onda λ . Uma família de planos reticulares (hkl) dará origem a um feixe difratado sempre que a lei de Bragg for obedecida:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \cdot n$$

Se um cristal da amostra possibilita esta reflexão, todo cristal cuja orientação seja obtida a partir da anterior mediante uma rotação em torno do feixe incidente, estará em condições idênticas de reflexão. Como na amostra existem todas as orientações possíveis, o conjunto de cristais cujos planos (hkl) satisfazem a lei de Bragg dará origem a um cone de feixes difratados, cujo ângulo de semi-abertura é 2θ , Figura II.5.1.

Figura II.5.1 - Feixes difratados por uma amostra de pó cristalino

O difratômetro é um equipamento desenhado especialmente para analisar a distribuição das intensidades difratadas em função do ângulo de espalhamento 2θ . A amostra normalmente é um agregado policristalino sobre a qual incide um feixe divergente de raios-X monocromáticos. O feixe que atinge a superfície plana do espécime é difratado e analisado através de uma fenda por um detector (Geiger-Muller, proporcional ou cintilador). O detector se move a uma velocidade constante em arco de círculo, cujo centro coincide com o centro do espécime (Figura II.5.2). Os pulsos produzidos por este último são amplificados por um circuito eletrônico e registrados em um contador digital.

Figura II.5.2 - Geometria do difratômetro. A normal (n) à amostra (A) é sempre bissetriz do ângulo formado pelo feixes incidente e difratado

O goniômetro é o dispositivo mecânico que permite a análise dos máximos de difração, com precisão de $0,01^\circ$, mantendo a geometria de focalização mencionada. O braço que suporta o detector gira ao redor de um círculo graduado em cujo centro está colocada a amostra. Na

Figura II.5.3 é apresentado o esquema dos principais componentes deste elemento. A ranhura Soller S_1 , colocada depois do tubo de raios-X, é formada por um conjunto de lâminas de tântalo paralelas, regularmente espaçadas que limitam a divergência vertical (definida pela linha focal do tubo de raios-X) do feixe primário. A fenda F_1 determina a área irradiada da amostra e define a divergência horizontal do feixe primário, geralmente de 1 a 4° . O feixe difratado pela amostra passa por uma segunda ranhura Soller S_2 , com função análoga à primeira. A fenda F_2 por onde passa o feixe difratado define o intervalo angular $\Delta 2\theta$ analisado a cada instante pelo contador. Se a é a largura desta fenda e R a distância ao centro do goniômetro: $\Delta 2\theta = a/R$. Uma terceira fenda F_3 permite que somente a radiação proveniente da região irradiada da amostra atinja o detector, limitando a contribuição de radiação parasita ao contador.

Figura II.5.3 - Principais componentes de um goniômetro.

Para obter um diagrama de difração com linhas bem definidas, de máxima intensidade e colocadas nas posições angulares corretas, as condições de alinhamento do instrumento devem ser obedecidas, sendo de grande importância que o eixo do goniômetro seja paralelo à linha focal do tubo e a distância entre o tubo e o eixo seja igual à distância entre o eixo e a fenda F_2 ($FA=AD$ na Figura II.5.2).

Certos efeitos experimentais tais como: dimensões das partículas, fluorescência e absorção na amostra, espalhamento da radiação pelo ar e envelhecimento do tubo de raios-X contribuem para o alargamento, deslocamento ou assimetria dos picos. Além destes efeitos, devem ser consideradas certas condições instrumentais que podem modificar o perfil verdadeiro das linhas de difração. Se não existem efeitos de alargamento pelo tamanho das partículas ou por imperfeições na rede cristalina, o perfil de um pico de difração é determinado pelos seguintes fatores experimentais:

- fenda de definição;
- largura da fonte de raios-X: isto é o tamanho aparente da linha focal do tubo vista lateralmente sob ângulo de saída α (Figura II.5.4);
- divergência vertical, causando a superposição de linhas de difração, principalmente a baixos ângulos;
- superfície plana da amostra que introduz uma assimetria nos máximos de difração para ângulos menores; na verdade, a amostra deveria estar contida no círculo de difração;

- interações no volume da amostra: sempre que o material for pouco absorvente, o contador recebe os feixes difratados pela superfície da amostra mais os provenientes do interior do mesmo, dando origem a uma assimetria dos picos (pode ser minimizada diminuindo a espessura das amostras).

Figura II.5.4 - Posição dos componentes de um goniômetro para $2\theta=0$.

A interpretação de um diagrama de Debye-Scherrer permite a caracterização dos compostos presentes no material analisado, através de uma pesquisa comparativa de ocorrência de picos. Esta análise pode ser feita manualmente ou através de programas que executem a comparação de picos em um banco de dados de padrões e amostras.

II.5.b - Parte Experimental

II.5.b.1 - Preparação das amostras

As amostras foram trituradas em almofariz e passadas por peneira ABNT #200 ($74\mu\text{m}$). O pó é compactado na cavidade de um suporte metálico (especificação PW1172/01), de alumínio, com o cuidado de manter a superfície que será exposta ao feixe de raios-X o mais lisa possível.

II.5.b.2 - Equipamento utilizado

As análises foram feitas utilizando o difratômetro de raios-X Philips modelo PW 3710, instalado no departamento de Ciência de Materiais da "Comisión Nacional de Energia Atómica", CNEA, de Buenos Aires, Argentina, operado a 45 kV, 35 mA, usando a radiação $K\alpha$ do cobre e uma velocidade de varredura de 2° (2θ) por minuto.

O sistema conta com um computador PC-486 dedicado e os controles de medida e análise são feitos pelo X'menu (interface com o usuário do programa PC-XRD para difração de raios-X), que dá acesso direto a outros programas em ambiente WINDOWS ou DOS. Os difratogramas obtidos têm nas abscissas o ângulo de difração e nas ordenadas as intensidades das linhas refletidas obedecendo a lei de Bragg e são identificados, de forma automática, pelo programa PC-IDENTIFY que trabalha com reconhecimento de padrão por lógica fuzzy. O programa PC-XRD tem uma base de dados (TADD - Total Access Difrraction Database, em CD-ROM) com a qual são selecionados vários compostos passíveis de existirem na amostra, cujos difratogramas são comparados com os resultados obtidos.

II.6 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

II.6.a - Princípios

As temperaturas elevadas constituem um fator importante na fabricação de produtos cerâmicos, sendo utilizadas para a secagem prévia dos produtos já conformados, para produzir aglomeração e reduzir porosidade, para modificar as tensões residuais e para produzir transformações de fase. Os tratamentos térmicos implicam em alterações de peso e volume, promovem movimentação dos átomos, reduzem a porosidade e a área específica, modificando as propriedades dos materiais cerâmicos.

São exemplos de processos de tratamento térmico:

- *secagem*: processo de aquecimento em atmosfera saturada de umidade para remoção da água. A água, nos materiais cerâmicos, está distribuída nos poros dos materiais não queimados, no reticulado, intercadas ou interpartículas (responsável pela maior parte de variação de volume de um material na contração de secagem), em suspensão ou adsorvida (presa à superfície por forças de van der Waals, crítica para materiais formados por partículas de dimensões coloidais);
- *queima*: tratamento até altas temperaturas, que produz a sinterização (transformação das partículas em um produto coerente, com as propriedades desejadas). Operações de sinterização alteram o produto cerâmico provocando a redução na área específica total e no volume aparente total, além do aumento da resistência mecânica.

A análise térmica é definida como sendo o estudo da variação de uma propriedade física ou química em função da variação de temperatura de um material.

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica quantitativa para a determinação da temperatura e intensidade de reações endotérmicas (que consomem calor, por exemplo: desidratação, decomposição estrutural, reações de fusão, evaporação e sublimação, transformações estruturais, redução) e exotérmicas (que liberam calor, por exemplo: oxidação, reconstrução de estrutura cristalina, transformações estruturais através de resfriamento) que ocorrem durante a queima.

Na análise térmica diferencial (ATD) diferenças de temperatura ΔT relativas a um material térmicamente inerte são medidas durante o aquecimento ou resfriamento da amostra. As curvas de ATD registram estas diferenças durante as reações na amostra, evidenciando efeitos térmicos como afastamentos da linha de zero. As coordenadas de um diagrama resultante de

ATD são: ΔT (ordenadas) e temperatura (T) da amostra (abscissas), ambas em $^{\circ}\text{C}$. Conseqüentemente, se a reação consome ou libera calor, a curva inclina-se em direção de um lado ou outro da linha de zero. Convenciona-se que uma reação endotérmica é representada por um pico no lado negativo da linha de zero.

As curvas de ATD são influenciadas por muitos fatores experimentais, dentre eles: atmosfera do forno, arranjo da amostra, termopares, taxa de aquecimento, material de referência (padrão), tamanho de grão e densidade de empacotamento, quantidade da amostra e preparação. Todos estes fatores podem ser controlados introduzindo padronizações nas técnicas de medida.

Um aparelho de ATD é constituído dos seguintes elementos (Figura II.6.1):

- fonte de calor;
- porta espécime;
- sistema regulador de temperatura;
- sistema medidor de temperatura;
- sistema de registro.

Figura II.6.1 - Diagrama de Blocos - ATD

Consiste de um bloco de metal refratário (níquel ou monel) com três cavidades cilíndricas de igual volume, dispostas simetricamente; em duas delas é colocado o material térmicamente inerte (padrão) e na outra a amostra a ser analisada. Em cada cavidade é colocado um par termoeletrico de alumel/cromel e entre esses pares é colocado um galvanômetro de escala graduada com uma resistência em série. O sistema permite detectar qualquer diferença de temperatura da amostra em relação ao padrão. A temperatura do sistema é medida por um

pirômetro termoeletrico e o aquecimento é feito através de um forno elétrico, com taxa de aquecimento (velocidade) controlada.

As diferenças de temperatura de uma amostra quando aquecida ou resfriada são apresentadas no diagrama de ATD como desvios da curva a partir da linha de zero. Um evento endotérmico ou exotérmico é definido por um pico. Cada um destes eventos pode ser descrito pelas características citadas na Figura II.6.2.

Picos em curvas de ATD variam muito em largura, em área e em simetria. As medidas destes itens só podem ser comparadas sob um conjunto de condições experimentais controladas. Ainda que muitos atributos possam ser definidos a partir desta curva, esta figura representa uma aproximação do que é obtido na prática. A intensidade, a amplitude e a posição do pico diminuem com a diminuição da granulometria e da cristalinidade das partículas. A intensidade e a largura dos picos aumentam com a velocidade de aquecimento. A linha de zero, com $\Delta T=0$ é obtida somente se a amostra e a referência estão sujeitas a regimes idênticos de calor. Além disto, quando uma reação ocorre em uma amostra, uma troca de calor específico é inevitável, deslocando a linha de zero em relação ao seu início. Além disto, a taxa de aquecimento dentro da amostra durante a reação não é uniforme e os pontos C ou D (J ou K) da curva são apenas aproximações do final de uma reação. A curva é muito dependente de fatores relacionados com a técnica experimental (preparação das amostras) e com o equipamento. Misturas podem dificultar a análise, podendo ser confundidas com curvas de substâncias puras inteiramente diferentes.

Figura II.6.2 - Características da curva de ATD, onde:

1) BCD - curva endotérmica;	7) faixa de temperaturas da reação (linha BD);
2) temperatura ambiente (ponto A);	8) largura do pico à meia-altura (FWHM, linha GH);
3) temperatura inicial de reação (ponto B);	9) área de reação (sombreada);
4) temperatura do pico (ponto C);	10) deslocamento da linha de zero (γ);
5) temperatura final (ponto D);	11) forma: relacionada com largura, degraus, deformações;
6) diferença de temperatura (ΔT - linha CF);	12) LJK - curva exotérmica.

Ainda que permita evidenciar diferenças estruturais menores e confirme a identidade de das amostras com facilidade, a análise térmica diferencial deve ser utilizada juntamente com outros métodos (químicos, óptico-eletrônicos, difração de raios-X ou espectroscopia de absorção de infravermelho, por exemplo).

II.5.b - Parte Experimental

II.5.b.1 - Preparação das amostras

Para os ensaios, as amostras e o material-padrão (termicamente inerte) foram trituradas em almofariz e passadas por peneira ABNT #200 ($74\mu\text{m}$), garantindo a uniformidade entre as preparações. Duas cavidades cilíndricas foram preenchidas com pó do material-padrão e a terceira com o material a ser analisado, sendo compactadas por meio de um cilindro metálico.

II.5.b.2 - Equipamento utilizado

Foi utilizado o aparelho de ATD RB-112 (BP Engenharia) com padrão termicamente inerte de óxido de alumínio cristalino córidon, ou alumina-alfa. A velocidade de aquecimento foi de $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em todos os ensaios, variando-se a temperatura do valor ambiente até $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III - RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados dos oito métodos empregados na caracterização das quinze amostras de óxidos e hidróxidos de alumínio estudadas.

Seguem as descrições das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), a análise dos diagramas de difração eletrônica de área selecionada (DEAS), os resultados de microanálise por espectrometria dispersiva por comprimento de onda (WDS), os resultados de microanálise por espectrometria dispersiva em energia associada aos microscópios eletrônicos de varredura (EDS/MEV) e de transmissão (EDS/MEA), os espectros de difração de raios-X e sua identificação (DRX) e as curvas de análise térmica diferencial (ATD), apresentados para cada amostra.

III.1 - Alcoa C-30

Na Figura III.1.1 é apresentada uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, que fornece uma visão das partículas constituintes da amostra. O perfil global corresponde a partículas aproximadamente esféricas e superfície rugosa formada por agregados de microcristais, de faces planas e arestas retilíneas; são frequentes os ângulos de 120° , o que dá um aspecto facetado às partículas.

Figura III.1.1 - MEV - Alcoa C-30

Fragmentando as partículas é possível individualizar os cristais constituintes, de modo a caracterizar seu formato por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura III.1.2 é uma micrografia por MET evidenciando as placas lamelares constituintes das partículas. No exemplo,

as partículas têm perfil irregular devido à fratura para sua individualização. Contudo os ângulos de 120° continuam a ser detectados.

Figura III.1.2 - MET - Alcoa C-30 (73.600X)

Um dos diagramas de difração por área selecionada obtido para esta amostra é apresentado na Figura III.1.3, sendo que alguns pontos foram indexados segundo a Tabela III.1.1. Nesta tabela são apresentadas as distâncias interplanares experimentais e teóricas (correspondentes à atribuição proposta), as medidas de ângulos experimentais e teóricos (utilizados para confirmação da atribuição).

