



# VIII SECT - ICE

## VIII SEMANA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO ICE

A Transversalidade da Ciência, Tecnologia e Inovação para o Planeta

19 A 22 DE OUTUBRO



### Síntese da liga de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ por Mechanical Alloying e caracterização por difração de raios-x e método de Rietveld

Roberta Lorena Dos Santos Bernardino<sup>1</sup>(PG), Sérgio Michielon de Souza<sup>1</sup>(PQ), Daniela Menegon Trichês<sup>1</sup>(PQ).

\*robertabernardino@ufam.edu.br

<sup>1</sup>Universidade Federal do Amazonas - UFAM

*Palavras Chave:* Liga de alta entropia, perovskita, liga mecânica, difração de raios-X.

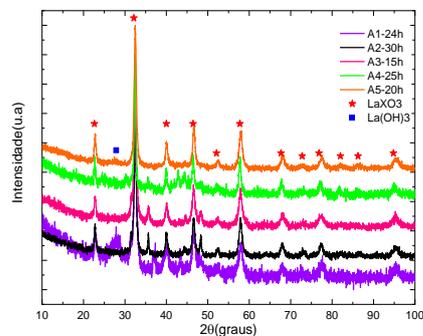
#### Introdução

A liga de alta entropia (HEA) baseada no óxido de Lantânio  $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$  foi sintetizada pela técnica mechanical alloying (MA) pela primeira vez na literatura, em temperatura próxima da ambiente. A fase  $\text{LaXO}_3$  corresponde a uma estrutura do tipo perovskita, onde o sítio 4a é ocupado pelos metais  $X=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$  e  $\text{Ni}$ . As perovskitas são estruturas simples, mas devido às suas vacâncias atômicas, apresentam uma gama de aplicações, principalmente na área de dispositivos ópticos e baterias<sup>1</sup>. As HEA são compostas de no mínimo cinco elementos substituídos aleatoriamente no sítio 4a. Para a síntese, quatro parâmetros foram alterados: combinação de óxidos e metais, agentes moedores (jarros e esferas de diferentes materiais) e agente de controle de processo (ACP). A evolução estrutural de cada amostra foi observada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) e analisada pelo Método de Rietveld (MR). A energia liberada durante o processo MA estimula a nanometrização dos pós precursores como também a reação química entre eles. Com isso, observamos a formação da nova fase. O maior desafio da metodologia é a contaminação por carbeto de tungstênio, material dos corpos moedores.

#### Material e Métodos

A mistura dos pós de óxido de lantânio juntamente com os metais e seus óxidos foram submetidos ao processo de mechanical alloying em um moinho de alta energia de 1200 rpm na proporção de 10:1 (relação de proporção entre as esferas moedoras e a massa da amostra). Para a produção de cada amostra alguns parâmetros foram modificados. Na primeira amostra A1 os metais

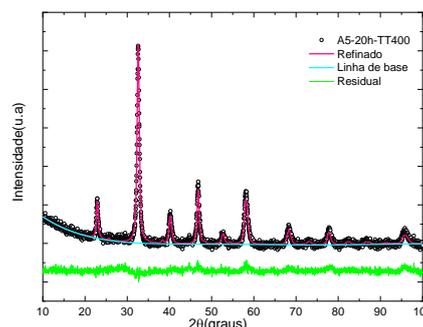
precursores utilizados são os metais puros como também seus óxidos: Cromo (Cr), óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), ferro (Fe), óxido de cobalto (CoO) e óxido de níquel (NiO) com o tempo total de moagem de 30h. O segundo parâmetro modificado na amostra A2 foi a utilização de apenas metais puros (Cr, Mn, Fe, Co e Ni). Mantendo em todas as amostras seguintes os metais puros e o elemento terra-rara ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). O terceiro parâmetro modificado para a amostra A3 foi o tempo de moagem que foi reduzido de 30h para 15h. Na amostra A4 para reduzir o desgaste por atrito devido à moagem foi adicionado o grafite (C) como lubrificante e o tempo de moagem de 25h. Na amostra A5 foi utilizado o jarro de ferro enquanto que nas quatro primeiras amostras o jarro utilizado foi de tungstênio (WC). Mas para a síntese de cada amostra foi essencial abrir o jarro em cada intervalo de tempo durante a moagem para oxigenar a amostra, essa etapa do processo não foi modificada. As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas com auxílio do Difrátômetro Panalytical Empyrean utilizando o ânodo de Cobre (Cu) de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154406\text{nm}$ ). A tensão para a medida foi de 40kV e corrente de 40mA. O range de varredura de  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$ . O equipamento está localizado no Laboratório de Materiais – UFAM. Foram realizadas para acompanhar a evolução estrutural e também apenas ao final da moagem (amostra A3) para observar as fases obtidas. O Método de Rietveld (MR) foi utilizado para refinar os parâmetros estruturais, obter tamanho médio de cristalito, tipo de deformação e percentual de fases. O comportamento térmico foi investigado após o TT em  $400^\circ\text{C}$  por 2h seguido de DRX da amostra A5.



