INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3

ANA BEATRIZ RODRIGUES GONZAGA

Foz do Iguaçu

2024

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3

ANA BEATRIZ RODRIGUES GONZAGA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dra. Gislaine Bezerra Pinto Ferreira.

Foz do Iguaçu
2024

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

ANA BEATRIZ RODRIGUES GONZAGA

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br
GISLAINE BEZERRA PINTO FERREIRA
Data: 31/10/2024 20:48:10-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Orientador: Prof. Dra. Gislaine Bezerra Pinto Ferreira

UNILA

Documento assinado digitalmente
gov.br
PRISCILA LEMES
Data: 30/10/2024 08:13:30-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª Priscila Lemes

UNILA

Documento assinado digitalmente
gov.br
JOSE FERREIRA DA SILVA JUNIOR
Data: 31/10/2024 21:10:55-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. José Ferreira da Silva Junior

UNILA

Foz do Iguaçu, 16 de outubro de 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por iluminar cada passo dessa jornada, me proporcionando a paz e a clareza que fez com que meus objetivos fossem alcançados durante meus anos de estudos.

A minha mãe Lucimeire Rodrigues Gonzaga, ao meu pai Valdevino Ferreira Gonzaga, e minha irmã Maria Luiza Rodrigues Gonzaga, que foram fundamentais na minha graduação, pois através do seu apoio incondicional e incentivo superei os desafios e cheguei aqui.

A meu noivo Denilson Araujo, por me encorajar a superar meus próprios limites, pelo companheirismo, cumplicidade, e ser meu porto seguro em todos os momentos. Agradeço também a sua família, por todo o apoio e carinho ao longo desses anos.

A minha orientadora, Prof. Dra. Gislaine Bezerra Pinto Ferreira, pela confiança depositada na minha proposta, constante orientação e incentivo ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos de curso, Julia Safranski, Lucas Moreira, Rafael Taveira, e Vinícius Furtado, por compartilharem comigo tantos momentos de alegria, descobertas e aprendizado, e pela troca de experiências que me permitiram crescer não só como pessoa, mas também como formanda. E também, minha amiga Giovanna Borges que está ao meu lado desde o ensino médio, sua amizade mudou a minha vida, agradeço cada fase dela que passamos juntas e pelas que estão por vir.

Aos professores do curso de Engenharia de Materiais da Unila, que me acompanharam ao longo do curso e que, com empenho se dedicam à arte de ensinar. Pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional ao longo do curso.

E por fim, aos técnicos da UNILA, Ana Paula, Eleandro Silva, Paula Regina, Sandy, e técnicos dos laboratórios do Setor Sul, que foram pessoas fundamentais nos processos de produção e caracterização realizados neste trabalho, agradeço o auxílio nos desafios dessa pesquisa.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

RESUMO

A céria dopada com gadolínio (GDC) é uma alternativa promissora como eletrólito sólido para células a combustível de óxido sólido (SOFC), devido à sua boa atividade catalítica e alta condutividade de íons de oxigênio. No entanto, apresenta algumas impraticabilidades, como a baixa resistência mecânica. A adição de alumina em amostras de óxidos de estrutura de fluorita (céria ou zircônia), tem-se mostrado capaz de intensificar a resistência mecânica. De semelhante forma, tem efeito na condutividade do grão e a condutividade do contorno do grão, que dependem de parâmetros como, microestrutura, impureza, solubilidade, processamento, etc. (KIM; PARK; CHOI, 2006). Tanto a condutividade do interior do grão quanto no contorno de grão, contribuem para a condução total de eletrólitos sólidos (ZHANG, 2006). Considerando isso, temos que a etapa da mistura e moagem é de grande importância no processo de fabricação do material compósito, pois define a homogeneidade microestrutural e a distribuição do tamanho de partícula (GUTIÉRREZ, 2002). No presente trabalho estuda-se o efeito da moagem de alta energia nas características do pó compósito GDC-Al_2O_3, buscando informações referentes ao refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas, relacionando-as com a variação dos seguintes parâmetros: aumento da porcentagem de massa de alumina (5, 10, 20 e 30%), da razão entre corpos moedores e pó (10:1 e 20:1), e do tempo de moagem 93h e 6h). Através de análises microestruturais comprovou-se a presença de uma nova fase originada durante a moagem, o Óxido de Gadolínio de Alumínio. Similarmente por intermédio de uma análise comparativa entre os valores da largura à meia altura, notou-se um refino de cristalito da fase reforço (alumina) e uma microdeformação da rede cristalina verificada pelo deslocamento do pico e cálculo da variação da distância interplanar.

Palavras-chave: céria dopada com gadolínio; alumina; moagem de alta energia; compósito.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

RESUMEN

A céria dopada com gadolínio (GDC) é uma alternativa promissora como eletrólito sólido para células a combustível de óxido sólido (SOFC), devido à sua boa atividade catalítica e alta condutividade de íons de oxigênio. No entanto, apresenta algumas impraticabilidades, como a baixa resistência mecânica. A adição de alumina em amostras de óxidos de estrutura de fluorita (céria ou zircônia), tem-se mostrado capaz de intensificar a resistência mecânica. De semelhante forma, tem efeito na condutividade do grão e a condutividade do contorno do grão, que dependem de parâmetros como, microestrutura, impureza, solubilidade, processamento, etc. (KIM; PARK; CHOI, 2006). Tanto a condutividade do interior do grão quanto no contorno de grão, contribuem para a condução total de eletrólitos sólidos (ZHANG, 2006). Considerando isso, temos que a etapa da mistura e moagem é de grande importância no processo de fabricação do material compósito, pois define a homogeneidade microestrutural e a distribuição do tamanho de partícula (GUTIÉRREZ, 2002). No presente trabalho estuda-se o efeito da moagem de alta energia nas características do pó compósito GDC-Al_2O_3, buscando informações referentes ao refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas, relacionando-as com a variação dos seguintes parâmetros: aumento da porcentagem de massa de alumina (5, 10, 20 e 30%), da razão entre corpos moedores e pó (10:1 e 20:1), e do tempo de moagem 93h e 6h). Através de análises microestruturais comprovou-se a presença de uma nova fase originada durante a moagem, o Óxido de Gadolínio de Alumínio. Similarmente por intermédio de uma análise comparativa entre os valores da largura à meia altura, notou-se um refino de cristalito da fase reforço (alumina) e uma microdeformação da rede cristalina verificada pelo deslocamento do pico e cálculo da variação da distância interplanar.

Palabras clave: ceria dopada con gadolinio; alúmina; molienda de alta energía; compuesto.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

ABSTRACT

Gadolinium-doped ceria (GDC) is a promising alternative as a solid electrolyte for solid oxide fuel cells (SOFC) due to its good catalytic activity and high oxygen ion conductivity. However, it presents some impracticalities, such as low mechanical strength. The addition of alumina to samples of fluorite-structured oxides (ceria or zirconia) has been shown to enhance mechanical strength. Similarly, it has an effect on grain conductivity and grain boundary conductivity, which depend on parameters such as microstructure, impurity, solubility, processing, etc. (KIM; PARK; CHOI, 2006). Both grain interior and grain boundary conductivity contribute to the total conduction of solid electrolytes (ZHANG, 2006). Considering this, we have that the mixing and grinding stage is of great importance in the manufacturing process of the composite material, since it defines the microstructural homogeneity and the particle size distribution (GUTIÉRREZ, 2002). In the present work, the effect of high-energy grinding on the characteristics of the GDC-Al_2O_3 composite powder is studied, seeking information regarding particle refinement, microdeformation of the crystal lattice and the occurrence of chemical reactions, relating them to the variation of the following parameters: increase in the percentage of alumina mass (5, 10, 20 and 30%), the ratio between grinding bodies and powder (10:1 and 20:1), and the grinding time (93h and 6h). Through microstructural analyses, the presence of a new phase originated during grinding, Aluminum Gadolinium Oxide, was proven. Similarly, through a comparative analysis between the values of the width at half height, a crystallite refinement of the reinforcement phase (alumina) and a microdeformation of the crystal lattice verified by the displacement of the peak and calculation of the variation of the interplanar distance were noted.

Key words: gadolinium-doped ceria; alumina alpha; high-energy grinding; composite.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da céria, onde as esferas vermelhas representam os sítios de cátions de cério e as esferas azuis os sítios de ânions de oxigênio. **.....14**
Figura 2 - Condutividade iônica da céria em função do raio catiônico do aditivo. **.....15**
Figura 3 - Estrutura cristalina do Al_2O_3. **.....16**
Figura 4 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.**.....18**
Figura 5 - Representação esquemática mostrando o impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó. **.....22**
Figura 6 - Representação esquemática mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia (a) impacto sobre cabeça. (b) impacto obliquo e (c) múltiplos impactos.**.....23**
Figura 7 - Esquemático de funcionamento do equipamento moinho planetário de bolas. **.....24**
Figura 8 - Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem.**.....25**
Figura 9 - Esquema do efeito do tamanho do cristalito fino nas curvas de difração.**.....30**
Figura 10 - Pico ajustado (em rosa) pela ferramenta Peak Analyser. **.....32**
Figura 11 - Deslocamento dos picos de difração. **.....33**
Figura 12 – Fluxograma esquemático do trabalho a ser desenvolvido. **.....35**
Figura 13 – (a) Microscópio eletrônico de varredura e (b) Difratômetro.**.....36**
Figura 14 - Fluxograma da preparação de amostras com 5% de massa de alumina, seguindo a rota de BPR 10:1.**.....37**
Figura 15 – Amostra antes do processo de moagem.**.....38**
Figura 16 – (a) Esfera de ágata, (b) cadinho de ágata com mistura de pó, esferas e álcool isopropílico, e (c) moinho de alta energia.**.....38**
Figura 17 - Amostras após secagem na estufa.**.....39**
Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura da (a) Alumina e (b) GDC de partida sob magnificação de 5000 X. **.....41**
Figura 19 - Difratograma da Alumina alpha de partida em comparação com a carta padrão. **.....42**
Figura 20 - Difratograma da GDC de partida em comparação com a carta padrão. **.....43**
Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura do pó compósito com massas de (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de Alumina alpha após 3h de moagem em razão de 10:1, sob magnificação de 5000 X. **.....44**

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura do pó compósito com massas de (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de Alumina alpha após 6h de moagem em razão de 10:1, sob magnificação de 5000 X. **.....45**
Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura do pó compósito com 10% de massa de Alumina alpha após 6h de moagem em razão de (a) 10:1 e (b) 20:1 sob magnificação de 5000 X e 20000 X. **.....46**
Figura 24 - EDX para amostras do pó compósito com 10% de Alumina alpha, moídas por (a) 3h e (b) 6h em uma razão BPR de 10:1, e por (c) 3h e (d) 6h em BPR de 20:1. **47**
Figura 25 - Difratograma mostrando a composição de fases presentes nas amostras de 5%, 10%, 20% e 30% moídas na razão 10:1 por 3h. **.....49**
Figura 26 - Difratograma mostrando a composição de fases presentes nas amostras de 5%, 10%, 20% e 30% moídas na razão 10:1 por 6h. **.....50**
Figura 27 - Difratograma de amostras com diferentes porcentagens de massa de alumina moídas com a razão de 10:1 durante 3h, com foco nos picos da alumina alpha. **.....52**
Figura 28 - Plano cristalino preferencial (1 1 1) do Dióxido de Cério, para amostras 5%/10:1/3h e 5%/10:1/6h. **.....54**
Figura 29 - Comparação de FWHM e D do Dióxido de Cério para (a) amostras moídas por 3h com razão 10:1 e (b) 20:1, e (c) amostras moídas por 6h com razão 10:1 e (d) 20:1. **.....55**
Figura 30 - Plano cristalino (1 1 1) do Dióxido de Cério, para amostra 30%/20:1 com 3h e 6h de moagem. **.....57**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de k para diferentes formatos de cristalito. **.....31**
Tabela 2 – FWHM e tamanho de cristalito para os materiais de partida. **.....43**
Tabela 3 - Tabela da presença de certas fases em cada uma das 16 amostras, sendo verde a denotação de presença da composição da fase. **.....48**
Tabela 4 - FWHM para o plano cristalino (1 1 1) do Dióxido de Cério. **.....53**
Tabela 5 - Valores de distância interplanar de diferentes orientações cristalográficas, para amostra 30%/20:1 com diferentes tempos de moagem. **.....58**

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Agentes para controle de processo
BPR	Relação de peso corpos moedores e pó
CMC	Compósito de Matriz Cerâmica
DRX	Difração de Raios X
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
EDX	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
FWHM	Largura à meia altura
GDC	Céria dopada com Gadolínio
ICSD	Banco de dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
JCPDF	Comitê Conjunto sobre Padrões de Difração de Pó
MAE	Moagem de Alta Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA 12
1.2 OBJETIVOS 13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
2.1 CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO 14
2.2 ALUMINA 16
2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS 17
2.3.1 Compósitos GDC-Al_2O_3 19
2.4 OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA 21
2.4.1 Moagem de alta energia 21
2.4.2 Variáveis do processo de moagem de alta energia 23
2.4.2.1 Moinho Planetário 23
2.4.2.2 Material do recipiente de moagem 25
2.4.2.3 Corpos Moedores 25
2.4.2.4 Relação da massa de bolas e massa de pó 26
2.4.2.5 Velocidade de moagem 27
2.4.2.6 Tempo de moagem 27
2.4.2.7 Agentes para o controle do processo e a atmosfera de moagem 28
2.4.3 Mecanismo de fratura frágil na MAE 28
2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 29
2.5.1 Largura à meia altura e Equação de Scherrer 29
2.5.1.1 Ajuste de pico 31
2.5.2. Deslocamento do pico 33
2.5.3. Distância Interplanar 33
3 METODOLOGIA 35
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 36
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS 37
3.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA 38
3.4 AJUSTE DOS PICOS 39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 41
4.1 ANÁLISE DOS PÓS DE PARTIDA 41
4.2 ANÁLISES MORFOLÓGICAS DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3 44
4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3 48
4.3 ANÁLISE DOS PICOS 52
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 59
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 61
7 REFERÊNCIAS 62

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são dispositivos capazes de gerar energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes. Portanto, materiais para essa aplicação têm sido muito estudados, sendo a Céria dopada frequentemente considerada como o melhor eletrólito sólido devido à sua boa atividade catalítica e alta condutividade de íons de oxigênio (KIM; PARK; CHOI, 2006).

No entanto, tem algumas desvantagens, como a baixa resistência mecânica. Como resultado, a produção de compósitos que atendam as especificações necessárias tem sido um caminho adotado para aumentar a resistência. Por exemplo, compósitos de Al_2O_3 foram estudados para aumentar as propriedades mecânicas por várias décadas. Com a adição de Alumina em amostras de GDC esses trabalhos identificam a formação de certas fases características, onde pode-se citar $GdAlO_3$, $Gd_4Al_2O_9$ e $CeAlO_3$. O efeito da adição de alumina em óxidos de estrutura de fluorita (céria ou zircônia) na condutividade do grão e a condutividade do contorno do grão dependem de muitos parâmetros, como microestrutura, impureza, solubilidade, processamento, etc. (KIM; PARK; CHOI, 2006). Tanto a condutividade do interior do grão quanto no contorno de grão, contribuem para a condução total de eletrólitos sólidos. No entanto, deve-se notar que a condução no contorno de grão se torna importante especialmente na faixa de temperatura intermediária em céria dopada com Gd (ZHANG, 2006).

A etapa da mistura e moagem é de grande importância no processo de fabricação do material compósito, pois define a homogeneidade microestrutural (dispersão das fases presentes) e a distribuição do tamanho de partícula (GUTIÉRREZ, 2002).

A moagem de alta energia (MAE) consiste em um método simples e eficaz de produzir compósitos nanoestruturados a partir da mistura e moagem de pós de partida (ZHANG; WANG; ZHU, 2003). Além de homogeneizar, atua no refinamento das partículas das fases presentes e nas alterações microestruturais, tais como: refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

reações químicas (SURYANARAYANA, 2001), o que por sua vez tem impacto nas propriedades mecânicas do material (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o efeito da moagem de alta energia na produção do pó compósito GDC-Al_2O_3, buscando informações referentes ao refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a caracterização das fases presentes. A fim de alcançar o objetivo geral proposto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Definir os melhores parâmetros da MAE para obter o pó compósito GDC-Al_2O_3;
- Caracterizar morfologicamente os pós compósitos pela análise das micrografias obtidas pelo MEV;
- Verificar as fases presentes;
- Estimar o tamanho de cristalito e a microdeformação da rede cristalina pela análise detalhada das variações dos difratogramas em função do aumento do tempo de moagem, através dos ajustes dos picos.

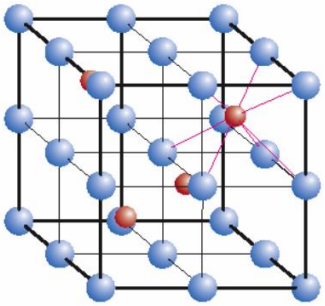
Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO

O elemento cério é o mais abundante entre os elementos terras raras. Tem dois estados de oxidação, +3 e +4, sendo o mais comum o dióxido de cério (CeO_2) também chamado de céria. É um material cerâmico muito estudado por apresentar ampla utilização em células a combustível de óxido sólido, sensores eletroquímicos, materiais luminescentes, material para polimento, aditivo cerâmico, bloqueadores de UV, e biomateriais (GONÇALVES, 2013). A céria tem estrutura cúbica do tipo fluorita, que está representada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura da céria, onde as esferas vermelhas representam os sítios de cátions de cério e as esferas azuis os sítios de ânions de oxigênio.



Fonte: JUNIOR, 2007.

