



Síntese e caracterização da fluorita Sm_3TaO_7 sintetizado por moagem mecânica de alta energia

Iury Sardinha Sousa Costa^{1*}(PG), Camila da Costa Pinto² (PQ), Dayane Izabelita Santos Lacerda³ (PQ), Querem Hapuque Felix Rebelo⁴ (PQ), Sérgio Michielon de Souza¹ (PQ).

¹Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Ciências Exatas, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

²Instituto Federal do Amazonas, Ensino Básico, Técnico e Tecnológico em Mecânica, Av. Onça-Pintada 1308, Galo da Serra, 69735-000, Presidente Figueiredo, Brasil.

³Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Ciências Agrárias, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

⁴Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências, Rua Vera Paz s/n, Salé, 68035-110, Santarém PA, Brasil.

* iuryssc.00@gmail.com

Palavras-Chave: Tantalato de samário, Difração de raios X, moagem mecânica de alta energia

Introdução

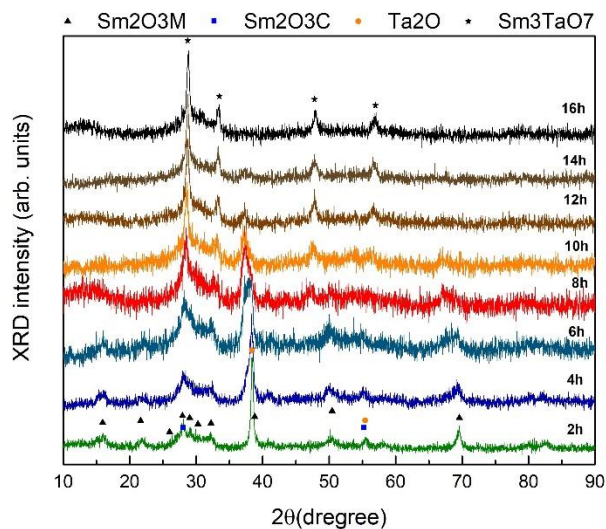
As terras-raras são conhecidas por suas inúmeras propriedades quando combinadas com outros elementos. Neste trabalho, partiu-se da terra rara Samário ($Z=62$) na forma de óxido (Sm_2O_3) e do tântalo metálico (Ta) para o obter o tantalato de samário (Sm_3TaO_7), conhecido por propriedades termofísicas, tendo como aplicação, por exemplo, revestimento de barreira térmica¹. Para sintetizar a amostra, a técnica de moagem mecânica foi escolhida tanto pelo fato de ela não ser reportada na literatura como rota síntese desse material, o que estimula uma descoberta dentro do sistema escolhido. Além disso, buscou-se caracterizar o material estruturalmente e termicamente para consolidar ou não a moagem mecânica como rota de síntese para este material.

Material e Métodos

Após cálculos estequiométricos, o óxido de samário (Sm_2O_3 , Sigma-Aldrich, 99% de pureza) e o tântalo metálico (Ta, Alfa Aesar, 99% de pureza), ambos na forma de pó, foram moídos em um moinho SPEX 8000 em um frasco com esferas de aço, com a proporção 4:1 e atmosfera ambiente. Para investigar as alterações na estrutura, utilizou-se difração de raio X (DRX). A moagem era feita por 2 horas e interrompida para em seguida o DRX ser realizado. Esse ciclo durou até 16 horas de moagem, quando se decidiu encerrar o processo. Para investigar as características térmicas, foi realizada técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Esse estudo possibilitou associar um fenômeno exotérmico com a alteração da estrutura e decidir a qual temperatura a amostra seria submetida para o tratamento térmico, permitindo comparar a estrutura do material antes e depois do tratamento térmico.

Resultados e Discussão

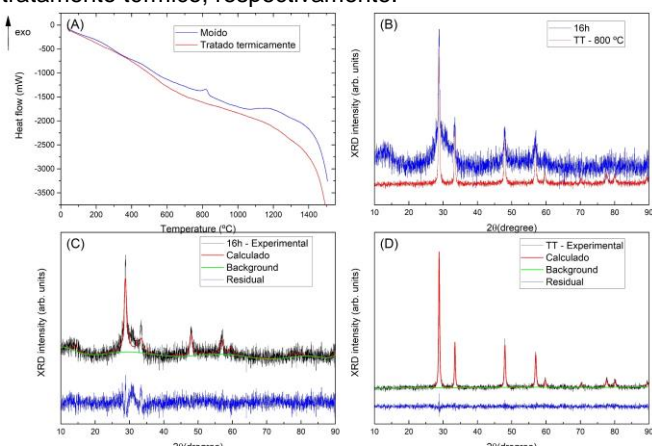
Figura 1. Evolução estrutural com início em 2 horas e finalizando em 16 horas de moagem.