Figura III.1.3 - DEAS - Alcoa C-30

Tabela III.1.1 - Análise por DEAS - Alcoa C-30

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,356(49)	4,3711	110	O(1)	O
2,038(12)	2,0489	313	91(1) ⁰	90,74 ⁰

A direção de incidência do feixe é dada por [3 3 4]. Os diagramas obtidos para esta amostra indicam a presença de gibsita, cuja rede cristalina é monoclinica com parâmetros $a = 8,684 \text{ \AA}$, $b = 5,078 \text{ \AA}$, $c = 9,736 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 85,29^\circ$.

Os resultados da análise quantitativa por microanálise por espectrometria dispersiva em comprimento de onda são apresentados na Tabela III.1.2.

Tabela III.1.2 - Microanálise por WDS - Alcoa C-30

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,56(16)
<O>	61,1(1,1)
<Al>	36,8(1,3)
<SOMA>	98,5(1,1)
<ATÔMICA>	
<Na>	0,47(13)
<O>	73,36(96)
<Al>	26,17(92)
Nº pontos considerados	22

A análise quantitativa foi feita utilizando como amostras padrão: a APC-Na total, cedida pela Alcoa, com porcentagem de sódio determinada pela indústria: ($Na=0,147(20)$) e o alumínio metálico padrão da CAMECA que acompanha a sonda CAMEBAX SX50 utilizada. Uma vez que o padrão utilizado para o sódio era formado por aglomerados de pequenas partículas, a determinação de sódio ficou limitada a estabelecer a razão da presença deste elemento em cada uma das amostras analisadas, como será discutido no capítulo IV. A descrição da concentração em peso apresentou soma próxima de 100% (98,5%), indicando que grande parte do material pode ser caracterizado como hidróxido de alumínio ou gibsita. A análise da concentração atômica indica uma boa descrição estequiométrica (73O:26Al) do hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$), que corresponde a 3O:1Al ou 75O:25Al, a pequena variação observada pode ser atribuída à perda de umidade da amostra durante a irradiação.

O método EDS/MEV indicou a presença de alumínio, oxigênio e sódio, nesta amostra, além da contribuição do carbono utilizado no recobrimento do espécime. A Figura III.1.4 exemplifica a dispersão do material na preparação e a Tabela III.1.3 apresenta os resultados

quantitativos obtidos: foi utilizada a correção ZAF- com o método "standardless" (sem a utilização de padrões, Goldstein, 1979), discutido no capítulo IV.

Figura II.1.4 - Microanálise EDS/MEV - Alcoa C-30

Tabela III.1.3 - Microanálise -EDS/MEV - Alcoa C-30

concentração	
<PESO>	
<Na>	1,69(13)
<C>	12,90(51)
<Al>	85,41(45)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	2,35(19)
<C>	25,3(1,0)
<Al>	72,33(38)

A microanálise quantitativa por EDS/MEA utiliza na correção de absorção parâmetros tais como: densidade, espessura e inclinação do espécime, que nem sempre são conhecidos (Van Cappellen, 1993; Van Cappellen, 1990a e Van Cappellen e colaboradores, 1990b) . O mesmo autor (Van Cappellen e Doukhan, 1994 e Van Cappellen, 1994) propõe um método de análise quantitativa, robusto e simples, baseado no princípio da eletroneutralidade do espécime, utilizado neste trabalho e descrito a seguir.

Por este princípio, a soma de todos os ânions e cátions vezes seus respectivos estados de valência devem se cancelar. Assumindo uma densidade fictícia, por exemplo, igual a 1g/cm³; processa-se um espectro com três diferentes valores de espessura (t₁, t₂ e t₃). A análise quantitativa fornece três resultados de concentração atômica para os vários elementos. Estes valores multiplicados pela valência do elemento são colocados em um gráfico carga (ânions e cátions) em função da espessura, o ponto de cruzamento das duas curvas resultantes indica uma espessura t, onde a condição de eletroneutralidade é obedecida. Um quarto processamento do espectro, agora utilizando esta espessura 't', leva a um resultado final para as concentrações reais. Com isto transforma-se uma propriedade do material, a eletroneutralidade, em uma informação sobre a absorção dos raios-X na amostra, que pode ser devidamente corrigida.

O método depende da acurácia com que são determinados os fatores-k (que relacionam as concentrações de raios-X medidas com as geradas na interação feixe-espécime) e das hipóteses estequiométricas sobre a amostra, que pode ser alterada pelo estado de valência de constituintes menores ou por alterações por radiação durante a medida.

A análise qualitativa deste material por EDS/MEA indica a presença de alumínio, oxigênio e sódio (Figura III.1.5). O processo iterativo do método da eletroneutralidade, onde utilizou-se a densidade média $\rho=1,3 \text{ g/cm}^3$, fornecida pelo fabricante, é resumido na Figura III.1.6 e na Tabela III.1.4. Os resultados finais obtidos são apresentados na Tabela III.1.5 e indicam uma boa concordância estequiométrica para um hidróxido de alumínio, com a presença, no limite de detecção, de sódio.

Figura III.1.5 - EDS/MEA - espectro Alcoa C-30

Figura III.1.6 - EDS - MET - Gráfico Carga x Espessura - Alcoa C-30

Tabela III.1.4 - EDS/MEA - Carga (At% x valência) como função da espessura (nm)

espessura (nm)	At%O x 1	At%Al x 3
200	71,11	85,65
300	74,38	75,93
400	77,33	67,20

Tabela III.1.5 - EDS/MEA - Análise quantitativa - Alcoa C-30

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,37(2)
<O>	64,42(39)
<Al>	35,21(14)
<SOMA>	
100	
<ATÔMICA>	
<Na>	0,30(2)
<O>	75,30(45)
<Al>	24,40(10)

A Figura III.1.7 corresponde ao espectro obtido por difração de raios-X da amostra Alcoa C-30 e na Tabela III.1.6 são apresentadas as atribuições feitas pelo programa de análise, que parte de uma base de dados, proposta através dos vários compostos possíveis na amostra. Neste caso, a base final verifica a presença de todos os hidróxidos de alumínio; todos os óxidos de alumínio incluindo aluminas de transição; óxidos e silicatos de cálcio; óxidos de sódio, potássio, silício ou ferro; compostos terciários e quaternários de cálcio, silício, alumínio e potássio; óxidos de magnésio, titânio, níquel e cromo. O ajuste final do espectro propõe um conjunto de compostos que poderiam descrever o material e que devem ser selecionados em função da maior probabilidade de sua existência na amostra.

Figura III.1.7 - DRX - Alcoa C-30

Tabela III.1.6 - DRX - Atribuições - Alcoa C-30

composto	fórmula química
gibbsita, sintética (330018)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
gibbsita, natural (290041)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
grossularita (30826)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
silicato de cálcio (200236)	Ca_2SiO_4

De acordo com este método, o material é composto de gibbsita sintética (ou hidróxido de alumínio sintético), sendo que picos menores podem ser descritos por compostos de cálcio e silício.

A figura III.1.8 corresponde à curva de análise térmica diferencial, obtida em relação ao padrão termicamente inerte da alumina-alfa (Al_2O_3) com velocidade de aquecimento $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$. A amostra apresentou picos endotérmicos bem definidos a 250°C , 350°C e 550°C , além da banda endotérmica na região de 110°C , correspondente à perda de umidade dos capilares da amostra.

O aquecimento de um hidróxido de alumínio segue a sequência de transformação apresentada por Wefers e Misra (Wefers, 1987). De Boer e colaboradores (De Boer 1954a, 1954b e 1956) atribuíram a reação endotérmica que ocorre a 250°C à formação de boemita, como resultado de condições hidrotérmicas que ocorrem dentro das partículas de gibbsita, de onde a água não volatiliza rapidamente. A 350°C ocorre a transformação da gibbsita em alumina-chi e a 550°C a boemita é transformada em alumina-gama.

Figura III.1.8 - ATD - Alcoa C-30

III.2 - Gibbsita Bayer - CBA (Cia. Brasileira de Alumínio)

A Figura III.2.1 corresponde a uma das micrografias obtidas no MEV desta amostra. Trata-se de partículas, cujo perfil é preferencialmente prismático (diferentemente da Alcoa C-30, com tendência esférica). A superfície das partículas apresenta-se bastante lisa, não sendo possível observar claramente agregados de cristais bem formados. Provavelmente, isto se deve ao crescimento rápido, porém com velocidades diferentes, sobre faces cristalinas de cristais nucleantes. Os ângulos de 120° são detectáveis, porém perfis hexagonais completos são raros.

Figura III.2.1 - MEV - Gibsita Bayer - CBA

Por MET (Figura III.2.2), pode ser observado que os aglomerados são constituídos por placas de perfil irregular e espessura variável. Ângulos de 120° não são observados com frequência.

Figura III.2.2 - MET - Gibsita Bayer - CBA (126.500X)

A Figura III.2.3 corresponde a um dos diagramas de difração por área selecionada obtidos para este material. Trata-se de gibsita, confirmada pela atribuição apresentada na Tabela III.2.1, sendo que a direção de incidência do feixe neste caso é $[00\bar{1}]$.

Figura III.2.3 - DEAS - Gibsita Bayer - CBA

Tabela III.2.1 - Análise por DEAS - Gibsita Bayer - CBA

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,356(49)	4,3711	110	O(1)	O
4,312(48)	4,3187	200	60(1) ⁰	59,51 ⁰
2,477(18)	2,444	310	30(1) ⁰	29,99 ⁰

A Figura III.2.4 é uma micrografia obtida através da microsonda e é apresentada para exemplificar as preparações feitas para microanálise por WDS, onde as amostras foram incluídas em resina e polidas.

Qualitativamente, a amostra apresentou alumínio, oxigênio e sódio, além de traços de silício e de cálcio. Os resultados quantitativos são apresentados na Tabela III.2.2 e, novamente levam a uma boa concordância estequiométrica (75O:25Al) e a uma boa descrição da concentração em peso (98,6%).

Figura III.2.4 - WDS - Condições de Medida - Gibsita Bayer - CBA

Tabela III.2.2 - Microanálise por WDS - Gibsita Bayer - CBA

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,52(14)
<O>	58,7(1,2)
<Al>	39,3(1,0)
<SOMA>	98,6(1,0)
<ATÔMICA>	
<Na>	0,44(11)
<O>	74,26(81)
<Al>	25,30(84)
Nº pontos considerados	20

Resultados qualitativos por EDS/MEA, indicam a presença de alumínio, oxigênio e sódio nesta amostra (Figura III.2.5). A análise quantitativa, assumindo uma densidade "fictícia" de 1g/cm^3 , levou à construção da Tabela III.2.3 e do gráfico (Figura III.2.6) de carga em função da espessura. Na Tabela III.2.4 são apresentados os resultados finais da análise do espectro, indicando uma boa descrição estequiométrica do hidróxido, com a presença de uma pequena quantidade de sódio no material.

Figura III.2.5 - EDS/MEA - Espectro Gibsita Bayer-CBA

Tabela III.2.3 - EDS/MEA - Carga (At% x valência) como função da espessura (nm)

espessura (nm)	At%O x 1	At%Al x 3
700	70,93	86,43
900	75,03	74,22
1000	76,79	64,29
1100	78,37	64,29

Figura III.2.6 - Gráfico Carga x Espessura - Gibsita Bayer-CBA

Tabela III.2.4 - EDS/MEA - Análise Quantitativa - Gibsita Bayer-CBA

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,28(11)
<O>	63,86(41)
<Al>	35,86(13)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	0,23(12)
<O>	74,85(48)
<Al>	24,92(9)

Na Tabela III.2.5 e na Figura III.2.7 são apresentados as atribuições e o espectro correspondentes à gibsita Bayer - CBA por difração de raios-X (DRX).

Este método reforça a identificação da amostra como gibsita sintética, indicando também a possibilidade da presença de picos menores de compostos de silício e cálcio, que foram medidos (traços) na análise qualitativa por WDS.

Tabela III.2.5 - DRX - Atribuições - Gibsita Bayer - CBA

composto	fórmula química
gibsita, sintética (330018)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
gibsita, natural (290041)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
quartzo (50490)	SiO_2
grossularita (30296)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
silicato de cálcio (200236)	Ca_2SiO_4

Figura III.2.7 - DRX - Gibsita Bayer - CBA

A Figura III.2.8 corresponde à curva de análise térmica diferencial, obtida à velocidade de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Como no caso anterior, observa-se uma banda endotérmica a 110°C , associada à perda de umidade dos capilares. Além disto, têm-se a presença de picos a 250°C , 350°C e 550°C , que correspondem à transformação em boemita, transformação da gibsita em alumina-chi e transformação da boemita em alumina-gama, respectivamente. O pico de formação da boemita é favorecido por partículas de dimensões maiores, com maior pressão para o escape da água dos capilares.

Figura III.2.8 - ATD - Gibsita Bayer - CBA

III.3 - Alcoa Hidral 710

A Figura III.3.1 é uma micrografia por MEV da Alcoa Hidral 710. A amostra é constituída por placas bastante individualizadas com diferentes diâmetros e espessuras; os perfis são irregulares mas ângulos de 120° (indicados pelas setas) são freqüentes. Observa-se a formação de agregados por essas placas.

Figura III.3.1 - MEV - Alcoa Hidral 710

Por MET (Figura III.3.2), a morfologia observada confirma o que foi visto no MEV: a presença de placas lamelares de perfil irregular e ângulos de 120° (como indicado pelas setas). A presença de pequenas partículas em torno das placas pode ser constatada também neste caso.

Um dos diagramas de difração eletrônica obtidos indicou que este material é composto por gibsite (hidróxido de alumínio) - Figura III.3.3 e Tabela III.3.1, com direção de incidência do feixe dada por $[00\bar{1}]$. Também foram encontrados diagramas que indicam a presença de aluminato de sódio ou alumina-beta, de fórmula química $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, de rede cristalina hexagonal, com parâmetros $a=5,58\text{\AA}$ e $c=22,45\text{\AA}$.

Figura III.3.2 - MET - Alcoa Hidral 710 (73.600X)

Figura III.3.3 - DEAS - Alcoa Hidral 710

Tabela III.3.1 - Análise por DEAS - Alcoa Hidral 710

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,354(49)	4,3711	110	O(1)	O
4,331(47)	4,3187	200	$60(1)^{\circ}$	$59,51^{\circ}$
2,454(18)	2,444	310	$30(1)^{\circ}$	$29,99^{\circ}$

O método EDS/MEA qualitativo indicou a presença de alumínio, oxigênio, sódio e ferro (Figura III.3.4).

Figura III.3.4 - EDS/MEA - espectro Alcoa Hidral 710

A DRX mostrou que a amostra é formada por gibsita sintética, aluminato de sódio (confirmando a atribuição feita por DEAS) e compostos de cálcio e silício (atribuições na Tabela III.3.2 e espectro por DRX na Figura III.3.5).