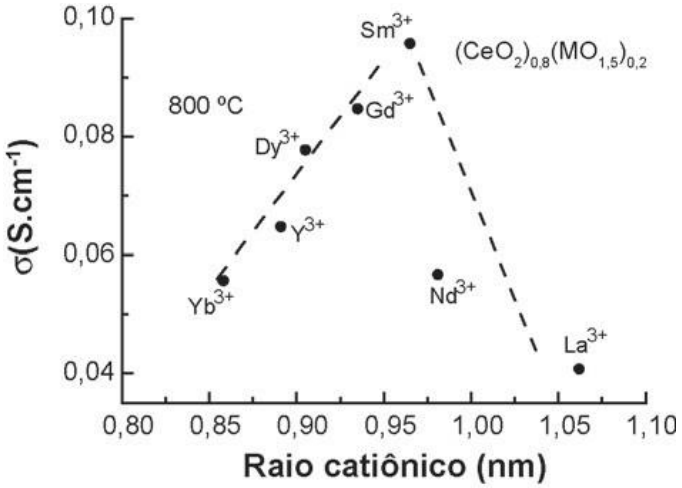
Na céria, o íon metálico está cercado por oito ânions O^{2-} que formam os vértices do cubo. Este tipo de estrutura é relativamente aberta, se tornando susceptível a inserção de uma variedade de dopantes. A inserção de dopantes com valência próxima (M^{x-1}) a do íon a ser substituído e com raio iônico próximo (cerca de 15% do íon substituído) gera um maior número de vacâncias de oxigênio comparado ao mesmo material sem dopante (GONÇALVES, 2013).

Resultados experimentais e cálculos teóricos mostram que a condutividade iônica da céria contendo aditivos está relacionada com o posicionamento das vacâncias aniônicas próximas aos cátions substituintes. Os

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

resultados de simulação atomística revelaram que a maior interação entre os defeitos puntiformes ocorre por meio da deformação elástica produzida na rede cristalina da céria, devido a diferença nos raios iônicos do cátion do Ce^{4+} e dos cátions do aditivo. Essa hipótese é confirmada pelos resultados experimentais, onde os valores mais elevados de condutividade iônica na céria são obtidos para os cátions substituintes com raio catiônico mais próximo ao de Ce^{4+}, que são o Sm^{3+} e o Gd^{3+} como se observa no gráfico da Figura 2 (MUCCILLO, 2008).

Figura 2 - Condutividade iônica da céria em função do raio catiônico do aditivo.



Fonte: MUCCILLO, 2008.

O gadolínio quando na forma de óxido, possui a mesma estrutura cúbica da céria e quando inserido a esta ocorre a seguinte reação:

$$Gd_2O_3 \xrightarrow{2CeO_2} 2Gd'_{Ce} + 3O^x{}_o + V_{\ddot{o}} \qquad (1)$$

em que, Gd'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Gd^{3+}, $O^x{}_o$ representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $V_{\ddot{o}}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada (KRÖGER; VINK, 1956).

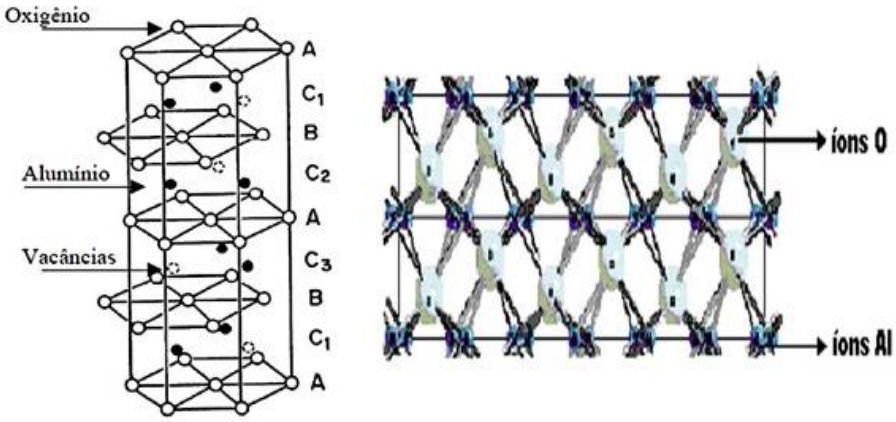
Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

2.2 ALUMINA

O óxido de alumínio de fórmula molecular é Al_2O_3, mais conhecido por alumina, apresenta a forma cristalina mais comum $\alpha - Al_2O_3$ (corundum). Os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta, com os íons de alumínio ocupando 2/3 dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes (CHIANG *et al.,* 1997). As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio preenchendo os interstícios octaédricos, como mostrado na Figura 3.

A alumina possui dois planos de deslizamentos: basal e prismática, que podem ocorrer em temperaturas próximas a 1000°C. Ela possui notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos. Algumas propriedades como a alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência à corrosão ao ar e estabilidade termodinâmica, e o fato de manter a resistência em temperaturas altas coloca a alumina como um típico representante da classe das cerâmicas estruturais (OLIVEIRA, 2014).

Figura 3 - Estrutura cristalina do Al_2O_3.



Fonte: adaptada de CHIANG *et al.,* 1997; KIRK-OTHMER, 1992.

A alumina é um material cerâmico muito utilizado em engenharia, podemos utilizá-la nos mais diferentes empregos, tais como, substratos, isolantes, velas, blindagens, corpos de moagem etc. Entretanto, suas mais acentuadas características concentram-se na facilidade de processamento e baixo custo, o que

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

envolve equipamentos e aditivos. Isto proporciona a alumina ser um ótimo auxiliar na busca de parâmetros e comportamentos de processamento cerâmico a fim de serem utilizados como base por outras cerâmicas (ROCHA, 2011).

No contexto de materiais compósitos a adição da alumina é muito comum quando se tem como objetivos, por exemplo, o aumento do valor da dureza e da resistência à tração. Além disso, os compósitos de Al_2O_3 possuem maior densidade do que a matriz base, que pode ser aumentada ainda mais aumentando a porcentagem de peso do conteúdo de enchimento. Produtos à base de alta densidade têm menos problemas relacionados à vibração durante seu projeto dinâmico estrutural (LOKESH; SHANKAR; KULDEEP, 2021).

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

Um compósito, é um material multifásico cuja as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistências às condições do ambiente, e a elevadas temperaturas. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma é denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, frequentemente chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, de sua quantidade relativa e da geometria da fase dispersa (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

Os compósitos de matriz cerâmica são os mais recentes no campo dos compósitos. A correta escolha da matriz e do reforço, com vista ao seu processamento e composição química, são fatores de elevada importância para um bom desempenho do mesmo (CHAWLA, 1987).

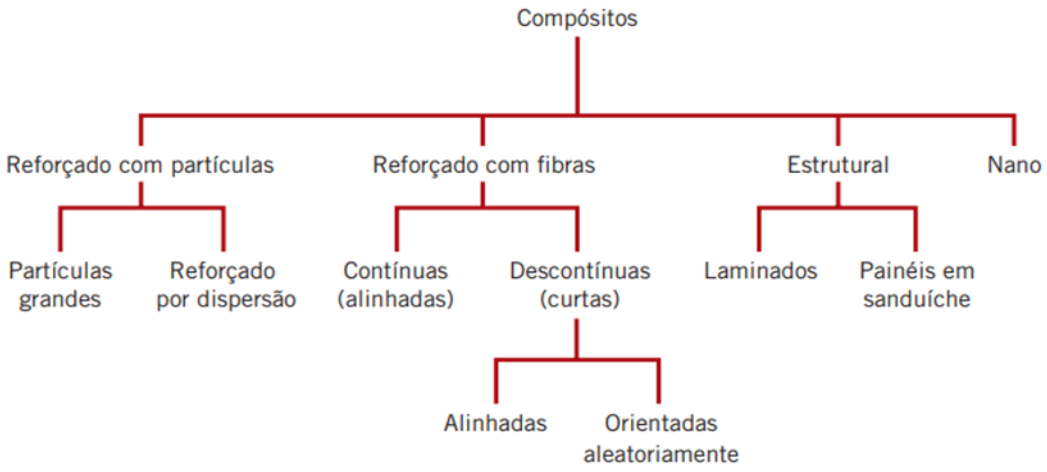
Têm sido desenvolvidas técnicas de fabricação destes materiais de modo a substituir as ligas metálicas, cerâmicas e poliméricas que atendam às novas exigências tecnológicas. A fabricação implica na combinação das duas fases ou mais para formar um material que, de certa forma, tem um melhor desempenho que os seus constituintes numa situação particular, dando origem a uma nova geração de materiais com melhores propriedades mecânicas (HABLITZEL, 2011).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Os compósitos de cerâmica ou metal têm potencial aplicação na indústria aeroespacial, automotiva e em outras aplicações estruturais diversas, devido à combinação de propriedades físicas e mecânicas dos metais e das cerâmicas. Combinam as propriedades dos metais, tais como, elevada ductilidade e tenacidade, com as propriedades de elevado módulo e resistência das cerâmicas. Estes materiais avançados apresentam uma vantajosa alternativa de alta performance em projetos de engenharia aeronáutica, considerando sua baixa relação resistência-peso na fabricação de componentes (OHNABE, 1999).

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos está mostrado na Figura 4, que apresenta quatro divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais, e nanocompósitos. A fase dispersa nos compósitos reforçados com partículas é equiaxial, ou seja, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

Figura 4 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.



Fonte CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016.

A tenacidade nos materiais cerâmicos é afetada pela microestrutura e pelo caminho que a trinca se propaga pelo material. O caminho de propagação das trincas determina a superfície de fratura gerada, que influência na energia absorvida durante a fratura. Para um material de mesma composição e livre de defeitos, monocristais e vidros possuem uma tenacidade à fratura menor quando comparados

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

aos policristais. Isso pode ser explicado pela maior área de superfície criada na fratura intergranular nos materiais policristalinos (CHAWLA, 1987). O mecanismo de deflexão de trincas, apesar de não contribuir significativamente para o resultado quantitativo da absorção de energia durante a fratura, permite que as estruturas responsáveis pelo reforço sejam preservadas durante a fratura da matriz. É a eficiência em manter as estruturas de reforço que garante uma resistência durante a fratura dos CMCs (HABLITZEL, 2011).

O tamanho do grão é um fator importante para avaliar as propriedades mecânicas de um material policristalino, em especial a dureza e o limite de escoamento. O contorno de grão corresponde à zona periférica situada entre dois grãos. Pode-se inferir que à medida que o grão aumenta, com maior granulação, os contornos do grão diminuem. Portanto, quanto maior o tamanho do grão, o material apresentará maior conformabilidade e menor resistência mecânica (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

2.3.1 Compósitos GDC-Al_2O_3

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) tem despertado muito interesse devido à sua alta eficiência de conversão sem gerar gases poluidores a e sua capacidade de usar combustíveis de hidrocarbonetos sem reforma, além de não precisar de catalisadores de metais preciosos (KIM; PARK; CHOI, 2006).

Portanto, os materiais para células a combustível de óxido sólido (SOFC) têm sido extensivamente estudado. Zircônia estabilizada, céria e galato de lantânio são os principais candidatos como eletrólito sólido em SOFC. Por razões relacionadas com a estabilidade a longo prazo e custo, o foco agora está em materiais para uso em temperatura intermediária (600–800◦C) (KIM; PARK; CHOI, 2006). Soluções sólidas à base de céria são consideradas os eletrólitos mais promissores para as células de combustível de temperatura intermediária porque sua condutividade iônica é alta o suficiente para atender às aplicações de temperatura intermediária (ZHANG, 2006).

Tanto a condutividade do interior do grão quanto no contorno de grão, contribuem para a condução total de eletrólitos sólidos. No entanto, deve-se notar que

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

a condução no contorno de grão se torna importante especialmente na faixa de temperatura intermediária em céria dopada com Gd (ZHANG, 2006).

No entanto, tem algumas desvantagens, como a baixa resistência mecânica. Deste modo, a produção de compósitos que atendam as especificações necessárias tem sido um caminho adotado para aumentar a resistência, por exemplo, compósitos de Al_2O_3 foram estudados para aumentar as propriedades mecânicas por várias décadas, onde identificou-se a formação de novas fases, pode-se citar $GdAlO_3$, $Gd_4Al_2O_9$ e $CeAlO_3$ (KIM; PARK; CHOI, 2006).

A fase $Gd_4Al_2O_9$ foi sintetizada em pesquisas anteriores pelo processamento de Gd_2O_3 e Al_2O_3 (SHIMADA et al., 1997). O $Gd_4Al_2O_9$ é classificado como um aprimorador das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, incluindo a tenacidade e resistência à fratura de cerâmicas frágeis (SHIMADA; SAKAMOTO; YAMANE, 2001).

A solubilidade da alumina pode contribuir para melhorar as propriedades no corpo de amostras com baixos teores de gadolínio, provavelmente aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio como portadores de carga predominantes. Esse ganho é ligeiramente revertido para adição excessiva de Al, provavelmente combinando efeitos de depleção de Gd na fase de fluorita, devido ao início da formação de $GdAlO_3$, e mudanças microestruturais (MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, 2014).

Para amostras com teores intermediários de Gd, ou seja, em uma faixa típica de porcentagem atômica de Gd de 5–10%, descobriu-se que a alumina afeta principalmente as propriedades de contorno de grão, como consequência da depleção de Gd, mesmo para adições relativamente baixas de Al, possivelmente devido a heterogeneidades induzidas pela localização preferencial de fases secundárias nos contornos de grão (MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, 2014).

Adições de Al podem exercer um leve efeito positivo na condutividade de amostras com teores relativamente altos de Gd, ou seja, acima da composição com maior condutividade de volume. Neste caso, a precipitação de GdAlO3 pode contribuir para otimizar a composição final da fase fluorita (MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, 2014).

Isso fornece entendimento para mudanças efetivas na composição da fase principal de fluorita, que podem ser usadas como diretrizes para explicar ou

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

prever mudanças correspondentes a presença de defeitos e condutividade. Os resultados obtidos para amostras com diferentes teores de Gd mostram que a alumina contribui para a condutividade, para amostras com baixos teores de Gd. Enquanto os efeitos predominantes na condutividade de amostras com teores intermediários de Gd são ditados pelo início da formação de $GdAlO_3$; isso causa o esgotamento do aditivo com maior contribuição para a condutividade, ou seja, lantanídeo trivalente. A condutividade de amostras com teores relativamente altos de lantanídeo trivalente é quase inalterada ou pode até mostrar pequena melhora ao adicionar uma fração relativamente pequena de alumina; isso pode ser compreendido levando em consideração a dependência da condutividade dos teores de Gd, com um máximo para composições intermediárias (MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, 2014).

Neste caso, as propriedades de contorno de grão são afetadas mesmo quando as quantidades de Al são insuficientes para induzir grandes mudanças na composição da fase de fluorita pelo início da formação de GdAlO3. E assim, os efeitos predominantes podem ser atribuídos a heterogeneidades induzidas pela localização preferencial de fases secundárias em contornos de grão (MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, 2014).

2.4 OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Os compósitos com matriz cerâmica podem ser fabricados utilizando técnicas de infiltração de vapor químico, infiltração em fase líquida, sinterização por prensagem a quente, pirólise, moagem de alta energia, etc. No processo de fabricação do material compósito a etapa da mistura e moagem é de grande importância, pois define a homogeneidade microestrutural (dispersão das fases presentes) e a distribuição do tamanho de partícula (GUTIÉRREZ, 2002).

2.4.1 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) consiste em um método simples e eficaz de produzir compósitos nanoestruturados a partir da mistura e moagem de pós de partida (ZHANG; WANG; ZHU, 2003). Além de homogeneizar, atua no

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

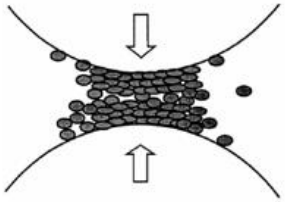
refinamento das partículas das fases presentes e nas alterações microestruturais (SURYANARAYANA, 2001), tais como, refinamento de partículas, microdeformação da rede cristalina e a ocorrência de reações químicas.

Diferentes tipos de equipamentos de moagem de alta energia são usados. Eles diferem em sua capacidade, eficiência de moagem, sistemas de resfriamento e aquecimento. Dentre eles podem ser citados, moinho do tipo SPEX, Planetário, Attritor, entre outros (SURYANARAYANA, 2001).

A moagem de alta energia começa com a mistura, em proporções adequadas dos pós de partida, em seguida essa mistura é colocada no recipiente de moagem, são adicionadas as esferas (ou cargas) de moagem, numa correta relação de proporção em massa de esferas e da amostra (pó). Em seguida o recipiente de moagem é fechado, acoplado no moinho e dá-se início ao processo de moagem, onde alguns parâmetros são previamente definidos, como, tempo de moagem, velocidade, energia, temperatura, relação em massa de bolas para massa de pó, uso de substâncias como agentes para controle de processo, dentre outros (PINTO, 2008).

Durante o processo de MAE os movimentos das esferas causam colisões entre elas e os pós (Figuras 5 e 6), formando, assim, compactos de pó. Devido à repetição dos impactos, ocorre deformação plástica nos compactos, com o passar do tempo esses se tornam encruados, dessa forma, são levados ao fenômeno da fratura frágil e/ou falha por fadiga. Os fragmentos gerados por estes mecanismos continuam a terem seus tamanhos reduzidos, chegando a um tamanho intermediário, entre as partículas refinadas e os compactos (PINTO, 2008).