**Figura 1.** Padrões de DRX da amostra A1,A2,A3,A4 e A5.

A **Figura 1** apresenta as medidas de DRX das amostras A1, A2, A3, A4 e A5 ao final do processo de moagem de cada e a identificação das fases presentes nas amostras. Após 24h de moagem da A1 três fases são identificadas: Além da fase principal  $\text{LaXO}_3$  duas fases foram observadas,  $\text{NiO}$  e a fase hidratada do Lantânio  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Fases que estão presentes desde o início da moagem, mostrando ser estáveis durante todo processo. Na amostra A2 ao utilizarmos apenas metais puros observamos a primeira mudança em relação à amostra A1: a redução da fase hidratada. Ao final da moagem de 30h verificamos a estabilidade da liga  $\text{LaXO}_3$ , a presença do precursor Cr como também de uma nova fase, carbeto de tungstênio (WC), material que compõe o jarro e as esferas. A presença do WC nos incentiva a examinar qual a origem da contaminação da amostra, e verificar se houve desgaste ou a corrosão do jarro. Também, como diminuir a contaminação por WC durante a síntese da liga. Como alternativa, parâmetros foram alterados para minimizar a interação entre material da amostra com o material do jarro. A amostra A3, tem como objetivo alterar o tempo de moagem para a formação da liga. Com isso a BPR foi aumentada de 10:1 para 20:1 para tentar reduzir o tempo de moagem e formação da fase. Após 25h de moagem três fases foram identificadas  $\text{LaXO}_3$ , Cr e WC com menor percentual que em A2 mais ainda presente. A amostra A4 estuda reduzir o fornecimento de energia por atrito. Ao adicionarmos o grafite como um lubrificante sólido, procurando diminuir o atrito dos corpos moedores como também do jarro com a liga. A massa de grafite adicionada foi de 10% em relação à massa total da amostra. Observa-se que a formação da liga ocorre de maneira mais lenta em relação às outras amostras. Em 25h de moagem surgem então dois picos de uma fase não identificada e um pico largo da fase WC de aspecto amorfo. Em todas as amostras sintetizadas, cada uma delas apresenta um ou mais obstáculos para a síntese da liga monofásica  $\text{LaXO}_3$ . Onde o primeiro desafio foi a presença da fase hidratada do Lantânio, que foi contornado ao substituir os precursores do sítio 4a da

perovskite apenas com metais. Outro é a contaminação por WC. Analisando em como eliminar a contaminação presente, o parâmetro alterado na síntese o jarro de moagem foi alterado para o jarro de ferro, onde o jarro será a própria fonte de um dos elementos precursores e evitando a contaminação. Nesta perspectiva que a amostra A5 é realizada. Após 20h de moagem a fase  $\text{LaXO}_3$  é sintetizada, porém uma fase secundária parece está presente em torno de  $2\theta=27,87^\circ$  que correspondente à fase  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Mas no refinamento por MR utilizando a fase hidratada não é observado diferenças significativas ao refinar apenas com a fase  $\text{LaXO}_3$ . Sarkar et al.<sup>2</sup> sintetiza a fase  $\text{LaXO}_3$  na estrutura ortorrômbica (grupo espacial:  $Pbnm$ ) e ao submeter ao tratamento térmico em  $125^\circ\text{C}$  observa que a nova estrutura da fase é trigonal (grupo espacial:  $R3ch$ ). A transformação completa ocorre em  $300^\circ\text{C}$  e em temperaturas acima a fase continua na estrutura trigonal. Baseado na literatura o tratamento térmico foi realizado em  $400^\circ\text{C}$  por duas horas. Após o TT obtemos a fase única  $\text{LaXO}_3$  na estrutura ortorrômbica (grupo especial:  $Pnma$ ) obtida pela primeira vez por MA seguido de um TT. Na **Figura 2** mostra o refinamento pelo MR onde podemos ver a deformação isotrópica e obter o tamanho médio de cristalito de 14,39nm pela equação de Scherrer.



**Figura 2.**Refinamento pelo MR da amostra A5.

## Conclusões

Em todas as rotas adotadas a fase  $\text{LaXO}_3$  foi obtida com a presença de fases secundárias e também monofásica; Pela primeira vez a fase  $\text{LaXO}_3$  é obtida por MA seguida de um TT em  $400^\circ\text{C}$  por 2h; O tamanho médio de cristalito da fase é de 14,39nm.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro das agências de fomento brasileiras CAPES- Código financeiro 0001, CNPq e FAPEAM (Código do projeto 062.01312/2018 e 062.01112/2019).

<sup>1</sup>CHEN, Wang et al. Novel radioluminescent nuclear battery: Spectral regulation of perovskite quantum dots. **International Journal of Energy Research**, v. 42, n. 7, p. 2507-2517, 2018.

<sup>2</sup>A. Sarkar et al., "Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2318–2327, 2018.