Tabela III.3.2 - DRX - Atribuições - Alcoa Hidral 710

composto	fórmula química
gibsita, sintética (330018)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
gibsita, natural (290041)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
aluminato de sódio (201073)	NaAlO_2
grossularita (30826)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
silicato de cálcio (200236)	Ca_2SiO_4

Figura III.3.5 - DRX - Alcoa Hidral 710

A curva de análise térmica diferencial, como para os demais hidróxidos em estudo apresenta uma banda endotérmica a 110°C, ligeiramente mais acentuada e picos a 250°C (correspondente à transformação em boemita), a 350°C (correspondente à transformação da gibsita em alumina-chi) e 550°C (transformação da boemita em alumina-gama), como indicado na Figura III.3.6.

Figura III.3.6 - ATD - Alcoa Hidral 710

III.4 - *Gibsita Weiser*

Na Figura III.4.1 é apresentada uma micrografia por MEV da amostra *Gibsita Weiser*. As partículas são aglomerados de cristais de superfícies planas, formando arestas e vértices bem nítidos, com tendência para forma prismática. O perfil hexagonal regular e ângulos de 120° são muito freqüentes indicando que o crescimento levou à formação de placas e prismas retos de perfil hexagonal comumente associados aos cristais de gibsita natural.

Figura III.4.1 - MEV - *Gibsita Weiser*

A microscopia eletrônica de transmissão mostra que a clivagem das partículas bem formadas de gibsita mostradas por MEV não leva a placas lamelares de perfil hexagonal regular; observa-se, ao contrário, que as placas obtidas têm perfil irregular, espessuras e diâmetros variáveis, com poucos ângulos de 120° (Figura III.4.2).

Figura III.4.2 - MET - Gibsita Weiser (82.800X)

Os diagramas de difração eletrônica obtidos indicam a presença de gibsita na amostra (Figura III.4.3 e Tabela III.4.1), com direção de incidência do feixe dada por $[001]$).

Figura III.4.3 - DEAS - Gibsita Weiser

Tabela III.4.1 - Análise por DEAS - Gibbsita Weiser

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,357(47)	4,3711	110	O(1)	O
4,312(46)	4,3187	200	60(1) ⁰	59,51 ⁰
2,449(17)	2,444	310	30(1) ⁰	29,99 ⁰

Resultados de microanálise quantitativa por WDS deste material são apresentados na Tabela III.4.2.

Tabela III.4.2 - Microanálise por WDS - Gibbsita Weiser

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,035(39)
<O>	57,5(1,3)
<Al>	38,4(1,0)
<SOMA>	96,0(1,2)
<ATÔMICA>	
<Na>	0,030(36)
<O>	71,60(86)
<Al>	28,34(87)
Nº pontos considerados	14

Neste caso, as concentrações médias em peso e atômica de sódio estão dentro do desvio padrão, sugerindo a ausência deste elemento na amostra. A soma total da concentração em peso está distante dos 100% ideais e a razão estequiométrica dos hidróxidos de alumínio 75O:25Al também está alterada. Isto é razoável, lembrando que este material é obtido em laboratório, sendo utilizado como seu precursor o aluminato de potássio.

Espectros desta amostra, obtidos por EDS/MEV, indicam a presença dos picos de raios-X característicos correspondentes aos elementos: alumínio, oxigênio, sódio e potássio. Uma micrografia que representa a dispersão do material analisado, bem como os resultados quantitativos deste método são apresentados na Figura III.4.5 e na Tabela III.4.3, respectivamente.

Figura III.4.5 - Microanálise EDS/MEV - Gibbsita Weiser

Tabela III.4.3 - Microanálise - EDS/MEV - Gibbsita Weiser

concentração	
<PESO>	
<C>	15,45(39)
<Na>	0,98(8)
<Al>	82,41(33)
<K>	1,16(4)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<C>	29,57(75)
<Na>	1,33(11)
<Al>	68,07(27)
<K>	1,04(4)

Por EDS/MEA, os espectros obtidos indicam a presença de alumínio, oxigênio e potássio (Figura III.4.6). O critério da eletroneutralidade, com densidade fictícia de 1g/cm^3 , levou à uma espessura de correção de 1100nm (Tabela III.4.4 e Figura III.4.7). Os resultados finais deste método são apresentados na Tabela III.4.5 e, novamente, observa-se a boa descrição estequiométrica do hidróxido, com uma pequena contribuição de potássio.

Figura III.4.6 - EDS/MEA - espectro Gibbsita Weiser

Tabela III.4.4 - EDS/MEA - Carga(At% x valência) em função da espessura (nm)

espessura (nm)	At%O x 1	At%Al x 3
600	64,12	106,44
800	68,85	92,43
1000	72,91	80,40
1200	76,26	70,47

Figura III.4.7 - EDS/MEA - Gráfico Carga x Espessura - Gibbsita Weiser

Tabela III.4.5 - EDS/MEA- Análise quantitativa - Gibsita Weiser

concentração	
<PESO>	
<K>	0,56(2)
<O>	63,51(44)
<Al>	35,94(13)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<K>	0,27(1)
<O>	74,68(52)
<Al>	25,06(9)

Na Figura III.4.8 é apresentado um espectro obtido por DRX e na Tabela III.4.6 as atribuições feitas por este método. É interessante notar que a difração de raios-X indica a possibilidade da presença de aluminato de potássio (precursor no processo Weiser).

Figura III.4.8 - DRX - Gibsita Weiser

Tabela III.4.6 - DRX - Atribuições - Gibsita Weiser

composto	fórmula química
gibsita, sintética (330018)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
gibsita, natural (290041)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
aluminato de potássio (20897)	KAlO_2
silicato de cálcio (160407)	Ca_2SiO_4

Em relação à curva de análise térmica diferencial, como nos demais hidróxidos, observa-se para a gibsita Weiser, uma banda endotérmica a 110°C e picos endotérmicos à 250°C, 350°C e 550°C, correspondentes à perda de umidade e transformações da gibsita em boemita, em alumina-chi e da boemita em alumina-gama, respectivamente (Figura III.4.9).

Figura III.4.9 - ATD - Gibbsita Weiser

III.5 - Alcoa A-1

Por MEV (Figura III.5.1), as partículas desta amostra se apresentam como aglomerados de placas irregulares, superpostas e com alguns ângulos bem definidos. Nota-se tendência a um perfil global arredondado; essa estrutura dá uma textura facetada às partículas.

Figura III.5.1 - MEV - Alcoa A-1

Os resultados por MET (um exemplo é apresentado na Figura III.5.2) mostram que as placas vistas por MEV tem perfil irregular, podendo porém manter o ângulo de 120° . A superfície das placas mostra regiões claras e escuras, o que leva a supor uma textura porosa.

Figura III.5.2 - MET - Alcoa A-1 (43.000X)

Na Figura III.5.3 é apresentado um diagrama de difração obtido para esta amostra. Corresponde ao diagrama de uma alumina-delta (Tabela III.5.1), de rede cristalina tetragonal, com parâmetros: $a=b=7,96\text{\AA}$, $c=11,7\text{\AA}$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, sendo $[\bar{1}10]$ a direção de incidência do feixe. Nesta amostra foram identificadas também partículas de alumina-beta, de rede hexagonal, com $a=5,58\text{\AA}$ e $c=22,45\text{\AA}$.

Figura III.5.3 - DEAS - Alcoa A-1

Tabela III.5.1 - Análise por DEAS - Alcoa A-1

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
5,678(93)	5,850	002	O(1)	O
2,767(30)	2,737	221	77(1) ^o	76,5 ^o
2,271(23)	2,277	223	55(1) ^o	54,2 ^o

A microanálise qualitativa por EDS/MEA indica a presença de alumínio, oxigênio e sódio na amostra (Figura III.5.4). Os demais picos observados no espectro podem ser identificados como efeitos secundários de detecção (somas $\text{Al K}\alpha + \text{Al K}\alpha$ e $\text{Al K}\alpha + \text{O K}\alpha$) e a contribuição do cobre de que é feita a grade suporte.

Figura III.5.4 - EDS/MEA - espectro Alcoa A-1

A Tabela III.5.2 e a Figura III.5.5 apresentam as atribuições e o espectro obtidos por DRX para este material. O espectro é alargado em função de sua cristalinidade (material de baixa calcinação) sendo que a presença de alumina-delta confirma o resultado obtido por DEAS.

Tabela III.5.2 - DRX - Atribuições - Alcoa A-1

composto	fórmula química
córindon, sint.(100173)	Al_2O_3
alumina- δ (40877)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$
alumínio (40787)	Al
gibbsita, sintética (330018)	$\text{Al}(\text{OH})_3$

Figura III.5.5 - DRX - Alcoa A-1

Quanto à curva de análise térmica diferencial obtida (Figura III.5.6), observa-se uma banda endotérmica a 110°C, característica da perda de água dos capilares da amostra, e um pico endotérmico a 350°C, correspondente à transformação da gibbsita em alumina-chi.

Figura III.5.6 - ATD - Alcoa A-1

III.6 - Alcoa A-2

A Figura III.6.1 corresponde à uma micrografia por MEV deste material. Novamente, observa-se partículas constituídas por cristais bem formados de faces planas, arestas retas, apresentando com frequência ângulos de 120° . Os cristais são pilhas de placas de perfil hexagonal, constituindo o que é normalmente designado como "booklets".

Figura III.6.1 - MEV - Alcoa A-2

Devido à preparação para MET, as placas aparecem isoladas porém fraturadas. Poucas regiões de perfil hexagonal são mantidas. As placas apresentam espessuras diferentes, podendo-se observar nas mais delgadas, figuras de Moiré, que indicam superposição (ver setas na Figura III.6.2).

A Figura III.6.3 corresponde ao diagrama de difração obtido para a amostra e a atribuição, correspondente às indexações, feitas encontra-se na Tabela III.6.1. Neste caso, encontraram-se partículas de alumina-beta (ou aluminato de sódio, de rede cristalina hexagonal, com fórmula química NaAlO_2 e parâmetros de rede: $a=5,58\text{\AA}$ e $c=22,45\text{\AA}$). A direção de incidência do feixe é $[00\bar{1}]$.

Figura III.6.2 - MET - Alcoa A-2 (55.200X)

Figura III.6.3 - DEAS - Alcoa A-2

Tabela III.6.1 - Análise por DEAS - Alcoa A-2

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,815(70)	4,8324	010	O(1)	O
2,799(30)	2,7900	110	30(1) ^o	30 ^o

A Figura III.6.4 corresponde ao espectro obtido pela análise qualitativa (EDS/MEA) e indica a presença de alumínio, oxigênio e sódio na amostra.

O espectro de DRX e a atribuição obtidos neste caso são apresentados na Figura III.6.5 e Tabela III.6.2, respectivamente. Estes resultados confirmam a presença de córindon sintético (ou alumina-alfa) e aluminato de sódio (alumina-beta).

Figura III.6.4 - DRX - Alcoa A-2

Tabela III.2.4- DRX - Atribuições - Alcoa A-2

composto	fórmula química
córindon, sint.	Al_2O_3
aluminato de sódio	$NaAlO_2$

A curva de análise térmica diferencial (Figura III.6.5) confirma a presença de alumina-alfa, registrando somente uma pequena banda endotérmica a 110°C, característica da perda de umidade do material.

Figura III.6.5 - ATD - Alcoa A-2

III.7 - Alcoa APC-2011

A Figura III.7.1 (a) corresponde à uma micrografia por MEV deste material, que se apresenta como partículas constituídas de pequenos cristais de perfil arredondado; estes apresentam uma tendência a se juntar, sugerindo uma coalescência ou sinterização. A Figura III.7.1 (b) é um detalhe da primeira, em maior ampliação.

Figura III.7.1 (a) e (b) - MEV - Alcoa APC 2011

A Figura III.7.2 corresponde à uma micrografia obtida por MET, mostrando que as partículas ao serem preparadas fraturam-se em placas de perfil irregular com diâmetros e espessuras variáveis. A coalescência observada por MEV não é reconhecida nesta micrografia.

Figura III.7.2 - MET - Alcoa APC 2011 (54.000X)

O diagrama de difração eletrônica obtido (Figura III.7.3) indica a presença de alumina-beta, conforme apresentado na tabela III.7.1, sendo a direção de incidência do feixe dada por [0 0 1].

Figura III.7.3 - DEAS - Alcoa APC 2011

Tabela III.7.1 - Análise por DEAS - Alcoa APC 2011

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,812(78)	4,8324	100	O(1)	O
2,831(37)	2,7900	210	30(1)°	30°

Uma micrografia obtida pela microsonda (WDS) é apresentada na Figura III.7.4, para ilustrar o aspecto da preparação do material para esta técnica. Os resultados quantitativos são apresentados na Tabela III.7.2, onde pode-se observar que a determinação da quantidade de sódio no material é dificultada pelo uso de um padrão inadequado, com partículas muito pequenas (o padrão utilizado para o sódio foi uma amostra APC, com 0,147(20)% do elemento). Este fato limitou a análise da quantidade de sódio a resultados relativos: maior ou menor concentração. O método descreve bem a estequiometria da alumina: 39Al:61O (fórmula química: Al_2O_3 ou 40Al:60O).

Figura III.7.4 - WDS - Alcoa APC 2011

Tabela III.7.2 - Microanálise por WDS - Alcoa APC 2011

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,16(19)
<O>	48(5)
<Al>	51(3)
<SOMA>	100(3)
<ATÔMICA>	
<Na>	0,14(17)
<O>	61(3)
<Al>	39(3)
Nº pontos considerados	21

A microanálise qualitativa desta amostra indica a presença de alumínio, oxigênio e sódio (Figura III.7.5). A Tabela III.7.2 e a Figura III.7.6, obtidos para a densidade nominal de 0,95g/cm³ (fornecida pelo fabricante), levam a uma espessura real para correção de absorção de 560 nm. O resultado quantitativo final é apresentado na Tabela III.7.3. As concentrações atômicas resultantes concordam com a estequiometria do óxido de alumínio Al₂O₃, 2Al:3O, com uma pequena parte de sódio.

Figura III.7.5 - EDS/MEA - espectro Alcoa APC2011

Tabela III.7.3 - EDS/MEA - Carga (At% x valência) em função da espessura (nm)

espessura (nm)	At%O x 2	At%Al x 3
200	102,92	141,66
400	112,88	129,45
600	122,72	114,78
800	132,00	101,01

Figura III.7.6 - Carga x Espessura - Alcoa APC-2011

Tabela III.7.4 - EDS/MEA - microanálise quantitativa - Alcoa APC-2011

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,43(3)
<O>	47,52(45)
<Al>	52,05(23)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	0,38(3)
<O>	60,40(57)
<Al>	39,23(18)

Através do espectro de raios-X (Figura III.7.7) e da tabela de atribuições a ele associados (Tabela III.7.5) verifica-se a presença de alumina-alfa e alumina-beta (ou aluminato de sódio , que concorda com o resultado de difração eletrônica).