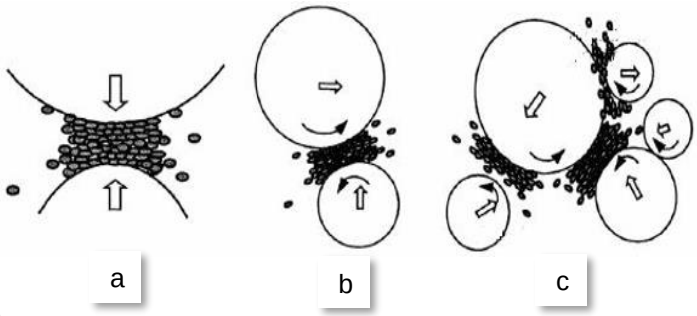
Figura 5 - Representação esquemática mostrando o impacto entre as esferas e a formação dos pequenos compactos de pó.



Fonte: ZHANG, 2004.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 6 - Representação esquemática mostrando as diferentes formas de impacto que podem ocorrer durante a moagem de alta energia (a) impacto sobre cabeça. (b) impacto obliquo e (c) múltiplos impactos.



Fonte: ZHANG, 2004.

A MAE é um processo dinâmico, assim torna-se um grande desafio estabelecer modelos matemáticos que descrevam exatamente os vários mecanismos neste processo (ZHANG, 2004).

Os principais enfoques na quantificação e modelagem da MAE visam definir: em quanto tempo e quanta energia são necessárias para alcançar o refinamento da estrutura das partículas dos pós, e aperfeiçoar o desempenho do equipamento em função dos parâmetrosde moagem, tais como, número e tamanho de bolas, relação em peso da massa de bolas e massa de pó, tamanho e forma do cadinho, dentre outros (ZHANG, 2004).

2.4.2 Variáveis do processo de moagem de alta energia

2.4.2.1 Moinho Planetário

A escolha do tipo de moinho depende do material a ser moído, da quantidade deste material e das condições finais requeridas, com base nestas informações é selecionado o tipo de moinho mais apropriado (SURYANARAYANA, 2001).

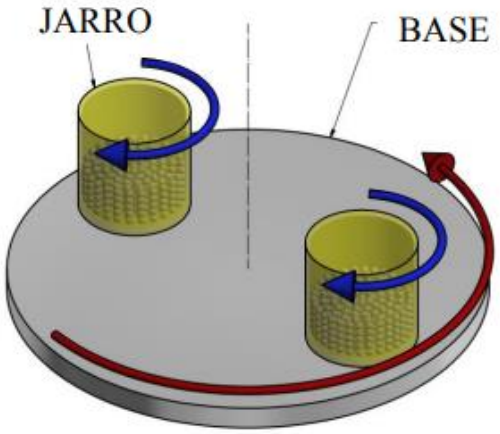
Como citado anteriormente existem diferentes tipos de equipamento de moagem de alta energia, entre eles citamos o moinho planetário de bolas.

Moinho planetário de bolas é uma máquina centrífuga em que jarros (contendo material em suspensão ou seco; meio cerâmico e aditivos de moagem)

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

giram em torno do próprio eixo (rotação) e do eixo principal (translação), como representado na Figura 7 (MIO; KANO; SAITO, 2004). Da mesma forma, os jarros (contendo o material a ser misturado) do misturador planetário realizam os movimentos de rotação e translação, e o ponto de funcionamento otimizado dessas máquinas ocorre em parâmetros diferentes de velocidade e relação de transmissão.

Figura 7 - Esquemático de funcionamento do equipamento moinho planetário de bolas.

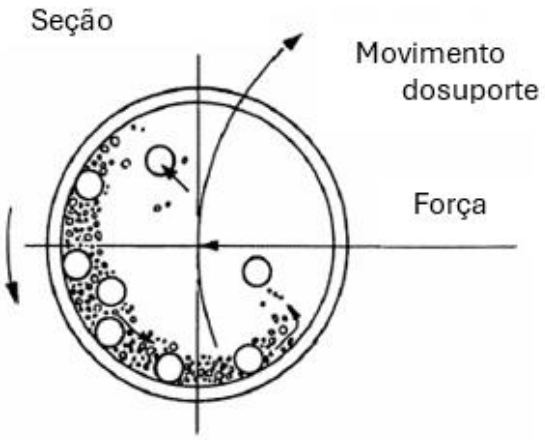


Fonte: CAMARGO ET AL, 2019.

Como o cadinho e o suporte giratório têm movimentos contrários, a força centrípeta atua da mesma maneira e em direções opostas. Este movimento faz com as esferas de moagem permaneçam na parte inferior no cadinho, onde elas movimentam-se livremente, provocando colisões tanto entre as esferas com também contra a parede interna do cadinho, estes impactos promovem a moagem do pó, como é ilustrado na Figura 8 (SURYANARAYANA, 2001).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 8 - Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem.



Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

2.4.2.2 Material do recipiente de moagem

O material usado no recipiente de moagem, o cadinho, é um aspecto que deve ser dado importância, pois a parede do recipiente é submetida a um constante atrito e pode se desprender da parede deste e ser incorporado à amostra. Isto pode contaminar a amostra ou alterar a composição química do pó, a não ser que certas precauções tenham sido tomadas para compensar a quantidade adicional de material incorporada (PINTO, 2008).

O formato do recipiente também é importante, especialmente o desenho interno. Tanto os recipientes com fundo plano quanto com fundo curvo têm sido usados em moinhos de bolas (SURYANARAYANA, 2001).

2.4.2.3 Corpos Moedores

Os materiais mais usados para as esferas (ou cargas) de moagem são o aço (inoxidável, temperado, dopado com Cr etc.) e carbetos (WC-Co). Entretanto, assim como no caso do recipiente, é sempre desejável, na medida do possível, escolher as cargas de moagem do mesmo material que será moído, evitando assim sua contaminação, ou de material de maior dureza que o pó que será moído (SURYANARAYANA, 2001).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

O tamanho das esferas usadas na moagem também influencia na eficiência do processo. Geralmente, esferas grandes e com alta densidade são úteis, uma vez que esferas mais densas transferirão mais energia de impacto para as partículas de pós. A constituição final do produto é dependente do meio de moagem usado, mas nem sempre cargas de moagem mais densas produzem o efeito desejado (SURYANARAYANA, 2001).

Na maioria das investigações sobre MAE, observa-se o uso de esferas de tamanhos iguais, no entanto, existem casos em que as esferas possuem tamanhos diferentes, para aumentar a energia das colisões. Apesar de não haver explicações específicas para o aumento da eficiência de moagem nestas condições, é provável que as esferas de diferentes tamanhos produzam desbaste nos pós que fica preso a superfície das esferas, ajudando a desprender o pó da superfície delas. Outra razão para usar bolas de vários tamanhos, é a de tornar os seus movimentos os mais aleatórios possíveis (SURYANARAYANA, 2001).

2.4.2.4 Relação da massa de bolas e massa de pó

A razão entre as massas das bolas para massa dos pós (conhecida pela sigla BPR – *Ball-to-powder weight ratio*), é uma das variáveis importantes do processo de moagem. Os valores usados vão desde 1:1 até 220:1. A BPR está diretamente ligada com o tempo de moagem, quanto maior BPR menor o tempo de moagem

Com o aumento da BPR o número de bolas aumenta o número de colisões entre elas também e, consequentemente, a energia de colisão disponível é muito maior, tornando o processo mais rápido. Com mais energia disponível, mais calor é gerado e mais forte são as interações entre o meio de moagem e a amostra. Estes fatores podem modificar a constituição do produto final (SURYANARAYANA, 2001).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

2.4.2.5 Velocidade de moagem

Quanto maior a velocidade do moinho maior será a energia (ou intensidade) aplicada na moagem do pó, no entanto existe uma velocidade crítica para a realização da moagem. Vários fatores são determinantes na escolha da velocidade, um deles deve-se a possibilidade de a velocidade ser tão alta que as bolas não mais exerçam impacto entre elas e o pó, e sim fiquem "pregadas" na parede do cadinho. Outro fator é devido ao aumento da temperatura provocada pelo aumento da velocidade, isso é benéfico em alguns casos, quando se deseja promover difusão, homogeneização e/ou formar ligas. Em outros casos esse aumento de temperatura torna-se indesejável, pois pode acelerar as transformações no processo e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou formação de fases metaestáveis durante a moagem (PINTO, 2008).

As altas temperaturas geradas também podem promover a contaminação dos pós moídos. Outro fato que tem sido observado durante a formação de nanocristais é o aumentodo tamanho médio dos cristais e a diminuição da tensão em altas intensidades de moagem devido ao aumento do processo de recristalização dinâmica.

A temperatura máxima atingida é diferente em diferentes tipos de moinho e seus valores são amplamente variados (SURYANARAYANA, 2001).

2.4.2.6 Tempo de moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importante de ser controlado. Normalmente o tempo de moagem é definido de modo a alcançar um estado estável entre a fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó. Os vários tempos requeridos dependem do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da relação em massa de bolas para massa de pó e da temperatura de moagem. Os tempos têm sido definidos para cada combinação de parâmetros e para cada sistema de pó em particular. (PINTO, 2008).

É importante ressaltar que para longos tempos de moagem, o teor de contaminação pode aumentar e haver a formação de fases indesejáveis, então é

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

importante que o pó seja moído em tempos curtos o suficiente, levando em conta o estado final desejado (SURYANARAYANA, 2001).

2.4.2.7 Agentes para o controle do processo e a atmosfera de moagem

Os agentes são, em geral, materiais orgânicos e podem estar na forma de sólidos, líquidos ou gases, que são usados com intenções específicas, tais como, lubrificante, que reduzem a soldagem a frio entre as partículas dos pós, além de inibir a aglomeração; refrigerante, que mantêm o interior do recipiente de moagem resfriado e influem na formação da fase final do composto, modificando os níveis de solução sólida, entre outros (SURYANARAYANA, 2001).

A quantidade e o tipo dos agentes para controle de processo (ACP) dependem basicamente, de: (a) características das partículas do pó; (b) estabilidade química e térmica do ACP e; (c) quantidade de pó e meio de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

2.4.3 Mecanismo de fratura frágil na MAE

Os componentes frágeis são fragmentados durante o processo de moagem, as partículas são reduzidas continuamente, até que a continuidade da redução dessas partículas torna-se impossível, pois atingem o equilíbrio (SURYANARAYANA, 2001). Neste tipo de sistema, o componente mais duro é fragmentado e incorporado ao componente menos duro (PINTO, 2008).

O mecanismo que contribui para a transferência de material durante a moagem entre materiais frágeis é a fratura frágil, que consiste na formação e na propagação de trincas através da seção transversal de um material, em uma direção perpendicular à da carga aplicada. O crescimento da trinca nas cerâmicas cristalinas pode ser tanto transgranular (isto é, através dos grãos) quanto intergranular (isto é, ao longo dos contornos dos grãos); nas fraturas transgranulares, as trincas propagam-se ao longo de planos cristalográficos específicos (ou de clivagem), que são planos com alta densidade atômica (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Os limites de resistência à fratura medidos para a maioria dos materiais cerâmicos são substancialmente menores que aqueles estimados teoricamente a partir das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos e onipresentes no material, que servem como concentradores de tensão — pontos em que a magnitude de uma tensão de tração aplicada é amplificada, não existindo qualquer mecanismo, tal como deformação plástica, para desacelerar ou desviar essas trincas. Para as cerâmicas monofásicas (isto é, monolíticas), o grau de amplificação da tensão depende do comprimento da trinca e do raio de curvatura da extremidade da trinca, sendo maior para os defeitos mais longos e afilados. Esses fatores de concentração de tensão podem ser diminutas trincas superficiais ou internas (microtrincas), poros internos, inclusões e vértices de grãos, virtualmente impossíveis de serem eliminados ou controlados (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O fenômeno de difração ocorre quando um feixe de raio X é desviado ao passar por uma barreira ou uma pequena abertura. Esses raios transmitem energia em forma de comprimentos de ondas, que podem ser somados ou anulados quando duas ondas de mesmo comprimento se encontram (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016). Quando o feixe de raios X entra em contato com o material, parte do mesmo é absorvido e parte é refratada em uma certa direção e com uma variação de ângulo. Para que ocorra a difração de raios X de maneira construtiva, a Lei de Bragg, representada abaixo na Equação 2, deve ser satisfeita (SOUSA, 2012).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sin\, \theta \qquad (2)$$

Onde “n” é a ordem da difração, “λ” o comprimento de onda do raio X e “d” a distância interplanar dos cristais (SOUSA, 2012).

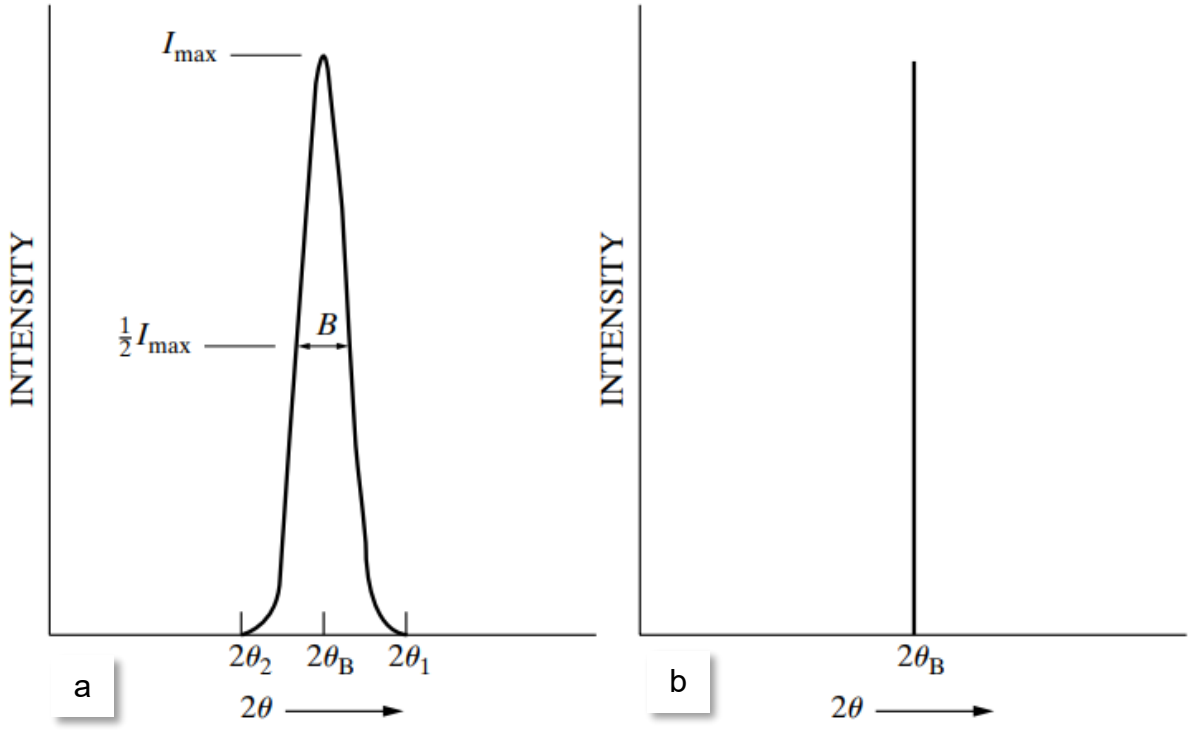
2.5.1 Largura à meia altura e Equação de Scherrer

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

A curva de intensidade difratada vs. 2θ terá, portanto, a forma da Figura 9, a largura da curva de difração aumenta conforme a espessura do cristal diminui, porque o alcance angular $(2\theta_1 - 2\theta_2)$ aumenta conforme o tamanho de partícula diminui. A largura B é geralmente medida, em radianos, em uma intensidade igual à metade da intensidade máxima, e essa medida de largura é denominada largura à meia altura (FWHM). Uma medida aproximada de FWHM (que estaremos anotando como B) é metade da diferença entre os dois ângulos extremos nos quais a intensidade é zero, o que equivale a assumir que a linha de difração tem formato triangular (CULLITY, 2014), isso está representado na Equação 3. A Figura 9 mostra (a) a curva de intensidade difratada vs. 2θ e (b) ilustra o caso hipotético de difração ocorrendo apenas no ângulo de Bragg exato.

$$B = \frac{1}{2}2\theta_1 - 2\theta_2 = \theta_1 - \theta_2 \tag{3}$$

Figura 9 - Esquema do efeito do tamanho do cristalito fino nas curvas de difração.



Fonte: CULLITY, 2014.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Trabalhando com as equações de diferença de caminho para esses dois ângulos chegamos na Equação 4, conhecida como fórmula de Scherrer (CULLITY, 2014). Ela é usada para estimar o tamanho de cristais muito pequenos a partir da largura medida de suas curvas de difração, sendo mais comumente escrita como

$$\beta = \frac{kD}{\lambda \cos \theta} \tag{4}$$

onde o “β” é a largura à meia altura do pico de difração, “D” é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede, “θ” é o ângulo de Bragg para a reflexão em destaque e “k” é um fator numérico frequentemente tratado como sendo um fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre o cristalito k= 0,9 é uma boa aproximação (VIEIRA, 2018) mas quando a forma do cristalito é conhecida pode-se usar os valores descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de k para diferentes formatos de cristalito.

Formato do cristalito	Fator do formato (k)
Esférico	0,89
Cúbico	0,83 – 0,91
Tetraédrico	0,73 – 1,03
Octaédrico	0,82 – 0,94

Fonte: CULLITY, 2014.