Na figura 1 está a evolução estrutural do Sm_3TaO_7 partindo dos precursores até a estrutura final. Com 2 horas de moagem, há a presença do Sm_2O_3 cúbico (grupo espacial $Ia-3$, ICSD-No. 40475) e do Sm_2O_3 monoclinico ($C1\ 2/m\ 1$, ICSD-No. 42696) junto ao Ta_2O cúbico (grupo espacial $I-4\ 3\ m$, ICSD-No. 28387), o que indica uma oxidação do tântalo metálico. Com 14 horas de moagem, a estrutura Sm_3TaO_7 foi alcançada, sendo ela ortorrômbica (grupo espacial $C\ c\ m\ m$, ICSD-No. 174070), como previsto na literatura²⁻³. Com 16 horas de moagem, como não houve mudanças na estrutura e decidiu-se encerrar o processo de moagem. Ou seja, o Sm_3TaO_7 , após 16 horas de moagem encontra-se monofásico e com uma região de espalhamento difuso entre $2\theta = 26^\circ - 31^\circ$. Essa região pode ser atribuída a uma

região amorfa da amostra ou a *clusters*. Para elucidar essa questão, buscou-se analisar como a amostra se comporta na presença de calor por meio do DSC.

Figura 2. (A) DSC das amostras antes (azul) e depois do tratamento térmico (vermelho). (B) DRXs antes (azul) e depois do tratamento térmico (vermelho). (C) e (D) Refinamento de Rietveld para 16 horas de moagem e após o tratamento térmico, respectivamente.



A figura 2A revela um fenômeno exotérmico por volta de 800 °C. Esse fenômeno pode ser atribuído a uma cristalização da amostra, isto é, a organização da fase amorfa. Para entender o que houve com a estrutura, segregou-se parte da amostra e realizou-se um tratamento térmico a 800 °C por 3 horas. O difratograma da amostra tratada termicamente (em vermelho na figura 2B) mostra que não há novas fases em relação a amostra moída depois de 16 horas. Entretanto, a região amorfa entre $2\theta = 26^\circ - 31^\circ$ não está mais aparente. Para entender se ainda havia transições na estrutura a ocorrer, um DSC foi realizado para amostra tratada termicamente. Essa medida não revelou picos, isto é, o calor do tratamento térmico proporcionou toda energia necessária para amostra atingir a estrutura final, ou seja, a estrutura totalmente cristalina.

Na figura 2C, o refinamento de Rietveld revela que há de fato um halo entre $2\theta = 26^\circ - 31^\circ$ ao observar a linha do *background* (verde) curvada entre $2\theta = 26^\circ - 31^\circ$ para amostra moída após 16 horas. Na figura 2D, a linha *background* (verde) encontra-se em uma reta totalmente horizontal, ou seja, não há halo a ser acompanhado pelo *background*. Em outras palavras, com auxílio do DSC e com a modelagem do refinamento de Rietveld, pode-se dizer que a amostra se encontra cristalina após o tratamento térmico. Além disso, por meio da equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho médio de cristalito antes e depois do tratamento térmico. Para amostra com 16 horas de moagem o tamanho médio de cristalito é de 7,1(9) nm e para a amostra após o tratamento térmico o tamanho médio de cristalito é de 28,0(8) nm.

Conclusões

Por meio da difração de raios X, foi possível afirmar que a amostra foi produzida com 14 horas de moagem, sendo o processo finalizado após 16 horas. Além disso, os difratogramas mostraram uma região amorfa na amostra. O refinamento revelou uma região com halo difuso, podendo ser uma de *clusters* com tamanho médio por volta de 7 nm, e após o tratamento térmico, a estrutura se reorganizou e região de espalhamento difuso não foi mais detectada, sendo os cristalitos com o tamanho médio por volta de 28 nm. A análise de DSC revelou um fenômeno exotérmico, associado à cristalização da região amorfa, sendo essa hipótese confirmada com o DSC da amostra tratada termicamente,

revelando que não houve nenhum fenômeno, isto é, nenhuma mudança na estrutura da amostra. Para corroborar a confirmação da hipótese, o difratograma da amostra tratada termicamente não apresenta halo difuso, mostrando, também, que a amostra não tem mais transições estruturais a serem feitas. Essas caracterizações prévias consolidam a moagem mecânica de alta energia com rota de síntese para esse material. Com essas caracterizações prévias, pretende-se estudar esse material em condições de altas pressões (pressões acima de 1 GPa) para elucidar o comportamento do material nesse contexto, incrementando a literatura a respeito da estrutura do material.

Agradecimentos

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro, ao LabMat e LAMEN pelos equipamentos fornecidos.

Referências

- [1] ZHOU, Y.; GAN, G.; GE, Z.; FENG, J. Thermophysical properties of SmTaO_4 , Sm_3TaO_7 and SmTa_3O_9 ceramics. *Materials Research Express*, 7: 1-10. 2020.
- [2] GAGARIN, P.G *et al.* Sm_3TaO_7 : Heat Capacity and Thermal Expansion. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 67 (14): 2183–2192. 2022
- [3] CHEN, L.; WU, P.; FENG, J. Optimization thermophysical properties of TiO_2 alloying Sm_3TaO_7 ceramics as promising thermal barrier coatings. *Applied Ceramic Technology*: 1-13. 2018