Figura III.7.7 - DRX - Alcoa APC2011

Tabela III.7.5 - DRX - Atribuições - Alcoa APC 2011

composto	fórmula química
córindon, sint.(100173)	Al ₂ O ₃
aluminato de sódio(201073)	NaAlO ₂
alumínio (40787)	Al

A Figura III.7.8 corresponde à curva de análise térmica diferencial, que apresenta uma pequena banda a 110°C e que caracteriza a amostra com um material termicamente inerte, como a alumina-alfa.

Figura III.7.8 - ATD - Alcoa APC 2011

III.8 - Alcoa A-16

No MEV são observados aglomerados de partículas arredondadas, bastante próximas entre si, indicando coalescência. Estas partículas apresentam dimensões e espessuras variáveis (figura III.8.1).

Figura III.8.1 - MEV - Alcoa A-16

No microscópio eletrônico de transmissão, os grãos que compõem o material indicam alta cristalinidade (presença freqüente de franjas de Moiré, indicadas por setas vazadas na Figura III.8.2). Este método permite, também, observar que muitas partículas lamelares apresentam porosidade, sendo que alguns dos poros tem perfil hexagonal (ver setas na Figura III.8.2). É notável também a presença de um grande número de partículas muito pequenas, frequentemente aderentes às placas.

Figura III.8.2 - MET - Alcoa A-16 (126.500X)

A amostra Alcoa A-16 apresentou diagramas de difração de alumina-alfa, cuja rede cristalina é hexagonal, com os parâmetros $a=4,76\text{\AA}$ e $c=12,99\text{\AA}$ (Figura III.8.3 e Tabela III.8.1). No diagrama apresentado a direção de incidência é $[\bar{3}01]$.

Figura III.8.3 - DEAS - Alcoa A-16

Tabela III.8.1 - Análise por DEAS - Alcoa A-16

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
1,351(8)	1,3741	030	O(1)	O
2,079(15)	2,0857	123	41(1) ⁰	40,68 ⁰
1,580(10)	1,6015	216	90(1) ⁰	90 ⁰

Por WDS, os resultados quantitativos das concentrações em peso e atômica são apresentados na Tabela III.8.2. Novamente, há um bom acordo na estequiometria e os resultados em relação ao sódio devem ser considerados de modo relativo: maior ou menor concentração do elemento.

Tabela III.8.2 - Microanálise por WDS - Alcoa A-16

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,126(7)
<O>	48(2)
<Al>	51(1)
<SOMA>	99(2)
<ATÔMICA>	
<Na>	0,113(6)
<O>	61(1)
<Al>	39(1)
Nº pontos considerados	19

A microanálise no microscópio eletrônico de transmissão (EDS/MEA) indica a presença de alumínio e oxigênio (Figura III.8.4). O processo iterativo (com densidade igual à 0,95g/cm³) para determinar a espessura real de correção de absorção é apresentado na tabela III.8.3 e na Figura III.8.5. Os resultados finais, segundo a Tabela III.8.4 (para a espessura de 410 nm), caracterizam esta amostra como uma alumina (40Al:60O). Não foram observadas contribuições de outros elementos.

Figura III.8.4 - EDS/MEA - espectro Alcoa A-16
 Label A: ALCOA A-16
 Prst:100L Lsec:100 10:15:29 9-21-95

Tabela III.8.3 - EDS/MEA - Carga (At% x valência) em função da espessura (nm)

espessura (nm)	At% x 2	At% x 3
100	104,48	143,28
200	109,50	135,75
300	114,56	128,16
350	117,08	124,38
400	119,60	120,60
450	122,10	116,85
500	124,56	113,16
600	129,40	105,90

Figura III.8.5 - EDS/MEA - Gráfico Carga x espessura - Alcoa A-16

Tabela III.8.4 - EDS/MEA - Análise quantitativa - Alcoa A-16

concentração	
<PESO>	
<O>	47,13(30)
<Al>	52,87(19)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<O>	60,05(38)
<Al>	39,95(13)

O espectro e a tabela de atribuições por DRX indicam que a amostra é bem descrita pela presença de alumina-alfa, sendo de alta pureza (Figura III.8.6 e Tabela III.8.5). O alumínio metálico observado é resultado do desalinhamento do equipamento, que levou a uma contribuição do alumínio metálico de que é constituído o porta-amostras ao espectro final.

Figura III.8.6 - DRX - Alcoa A-16

Tabela III.8.5 - DRX - Atribuições - Alcoa A-16

composto	fórmula química
córindon, sint.(100173)	Al_2O_3
alumínio (40787)	Al

A análise térmica diferencial (Figura III.8.7), também indica que o material possui grande pureza, uma pequena banda endotérmica caracteriza a perda de água dos capilares, mas a inexistência de outros picos permite concluir que se trata de uma amostra termicamente inerte.

Figura III.8.7 - ATD - Alcoa A-16

III.9 - Alcan S-3

Por MEV este material é constituído por placas bem individualizadas com tendência nítida a perfil hexagonal com diâmetros e espessuras variáveis. Entretanto, nota-se um arredondamento dos vértices na região dos ângulos de 120° (Figura III.9.1).

Figura III.9.1 - MEV - Alcan S-3

A micrografia obtida por MET apresenta boa concordância com os resultados por MEV: o material apresenta tendência arredondada com mais sinais de coalescência, característicos da alumina-alfa (Figura III.9.2).

Figura III.9.2 - MET - Alcan S-3 (30.000X)

O diagrama de difração e a tabela de indexações apresentados (Figura III.9.3 e Tabela III.9.1) indicam a presença de alumina-alfa, neste caso com direção de incidência $[\bar{1} 4 \bar{2}]$.

Figura III.9.3 - DEAS - Alcan S-3

Tabela III.9.1 - Análise por DEAS - Alcan S-3

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
3,473(30)	3,4805	012	O(1)	O
2,033(9)	2,0357	211	$46(1)^{\circ}$	$45,77^{\circ}$
2,084(12)	2,0857	213	$105(1)^{\circ}$	$104,94^{\circ}$

A Tabela III.9.2 corresponde aos resultados da microanálise quantitativa da amostra (WDS) e nela pode-se observar a boa descrição estequiométrica da alumina (40Al:60O). Além disto, a média da soma da concentração em peso descreve bem o material (101%).

Tabela III.9.2 - Microanálise por WDS - Alcan S-3

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,16(19)
<O>	48(5)
<Al>	51(3)
<SOMA>	100(3)
<ATÔMICA>	
<Na>	0,14(17)
<O>	61(3)
<Al>	39(3)
Nº pontos considerados	21

Por EDS/MEV, foram observados picos de raios-X característicos de alumínio, oxigênio e sódio; além do carbono utilizado no recobrimento da preparação. Os resultados são apresentados na tabela III.9.3.

Tabela III.9.3 - EDS/MEV - microanálise - Alcan S-3

concentração	
<PESO>	
<C>	5,64(20)
<Na>	1,71(6)
<Al>	92,64(24)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	12,04(7)
<C>	2,60(10)
<Al>	85,37(22)

Os espectros obtidos por EDS/MEA indicam a presença de alumínio, oxigênio e sódio (Figura III.9.4). A Tabela III.9.4 e a Figura III.9.5 correspondem aos dados necessários para determinação da espessura real utilizada na correção de absorção (pelo princípio da eletroneutralidade). Os resultados finais, para densidade igual à 1g/cm^3 e espessura de 980 nm, descrevem a estequiometria da alumina (Tabela III.9.5).

Figura III.9.4 - EDS/MEA - espectro Alcan S-3

Tabela III.9.4 - EDS/MEA - Carga (At% x valência) em função da espessura (nm)

espessura (nm)	At%O x 2	At%Al x 3
200	83,60	172,80
400	92,84	159,06
600	102,44	144,81
800	112,02	130,56
1000	121,00	117,45
1200	129,22	105,21

Figura III.9.5 - EDS/MEA - Gráfico Carga x espessura - Alcan S-3

Tabela III.9.5 - EDS/MEA - Análise Quantitativa -Alcan S-3

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,40(2)
<O>	47,17(41)
<Al>	52,43(18)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	0,35(2)
<O>	60,06(53)
<Al>	39,59(14)

A Figura III.9.6 e a Tabela III.9.6 correspondem aos resultados obtidos por DRX, e indicam que o material é formado por alumina-alfa e alumina-beta.

Figura III.9.6 - DRX - Alcan S-3

Tabela III.9.6 - DRX - Atribuições - Alcan S-3

composto	fórmula química
coríndon, sint.(100173)	Al_2O_3
óxido de alumínio(100414)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$
alumínio (40787)	Al

A curva de análise térmica diferencial indica que o material é termicamente inerte, alumina-alfa, com uma pequena banda endotérmica característica da perda de água (Figura III.9.7).

Figura III.9.7 - ATD - Alcan S-3

III.10 - Alumina ATR - FTI-Lorena

Composta por pequenas partículas, esta amostra se aglomera durante a preparação para o MEV (Figura III.10.1). O material é constituído por placas de perfil irregular e dimensões bastante variáveis; a textura superficial das placas é extremamente porosa.

Figura III.10.1 - MEV - Alumina ATR - FTI - Lorena

Os melhores resultados para sua caracterização morfológica são obtidos por MET (Figura III.10.2). Este método mostra partículas muito pequenas justapostas formando placas de dimensões variáveis. Em alguns pontos nota-se placas com poros, provavelmente devido a desidroxilação térmica.

Pelo método de difração eletrônica de área selecionada (DEAS), foram localizadas partículas de alumina-beta, indexadas segundo a Tabela III.10.1, indicadas na Figura III.10.3. A direção de incidência do feixe neste caso é $[001]$.

Figura III.10.2 - MET - Alumina ATR - FTI - Lorena (126.500X)

Figura III.10.3 - DEAS - Alumina ATR - FTI - Lorena

Tabela III.10.1 - Análise por DEAS - Alumina ATR - FTI - Lorena

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
2,407(24)	2,4162	200	O(1)	O
1,399(12)	1,3950	240	90(1) ^o	90 ^o

As técnicas de EDS/MEV e EDS/MEA (com densidade fictícia de 1g/cm^3 e espessura real de correção de absorção de 575 nm) indicaram a presença de alumínio e sódio neste material

(Tabelas III.10.2 e III.10.3, respectivamente). O nióbio, esperado em função da rota de preparação desta alumina, não foi encontrado. Algumas partículas apresentaram picos de raios-X característicos de magnésio, ferro e silício (Figura III.10.4).

Tabela III.10.2 - EDS/MEV - microanálise - Lorena-FTI

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,75(12)
<Al>	99,25(44)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	1,23(20)
<Al>	98,77(43)

Tabela III.10.3 - EDS/MEA - análise quantitativa - Lorena-FTI

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,23(2)
<O>	47,11(31)
<Al>	52,66(16)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	0,20(1)
<O>	60,02(40)
<Al>	39,78(12)

Figura III.10.4 - EDS/MEA - espectro Lorena-FTI

O espectro de difração de raios-X (DRX) e a tabela de atribuições desta amostra são apresentados na Figura III.10.5 e Tabela III.10.3. Este método indica a presença de alumina-alfa, alumina-beta e gibsita. Os picos presentes são mais largos em função da cristalinidade da amostra (partículas pequenas e pouco calcinadas).

Figura III.10.5 - DRX - Alumina ATR - FTI - Lorena

Tabela III.10.3 - DRX - Atribuições - Alumina ATR - FTI - Lorena

composto	fórmula química
córindon, sint.(100173)	Al ₂ O ₃
óxido de alumínio(100414)	Al ₂ O ₃ -β
alumínio (40787)	Al
gibsita, sintética (330018)	Al(OH) ₃

No método de análise térmica diferencial, nota-se na curva uma acentuada banda endotérmica a 110°C, típica da perda de água dos capilares da amostra e a cerca de 350°C, o pico endotérmico característico da transformação da gibsita em alumina-chi (Figura III.10.6).

Figura III.10.6 - ATD - Alumina ATR - FTI - Lorena

III.11 - Baikowski Baikalox CR-6

A micrografia desta amostra no MEV apresenta pequenas partículas de perfil arredondado com elevado grau de coalescência entre si, o que indica uma sinterização apreciável dessas partículas como um todo (Figura III.11.1).

Figura III.11.1 - MEV - Alumina CR-C Baikowski

A micrografia do MET revela não só o perfil arredondado das partículas como ligações (pescoços) entre elas por coalescência (Figura III.11.2). A cristalinidade das partículas é revelada pelas franjas de Moiré presentes em várias delas.

Na Figura III.11.3 e na Tabela III.11.1 são apresentados o diagrama de difração e a indexação correspondente. Este método indica a presença de alumina-alfa na amostra, neste caso a direção de incidência do feixe é dada por $[3\ 0\ \bar{1}]$.

Figura III.11.2 - MET - Alumina CR-C Baikowski (126.500X)

Figura III.11.3 - DEAS - Alumina CR-C Baikowski

Tabela III.11.1 - Análise por DEAS - Alumina CR-C Baikowski

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
1,405(6)	1,3741	030	O(1)	O
2,101(19)	2,0857	113	41(1)°	40,62°
1,624(11)	1,6015	216	90(1)°	90°

Por EDS/MEA, a amostra apresenta picos característicos de alumínio e sódio (Figura III.11.4). Os resultados quantitativos obtidos, utilizando a densidade de 0,56g/cm³ fornecida pelo fabricante e a espessura de 1260 nm, estimada pelo critério de eletroneutralidade, estão indicados na Tabela III.11.2. Novamente, observa-se uma boa descrição estequiométrica da alumina analisada.

Figura III.11.4 -EDS/MEA - espectro Baikowski

Tabela III.11.2 - EDS/MEA - análise quantitativa - Baikowski

concentração	
<PESO>	
<Na>	0,35(1)
<O>	46,64(28)
<Al>	53,01(14)
<SOMA>	100
<ATÔMICA>	
<Na>	0,31(1)
<O>	59,56(35)
<Al>	40,14(10)

Na Figura III.11.5 e na Tabela III.11.3 são apresentados os resultados por DRX, que indicam a presença de alumina-alfa e de um composto de cálcio e silício.

Figura III.11.5 - DRX - Alumina CR-C Baikowski

Tabela III.11.3 - DRX - Atribuições - Alumina CR-C Baikowski

composto	fórmula química
córrindon, sint.(100173)	Al_2O_3
alumínio (40787)	Al
grossularita (30826)	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$

A análise térmica diferencial não apresenta nenhum pico, indicando um material termicamente inerte e com pouca umidade (Figura III.11.6).

Figura III.11.5 - ATD -Alumina CR-C Baikowski

III.12 - Alcoa Tabular T-64

A micrografia eletrônica do MEV mostra fragmentos de um tablete dessa alumina (Figura III.12.1). As partículas apresentam arestas vivas, formato diversificado, dimensões variáveis, notando-se grandes poros de perfil circular em várias delas.