2.5.1.1 Ajuste de pico

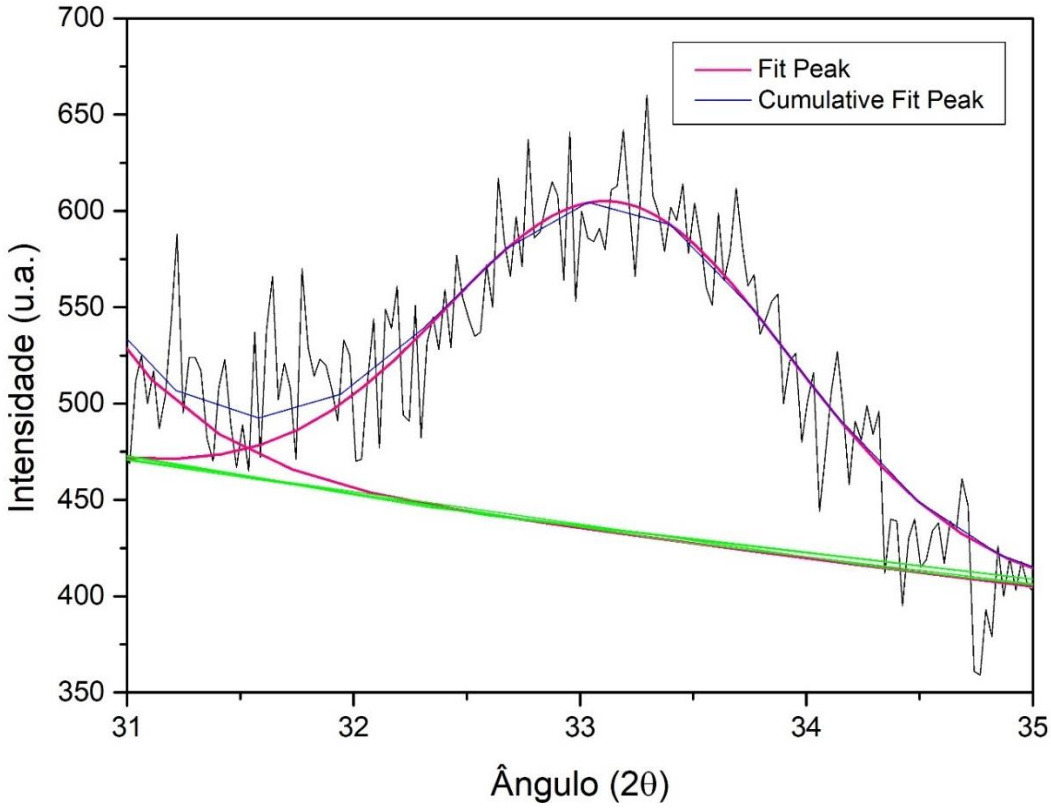
Essa técnica envolve o ajuste de uma série de formas de linhas analíticas aos dados, simulando-os usando uma ou duas funções do tipo degrau e várias funções de pico para os picos nos dados (ORIGINLAB, 2017). Os centroides, amplitudes e larguras das várias formas de linha são fixos ou variados para melhor ajuste aos dados, e os modelos costumam se basear nas funções Gaussiana, Lorentziana, Voigt, etc. As rotinas matemáticas integradas como diferenciação, integração ou suavização

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

de uma função servem principalmente para atender aos requisitos do ajuste de pico. A análise de pico usando o ajuste de curva não linear, pode facilitar principalmente a visualização de parâmetros como a largura à meia altura do pico, e a determinação da sua área através da integração numérica (OGWUEGBU et al., 2011).

O OriginLab é um software de análise de dados e criação de gráficos que podem ser usados para calcular a FWHM (OGWUEGBU et al., 2011), o mesmo apresenta três ferrametas principais para análise do pico. O *Gadget Quick Peaks*, *Multiple Peak Fit*, e a ferramenta mais complexa, *Peak Analyzer*, usada quando o objetivo é analisar dados de vários picos. O assistente guia o usuário pelo processo de análise de pico com uma janela para visualizar os resultados passo a passo. Ele fornece uma rica lista de métodos de correção de linha de base e é ideal para analisar um grande número de picos, a Figura 10 apresenta um pico ajustado com essa ferramenta. Também permite que as configurações em cada etapa sejam salvas como um tema de análise, para processamento em lote de arquivos de dados semelhantes (ORIGINLAB, 2017).

Figura 10 - Pico ajustado (em rosa) pela ferramenta *Peak Analyser*.



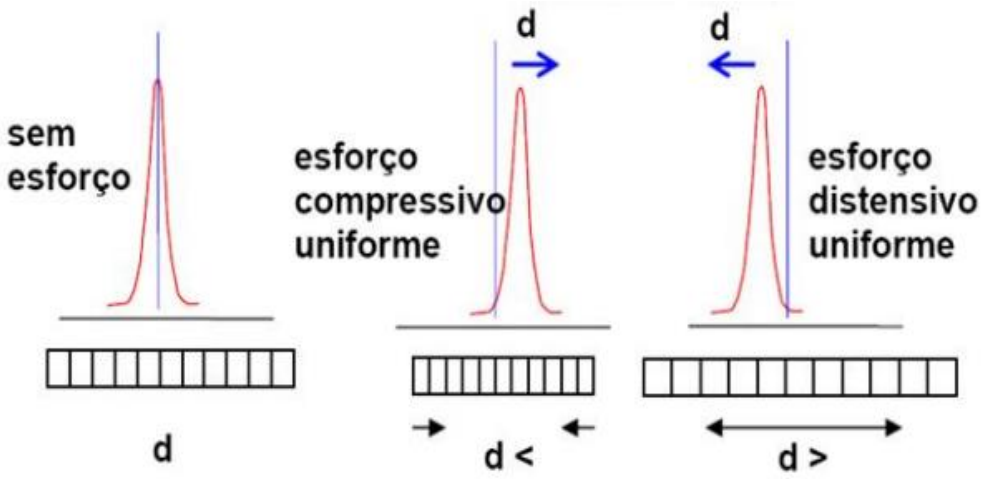
Fonte: A autora, 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

2.5.2. Deslocamento do pico

Para que ocorra a difração de raios X de maneira construtiva, a Lei de Bragg, deve ser satisfeita. Sendo assim, quando temos uma condição onde se tem um aumento da distância interplanar, por consequência o ângulo de difração diminui, fazendo com que o pico do difratograma se desloque para a esquerda. E para situações em que a distância entre os planos diminui, o ângulo de difração aumenta, com o pico se deslocando para a direita quando comparado com o difratograma do mesmo material sem a influência de deformação plástica, a Figura 11 é uma ilustração esquemática desse comportamento (SOUSA, 2012).

Figura 11 - Deslocamento dos picos de difração.



Fonte: SOUSA, 2012.

2.5.3. Distância Interplanar

Uma das aplicabilidades da DRX, é a determinação da estrutura cristalina e do espaçamento entre os planos de um material através da posição dos picos de difração, e sua intensidade é correspondente ao arranjo dos átomos na célula unitária (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016). Para que seja possível determinar tensões residuais em uma amostra, a análise é feita por meio da inclinação entre o ângulo de varredura e de uma função linear, sendo assim, possível obter o espaçamento interplanar. Tais tensões são representadas pelo deslocamento

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

dos picos, onde quanto maior o deslocamento, maior a tensão atribuída a este material (TURIBUS, 2014; SOUSA, 2012).

A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda, distância interplanar e ângulo onde ocorre a maior intensidade de feixe difratado. Sendo assim, quando um material é submetido a deformações em forma de compressão, o mesmo sofre alterações na distância desses planos, fazendo com que este espaço diminua (TURIBUS, 2014). A distância entre os planos, para células cúbicas, pode ser calculada através da Equação 5, levando em consideração os índices de Miller (h k l) e parâmetros da rede cristalina (CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, 2016).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{5}$$

Onde “d” é a distância interplanar, “h, k, l” os Índices de Miller e “a” o parâmetro da rede cristalina.

A distância entre os planos para células hexagonais é dada pela Equação 6, onde “c” assim como “a” é parâmetro desta rede cristalina (UNICAMP, 2020).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + h \cdot k + l^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{6}$$

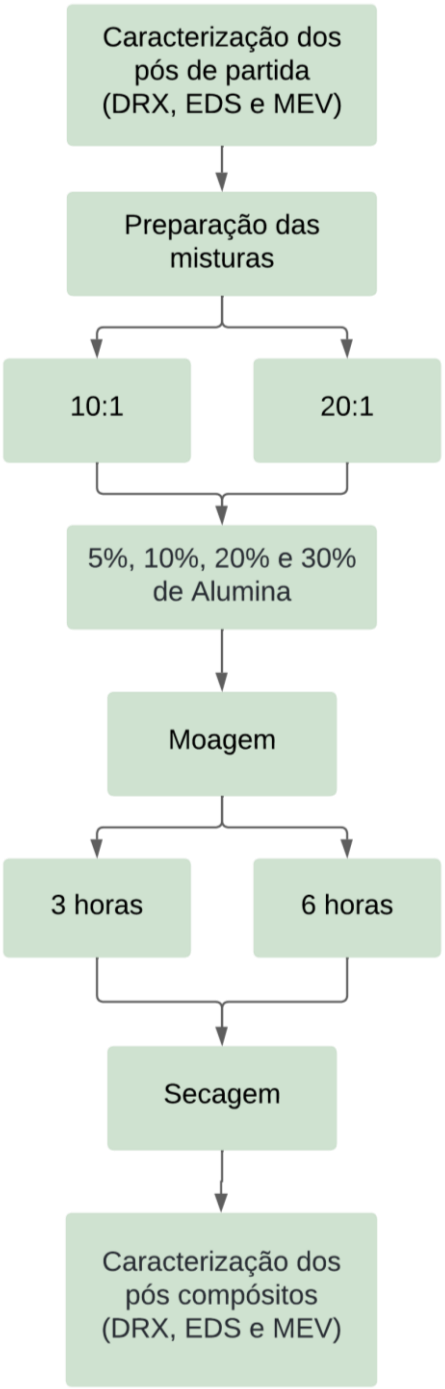
Através dessas equações podemos calcular a variação desta deformação em materiais que passaram por uma deformação plástica, por consequência levando a uma estrutura cristalina deformada por compressão ou tração (TURIBUS, 2014).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos, equipamentos e técnicas de caracterização utilizados ao longo do trabalho. A Figura 12 apresenta um fluxograma esquemático do trabalho desenvolvido.

Figura 12 – Fluxograma esquemático do trabalho a ser desenvolvido.



Fonte: A autora, 2024.

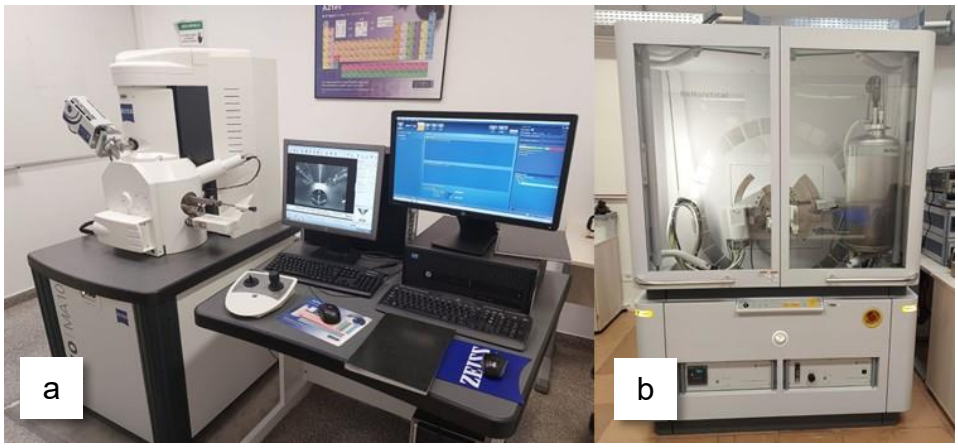
Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram céria dopada com gadolínio (GDC), originalmente caracterizada com área superficial de 193 $\mathbf{m^2/g}$ e tamanho médio de partícula de 5-10nm (Fabricante: *Fuel Cells Materials*), e alumina com tamanho de partícula na escala micrométrica. Com intuito de obter informações referentes a estrutura cristalográfica do material, das fases presentes e tamanho médio de partícula, os pós foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX). A Figura 13 mostra os equipamentos, componentes e tratamentos utilizados na realização destes testes. Esses procedimentos foram desenvolvidos no Laboratório Interdisciplinar em Ciências Físicas, e no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, ambos pertencentes à UNILA, Campus Itaipu Parquetec.

Para ensaio de DRX o difratômetro MALVERN PANALYTICAL (Reino Unido) foi equipado com tubo de cobre e o passo angular utilizado para a análise foi de 0,02 graus/segundo, e 10 min de varredura por amostra. Para o MEV o EDX em paralelo, o utilizou-se o Microscópio Eletrônica de Varredura MEV EVO MA 10 (ZEISS, Alemanha), e foram obtidas imagens nas magnificações entre 500 X e 40000 X.

Figura 13 – (a) Microscópio eletrônico de varredura e (b) Difratômetro.



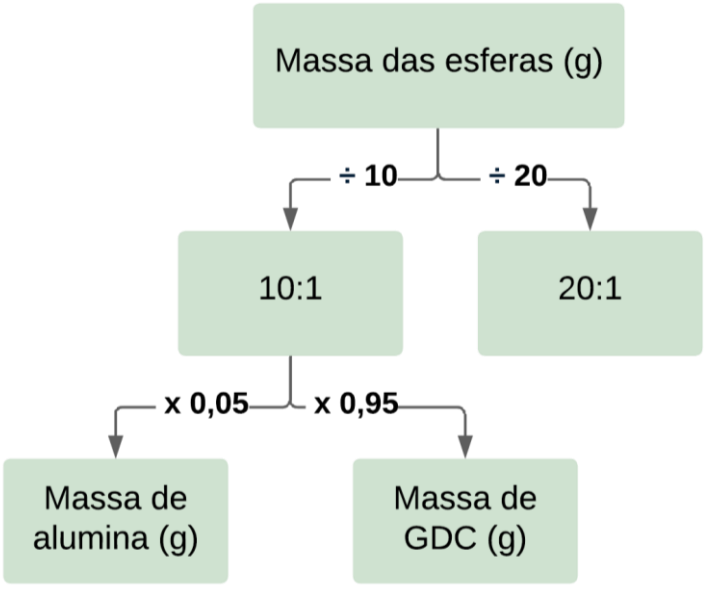
Fonte: A autora, 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Para o preparo das amostras foram adotadas as BPR's de 10:1 e de 20:1. Além disso, foram preparadas amostras com 5, 10, 20 e 30% de Al_2O_3. O cálculo dos valores de massa foi feito através do valor de 51,718g para massa das esferas, relacionando com cada BPR e porcentagem de alumina, da forma descrita no fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma da preparação de amostras com 5% de massa de alumina, seguindo a rota de BPR 10:1.

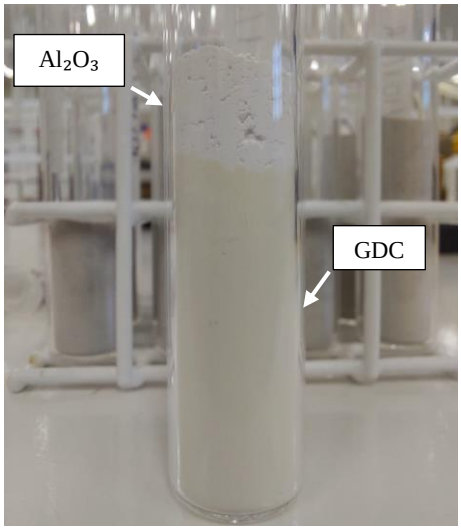


Fonte: A autora, 2024.

Foram feitas as pesagens e separação das dezesseis amostras em pequenos recipientes individuais como a Figura 15 apresenta, onde também se pode observar os dois materiais de partida antes de serem misturados na moagem.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 15 – Amostra antes do processo de moagem.

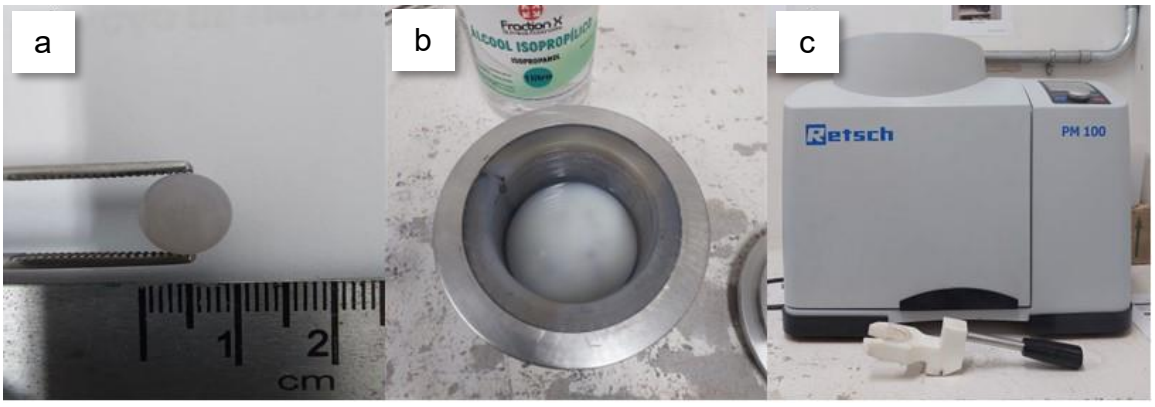


Fonte: A autora, 2024.

3.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

As amostras foram submetidas à moagem de alta energia, realizada em via úmida com álcool isopropílico num Moinho de bolas Planetário PM 100 CM da marca Retsch, com cadinho e esferas de ágata (com diâmetros variando em torno de 10mm). Os componentes podem ser vistos na Figura 16.

Figura 16 – (a) Esfera de ágata, (b) cadinho de ágata com mistura de pó, esferas e álcool isopropílico, e (c) moinho de alta energia.



Fonte: A autora, 2024.