Figura III.12.1 - MEV - Alcoa Tabular T-64

A microscopia eletrônica de transmissão mostra partículas eletronicamente densas de contorno irregular de natureza cristalina, evidenciada por franjas de Moirè (Figura III.12.2).

A difração eletrônica de área selecionada indicou a presença de alumina-alfa, alumina-beta e silicato de cálcio (rede cristalina triclinica, com os seguintes parâmetros: $a=7,94\text{\AA}$, $b=7,32\text{\AA}$, $c=7,07\text{\AA}$, $\alpha=90,03^\circ$, $\beta=95,37^\circ$ e $\gamma=103,43^\circ$). A Figura III.12.3 exemplifica uma atribuição de alumina-beta para esta amostra (Tabela III.12.1) com direção de incidência $[00\bar{1}]$.

Figura III.12.2 - MET - Alcoa Tabular T-64 (114.000X)

Figura III.12.3 - DEAS - Alcoa Tabular T-64

Tabela III.12.1 - Análise por DEAS - Alcoa Tabular T-64

$d_{\text{EXP}}(\text{\AA})$	$d_{\text{TEO}}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
4,808(7)	4,8324	100	O(1)	O
2,841(21)	2,7900	210	30(1)°	30°

Na análise qualitativa, por EDS/MEA, esta amostra apresentou os picos característicos de: sódio, alumínio,oxigênio, potássio, cálcio e ferro (Figura III.12.4).

Figura III.12.4 - EDS/MEA - espectro Alcoa Tabular T-64

A Figura III.12.5 e a Tabela III.12.2 correspondem a resultados pelo método de difração de raios-X, indicando a presença de alumina-alfa, alumina-beta e silicato de cálcio, confirmando as atribuições dadas por DEAS.

Figura III.12.5 - DRX Alcoa Tabular T-64

Tabela III.12.2 - DRX - Atribuições - Alcoa Tabular T-64

composto	fórmula química
córindon, sint.(100173)	Al_2O_3
óxido de alumínio(100414)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$
alumínio (40787)	Al
silicato de cálcio (200236)	Ca_2SiO_4

A curva de análise térmica diferencial apresenta uma acentuada banda endotérmica, indicando uma grande retenção de água, provavelmente, devida à porosidade da amostra (Figura III.12.5). A ausência de picos endo e exotérmicos indica que o material é termicamente inerte, como alumina-alfa.

Figura III.12.5 - ATD - Alcoa Tabular T-64

III.13 - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

Em pequeno aumento por MEV pode ser observado que a amostra é constituída por partículas aproximadamente esféricas, ocas (Figura III.13.1 (a)). Observando-se a superfície interna destas esferas fraturadas (b) verifica-se que esta possui uma textura rugosa constituída pela embricação de cubos bem formados (c).

Figura III.13.1 (a) (b) (c) - MEV - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

(a)

(b)

(c)

A amostra, quando fragmentada pelo processo de preparação para MET, perde seu caráter cúbico; as partículas possuem um perfil irregular e se apresentam eletronicamente densas (Figura III.13.2).

Figura III.13.2 - MET - Norton - Alumina Eletrofundida Branca (60.000X)

Nesta amostra foram encontradas partículas de alumina-alfa e alumina-beta (apresentada na Figura III.13.3), com indexações na Tabela III.13.1 e direção de incidência [0 0 1].

Figura III.13.3 - DEAS - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

Tabela III.13.1 - Análise por DEAS - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
2,787(20)	2,7900	210	O(1)	O
4,800(90)	4,8324	100	30(1)°	30°

Em EDS/MEA, esta amostra também apresentou espectros mais complexos, com a presença de alumínio, oxigênio, sódio, silício, potássio, titânio e ferro (Figura III.13.4).

Figura III.13.4 - EDS/MEA - espectro Norton Eletrof. Branca

Label : NORTON ELETROF. BCA.

Preset : None

Live Time :100

10:31:35 8-21-95

(Figura III.14.1). As partículas por MET apresentam-se com perfil irregular e são eletronicamente bastante densas (Figura III.14.2).

Figura III.14.1 - MEV - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca

Figura III.14.2 - MET - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca (54.000X)

Em DEAS foram encontradas partículas de alumina-beta e alumina-alfa (um exemplo é apresentado na Figura III.14.3, indexado pela Tabela III.14.1, com direção de incidência do feixe $[\bar{5}\bar{4}3]$).

Figura III.14.3 - DEAS - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca

Tabela III.14.1 - Análise por DEAS -Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
2,093(20)	2,0857	113	O(1)	O
1,163(10)	1,1705	$\bar{2}42$	$59(1)^{\circ}$	$58,82^{\circ}$
1,399(12)	1,3665	$\bar{3}3\bar{1}$	$93(1)^{\circ}$	$92,90^{\circ}$

No método EDS/MEA, várias partículas apresentaram espectros mais complexos, com raios-X característicos dos elementos: oxigênio, sódio, alumínio, silício, potássio, cálcio e ferro (um exemplo é apresentado na Figura III.14.4).

Figura III.14.4 - EDS/MEA - espectro Elfusa Eletrof. Branca

O espectro de raios-X permitiu verificar a presença de alumina-alfa, alumina-beta e gibsita na amostra (Figura III.14.5 e Tabela III.14.2).

Figura III.14.5 - DRX -Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca

Tabela III.14.2 - DRX - Atribuições- Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca

composto	fórmula química
córindon, sintética	Al_2O_3
alumina-beta	$Al_2O_3-\beta$
gibsita, sintética	$Al(OH)_3$

Na curva de análise térmica diferencial observa-se a banda endotérmica de perda de água dos capilares e o pico a 350°C correspondente à transformação de gibsita em alumina-chi (Figura III.14.5).

Figura III.14.5 - ATD - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca

III.15 - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

As partículas no MEV se apresentam com formato lamelar, muitas vezes formando degraus, mas com superfície lisa (Figura III.15.1).

A morfologia lamelar é bastante evidente no MET onde se observa placas com perfil irregular com diâmetros e espessuras variáveis (Figura III.15.2). Neste caso existe uma confirmação evidente dos resultados por MEV.

Figura III.15.1 - MEV - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

Figura III.15.2 - MET - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU (45.000X)

Por DEAS foram encontradas somente partículas de alumina-alfa, como no diagrama da Figura III.15.3, indexados segundo a Tabela III.15.1, com direção de incidência $[\bar{5} 2 \bar{1}]$.

Figura III.15.3 - DEAS - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

Tabela III.15.1 - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

$d_{EXP}(\text{\AA})$	$d_{TEO}(\text{\AA})$	hkl	Ângulo - EXP	Ângulo - TEO
3,600(32)	3,4805	012	O(1)	O
1,543(8)	1,5477	121	44(1) ⁰	43,23 ⁰
2,108(12)	2,0857	113	68(1) ⁰	67,47 ⁰

A microanálise qualitativa desta amostra indicou a presença de oxigênio, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio, manganês, ferro e zircônio (Figura III.15.4). O cromo, incluído pelo fabricante para aumentar sua tenacidade não foi localizado por este método.

Figura III.15.4 -- EDS/MEA - espectro Elfusa Eletrof. Rosa

Por DRX, foi verificada a presença de alumina-alfa e alumina-beta (Figura III.15.5 e Tabela III.15.2).

Figura III.15.5 - DRX - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

Tabela III.15.2 - DRX - Atribuições - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

composto	fórmula química
córidon, sint.(100173)	Al_2O_3
aluminato de sódio(201073)	$NaAlO_2$
alumínio (40787)	Al

A curva de análise térmica diferencial não apresenta picos ou bandas, indicando que o material é termicamente inerte (Figura III.15.6).

Figura III.15.6 - ATD - Elfusa - Alumina Eletrofundida Alundum Rosa - RU

IV - DISCUSSÃO

A consistência entre os métodos utilizados na caracterização das amostras quanto à sua estrutura cristalina, às transformações térmicas que podem sofrer durante as queimas, à sua morfologia e à sua composição elementar são discutidos neste capítulo. Para isto, os resultados foram resumidos em tabelas segundo as características mencionadas.

IV.1 - Estrutura Cristalina

Na caracterização da estrutura cristalina das amostras foram utilizados os métodos de difração eletrônica por área selecionada (DEAS) e difração de raios-X (DRX). A concordância entre os métodos é evidenciada em caracteres *itálicos* (tabela IV.1), confirmando tratar-se de quatro hidróxidos e onze óxidos de alumínio.

Pela tabela, observa-se que a amostra Alcoa Tabular T-64 apresenta a maior concordância entre os métodos. Mesmo os componentes de menor concentração como a alumina-beta e o silicato de cálcio, indicados por DRX, foram observados por DEAS. Já para a Gibsita Bayer CBA, houve a menor concordância uma vez que o óxido de silício, a grossularita e o silicato de cálcio , cuja presença é sugerida por DRX, não foram observadas por DEAS.

Tabela IV.1 - Resumo dos resultados obtidos por DEAS e DRX

AMOSTRA	DEAS	DRX
Alcoa C-30	<i>gibsita</i>	<i>gibsita / grossularita / silicato de cálcio</i>
Gibsita Bayer	<i>gibsita</i>	<i>gibsita / óxido de silício</i>
Alcoa Hidral 710	<i>gibsita</i>	<i>grossularita / silicato de cálcio</i>
Gibsita Weiser	<i>alumina-beta</i>	<i>gibsita / alumina-beta</i>
	<i>gibsita</i>	<i>grossularita / silicato de cálcio</i>
Alcoa A-1	<i>alumina-delta</i>	<i>gibsita / aluminato de potássio</i>
Alcoa A-2	<i>alumina-beta</i>	<i>silicato de cálcio</i>
Alcoa APC-2011	<i>alumina-beta</i>	<i>córindon / alumina-delta</i>
Alcoa A-16	<i>córindon</i>	<i>alumínio / gibsita</i>
Alcan S-3	<i>córindon</i>	<i>córindon / alumina-beta</i>
Alumina ATR - FTI-Lorena	<i>alumina-beta</i>	<i>córindon / alumina-beta / alumínio</i>
Baikowski BaikaloX CR-6	<i>córindon</i>	<i>córindon / alumina-beta / alumínio</i>
Alcoa Tabular T-64	<i>córindon</i>	<i>córindon / alumínio / grossularita</i>
	<i>alumina-beta</i>	<i>córindon / alumina-beta / silicato de cálcio</i>
	<i>silicato de cálcio</i>	
Norton Alumina Eletrofundida Branca	<i>córindon</i>	<i>córindon / alumínio</i>
Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca- AL	<i>alumina-beta</i>	
Elfusa -Alumina Eletrofundida Rosa- RU	<i>córindon</i>	<i>córindon / alumina-beta / gibsita</i>
		<i>córindon / alumina-beta / alumínio</i>

Um desalinhamento do aparelho utilizado para DRX, durante as medidas, ocasionou a incidência do feixe de raios-X sobre o porta-amostras, explicando a existência do pico de alumínio metálico em alguns dos espectros.

As diferenças dos resultados obtidos pelos dois métodos podem ser explicadas lembrando que: a análise por DRX, pelo método do pó, corresponde a uma análise estatística da amostra (várias partículas do material são analisadas simultaneamente para a obtenção de um espectro). Desta forma, este método acusa a ocorrência preferencial de certos componentes, mas pode perder a presença de outros em menor concentração ou de menor grau de cristalinidade.

Por outro lado, a DEAS é, essencialmente, um método que caracteriza as partículas individualizadas; assim, ainda que sejam obtidos e indexados vários diagramas correspondentes a várias partículas de uma amostra, a eventual falta de homogeneidade da mesma não permite excluir a existência de outros componentes. Em decorrência verificou-se que a dispersão dos compostos, no caso de amostras comerciais, é menos homogênea do que para materiais obtidos por processos de bancada e a preparação da amostra para MET/DEAS (vide item II.2.b.1) pode selecionar uma fração de dimensões coloidais dos hidróxidos e óxidos de alumínio, excluindo partículas de diâmetro e/ou densidade maiores.

A DRX indica a presença de aluminato de potássio (de fórmula estequiométrica KAlO_2), material precursor no processo de laboratório utilizado na obtenção da amostra Gibbsite Weiser. Não foram observadas, por DEAS, partículas contendo este composto, provavelmente em função do método de preparação da amostra e, principalmente, da falta de homogeneidade na dispersão do composto comercial. Já para a amostra Alcoa A-1, a presença de alumina-delta, formada na rota boemita $\Rightarrow$ alumina-alfa (Wefers, 1987), é confirmada pelos dois métodos.

Os espectros por DRX, das amostras: Alcoa A-1 e Alumina ATR-Lorena têm os picos alargados em função de sua baixa cristalinidade, provavelmente, relacionada à baixa temperatura de calcinação dos mesmos.

Os óxidos de alumínio derivados do processo Bayer, que parte de uma solução de aluminato de sódio (fórmula estequiométrica NaAlO_2), possuem teores variados de sódio, cálcio, silício e ferro. A alumina-beta, de fórmula estequiométrica $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, é uma fase polimórfica do aluminato de sódio, observada como impureza na alumina branca fundida, representando a fração de baixa fusão da peça cerâmica final. A soda que a alumina Bayer bruta carrega migra para esta fração, usualmente separada a partir da alumina fundida abrasiva devido à sua baixa dureza em relação à alumina-alfa. Esta fase pode ser formada em uma alumina policristalina sinterizada de pureza superior a 99%, se a quantidade de soda presente é da ordem de 0,05% e o material contém uma pequena quantidade de magnésia (Duncan e Creyke, 1968). Para sua sinterização é necessário conhecer o equilíbrio das fases do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Miller e colaboradores, 1979; Youngblood e colaboradores, 1977 e Babini e

colaboradores, 1977). A influência das características do pó na queima em vácuo de alumina-beta foram estudadas por Vicenzini e colaboradores (1978a e 1978b), mostrando que a cinética de sinterização e as microestruturas desenvolvidas no processo são alteradas por diferenças nas características dos precursores. Souza (1987) estuda a influência das impurezas no comportamento da alumina-beta", um condutor iônico para íons de sódio com composição $8,85\%Na_2O + 0,75\%Li_2O + 90,40\%Al_2O_3$ (% em peso), partindo de alumina-alfa produzida por redução carbotérmica. A alumina-beta é utilizada em moldes refratários fundidos e em dispositivos eletrolíticos onde necessita-se de condutores de íons de sódio com condutividade eletrônica praticamente nula. Neste trabalho, por DEAS e DRX, observa-se a presença da fase alumina-beta em dez amostras, com oito concordâncias entre os dois métodos.

IV.2 - Transformações Térmicas

As transformações térmicas que as amostras podem sofrer durante a queima foram observadas por análise térmica diferencial (ATD - Tabela IV.2). Neste método, as curvas são influenciadas pelo tamanho das partículas (granulometria), pela sua cristalinidade, pela velocidade de aquecimento e pela pressão de vapor de água na atmosfera que circunda o material.

Tabela IV.2 - Resumo dos resultados obtidos por ATD

AMOSTRA	ATD	AMOSTRA	ATD
Alcoa C-30	gibbsite	Alcan S-3	alumina-alfa
Gibbsite Bayer-CBA	gibbsite	Alumina ATR FTI-Lorena	alumina-alfa gibbsite
Alcoa Hidral 710	gibbsite	Baikowski Baikalex	alumina-alfa
Gibbsite Weiser	gibbsite	Alcoa Tabular T-64	alumina-alfa
Alcoa A-1	alumina-alfa gibbsite	Norton Alumina Eletrof. Branca	alumina-alfa
Alcoa A-2	alumina-alfa	Elfusa Alumina Eletrof. Branca	alumina-alfa gibbsite
Alcoa APC-2011	alumina-alfa	Elfusa Alumina Eletrof. Rosa	alumina-alfa
Alcoa A-16	alumina-alfa		

As quatro primeiras amostras são hidróxidos de alumínio (gibbsites) e suas curvas de ATD apresentam uma banda endotérmica a $110^{\circ}C$ e picos endotérmicos a $250^{\circ}C$, $350^{\circ}C$ e $550^{\circ}C$ que correspondem, respectivamente, à perda de umidade dos capilares, formação de boemita, transformação da gibbsite em alumina-chi e transformação da boemita em alumina-gama, de acordo com a literatura (Mackenzie, 1970, Brindley e Choe, 1961 e De Boer e colaboradores, 1956, 1954a e 1954b).

As variações na amplitude dos picos estão relacionadas com o tamanho dos cristais, por exemplo, na amostra gibsita Bayer-CBA o pico de formação de boemita é favorecido pela presença de partículas maiores, com o aumento da pressão para o escape da água dos capilares.

As outras onze amostras foram caracterizadas por este método como alumina-alfa, material termicamente inerte, com bandas endotérmicas a 110°C referentes à perda de umidade do material. No caso da amostra Alcoa Tabular T-64, esta banda se apresentou mais acentuada, indicando maior retenção de água e portanto maior porosidade das partículas.

Três óxidos de alumínio (Alcoa A-1, Alumina ATR-FTI Lorena e Elfusa- Alumina Eletrofundida Branca) apresentaram picos à 350°C, que caracterizam a transformação da gibsita em alumina-chi. A presença de gibsita nestes casos foi observada por DRX e está relacionada, provavelmente, a uma rehidratação e recristalização deste composto.

IV.3 - Morfologia

A tabela IV.3 resume a morfologia observadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A aparente discordância entre estes métodos para algumas amostras (Gibsita Bayer, Alcoa Hidral 710, Gibsita Weiser, Alcoa APC-2011 e Norton Branca) é explicada principalmente pela diferença na técnica de preparação. No caso das gibsitas, o processo visa a produção de cristais de grande dimensão, para evitar perdas quando forem colocados no forno de eletrólise para a preparação de alumínio metálico, por exemplo. Além disto, a dispersão e a granulometria dos materiais analisados é muito variável: assim, as preparações para microscopia eletrônica de varredura permitem examinar a totalidade das partículas da amostra, em uma gama de dimensões maiores do que seria interessante observar no MET.

Na maioria dos casos analisados, o estudo por MET das partículas não fraturadas, eletronicamente muito densas para este método, fornecem resultados coerentes com as observações por MEV. Desta forma, a interpretação das micrografias por MEV mostra não se tratar de monocristais, mas de aglomerados, mas não podendo ser diretamente comparadas com as obtidas por MET, que examina de forma mais eficiente os monocristais.

A morfologia observada para a amostra Gibsita Bayer-CBA, com perfil global arredondado pode ser associada ao processo de fabricação, onde a nucleação se dá por semeadura, em crescimento rápido, com velocidades diferentes sobre faces cristalinas de cristais nucleantes. Já a Gibsita Weiser, obtida por processo de bancada, em um tempo de nucleação espontânea maior (30 a 40 dias) levaria os cristais a terem superfícies planas, com arestas e vértices nítidos, com tendência à forma prismática, como ocorre nas gibsitas naturais.

Tabela IV.3 - Resumo dos resultados obtidos por MEV e MET

	MEV	MET
Alcoa C-30	Partículas esféricas, superfície rugosa, formada por agregados de microcristais de faces planas. Ângulos de 120° frequentes.	Individualização dos cristais constituintes: placas lamelares, com perfil irregular devido à fratura. Ângulos de 120° frequentes.
Gibsita Bayer-CBA	Partículas de perfil prismático, superfície bastante lisa. Ângulos de 120° são detectáveis. Perfis hexagonais completos são raros.	Placas de perfil irregular e espessura variável. Raros ângulos de 120°.
Alcoa Hidral 710	Placas individualizadas com diferentes diâmetros e espessuras, perfis irregulares. Ângulos de 120° frequentes.	Placas de perfil irregular e ângulos de 120°.
Gibsita Weiser	Aglomerados de cristais de superfícies planas, arestas e vértices bem nítidos. Tendência à forma prismática. Perfis hexagonais e ângulos de 120°, frequentes.	Placas de perfil irregular, espessuras e diâmetros variáveis, com poucos ângulos de 120°.
Alcoa A-1	Placas irregulares, superpostas e com alguns ângulos bem definidos. Tendência a um perfil global arredondado.	Placas com perfil irregular, podendo manter o ângulo de 120°. Textura porosa.
Alcoa A-2	Partículas constituídas por cristais bem formados de faces planas, arestas retas, ângulos de 120° frequentes. Pilhas de placas de perfil hexagonal (Booklets).	Placas isoladas, fraturadas. Poucas regiões de perfil hexagonal são mantidas. Espessuras variáveis - figuras de Moiré indicando a superposição.
Alcoa APC-2011	Partículas constituídas de pequenos cristais arredondados, com tendência a se juntar, sugerindo coalescência ou sinterização.	Partículas que fraturam-se em placas de perfil irregular com diâmetros e espessuras variáveis. Não observa-se a coalescência.
Alcoa A-16	Aglomerados de partículas arredondadas, indicando coalescência. Dimensões e espessuras variadas.	Grãos que compõem o material: alta cristalinidade (franjas de Moiré frequentes). Partículas lamelares com porosidade (poros de perfil hexagonal). Grande número de partículas muito pequenas, aderentes às placas.
Alcan S-3	Placas bem individualizadas com tendência a perfil hexagonal. Diâmetros e espessuras variáveis - arredondamento dos ângulos de 120°.	Partículas de perfil irregular, tendência arredondada, muito espesso.
Alumina ATR-FTI Lorena	Pequenas partículas, aglomeram-se durante a preparação para o MEV. Placas de perfil irregular e dimensões variáveis, textura superficial extremamente porosa.	Partículas pequenas justapostas, formando placas de dimensões variáveis. Em alguns pontos observa-se poros-desidroxilação térmica.
Baikowski Baikalo	Partículas de perfil arredondado com elevado grau de coalescência entre si, indicando sinterização.	Perfil arredondado - ligações (pescoços) - indicação de coalescência.
Alcoa Tabular T-64	Fragmentos tabletes: arestas vivas, formato diversificado, dimensões variáveis, poros de perfil circular.	Partículas eletronicamente densas, de contorno irregular de natureza cristalina (franjas de Moiré).
Norton Alumina Eletrof. Branca	Partículas esféricas ocas. Textura interna rugosa constituída pela embricação de cubos bem formados.	Perda do caráter cúbico, perfil irregular, eletronicamente densas.
Elfusa-AL Eletrof. Branca - AL	Partículas de formato irregular, presença de degraus na superfície.	Partículas de perfil irregular, eletronicamente densas.
Elfusa - Rosa RU	Partículas de formato lamelar, degraus.	Morfologia lamelar: placas de perfil irregular com diâmetros e espessuras variáveis.

A morfologia das partículas da amostra Alcoa A-1 sugere que esse óxido de alumínio seja obtido pela desidroxilação térmica da Alcoa C-30, podendo tratar-se do que é chamado de um pseudomorfo deste último.

Amostras constituídas por partículas de menor diâmetro levaram a uma concordância maior nos resultados obtidos pelos dois métodos. As partículas que compõem a amostra Alcoa A-16, comparativamente com a Alcoa APC-2011, possuem um intervalo de dimensões muito estreito, com um diâmetro médio de 0,5µm, como indicado pelo fabricante (catálogos Alcoa).

Sendo obtida pela calcinação de alumen de amônio de alta pureza, a amostra Baikowski-Baikalo apresentou partículas de perfil arredondado, com elevado grau de coalescência nos dois métodos. Já a alumina ATR-FIT-Lorena, produzida por redução aluminotérmica de óxido de nióbio, é um subproduto deste processo: uma escória com alto teor de alumina e contaminações, com menor controle sobre suas características finais: tanto o MEV quanto o MET indicam partículas pequenas, de perfil irregular e textura porosa, provavelmente devida à desidroxilação térmica do material.

A alumina tabular tem como precursor a alumina calcinada de alta pureza (MacZura, 1990). Sem a necessidade de aditivos minerais para desenvolver sua estrutura, é um material com 99,5% de Al_2O_3 , com ênfase na forma e no tamanho dos cristais, além de um controle de sua densidade. É manufaturada a partir de matrizes de alumina calcinada esféricas densas, queimadas entre 1815°C e 1925°C. Este tratamento a altas temperaturas causa o colapso da estrutura do material calcinado, gerando cristais tabulares (em forma de tabletes) densos, com controle de porosidade e permeabilidade. O MEV confirma esta estrutura: tabletes com poros de perfil circular. O mesmo resultado é obtido por MET quando se observam as partículas mais densas.

IV.4 - Composição Elementar

A tabela IV.4 resume os resultados obtidos por espectrometria dispersiva em comprimento de onda (WDS) e em energia (EDS) associada aos microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e analítico (MEA). São indicados os elementos encontrados nas amostras e o tipo de análise considerada (quali ou quantitativa).

O uso da microanálise por raios-X na caracterização de materiais cerâmicos exige alguns cuidados:

- 1) materiais alcalinos presentes (Na,K, por exemplo) migram sob bombardeamento do feixe de elétrons. Para minimizar o efeito, estes elementos devem ser previamente analisados;
- 2) pode ocorrer a perda de hidroxilas por aquecimento levando a variações na quantidade de oxigênio medido e eventual afastamento da estequiometria esperada. As medidas devem ser realizadas com grande rapidez para que este efeito não seja tão evidente;
- 3) a escolha dos padrões para cálculos quantitativos é muito importante. É aconselhável trabalhar com padrões semelhantes à amostra, medidos nas mesmas condições experimentais.

Na análise por WDS a maior dificuldade experimental consistiu na obtenção de amostras padrão de sódio. As amostras cerâmicas analisadas são formadas por partículas, que mesmo incluídas em resina e polidas, têm um volume de interação diferente de uma amostra maciça, o que levou a que fosse utilizado um padrão cedido pela Alcoa: APC-Na total, caracterizada pelo fabricante como tendo 0,147(20)% de sódio. Desta forma, quanto ao conteúdo de sódio, foi

possível estabelecer quais amostras têm mais ou menos quantidade deste elemento, uma vez que o padrão escolhido, formado de partículas muito pequenas, pode influenciar a correção dos dados quantitativos. Assim, neste método, a caracterização relativa de sódio fica limitada pelo uso de um padrão criticável.

Tabela IV.4 - Resultados obtidos por WDS, EDS/MEV e EDS/MEA

	WDS	EDS/MEV	EDS/MEA
Alcoa C-30	Na, Al, O-quant	Na, Al, C - quali	Na, Al, O - quanti
Gibsita Bayer-CBA	Na, Al, O-quant	—	Na, Al, O - quanti
Alcoa Hidral 710	—	—	Na, Al, O, Fe-quali
Gibsita Weiser	Na, Al, O-quant	Na, Al, K - quali	Al, O, K - quanti
Alcoa A-1	—	—	Na, Al, O -quali
Alcoa A-2	—	—	Na, Al, O - quali
Alcoa APC-2011	Na, Al, O- quanti	—	Na, Al, O -quanti
Alcoa A-16	Na, Al, O-quant	—	Al, O -quanti
Alcan S-3	Na, Al, O-quant	Na, Al, C - quali	Na, Al, O-quant
Alumina ATR-FTI-Lorena	—	Na, Al -quali	Na, Al, Si, Mg -quanti
Baikowski - Baikalex	—	—	Na, Al, O -quanti
Alcoa Tabular T-61	—	—	Na, Al, O, Si, K, Ca e Fe - quali
Norton	—	—	Na, Al, O, Si, K, Ti e Fe - quali
Elfusa Branca	—	—	Na, Al, O, Si, K, Ca e Fe - quali
Elfusa Rosa	—	—	Al, O, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Zr - quali

Com estas precauções, o método proposto permitiu:

1) verificar, qualitativamente, a presença de silício e cálcio, dentro do limite de detecção do instrumento;

2) verificar a estequiometria das amostras (1:3 nos hidróxidos - $\text{Al}(\text{OH})_3$ e 2:3 nos óxidos - Al_2O_3);

3) quantificar relativamente o conteúdo de sódio de cada amostra. Nos hidróxidos: pode-se verificar que a gibsita Weiser, cujo precursor é o aluminato de potássio, apresenta uma quantidade de sódio comparável com o seu erro de medida. Além disto, a soma da concentração em peso $[(96,0 \pm 1,2)\%]$ sugere que a amostra não pôde ser bem caracterizada faltando quantificar o potássio. Este procedimento não foi possível por falta de padrões para este elemento. Em relação aos óxidos, observa-se que a quantidade de sódio é menor, com boa descrição da soma da concentração em peso. Os resultados finais tem desvio padrão alto: pela dificuldade de obter padrões convenientes e pela falta de uniformidade da distribuição de sódio nas partículas.

A microanálise por EDS/MEV ficou limitada a resultados qualitativos: nas quatro amostras analisadas foram observadas as presenças de sódio e alumínio. As amostras Alcoa C-30, Gibsita Weiser e Alcan S-3 foram preparadas segundo o procedimento descrito no item II.3.b.1 para MEV, sendo que o recobrimento, para garantir a condutividade elétrica do espécime, foi feito com carbono.

O espectro da amostra Gibsita Weiser apresentou o pico característico de potássio, indicando a presença deste elemento, que constitui o aluminato de potássio, precursor desta rota de obtenção de hidróxidos de alumínio.