Os tempos de moagem foram de 3 e 6 horas, seguindo o esquema apresentado na Figura 12 para as quatro porcentagens de Alumina (5,10,20 e 30%).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

As condições de síntese do pó compósito GDC- Al_2O_3 foram: relação de massa das esferas por massa de pó de 10:1 e 20:1, velocidade de rotação de 400 rpm, e líquido refrigerante álcool isopropílico usando uma quantidade suficiente para que todas as esferas estivessem imersas.

Seguindo a moagem, houve secagem dos pós na estufa em temperatura constante de 100ºC, até que a evaporação completa do álcool isopropílico fosse observada, como observa-se na Figura 17.

Figura 17 - Amostras após secagem na estufa.

Fonte: A autora, 2024.

Em seguida, as amostras foram retiradas das placas de pétri, condicionadas nas vidrarias, e encaminhadas para a caracterização.

3.4 AJUSTE DOS PICOS

O ajuste dos picos foi feito através da ferramenta *Peak Analyser* do software OriginPro 9.0, reproduzindo a técnica utilizada em OGWUEGBU et al., (2011). Selecionando primeiro o *Fit Peak* como o tipo de análise a ser performado. A próxima etapa foi a criação de uma linha de base usada para ajustar a curva de dados como um todo para uma melhor análise dos picos, sendo feita através do posicionamento manual de pontos de ancoragem ao longo do espectro e utilizando uma função de decaimento exponencial bifásica (ExpDec2).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Após esses ajustes foi feita a localização dos picos, possível de forma manual ou automática. Pelas características dos difratogramas obtidos na análise dos pós compósitos, a ferramenta no modo automático caracterizou ruídos como picos então essa marcação foi feita manualmente. Vale apontar que essa marcação é apenas um indicativo da posição do pico, foram feitos ajustes pela ferramenta para obter informações da posição exata e do centro do mesmo.

Em seguida, a função Gaussiana foi designada como a mais adequada para o ajuste dos picos indicados. E, assim que o processo foi finalizado, um relatório final das propriedades foi emitido com os valores de FWHM dos picos que foram indicados, áreas e outras informações. A partir desses valores encontrados foi possível calcular o tamanho de cristalito (D) com a Equação de Scherrer (Equação 4) para os picos de interesse, assim como realizar outras observações em relação aos pós que passaram por MAE.

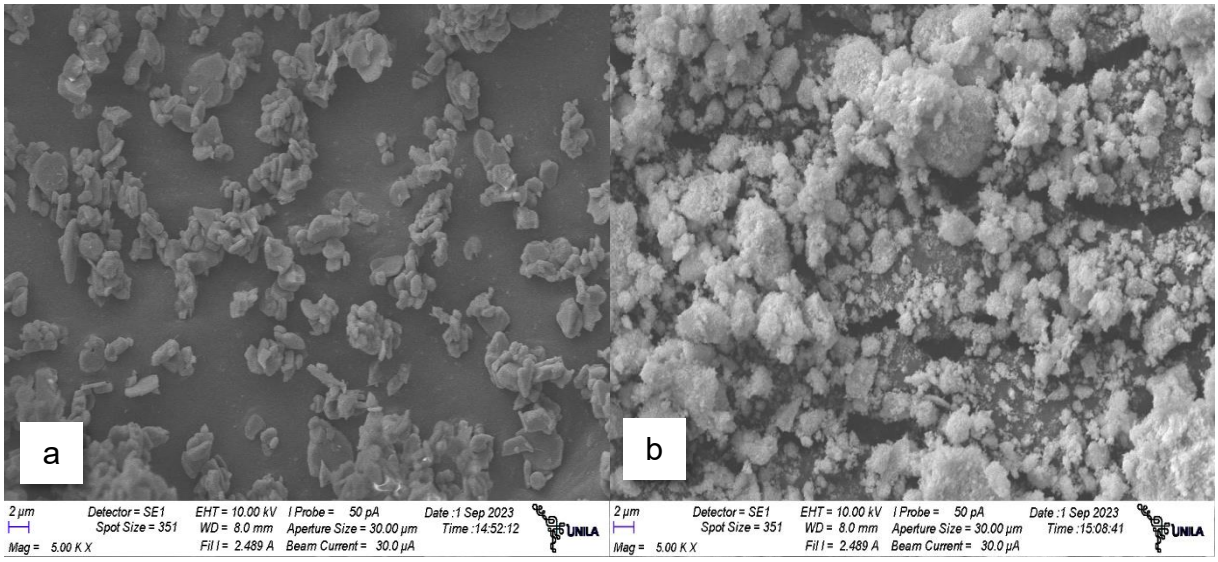
Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DOS PÓS DE PARTIDA

Por meio da análise MEV com EDX acoplado foi possível caracterizar os materiais de partida. As partículas de Alumina observadas na micrografia da Figuras 18(a), possuem formato equiaxial e tamanhos variados. E a céria dopada com gadolínio observada na micrografia da Figura 18(b) apresenta-se como aglomerados, bem como partículas dispersas. Entretanto, a análise do MEV confirma apenas morfologia e grau de aglomeração, para obter uma faixa com tamanho médios e curva de distribuição, seria ideal realizar uma granulometria a laser.

Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura da (a) Alumina e (b) GDC de partida sob magnificação de 5000 X.



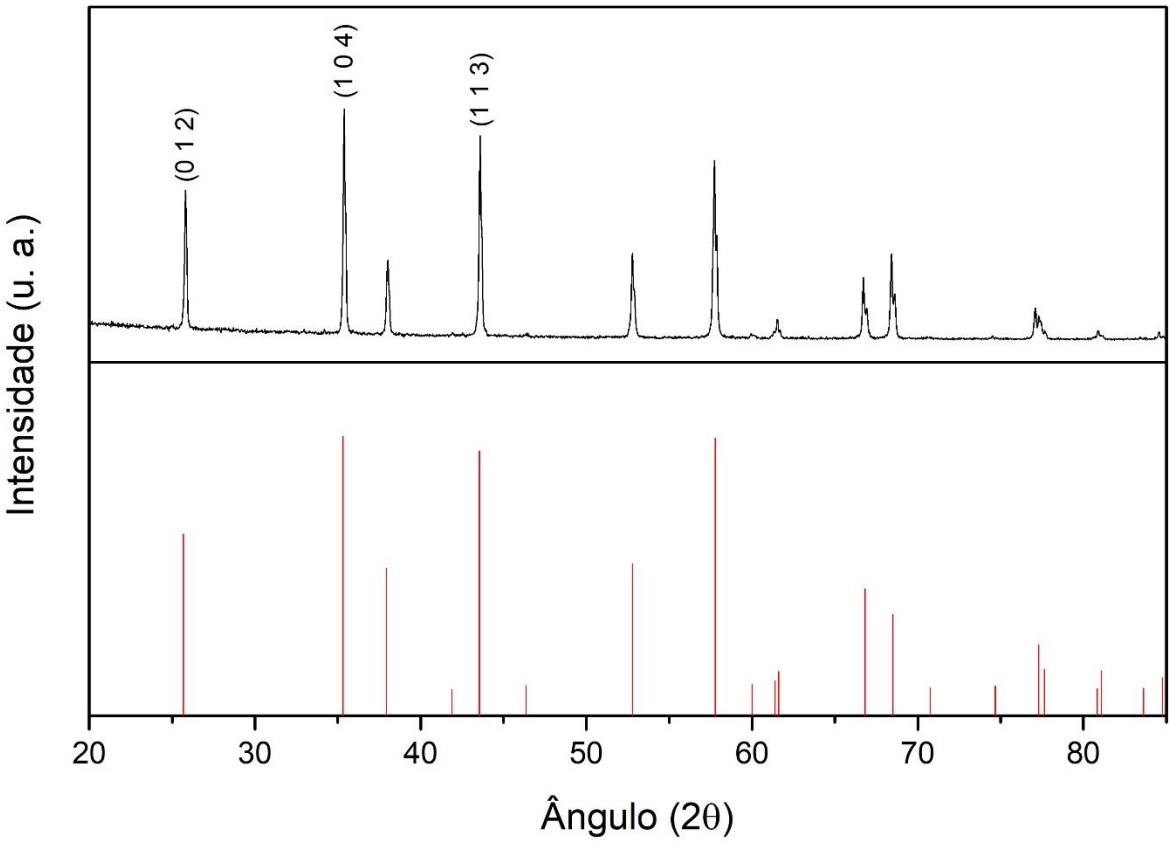
Fonte: A autora, 2024.

Através dos difratogramas obtidos para os materiais de partida, foi utilizada a ferramenta Peak Analyser do software Origin, para determinar a FWHM para três picos de difração intensos. Para a Alumina os picos apresentaram orientações cristalográficas preferenciais (0 1 2), (1 0 4), e (1 1 3) característicos da Alumina alpha em estrutura cristalina hexagonal conforme a ficha cristalográfica

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

n°.9774 da *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD, como está representado no difratograma da Figura 19 (FINGER; HAZEN, 1978).

Figura 19 - Difratograma da Alumina alpha de partida em comparação com a carta padrão.

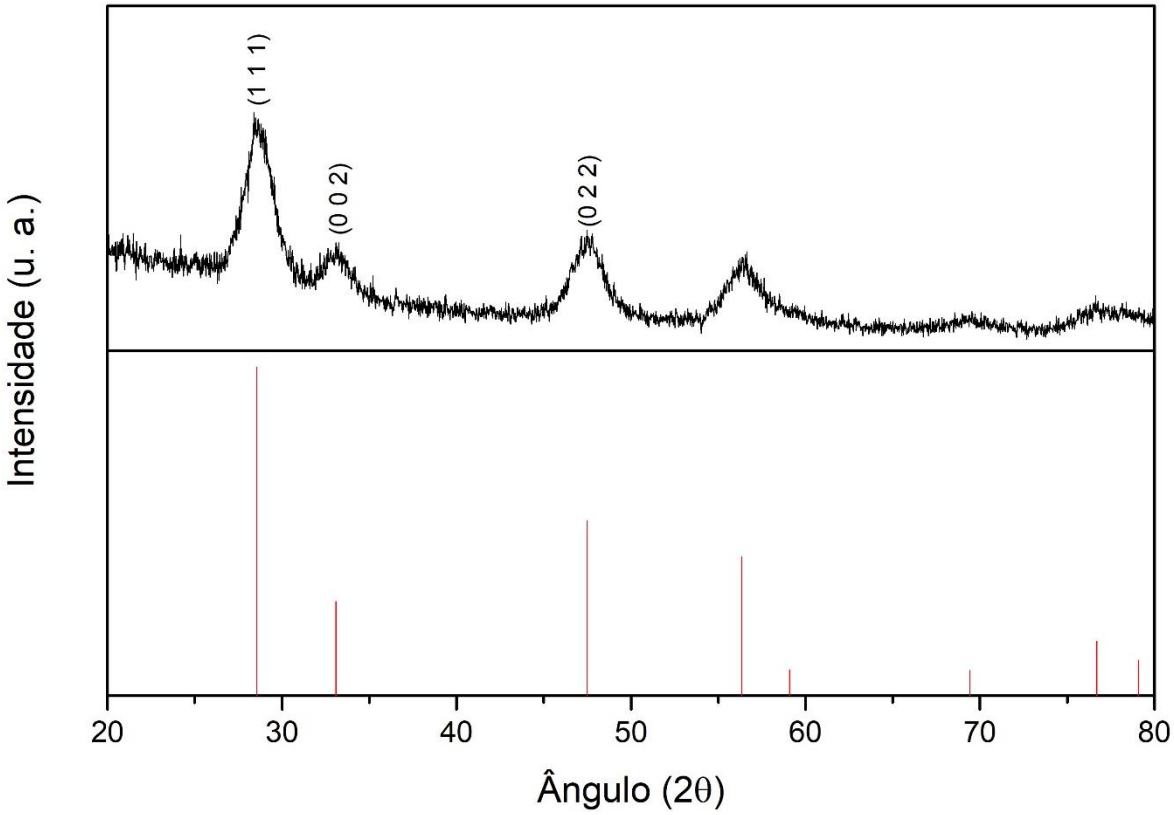


Fonte: A autora, 2024.

Para GDC os picos foram de orientações cristalográficas preferenciais (1 1 1), (0 0 2), e (0 2 2) característicos do Dióxido de Cério em estrutura cristalina tipo cúbica (fluorita) conforme a ficha cristalográfica n°.88759 da ICSD, como está representado no difratograma da Figura 20 (KÜMMERLE; HEGER, 1999).

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 20 - Difratograma da GDC de partida em comparação com a carta padrão.



Fonte: A autora, 2024.

Calculou-se então o tamanho de cristalito (D) para os materiais de partida com a Equação 4, considerando k = 0,9 para a Alumina alpha e 0,91 para GDC pois a estrutura cristalina é cubica (fluorita), e λ = 1,5406, pois esse é o comprimento de onda da radiação emitida por um tubo de cobre. A média dos valores de D pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2 – FWHM e tamanho de cristalito para os materiais de partida.

Material de partida	FWHM (°)	Tamanho médio de cristalito (nm)
Alumina	0,12643	53,234
	0,16125	
	0,19656	
GDC	1,77651	4,637
	1,68385	
	2,05537	

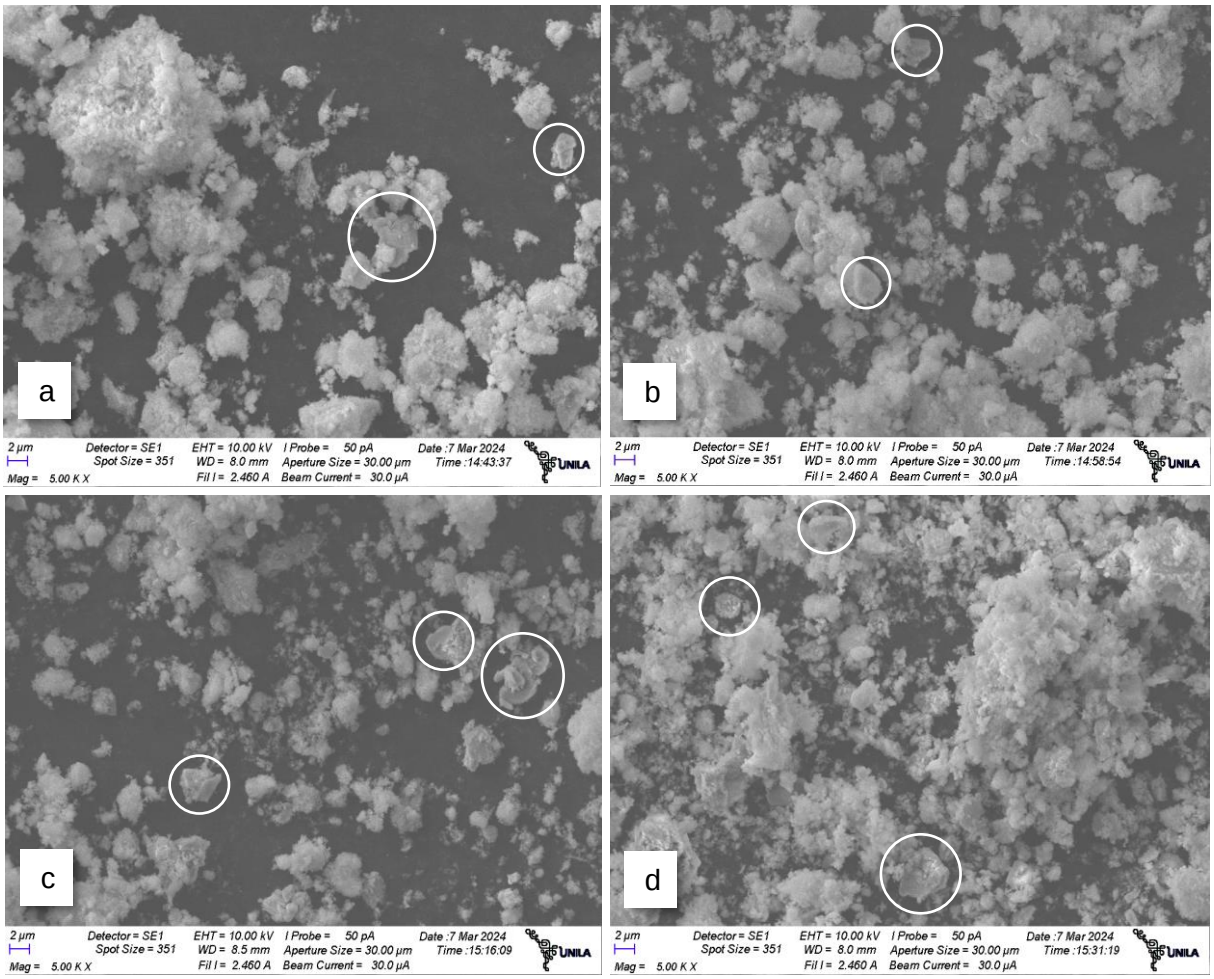
Fonte: A autora, 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

4.2 ANÁLISES MORFOLÓGICAS DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3

Após à moagem de alta energia, as amostras foram caracterizadas por MEV e DRX. Nas Figuras 21 e 22, são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras dos pós compósitos com diferentes porcentagens de Alumina alpha, que foram moídas em razão 10:1 por 3h e 6h.

Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura do pó compósito com massas de (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de Alumina alpha após 3h de moagem em razão de 10:1, sob magnificação de 5000 X.