A amostra de alumina ATR-FTI-Lorena, segundo especificações do fabricante deveria ter uma quantidade apreciável de nióbio. A mesma preparação (item II.2.b.1) que foi submetida ao EDS/MEA foi recoberta com carbono e observada por EDS/MEV. O nióbio não foi observado. Este fato pode ser explicado pela falta de homogeneidade da amostra: na preparação para microscopia eletrônica de transmissão é possível que partículas mais densas ou de maior diâmetro deixem de ser coletadas.

A microanálise por EDS/MEA foi aquela que teve os melhores resultados quantitativos com uma boa descrição estequiométrica de todas as partículas. Como em WDS e EDS/MEV a obtenção dos espectros deve ser rápida para minimizar a migração dos elementos alcalinos, devendo ser dada grande atenção aos efeitos secundários de detecção (que podem levar a interpretações errôneas de picos do espectro).

Sete amostras apresentaram apenas a presença de sódio, alumínio e oxigênio. A amostra Alcoa A-16 é muito bem descrita estequiometricamente somente por óxido de alumínio, indicando alto grau de pureza.

O fabricante da amostra Alcoa Hidral 710, em análise química, sugere a presença de no máximo 0,03% de Fe_2O_3 . No processo Bayer, a cristalização da gibsita possibilita a oclusão de pequenas quantidades de água mãe, que pode conter hidróxido de ferro em suspensão. Na lavagem dos cristais, que procura eliminar a água mãe oclusa, pode restar um pouco deste hidróxido de ferro, em quantidades que variam de cristal para cristal. Isto provavelmente explica o fato de que, por este método, tenham sido encontradas partículas com intensidades variáveis do pico característico do ferro.

A alumina ATR-FTI-Lorena também contém impurezas tais como: silício, sódio e magnésio, explicadas pela sua rota de obtenção. O nióbio, esperado pelo mesmo motivo, não foi observado, provavelmente devido à diferença de densidade das partículas, selecionadas no método de preparação.

Nas quatro últimas amostras os espectros tornaram-se muito mais complexos, provavelmente pelas rotas de preparação da amostra e pelas suas indicações de uso. MacZura (1990) discute a influência das impurezas e de aditivos na amostra Alcoa Tabular T-64, sendo

apresentados os teores máximos de óxido de silício (0,25%), de ferro (0,30%), de sódio (0,25%) e de cálcio (0,12%). Todos estes elementos foram observados por EDS/MEA.

Como foi colocado no capítulo II, item II.1, o bauxito é o principal precursor utilizado na obtenção de aluminas, sendo constituído, essencialmente, por óxidos de alumínio, de ferro, de titânio e de silício. No processo Bayer, o bauxito é finamente moído e digerido com soluções concentradas de hidróxido de sódio, formando aluminato de sódio solúvel:

A sílica se dissolve formando silicato de sódio, também solúvel:

Os óxidos de ferro e titânio não reagem e ficam insolúveis, sendo separados do licor contendo alumínio por filtração. A esse licor adiciona-se, por sementeira, pequenos cristais de gibsita, precipitando-se o hidróxido de alumínio insolúvel, permanecendo o silicato de sódio em solução:

Após filtração e sucessivas lavagens, separa-se o hidróxido de alumínio que, calcinado transforma-se em alumina-alfa. Um dos itens que classifica as aluminas comerciais é o teor de sódio e impurezas nelas contidos. A chamada alumina metalúrgica (por referência ao processo de fabricação e por ser precursora do alumínio metálico) é utilizada nos processos de fabricação de refratários eletrofundidos (Cichy, 1990). As impurezas, óxido de ferro, de silício e de titânio têm grande efeito sobre a estrutura e propriedades do material cerâmico final. Além disto, durante o processo podem ser acrescentados óxidos de zircônio (ZrO_2), de cromo (Cr_2O_3), de silício (SiO_2) e de magnésio (MgO), visando alterar suas propriedades: a zircônia, ou óxido de zircônio, por exemplo funde a $2677^\circ C$, sendo um material de alta resistência à corrosão e à erosão pelo vidro fundido. Já o óxido de cromo tem ponto de fusão de $2552^\circ C$ e alta refratariedade, embora com baixa resistência ao choque térmico. O dióxido de silício (ou sílica) tem ponto de fusão alto: $1723^\circ C$, embora seja o menor entre os óxidos refratários, já que pequenas impurezas encontradas na sílica comercial afetam muito esta propriedade. O óxido de magnésio, de alta estabilidade em atmosferas oxidantes, pode ser reduzido a temperaturas acima de $1850^\circ C$, pertencendo ao grupo de óxidos superrefratários.

Desta forma, os materiais eletrofundidos são, na verdade, compostos por sistemas de óxidos: $Al_2O_3 - SiO_2$, $Al_2O_3 - ZrO_2$, $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, $MgO - Al_2O_3$ e $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$. Diagramas de fase destes sistemas são utilizados para estabelecer a quantidade de cada um deles em função das propriedades finais desejadas.

Assim, os elementos encontrados para as amostras eletrofundidas, por EDS/MEA, têm sua presença justificada pelo processo de preparação destes materiais.

A microanálise de materiais particulados é dificultada por limitações no procedimento analítico, particularmente na estratégia de cálculo de resultados quantitativos, na manipulação e interpretação de um grande número de dados e nas correções que devem ser levadas em conta.

No caso de amostras maciças, com a superfície de análise plana, as intensidades de raios-X medidos para um espécime desconhecido diferem daquelas das amostras-padrão apenas em composição, que pode ser determinada pelo uso de técnicas bem estabelecidas como o método de correção ZAF ou o método empírico de fator de influência (Goldstein, 1981).

A irregularidade de formas das partículas microscópicas discorda dos requisitos geométricos impostos por estes métodos. Na caracterização de partículas individualizáveis por procedimentos de análise quantitativa (Small e colaboradores, 1980) devem ser levados em conta dois efeitos: o tamanho finito da partícula (e consequente redução na intensidade de raios-X emitidos) e a absorção dos raios-X pela amostra (considerando que o caminho médio percorrido em uma partícula difere daquele percorrido em um espécime maciço) .

A teoria utilizada na análise química quantitativa de partículas individualizáveis, usando uma microsonda eletrônica, é descrita por Armstrong e Busek (1975). Os autores concluem que o procedimento difere significativamente daquele utilizado para espécimes finos e polidos. As correções necessárias são compiladas na Tabela IV.5, sendo que as mais significativas são aquelas que levam em conta a correção de absorção. Modelos clássicos de correção de fluorescência e número atômico são encontrados em referências como Reed (1965) e Philibert e Tixier (1968).

Gavrilovic (1980) discute a análise quantitativa de pequenas partículas usando EDS e WDS em sistemas óptico-eletrônicos. Micropartículas, de dimensões variando entre 1 e 2 μm podem ser analisadas pela correção padrão ZAF usada para espécimes maciços e infinitamente grandes. A acurácia deste tipo de análise está diretamente limitada pela dimensão da partícula e consequente diminuição da intensidade de raios-X emitidos, além da sensibilidade à sua forma, que pode levar a alterações locais para o ângulo de incidência do feixe e o ângulo subentendido entre o detector e a amostra (ângulo "take-off"). Segundo o autor, os dois sistemas podem ser utilizados para análise quantitativa sem correções, com padrões maciços convenientes. Para elementos de baixa concentração (menor que 1%) a análise por WDS é favorecida devido à contribuição do fundo, excessivamente alto, nos sistemas EDS.

No caso de microscopia eletrônica de filmes finos, poucos elétrons são retroespalhados e perdem somente uma pequena fração de sua energia no espécime. Por isto, a secção de choque de ionização Q_A , presente na equação que fornece a intensidade dos raios-X característicos gerados na amostra (capítulo II.4, na página 37 deste trabalho) pode ser considerada constante. A trajetória do elétron também é considerada como sendo a mesma ao longo da espessura da amostra. Assumindo que o filme analisado é "infinitamente" fino e que os efeitos de absorção e

fluorescência de raios-X podem ser negligenciados, as intensidades de raios-X que deixam a o filme são idênticas: este é o chamado "critério de filme de filme fino".

Tabela IV.5 - Resumo das Correções para Partículas

CORREÇÃO PARA:	depende do tamanho e/ou da forma da partícula	COMENTÁRIOS:
1. Número de elétrons atingindo a amostra	sim	A normalização cancela o efeito.
2. Densidade lateral dos elétrons no feixe	sim	Não é percebido se o diâmetro do feixe for maior que o diâmetro da partícula.
3. Efeitos do Número Atômico		
3.a. Ionização	não	Assume efeito de transmissão de elétrons sendo avaliado na correção de absorção.
3.b. Fluorescência primária	não	
3.c. Retroespalhamento	sim	Tende a se cancelar na normalização. Se necessário, pode ser avaliado pela aproximação de plano inclinado.
4. Absorção		
4.a. Distribuição de profundidade da produção de raios-X	sim	Deve ser levado em conta para efeito de elétron transmitidos, o que é feito definindo os limites de integração iguais à espessura da partícula.
4.b. Caminho dos raios-X	sim	Levado em conta através de modelo geométrico que aproxima a forma para a qual a função comprimento do caminho é derivada.
5. Fluorescência Característica	sim	Efeitos líquidos da diminuição da produção e absorção tendem a se cancelar, sendo a correção de fluorescência usual suficiente.
6. Fundo Contínuo de Fluorescência	sim	Geralmente ignorado nos procedimentos convencionais de correção, também é ignorado para partículas.

Um grande número de técnicas de análise foram desenvolvidas usando este critério, usando padrões maciços, padrões de filmes finos, análise sem padrões "standardless" e a chamada técnica de análise prática (Goldstein, 1979).

A linha característica de um espectro obtido por EDS pode sempre ser considerada como composta pelas radiações características, primária e secundária, atenuadas pela absorção no espécime. Na determinação das concentrações em massa C_A dos elementos presentes na amostra utiliza-se a razão das intensidades emitidas pelo espécime, A, e por uma amostra padrão, B:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

O termo k_{AB} , chamado fator-k, varia com a tensão de operação, mas é independente da espessura da amostra e da composição se as duas intensidades são medidas simultaneamente e se o critério de filme fino for considerado.

No método de análise "standardless", os fatores-k são tomados em relação às características do detector. Sabe-se que uma fração dos fótons de raios-X que entram na região ativa do detector pode ser absorvida na janela de berílio, na camada de ouro da superfície ou na camada morta do silício. O absorvedor mais importante é a janela de berílio e este efeito é

particularmente significativo para elementos leves. As intensidades de raios-X normalizadas, depois de corrigidas para a eficiência do detector de Si(Li), são uma estimativa inicial satisfatória das concentrações atômicas presentes na amostra. Em processo iterativo, aplicam-se a estas concentrações iniciais as correções de absorção, fluorescência e retroespalhamento, calculando uma nova concentração. Se as concentrações calculadas na iteração prévia forem suficientemente similares à nova concentração calculada, o ciclo é interrompido. Nesta análise assume-se que a área analisada é definida pela estequiometria dos óxidos presentes na sua forma mais comum.

Dadas as dificuldades de se obter partículas-padrão, de forma bem conhecida e contendo uma ampla variedade de elementos, o método de correção chamado "parameterless" (onde não se utilizam parâmetros externos, Van Cappellen 1993, 1990a) é muito útil no procedimento de análise de filmes finos e particulados. Seu uso implica em compromissos neste procedimento: ainda que a composição do material seja homogênea, um maior número de espectros é necessário para a análise e devem ser tomados em diferentes pontos do espécime com diferentes espessuras.

Usualmente, a partir destes espectros, concentrações de massa não corrigidas são calculadas pela técnica de Cliff-Lorimer (1975). São feitos, então, um ajuste do gráfico obtido por estes resultados versus a espessura do espécime e a extrapolação da razão de concentração à espessura nula. No caso do método "parameterless", a espessura utilizada para a extrapolação deve ser substituída por uma medida interna como, por exemplo, a área total do pico, que vai monotonicamente a zero com a diminuição da espessura, mantendo o mesmo valor de extrapolação. Este método independe da forma e composição do espécime, corrigindo de maneira satisfatória efeitos de fluorescência e absorção.

Uma nova correção de absorção útil para compostos iônicos (óxidos, cerâmicos e minerais, por exemplo) foi utilizada neste trabalho e apresentada por Van Cappellen e Doukhan (1994). Este método, que utiliza o princípio de eletroneutralidade do espécime, permite a quantificação de oxigênio e nitrogênio sem a necessidade de parâmetros tais como a espessura e a densidade do espécime, ou o ângulo subentendido entre o detector e a amostra (ângulo de "take-off").

O parâmetro chamado comprimento de absorção-massa "médio", utilizado nos procedimentos usuais, é definido como sendo:

$$\Delta\tau = \frac{1}{2} \operatorname{cosec}(\theta) \rho \Delta t$$

onde θ é o ângulo de "take-off", ρ é a densidade e Δt é a espessura do espécime. Assim, em um filme plano-paralelo perfeito, $\Delta\tau$ corresponderia à distância-massa através da qual um fóton de raio-X produzido no centro do filme se propaga no espécime na direção do detector.

O princípio de eletroneutralidade de compostos iônicos, como já foi visto, é baseado no fato de que a soma dos ânions e cátions multiplicados por suas respectivas valências deve ser balanceada. Esta propriedade química transforma-se em uma informação sobre a absorção dos

raios-X na amostra, que pode ser devidamente corrigida. Neste procedimento de correção de absorção são utilizados os programas usuais de correção (correção de Tixier) que acompanham os microscópios analíticos. Desta forma, associando a hipótese estequiométrica usual às informações contidas no espectro de oxigênio e de outras eventuais linhas de ânions, o método possibilita o cálculo de $\Delta\tau$ contornando o problema de medir a espessura, densidade e ângulo de "take-off".

Nesta análise são necessários dois cuidados: na determinação dos fatores-k (que relacionam as concentrações de raios-X medidas com as geradas na interação feixe-espécime) e na formulação de hipóteses estequiométricas sobre a amostra, já que estas podem ser alteradas pelo estado de valência de constituintes menores ou por danos de radiação durante a medida.

Neste trabalho foram utilizados os métodos ZAF para espécime maciço no WDS, o método ZAF "standardless" nos métodos EDS/MEV e EDS/MEA; além do conceito de eletroneutralidade em EDS/MEA. A melhor descrição estequiométrica das amostras foi obtida pelo último método, seguido pelo método WDS.

Os resultados obtidos nesta Tese, visando a caracterização de hidróxidos e óxidos de alumínio comerciais, levaram a uma melhor compreensão das propriedades das amostras estudadas e dos problemas relacionados ao seu processamento. A utilização simultânea dos oito métodos empregados permitiu realizar observações que não estão descritas na literatura técnica sobre estes produtos. Por exemplo, a presença do sódio em várias amostras sob a forma de alumina-beta, justifica a dificuldade na eliminação desse elemento nas aluminas provindas do processo Bayer, uma vez que este procedimento envolve a decomposição do aluminato de sódio. Isto justifica o sucesso comercial de aluminas tipo Baikowski, manufaturadas via calcinação de alumen de amônio de alta pureza.

V - CONCLUSÕES

A caracterização de hidróxidos e óxidos de alumínio comerciais realizada nesta Tese permitiu as seguintes conclusões:

1) Os métodos de caracterização da estrutura cristalina (DEAS e DRX) dos hidróxidos de alumínio e aluminas apresentaram grande consistência, tendo sido possível justificar as diferenças em função das propriedades das amostras e peculiaridades destes métodos.

2) Os métodos de caracterização morfológica (MEV e MET), puderam ser colocados de forma consistente analisando as amostras, suas finalidades e as diferenças inerentes a cada um dos métodos.

3) A caracterização por espectroscopia visando a composição elementar (WDS/microsonda e EDS/MEA - quantitativo; EDS/MEV e EDS/MEA - qualitativo) mostrou grande consistência nos resultados, de forma mais direta que os demais métodos.

4) A microscopia eletrônica de varredura mostrou-se um método de caracterização morfológica inestimável e superior ao microscópio de transmissão em relação ao problema proposto.

5) Os melhores resultados espectroscópicos quantitativos para as amostras estudadas foram, com certeza, aqueles obtidos pelo método EDS/MEA.

6) O microscópio analítico, permitindo imagens morfológicas assim como informações sobre a estrutura cristalina e a composição elementar, firmou-se como a mais poderosa ferramenta de caracterização para uma indústria dedicada à produção de hidróxidos e óxidos de alumínio.

7) A dispersão dos compostos para as amostras de hidróxidos de alumínio e aluminas industriais mostrou-se menos homogênea do que para os mesmos compostos obtidos por processos de bancada (ou de laboratório).

8) A grande frequência de alumina-beta presente nas amostras, detectável especialmente por DEAS, levou à conclusão de ser esta uma decorrência do sódio presente como impureza.

9) Entre todas as amostras estudadas, a que apresentou o mais alto grau de pureza elementar foi a Alcoa A-16, firmando-a como uma alumina de excelência para a Cerâmica Avançada.

10) Pode-se concluir que esta Tese contribuiu em relação à compreensão das propriedades das quinze amostras comerciais de hidróxidos e óxidos de alumínio estudadas, assim como sobre a influência do processamento do material nessas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ▶ Alcan - catálogo "Alumina Especial Alcan S-3", (1990).
- ▶ AlcoaA - catálogo "Alumina Hidratada C-30", QUI 30, junho (1994).
- ▶ AlcoaB - catálogo "Hidrogard^{III}", QUI HI, junho (1994).
- ▶ AlcoaC - catálogo "Alumina Calcinada A-1 - especificações técnicas", junho (1995).
- ▶ AlcoaD - catálogo "Alumina Calcinada A-2 - especificações técnicas", junho (1995).
- ▶ AlcoaE - catálogo "Alumina Calcinada APC-2011 - especificações técnicas", junho (1995).
- ▶ AlcoaF - catálogo "Calcined Aluminas - Premium Reactive Grades", Alcoa Industrial Chemicals Division CHE920B (1993).
- ▶ AlcoaG - catálogo "Alcoa Industrial Chemicals 1994-1995 - T-64 Tabular Alumina", CHE 932, (1994).
- ▶ Armstrong, J.T. e Buseck, P.R. - Quantitative chemical analysis of individual microparticles using the electron microprobe: theoretical - *Analytical Chemistry* **47** (13) 2178-2192 (1975).
- ▶ Babini, G.N.; Bellosi, A. e Vincenzini, P. - Densification kinetics of vacuum hot-pressed sodium beta-alumina, *Ceramurgia International* **3**(4) 147-151 (1977).
- ▶ Baikowski - catálogo "Baikalox - Ceramic Alumina - Ultra-Pure Powder", Baikowski International Corporation, North Carolina, (1990).
- ▶ Belyaev, L. M. (editor) - Ruby and Sapphire. Amerind Publishing Co., New Delhi, (1980).
- ▶ Bonevich, J.E. e Marks, L.D. - Electron radiation damage of α -alumina, *Ultramicroscopy* **35** 161-166 (1991).
- ▶ Bragg, W. L. - Atomic Structure of Mineral. Cornell University Press, London, (1937).
- ▶ Brindley, G.W. e Choe, J.O. - The reaction series, gibbsite $\Rightarrow$ chi alumina $\Rightarrow$ kappa alumina $\Rightarrow$ corundum, *American Mineralogist*, **46** 771-785 (1961).
- ▶ Campbell, I. E. (editor) - High Temperature Technology. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1956).
- ▶ Cichy, P. - Fused alumina - pure and alloyed - as an abrasive and refractory material. Em: Hart, L. D. (editor) - Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1990).

- ▶ **Cliff, G. e Lorimer, G.W. - The quantitative analysis of thin specimens, J.Microsc. 103 203-207 (1975).**
- ▶ **Cortes, G.W.K.P - catálogo "Elfusa - Technical Information - Fused Aluminas for the Refractory Industry", Elfusa Geral de Eletrofusão, junho (1993).**
- ▶ **De Boer, J.H.; Fortuin, J.M.H. e Steggerda, J.J. - The dehydration of alumina hydrates, Proc. Kon. Ned. Ak. Wet. B, 59(5),435-443 (1956).**
- ▶ **De Boer, J.H.; Fortuin, J.M.H. e Steggerda, J.J. - The dehydration of alumina hydrates, Proc. Kon. Ned. Ak. Wet. B, 57(4), pre-print (1954).**
- ▶ **De Boer, J.H.; Fortuin, J.M.H. e Steggerda, J.J. - The dehydration of alumina hydrates, Proc. Kon. Ned. Ak. Wet. B, 57(2),170-180 (1954).**
- ▶ **Deer, W. A.; Howie, R. A. e Zussman, J. - An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longmans, London, (1966).**
- ▶ **Dörre, E. e Hübner, H. - Alumina Processing, Properties and Applications. Springer-Verlag, New York, (1984).**
- ▶ **Duncan, J.H. e Creyke, W.E.C. - The formation and stability of β -Al₂O₃ in α -Al₂O₃ ceramics. Trans.Brit.Ceram.Soc. 18 137-144 (1969).**
- ▶ **ElfusaA - catálogo "Data sheet-004 - Óxido de Alumínio Eletrofundido Branco-AL", Geral de Eletrofusão Elfusa Ltda., (1976)**
- ▶ **ElfusaB - catálogo "Data sheet-009 - Óxido de Alumínio Eletrofundido Rosa-RU", Geral de Eletrofusão Elfusa Ltda., (1976)**
- ▶ **Flock, W. M. - Bayer processed aluminas. Em: Onoda Jr., G. Y. and Hench, L. L. (editor) - Ceramic Processing Before Firing. Wiley-Interscience, New York, (1978).**
- ▶ **Fuerstenau,D.W. e Mular, A.L. - VI. Characterization of particulate systems, Cerami Bulletin 44 (3) 209-213 (1965).**
- ▶ **Gavrilovic, J. - Quantitative analysis of small particles using wavelenhgt and energy dispersive systems in an electron beam instrument, National Bureau of Standards NBS Special Publication 533 21-27 (1980)**
- ▶ **Gitzen, W. H. (editor) - Alumina as a Ceramic Material. The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1990).**
- ▶ **Goldstein, J.I.; Newbury, D.E., Echlin, P.; Joy, D.C., Fiori, C. e Lifshin - Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, (1981).**

- ▶ Goldstein, J.I. - Principles of thin film X-ray microanalysis, em: Hren, J.J.; Goldstein, J.I. e Joy, D.C. (editors), Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, New York, (1979).
- ▶ Hart, L. D. (editor) - Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1990).
- ▶ Hurley, G. F. e Gac, F. D. - Structure and thermal diffusivity of plasma-sprayed Al_2O_3 , Bull. Amer. Cer. Soc. 58(5), 509-511 (1979).
- ▶ Ikuhara, Y. e Pirouz, P. - A high-resolution electron microscopy study of vanadium deposited on the basal plane of sapphire, Ultramicroscopy 52 421-428 (1993).
- ▶ Kingery, W. D.; Franchi, J.; Coble, R. L. e Vasilos, T. - "Thermal conductivity: X, data for several pure oxide materials corrected to zero porosity, J. Amer. Ceram. Soc. 37 (2), 107-110 (1954).
- ▶ Krebs, H. - Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry, McGraw-Hill, London, (1968).
- ▶ Mackenzie, R.C. (editor), Differential Thermal Analysis, volume 1, Academic Press, London, (1970).
- ▶ MacZura, G. - Production Processes, properties and applications for tabular alumina refractory aggregates. Em: Hart, L. D. (editor) - Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1990).
- ▶ MacZura, G.; Francis, T.L. e Roesel, R.E. - Special aluminas for ceramics and other industrial applications, Interceram No.3 206-212 (1976).
- ▶ Mayer, J.; Flynn, C.P. e Rühle, M. - High-resolution electron microscopy studies of Nb/ Al_2O_3 interfaces, Ultramicroscopy 33 51-61 (1990).
- ▶ McColm, I. J. - Ceramic Science for Materials Technologists. Chapman and Hall, New York, (1983).
- ▶ Miller, M.L.; McEntire, B.J., Miller, G.R. e Gordon, R.S. - A pre-pilot process for the fabrication of polycrystalline β'' - alumina electrolyte tubing, Ceramic Bulletin 58(5), 522-526 (1979).
- ▶ Morrissey, K.J., Czanderna, K.K., Merrill, R.P. e Carter, C.B. - Transition alumina structures studied using HREM, Ultramicroscopy 18 379-386 (1985).
- ▶ Naka, M. - Aluminum/ceramic interface structure and its related properties, Ultramicroscopy 39 128-134 (1991).

- ▶ Nono, M.C.A. e Pinatti, D.C. - Caracterização de matérias-primas precursoras e escórias do processo de redução aluminotérmica do Nb_2O_5 - FTI-NT, PENB, Lorena, 85/01 (1985).
- ▶ Onoda Jr, G. Y. e Hench, L. L. (editors) - Ceramic Processing Before Firing. Wiley-Interscience, New York, (1978).
- ▶ Pentecost, J. L. - Powder preparation processes. Em: Wang, F. F. Y. (editor) - Treatise on Materials Science and Technology. Academic Press, New York, 2, (1976).
- ▶ Philibert, J. e Tixier, R. - Electron penetration and the atomic number correction in electron probe microanalysis, Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys.D) ser.2 1 685-694 (1968).
- ▶ Reed, J. S. - Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1988).
- ▶ Reed, S.J.B. - Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis, Brit. J. Appl. Phys. 16 913-926 (1965).
- ▶ Richerson, D. W. - Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design. Marcel Dekker Inc., New York, (1982).
- ▶ Russell, A./S. e Cochran, C. N. - Surface areas of heated alumina hydrates, Ind. Engineering Chem., 42 1336 (1950).
- ▶ Seider, N. - Gems and Jewels. The Odyssey Press, New York, (1964).
- ▶ Small, J.A.; Heinrich, K.F.J., Newbury, D.E., Myklebust, R.L. e Fiori, C.E. - Procedure for the quantitative analysis of single particles with electron probe - National Bureau of Standards, NBS Special Publication 533 29-38 (1980).
- ▶ Souza, D.M.P.F. - Preparação e Caracterização de Cerâmica Condutora Iônica+ Alumina- β''_{Na} . Tese de Doutorado - Instituto de Física e Química de São Carlos (1987).
- ▶ Timsit, R.S.; Waddington, W.G.; Humphreys, C.J. e Hutchison, J.L. - Examination on the $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interface by high-resolution electron microscopy, Ultramicroscopy 18 387-394 (1985).
- ▶ Tomokiyo, Y.; Kuroiwa, T. e Kinoshita, C. - defects occuring at or near surfaces in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ during electron irradiation, Ultramicroscopy 39 213-221 (1991).
- ▶ Van Cappellen, E. - TEM quantitative EDX analysis of light elements in ceramics, oxides and minerals, Philips Electron Optics, Applications Laboratory, Building AAE-P, P.O. Box 218, Eindhoven 5600 MD, The Netherlands (1994).
- ▶ Van Cappellen, E. - Practical hints for the parameterless correction (or extrapolation) method in transmission X-ray microanalysis, Philips Electron Optics, Applications Laboratory, Building AAE-P, P.O. Box 218, Eindhoven 5600 MD, The Netherlands (1993).

- ▶ Van Cappellen, E. - The parameterless correction method in X-ray microanalysis, *Microc. Microanal. Microstruct.* 1, 1-22 (1990).
- ▶ Van Cappelen, Deblieck, R. e Van Dyck, D. - On the secondary X-ray emission induced by electron irradiation in thin samples, *Microc. Microanal. Microstruct.* 1, 127-139 (1990).
- ▶ Van Cappellen, E. e Doukhan, J.C. - Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds, *Ultramicroscopy* 53 343-349 (1994).
- ▶ Vincenzini, P., Bellosi, A. e Babini, G.N. - The influence of powders characteristics on the vacuum hot pressing of sodium beta-aluminas, *Materials Chemistry* 3 129-156 (1978).
- ▶ Vincenzini, P.; Bellosi, A. e Cavalli, L. - Microstructures developed in vacuum hot pressed sodium beta-aluminas, *La Chimica e L'Industria* 60(7) 581-587 (1978).
- ▶ Wefers K. e Misra, C. - Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper No. 19, Revised, (1987).
- ▶ Yamada, K. - Powders for high technology ceramics, *Ber. Deut. Ker. Ges.* , 250-255 (1987).
- ▶ Youngblood, G.E.; Virkar, A.V.; Cannon, W.R. e Gordon, R.S. - Sintering processes and heat treatment schedules for conductive, lithia-stabilized β'' - Al_2O_3 , *Ceramic Bulletin*, 57(2) 206-212 (1977).

No diagrama de difração de raios-X (Figura III.13.5) e sua atribuição (Tabela III.13.2) observa-se que a amostra é bem descrita pela presença de alumina-alfa.

Figura III.13.5 - DRX - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

Tabela III.13.2 - DRX - Atribuições - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

composto	fórmula química
córidon, sint.(100173)	Al_2O_3
alumínio (40787)	Al

O resultado da análise térmica diferencial indica uma banda endotérmica a 110° C, característica de perda de umidade. Sem outros picos, a amostra é termicamente inerte (Figura III.13.6).

Figura III.13.6 - ATD - Norton - Alumina Eletrofundida Branca

III.14 - Elfusa - Alumina Eletrofundida Branca - AL

No MEV as partículas desta amostra se apresentam com formato bastante irregular, mas com uma constante, que é a presença de degraus na superfície com diferentes dimensões