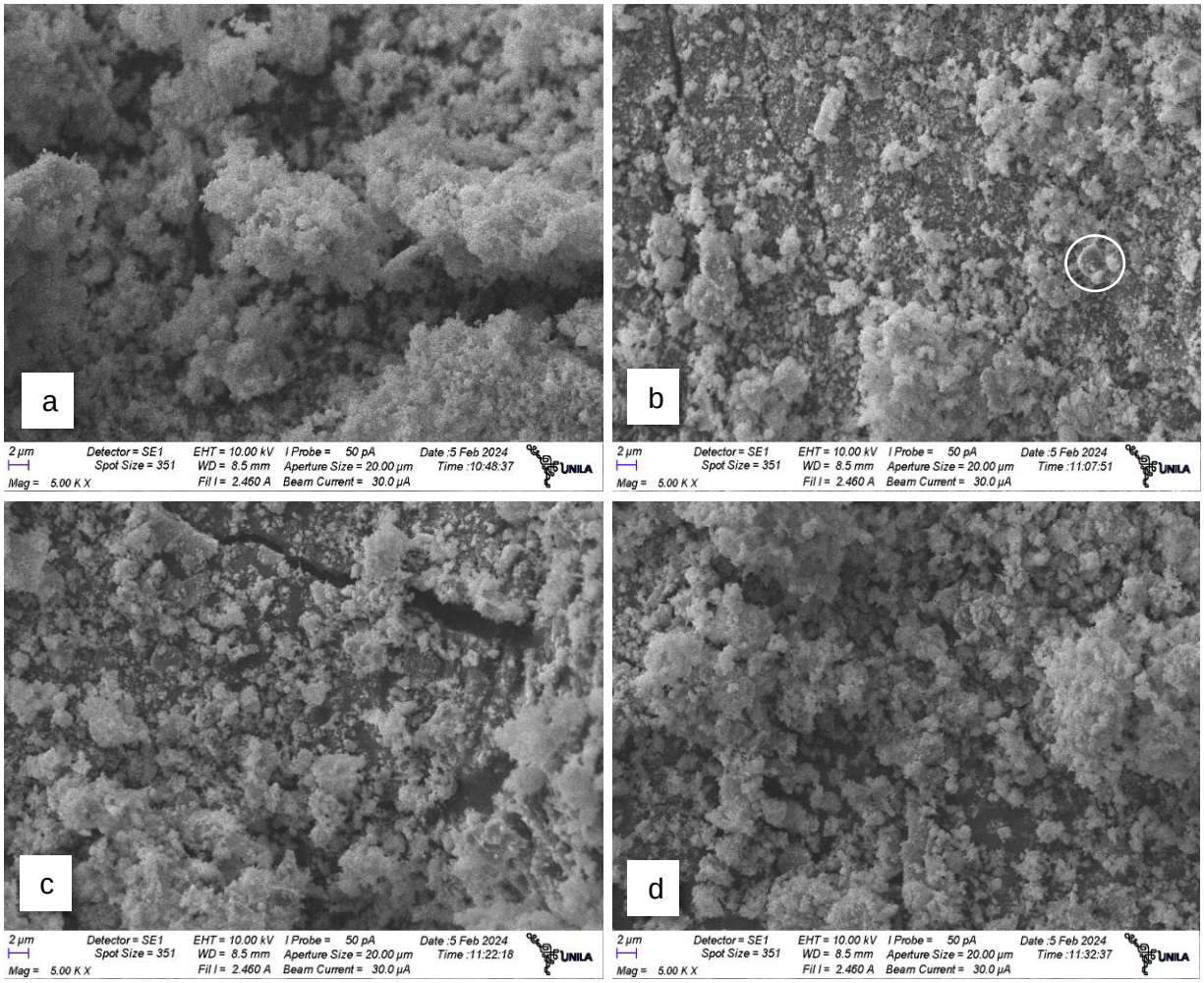
Fonte: A autora, 2024.

A Figura 20 indica a presença de algumas partículas de Alumina alpha em tamanhos não nanométricos, mesmo depois de 3h de MAE, que quando

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

comparadas com as partículas do pó de partida de Alumina alpha, Figura 18(a), não apresentam uma variação de tamanho de partícula notável pela análise no MEV.

Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura do pó compósito com massas de (a) 5%, (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de Alumina alpha após 6h de moagem em razão de 10:1, sob magnificação de 5000 X.

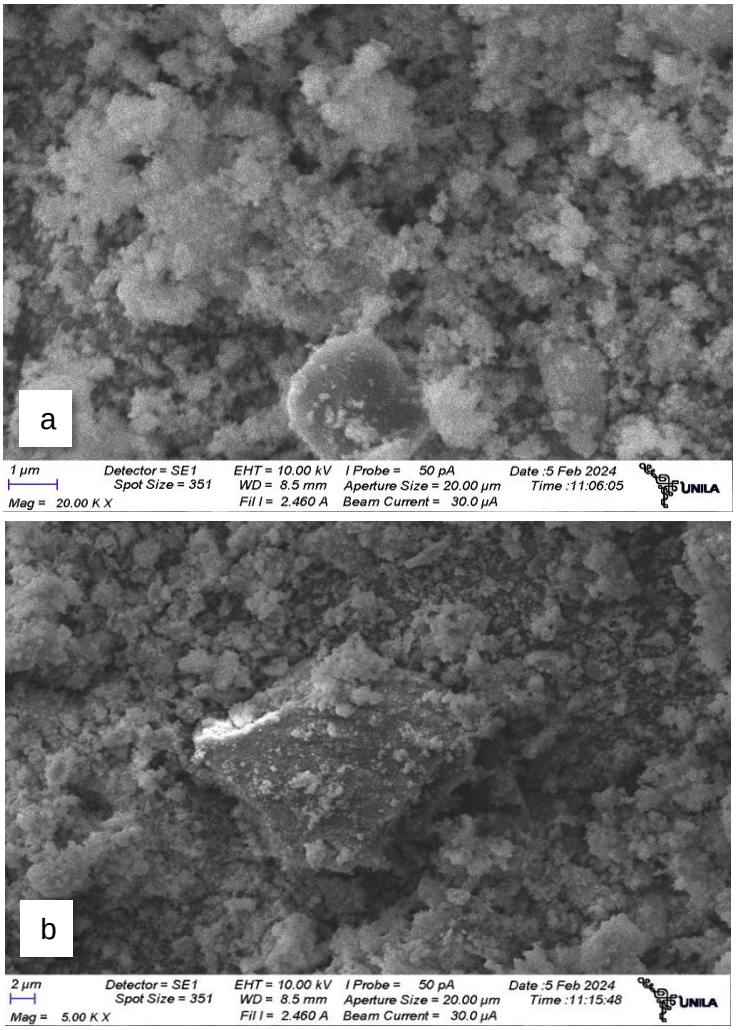


Fonte: A autora, 2024.

Os pós compósitos que passaram por MAE de 6h se apresentam como pequenos aglomerados interconectados, mas também como pó disperso muito fino. A presença de partículas de Alumina alpha com tamanhos discrepantes da GDC é bem menor, mesmo que ainda se encontre essas partículas (Figura 23), o que indica uma cominuição não observada anteriormente nas MAE de 3h, a verificação está na seção 4.3 deste trabalho.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura do pó compósito com 10% de massa de Alumina alpha após 6h de moagem em razão de (a) 10:1 e (b) 20:1 sob magnificação de 5000 X e 20000 X.

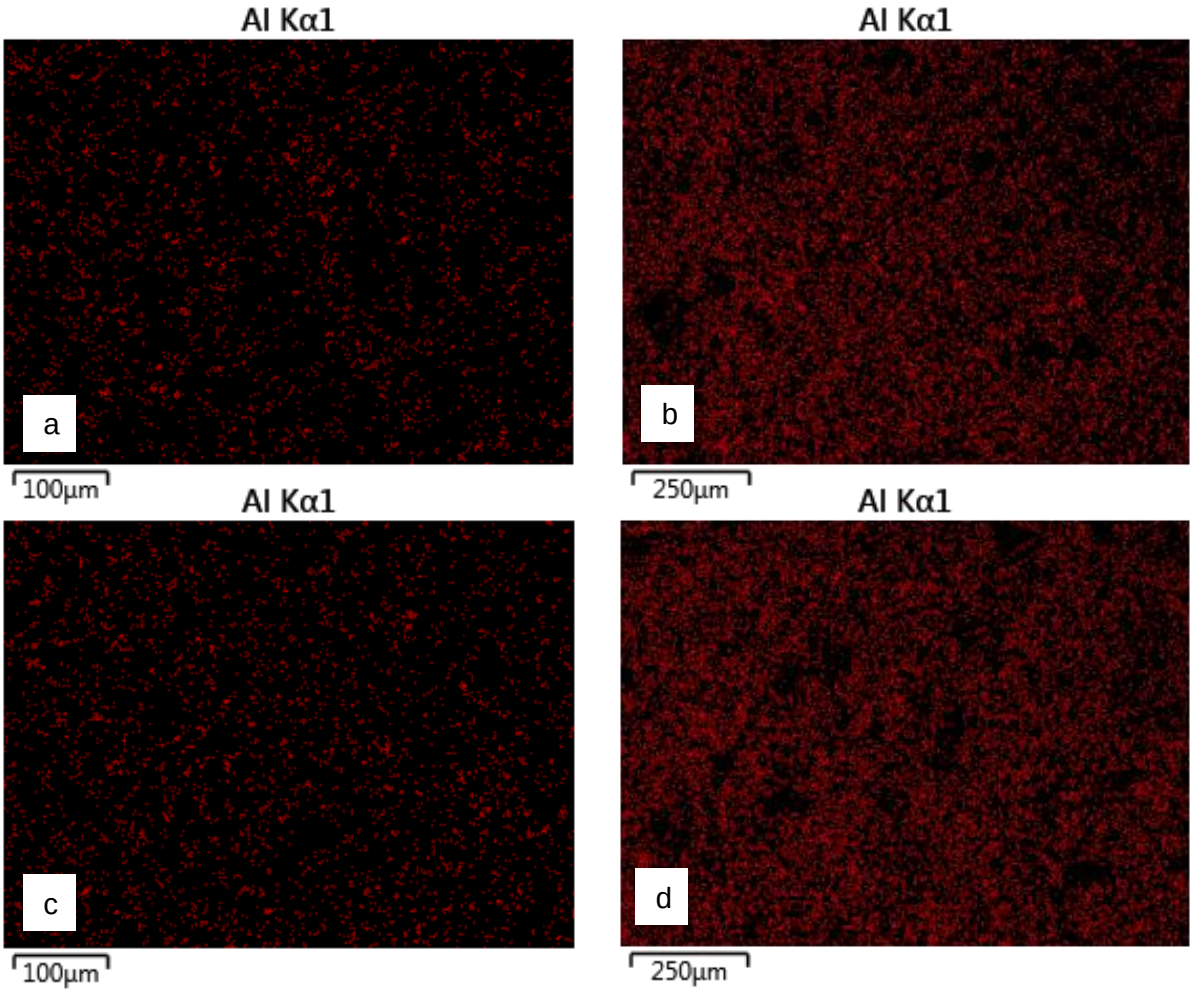


Fonte: A autora, 2024.

Percebe-se que as partículas de Alumina alpha dispersas no pó compósito se encontram recobertas pelas partículas do pó nanométrico de GDC. A Figura 24 apresenta a análise de EDX da alumina para amostras do pó compósito.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 24 - EDX para amostras do pó compósito com 10% de Alumina alpha, moídas por (a) 3h e (b) 6h em uma razão BPR de 10:1, e por (c) 3h e (d) 6h em BPR de 20:1.



Fonte: A autora, 2024.

É possível observar uma boa distribuição da fase reforço tanto nas amostras que passaram por 3h quanto nas que passaram por 6h de moagem. Além disso, nota-se que com o aumento do tempo de moagem (6h), há uma melhor distribuição da fase reforço. Isso fica evidenciado pela comparação dos EDX das amostras com a mesma quantidade de alumina e mesma razão BPR.

Então pode-se observar que a MAE foi eficiente para a formação de um pó compósito GDC-Al_2O_3 homogêneo, com boa distribuição de reforço.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO PÓ COMPÓSITO GDC-Al_2O_3

A partir das medidas de DRX obtidas para todas as 16 amostras, processadas por MAE, pode-se comprovar a presença de quatro composições de fase diferentes. O Dióxido de Cério (CeO_2), Óxido de Gadolínio (Gd_2O_3), Alumina (Al_2O_3), e uma nova composição de fase formada durante a moagem, o Óxido de Gadolínio de Alumínio ($Gd_4Al_2O_9$). A presença de cada uma dessas composições nas amostras foi mapeada na Tabela 3, e podem ser vistas nos difratogramas da Figura 25 e 26.

Tabela 3 - Tabela da presença de certas fases em cada uma das 16 amostras, sendo verde a denotação de presença da composição da fase.

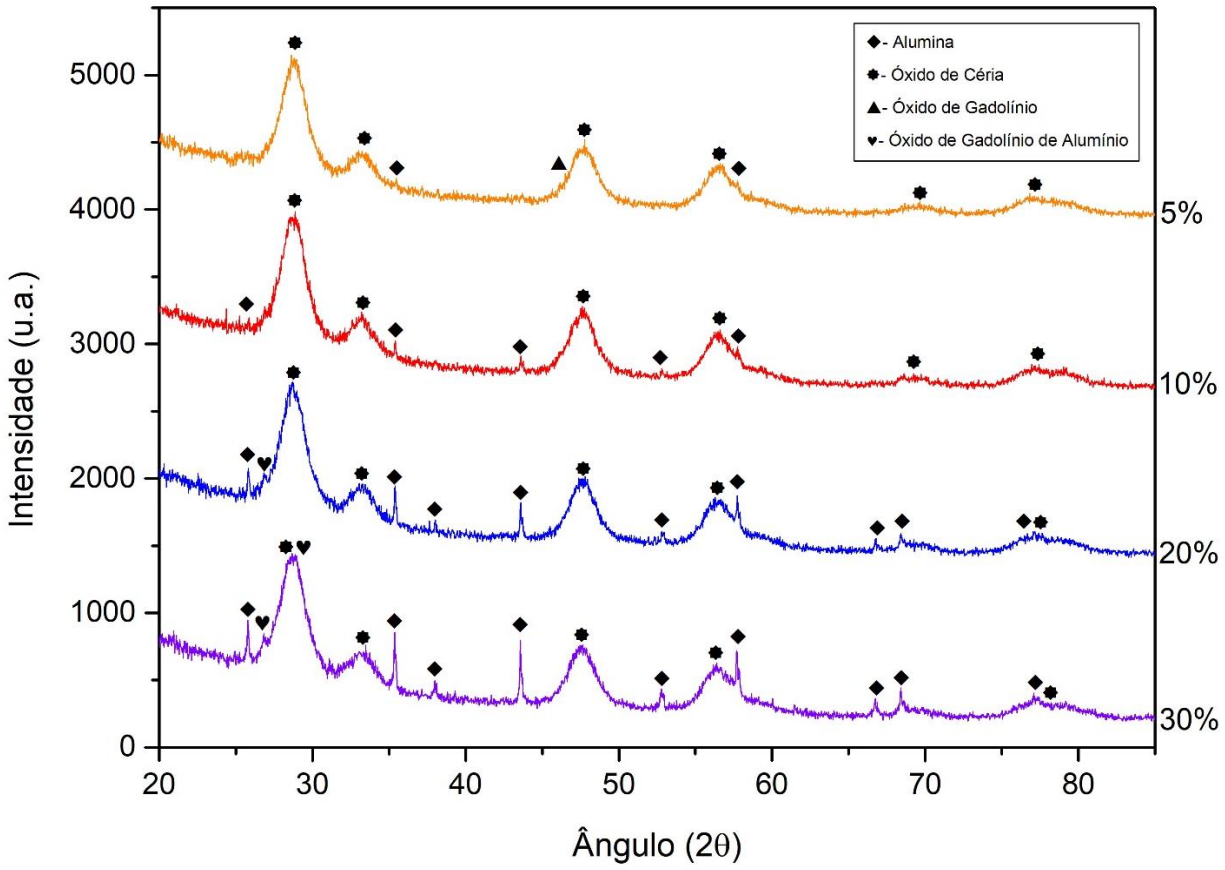
Proporção	Razão	Tempo	Al_2O_3	CeO_2	Gd_2O_3	$Gd_4Al_2O_9$
5%	10:1	3h	■	■	■	
		6h	■	■	■	
	20:1	3h	■	■	■	
		6h	■	■		■
10%	10:1	3h	■	■		
		6h	■	■		■
	20:1	3h	■	■	■	
		6h	■	■	■	
20%	10:1	3h	■	■		■
		6h	■	■		■
	20:1	3h	■	■		■
		6h	■	■		■
30%	10:1	3h	■	■		■
		6h	■	■		■
	20:1	3h	■	■		■
		6h	■	■		■

Fonte: A autora, 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

A partir desse ponto, este trabalho utilizará a nomenclatura Massa de alumina/Razão/Tempo de moagem (por exemplo, 5%/10:1/3h) referindo-se as amostras do pó compósito GDC-Al_2O_3.

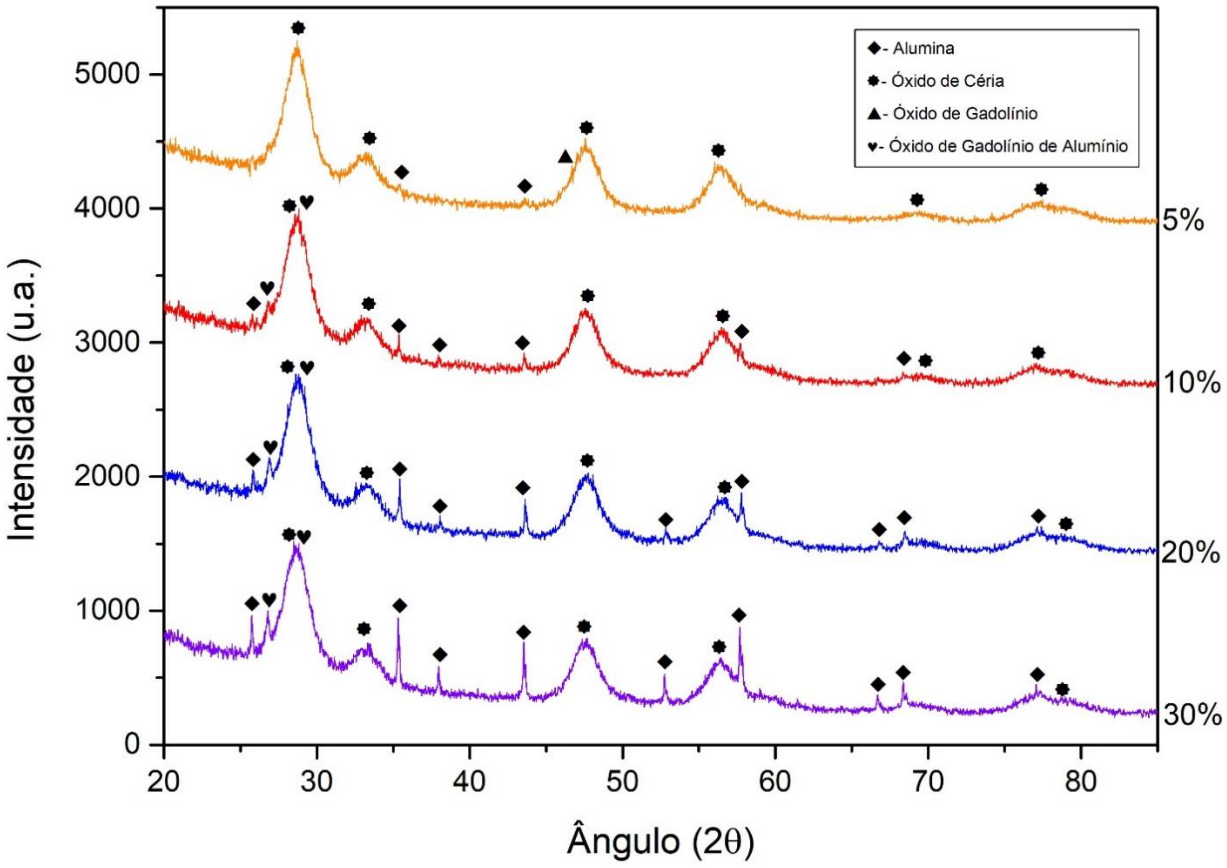
Figura 25 - Difratograma mostrando a composição de fases presentes nas amostras de 5%, 10%, 20% e 30% moídas na razão 10:1 por 3h.



Fonte: A autora, 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 26 - Difratograma mostrando a composição de fases presentes nas amostras de 5%, 10%, 20% e 30% moídas na razão 10:1 por 6h.



Fonte: A autora, 2024.

Através dos dados obtidos por DRX, percebe-se que a presença dos picos característicos da Alumina alpha é constante, a Figura 27 faz um comparativo entre as amostras com diferentes porcentagens de Alumina alpha em mesma condição de moagem e pode-se notar como os picos desta fase ficam cada vez mais intensos.

É possível notar a formação de uma nova composição de fase, o Óxido de Gadolínio de Alumínio ($Gd_4Al_2O_9$), com estrutura monoclínica, identificada na base de dados JCPDF 00-046-0396 (WANG, 1994). Percebe-se que, com o aumento da quantidade de Alumina alpha adicionada a GDC, esta nova fase foi identificada em todas as amostras, e seus picos característicos ficando cada vez mais intensos, indicando que a quantidade dessa fase está de fato aumentando, também se pode observar que em amostras com 6h de moagem essa fase aparece já com 10% de alumina alpha, enquanto nas amostras que passaram por 3h de moagem isso

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

só ocorre quando a alumina alpha está e 20%, indicando que aumento do tempo de moagem também favorece a formação dessa fase. Nota-se que a partir de 20%/10:1/3h sua presença é constante, isso se dá, pela maior proporção de massa de Alumina alpha nessas amostras.

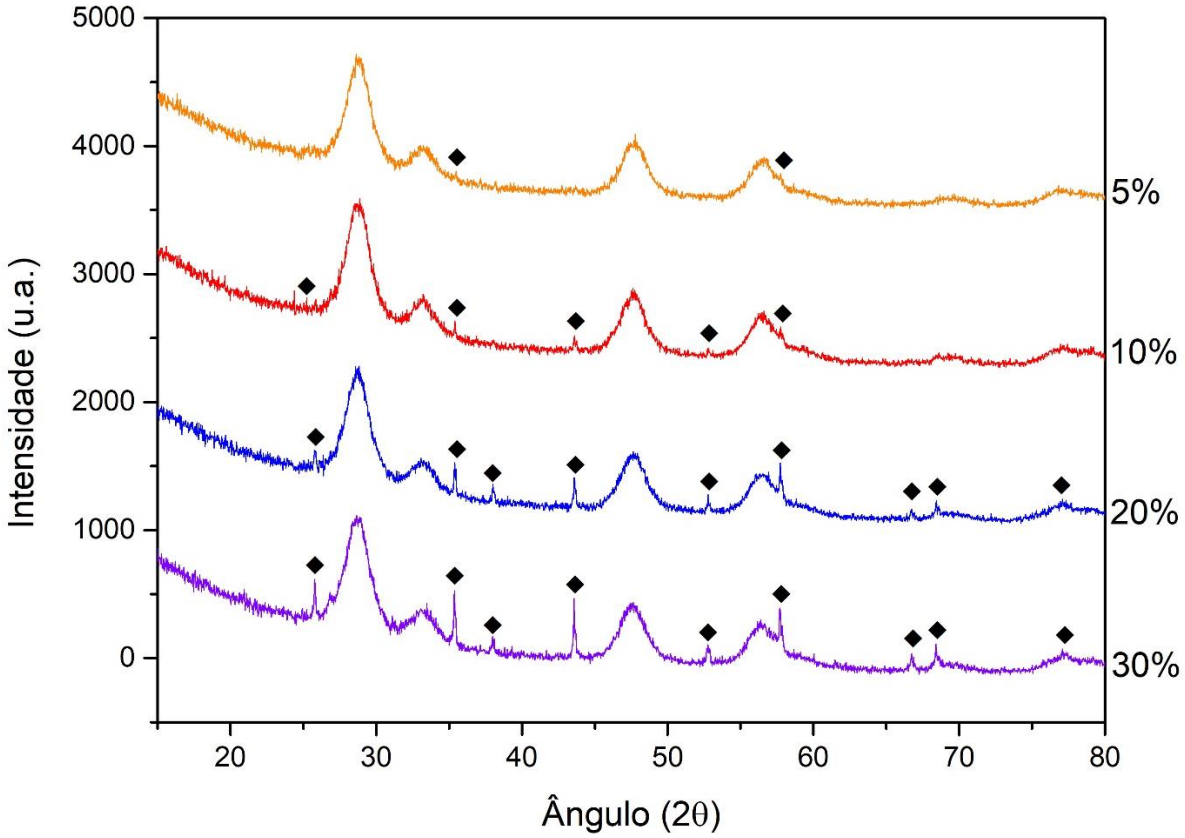
A fase $Gd_4Al_2O_9$ monoclínica já foi sintetizada em trabalhos anteriores, como SHIMADA; SAKAMOTO; YAMANE, (2001). Onde foi classificada como um aprimoradora das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, incluindo a tenacidade e resistência à fratura de cerâmicas frágeis.

Voltando na Tabela 4 pode-se notar que quando o $Gd_4Al_2O_9$ aparece, os picos de Óxido de Gadolínio perdem a intensidade, isso indica que o Gd pode estar sendo consumido na formação da nova fase. Entretando, as implicações disso só podem ser verificadas através da sinterização. O estudo de MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, (2014) indica que a alumina afeta principalmente as propriedades de contorno de grão, como consequência da depleção de Gd, possivelmente devido a heterogeneidades induzidas pela localização preferencial de fases secundárias nos contornos de grão.

A presença de GDC foi notada em todos os tempos de moagem, havendo uma variação na intensidade desses picos com o surgimento da nova fase.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 27 - Difratograma de amostras com diferentes porcentagens de massa de alumina moídas com a razão de 10:1 durante 3h, com foco nos picos da alumina alpha.



Fonte: A autora, 2024.

4.3 ANÁLISE DOS PICOS

Em todos os difratogramas foi possível observar a presença de um pico de difração intenso, que apresenta orientação cristalográfica preferencial (1 1 1), característico para Dióxido de Cério em estrutura cristalina tipo cúbica (fluorita) conforme a ficha cristalográfica n°. 88759 da ICSD (KÜMMERLE; HEGER, 1999). Mesmo com a formação da fase $Gd_4Al_2O_9$ monoclínica, a estrutura da GDC se manteve cúbica e a fase fluorita.

Este pico foi escolhido como representante do que pode estar acontecendo com todos os picos das amostras, sendo então, utilizado para o estudo do efeito do tempo de moagem no refinamento de cristalito e na microdeformação da rede cristalina. Foi utilizada a ferramenta *Peak Analyser* do software Origin, para

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

determinar a FWHM desse pico para cada umas das amostras. As análises foram realizadas nas amostras de 5% e 30% de Alumina alpha, e os valores de FWHM estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - FWHM para o plano cristalino (1 1 1) do Dióxido de Cério.

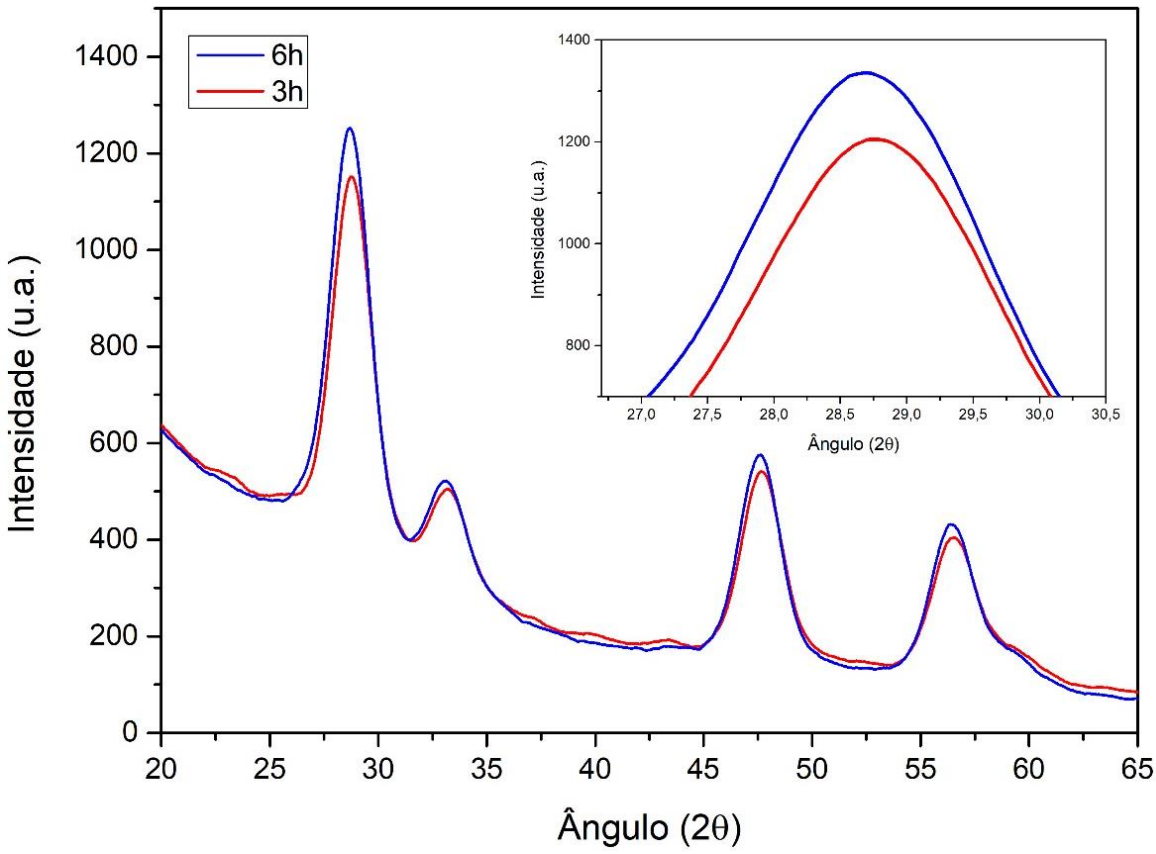
	Razão	Tempo	FWHM (°)
Amostra com 5%	10:1	3h	2,1258
		6h	2,1529
	20:1	3h	2,1773
		6h	2,1997
Amostra com 30%	10:1	3h	2,3168
		6h	2,3339
	20:1	3h	2,3845
		6h	2,5274

Fonte: A autora, 2024.

Comparando os valores de FWHM, conclui-se que o aumento do tempo de moagem, resulta no aumento dos valores de FWHM. Isso é provado visualmente na Figura 28, que compara o plano (1 1 1) da amostra 5%/10:1 moída por 3h com a amostra que passou por 6h de moagem nas mesmas proporções.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 28 - Plano cristalino preferencial (1 1 1) do Dióxido de Cério, para amostras 5%/10:1/3h e 5%/10:1/6h.

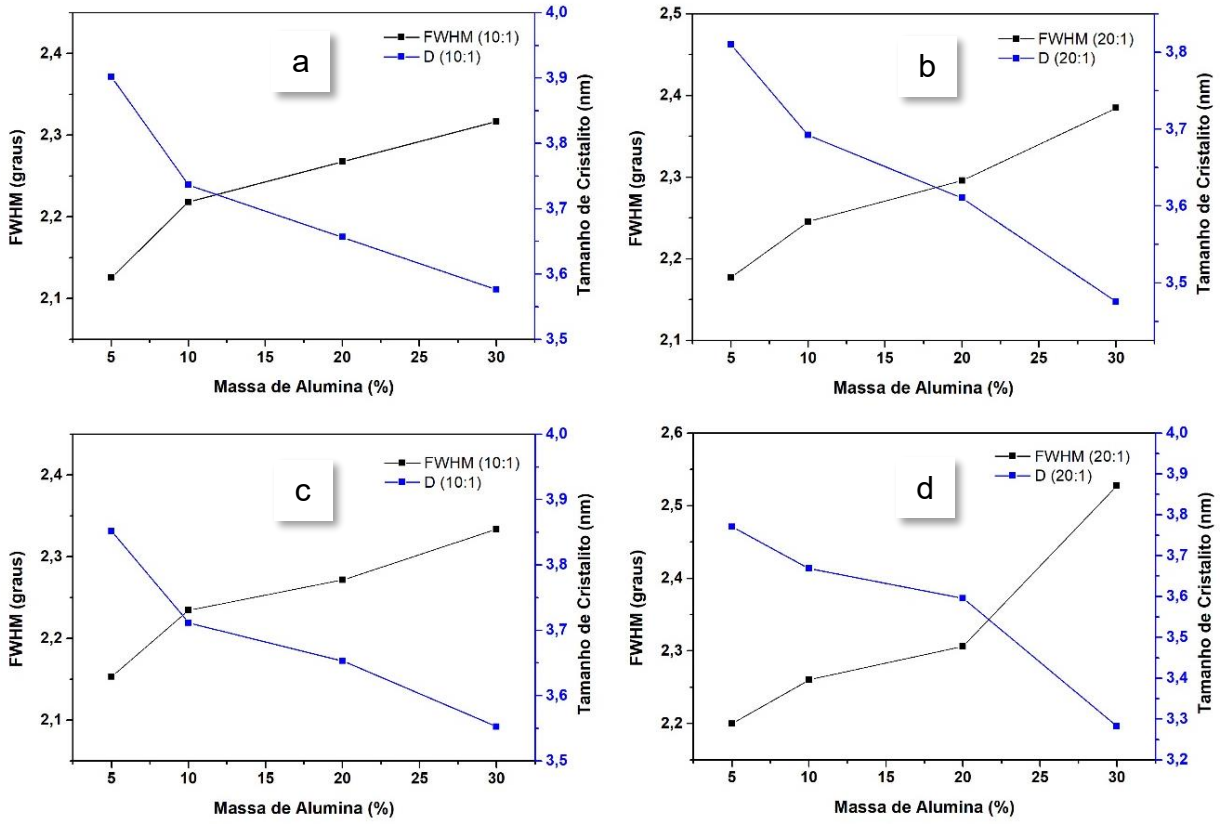


Fonte: A autora, 2024.

Essa informação sugere que houve refinamento do tamanho do cristalito durante a moagem, e/ou uma microdeformação da rede cristalina (CULLITY, 2014). Comprovado e quantificado o alargamento do pico, foram realizados os cálculos de tamanho de cristalito (D) do Dióxido de Cério, usando a equação de Scherrer (Equação 4). Considerando k = 0,91 pois a estrutura cristalina é cubica, e λ = 1,5406. Os tamanhos de cristalitos encontrados estão nos gráficos comparativos da Figura 29.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 29 - Comparação de FWHM e D do Dióxido de Cério para (a) amostras moídas por 3h com razão 10:1 e (b) 20:1, e (c) amostras moídas por 6h com razão 10:1 e (d) 20:1.



Fonte: A autora, 2024.

Como apontado anteriormente, houve um aumento dos valores de FWHM. E, segundo CULLITY, (2014) a relação entre FWHM e D é inversamente proporcional, o que está comprovado pelo comportamento observado nos gráficos.

As moagens feitas durante 3h (considerando as duas razões, 10:1 e 20:1) resultaram em um tamanho médio de cristalito de 3,6823nm, e as moagens de 6h (10:1 e 20:1) obtiveram um tamanho médio de cristalito de 3,6357nm, tendo esse mesmo pico no pó de partida GDC apresentado D médio de 4,637nm. Logo, podemos dizer que está acontecendo uma cominuição, mas não para valores de tamanho de cristalito com uma diminuição extremamente significativa.

Determinando os valores de FWHM para os picos característicos da Alumina de orientações cristalográficas preferenciais (0 1 2), (1 0 4), e (1 1 3) característicos da Alumina alpha com estrutura cristalina hexagonal da ficha cristalográfica n°.9774 da ICSD (FINGER; HAZEN, 1978), nas amostras 30%/10:1

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

moídas em 3h e 6h, e aplicando-os na equação de Scherrer, pode-se obter tamanhos médios de cristalito de 51,718nm e 51,284nm. Sendo o tamanho médio da Alumina alpha de partida 53,234nm. A redução dos cristalitos é mais notável nos picos de alumina alpha do que nos de GDC, pois as partículas do pó de Alumina alpha de partida eram bem maiores, passando então por uma quantidade maior de impactos durante a MAE.

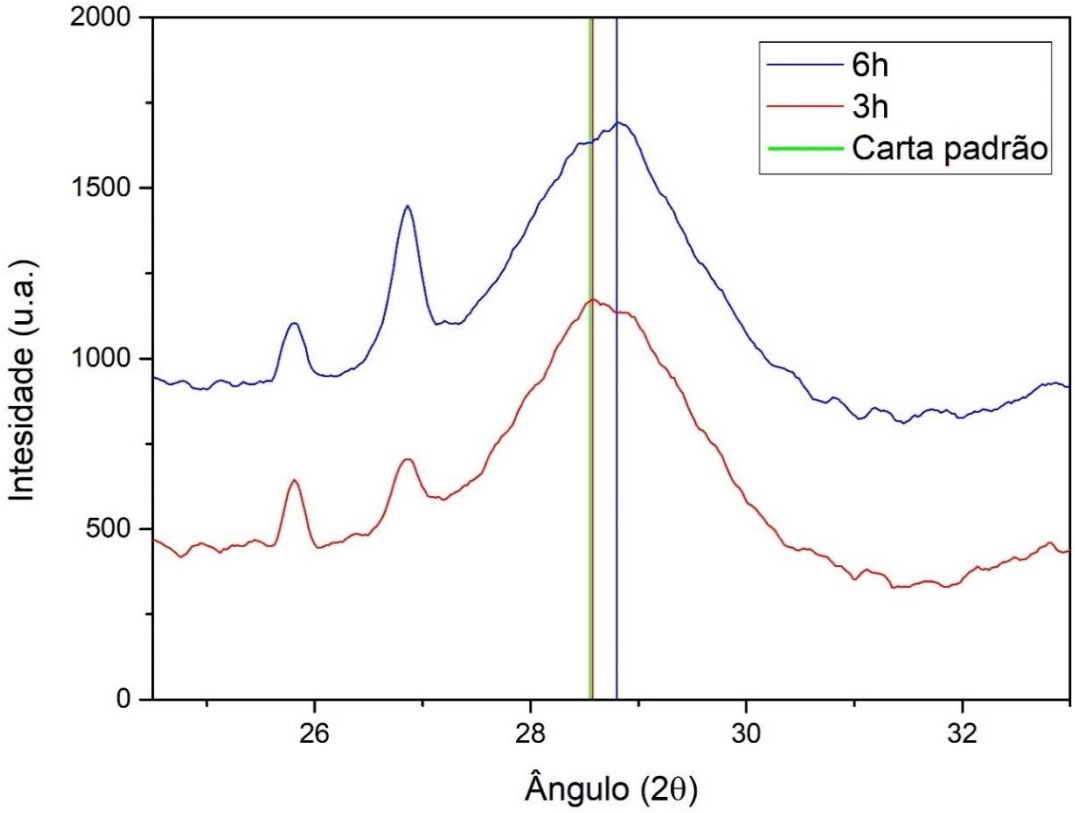
O tamanho de cristalito não corresponde ao tamanho do grão, entretando, a diminuição no tamanho do cristalito implica também em uma redução do tamanho de grão. De acordo com CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, (2016) quanto menor o tamanho do grão, maior será o número de contornos de grão, resultando em um aumento na resistência mecânica do material.

Portanto, pela variação do tamanho de cristalito, constata-se que de fato houve uma cominuição de partículas e um refino de cristalito durante a moagem, logo, os parâmetros estipulados nesse trabalho (aumento do tempo de moagem, razão e quantidade de massa de alumina) tem grande impacto no tamanho dos cristalitos da Alumina alpha.

Ainda com foco no pico orientação cristalográfica (1 1 1) em diferentes amostras, em uma análise mais detalhada observa-se que os mesmos estão com alguns graus de deslocamento, que pode ser observado na Figura 30. Valendo apontar que esse deslocamento de 2θ é mais acentuado nas amostras com maior porcentagem de Alumina.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Figura 30 - Plano cristalino (1 1 1) do Dióxido de Cério, para amostra 30%/20:1 com 3h e 6h de moagem.



Fonte: A autora, 2024.

Pode-se notar que o deslocamento do pico ocorreu para a direita, em relação a carta padrão, o que indica uma certa compressão dos planos, resultado de um esforço de compressão, compatível com os esforços aos quais as amostras são submetidas durante a moagem de alta energia. Esta indicação pode ser confirmada com o cálculo da distância interplanar para estrutura cristalina cúbica (Equação 5) e hexagonal (Equação 6), para amostra 30%/20:1 com diferentes tempos de moagem, e tendo o parâmetro da rede cristalina segundo as fichas n°.72155 (WOŁCYRZ; KEPINSKI, 1992) para moagem de 3h e 88759 da ICSD (KÜMMERLE; HEGER, 1999) para moagem de 6h para o pico de Dióxido de Cério, e as fichas n°.9774 (3h) e 9775 (6h) da ICSD para o pico de Alumina alpha (FINGER; HAZEN, 1978), os valores obtidos estão na Tabela 5.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Tabela 5 - Valores de distância interplanar de diferentes orientações cristalográficas, para amostra 30%/20:1 com diferentes tempos de moagem.

Pico de referência	Tempo de moagem	Parâmetro da rede cristalina (Å)	Distância interplanar (Å)
Dióxido de Cério (1 1 1)	3h	5,4124	3,1248
	6h	5,4100	3,1234
Alumina (0 1 2)	3h	a: 4,7406 c: 12,9326	3,4659
	6h	a: 4,7352 c: 12,9176	3,4619

Fonte: A autora, 2024.

Comparando as distâncias interplanares de 3h de moagem com as 6h, obteve-se valores de microdeformação da rede cristalina de 0,0448% para a GDC, e 0,1142% para a Alumina alpha. Sendo o objeto de estudo deste trabalho o efeito da MAE nas características microestruturais do pó compósito, pode-se indicar que a MAE é um eficiente método para introduzir microdeformação na rede do pó compósito. Desta forma, o mesmo não aborda uma análise aprofundada sobre o impacto da microdeformação da rede cristalina na resistência mecânica e na condutividade do material, essa investigação poderá ser explorada em estudos futuros.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi possível produzir o pó compósito GDC-Al_2O_3 através da moagem de alta energia, os pós obtidos em todas as condições de moagem apresentaram-se como um conjunto de pequenos aglomerados interconectados e com distribuição homogênea dos constituintes.

Foi possível identificar as fases constituintes do pó compósito, tais como Céria dopada com Gadolínio (fluorita) e Alumina alpha (hexagonal), bem como a presença de uma nova fase ($Gd_4Al_2O_9$) com estrutura monoclínica, que foi formada durante a moagem à medida que a porcentagem de massa de alumina alpha aumentou. A fase $Gd_4Al_2O_9$ monoclínica, segundo SHIMADA; SAKAMOTO; YAMANE, (2001) é classificada como um aprimoradora das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, incluindo a tenacidade e resistência à fratura de cerâmicas frágeis.

O Óxido de Gadolínio de Alumínio foi encontrado em amostras com maiores proporções de massa de Alumina alpha, consumindo a mesma, assim como o Gd, isso foi indicado pela diminuição da intensidade dos picos de Óxido de gadolínio inversamente proporcional ao aumento da intensidade dos picos da nova fase. O estudo de MARRERO-JEREZ; NÚÑEZ; FRADE, (2014) indica que a alumina tem impacto nas propriedades de contorno de grão, como consequência da depleção de Gd, e heterogeneidades induzidas pela localização preferencial de fases secundárias nesses contornos, entretanto, as implicações disso só podem ser verificadas através da sinterização.

Também se pode quantificar os tamanhos de cristalito das amostras, com base na largura à meia altura dos picos de DRX ajustados. Ao comparar valores obtidos para FWHM dos picos característicos de Alumina alpha hexagonal e Dióxido de Cério fluorita, pode-se apontar que o aumento do tempo de moagem, razão BPR e quantidade de massa de alumina alpha, resulta no aumento dos valores de FWHM, consequentemente, na diminuição do tamanho de cristalito. Indicando que a cominuição está acontecendo. De acordo com CALLISTER, RETHWISCH e WILEY, (2016), a redução do tamanho de cristalito também influencia no aumento da resistência mecânica, pois um menor o tamanho do grão, provoca um maior número de contornos de grão, aumentando a resistência mecânica do material.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

Com base nos resultados de FWHM e distância interplanar é possível dizer que as condições de MAE para este sistema estão sendo mais efetivas na deformação da rede cristalina e do refinamento de cristalito da alumina alpha do que da GDC. O deslocamento de pico para a direita percebido nos difratogramas, é o indicativo de compressão dos planos, resultado dos esforços causados durante a MAE. A confirmação veio através do cálculo da distância interplanar onde se obteve valores de microdeformação de 0,0448% para GDC e 0,1142% para a Alumina alpha.

De uma forma geral, as condições de moagem deste trabalho são eficientes na mistura e homogeneização dos pós formando um pó compósito.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização destes trabalhos, são sugeridas as seguintes abordagens:

- Estudar de forma mais minuciosa o efeito do tempo de moagem, comparando mais intervalos de moagem, por exemplo, de 2h, 4h, 6h, 8h e 10h.
- Partir de uma alumina no tamanho submicrométrica.
- Realizar as medidas de granulometria a laser dos materiais de partida e dos pós submetidos a MAE.
- Compactação e sinterização do pó para obter os corpos de prova dos compósitos.
- Caracterizar as amostras do compósito obtidos.
- Realização de ensaios de impedância para caracterizar as resistências elétricas de cada amostra e analisar os resultados para definir a melhor rota de MAE a ser aplicada neste sistema.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

7 REFERÊNCIAS

CALLISTER, William D. RETHWISCH, Jr. David G. Compósitos. In: CALLISTER, William D. RETHWISCH, Jr. David G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma Introdução. 9ª edição. Rio de Janeiro: Grupo Editorial Nacional, 2016. p. 581-592.

CAMARGO, Italo Leite de; ERBERELI, Rogério; LOVO, João Fiore Parreira Lovo, FORTULAN, Carlos Alberto. Planetary Mill with Friction Wheels Transmission Aided by an Additional Degree of Freedom. **Machines**, v. 7, n. 2, p. 33, abr. 2019.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials Science and Engineering**. 1ª edição. New York: Ed. Springer-Verlag, 1987.

CHIANG, Y; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. 1ª edição. New York: Ed. John Wiley & Sons, 1997.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. In: CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements os X-Ray Diffraction**. 3ª edição. Edinburgh Gate: Pearson Education Limited, 2014. p. 172-175.

FINGER, Larry W.; HAZEN, Robert M. Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar. **Journal of Applied physics**, v. 49, n. 12, p. 5823–5826, dec. 1978.

GONÇALVES, R. F.; CASTRO, D. A; SANTOS, M. R. C; FIGUEIREDO, A. T; BARRADO, C. M; LEITE, E. R; GODINHO, M. JR. **Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por micro-ondas**. Disponível em: https://www.scielo.br/j/ce/a/653Zs4PW3xLgVgLVzffBKgN/?lang=pt. Acesso em 15 abr. 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

GUTIÉRREZ, J. A. E. **Extração de ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro**. Disponível em: http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/84157. Acesso em 17 abr. 2024.

HABLITZEL, M.P; GARCIA, D.E; HOTZA, D. Interfaces fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina alpha/alumina alpha. **Revista Matéria**, v. 16, n. 3, p. 788 - 794, 2011.

HISAICHI, Ohnabe; MASAKI, Shoju; ONOZUKA, Masakazu; MIYAHARA. Kaoru; SASA, Tadashi. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine componentes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 4, p. 489-496, abr. 1999.

JUNIOR, Mario Godinho. **Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio para uso em células combustíveis**. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6127. Acesso em 15 abr. 2024.

KIM, Han Na; PARK, Hee Jung; CHOI, Gyeong Man. The effect of alumina alpha addition on the electrical conductivity of Gd-doped céria. **Journal of Electroceramics**, v. 17, p. 793–798. Dec. 2006.

KIRK-OTHMER. Aluminium oxide (alumina alpha). In: KIRK-OTHMER. **Encyclopedia Of Chemical Technology**. 4ª edição, v.2. New York: John Wiley and Sons, 1992. p. 152-178.

KRÖGER, F.A. AND VINK, H.J. In: SEITZ, F; TURNBULL, D., EDS. **Solid State Physics**. 1ª edição, v. 3. New York, Academic Press, 1956. p. 223.

KÜMMERLE, E. A.; HEGER, G. The Structures of C–Ce2O3+δ, Ce7O12, and Ce11O20. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 147, n. 2, p. 485-500, nov.1999.

LOKESH, Singh; SHANKAR, Sehgal; KULDEEP, K. **Saxena. Behaviour of Al2O3 in aluminium matrix composites: an overview**. Disponível em: https://www.e3s-

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2021/85/e3sconf_icmed2021_01028.pdf. Acesso em 27 ago. 2024.

MARRERO-JEREZ, J.; NÚÑEZ, P.; FRADE, J.R. Re-examination of effects of alumina alpha on bulk and grain boundary conductivities of CGO solid electrolytes**. Solid State Ionics**, v. 256, n. 1, p. 11-18, mar. 2014.

MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F. Scale-up Method of planetary ball mill**. Chemical engineering science**, v. 59, n. 24, p. 5909–5916, dec. 2004.

MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio – uma breve revisão. **Revista Cerâmica**, v. 54, p. 129-144. jun. 2008.

OGWUEGBU, Martin; ONYEDIKA, Gerald; HWANG, Jiann-Yang; AYUK, Asuwaji; PENG, Zhiwei; LI, Bowen; EJIKE, E.N.O.; ANDRIESE, Matt. Mineralogical Characterization of Kuru Cassiterite Ore by SEM-EDS, XRD and ICP Techniques. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v.10, n. 9, p. 855-863, 2011.

OLIVEIRA, Tatiane Potiguara. **Efeito da moagem de alta energia na densificação e microestrutura do compósito Al2O3-Cu**. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/19600/1/TatianePotiguaraOliveira_DISSERT.pdf. Acesso em 15 abr. 2024.

ORIGINLAB, Corporation. **Tutorials for Origin**. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5516437/course/section/6014440/Origin_Tutorial_2017_E.pdf. Acesso em 08 out. 2024.

PINTO, Gislâine Bezerra. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co**. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/15529/1/GislaineBP.pdf. Acesso em: 27 abr. 2024.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

ROCHA, Cassiano Duarte**. Estudo do processamento da alumina alpha visando aplicação em geometria hemisférica**. Disponível em: http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/CassianoDuarteRocha.pdf. Acesso em 15 abr. 2024

SHIMADA, M. et al. Phase transformation of Gd4Al2O9 at high temperature. Key. **Engineering Materials**, v. 132–136, p. 647–650, abr. 1997.

SHIMADA, M.; SAKAMOTO, T.; YAMANE, H. Preparation and high temperature strength of Gd4Al2O9/MgO composites. In: HEINRICH, Jürgen G.; ALDINGER, Fritz. **Ceramic Materials and Components for Engines**. 1ª edição. Weinheim: WILEY-VCH, 2001. p. 469–470.

SOUSA, Diogo. **Determinação de tensões residuais em materiais metálicos por meio de ensaio de dureza**. Disponível em: https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppmec/Diogo_A_de_Sousa.pdf. Acesso em 03 set. 2024.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p. 1-184, jan. 2001.

TURIBUS, Nolêto Sérgio. **Análise por difração de raios X do estado das tensões residuais em chapas de aço inoxidável duplex após soldagem**. Disponível em: http://antigo.nuclear.ufrj.br/DScTeses/teses2014/Tese_Sergio_Noleto.pdf. Acesso em 03 set. 2024.

UNICAMP, Instituto de Química. **Cálculo das Distâncias Interplanares e do Volume de Celas Unitárias.** Disponível em: https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_distancias_interplanares.pdf. Acesso em 12 out. 2024.

VIEIRA, Tábata Aires. **Estudo de tensão residual através de difração de raios X em aço carbono 1020**. Disponível em:

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06

https://wp.ufpel.edu.br/engmateriais/files/2019/02/TCC-T%C3%A1bata.pdf. Acesso em 04 set. 2024.

WANG, P. ICDD Grant-in-Aid. **Shanghai Institute of Ceramics**. Shanghai, Chinese Academy of Sciences, 1994.

WOŁCYRZ, M.; KEPINSKI, L. Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO2 catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La2O3 in La–Pd–O system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 99, n. 2, p. 409-413, ago. 1992

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v.49, p. 537–560, jan. 2004.

ZHANG, F L.; WANG, C. Y.; ZHU, M. **Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling**. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359646203005153?via%3Dihub. Acesso em 2024.

ZHANG, T.S.; J.; CHENG, H.; CHAN, S.H. Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions**. Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 3, p. 563-568, mar. 2006.

Versão Final Homologada
01/11/2024 14:06