



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS ESPECIAIS
PARA USO EM CONTROLE TÉRMICO DE SATÉLITES**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Helen Beatriz Ferreira (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
e-mail: hbferreira@gmail.com

Sergio Luiz Mineiro (LABAS/COCTE/INPE, Orientador)
e-mail: sergio.mineiro@inpe.br

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LABAS/INPE, Coorientadora)
e-mail: maria@las.inpe.br

COLABORADOR

Dr. João Marcos Kruszynski de Assis (DCTA/IAE/AMR)

Julho de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família.

Também agradeço ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro pelas conversas, ensinamentos e paciência ao longo de toda a orientação que me deu.

Agradeço à Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono pela oportunidade de fazer parte de seu grupo e ao CNPq pelo apoio financeiro e oportunidade cedida.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados pela infraestrutura para a realização das atividades e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) por permitir o uso de suas instalações e recursos para este projeto.

A Dra. Sayuri Okamoto pela colaboração na análise de massa específica real do pó.

Também agradeço à técnica Maria Lúcia Brison, pelas análises de MEV e EDX, essenciais para o desenvolvimento deste projeto, realizadas com grande excelência e ao Dr. João Marcos Kruszynski de Assis pela colaboração nas análises das amostras pelo Método de Rietveld.

RESUMO

As perovskitas são materiais estratégicos, alvo de muitas pesquisas científicas, devido as suas propriedades catalíticas, eletrônicas e magnéticas, as quais são influenciadas pelas condições de síntese e calcinação. Elas ganharam uma grande notoriedade com a descoberta da supercondutividade em alta temperatura. Um dos materiais com estrutura perovskita muito estudado nas últimas décadas é a manganita. As propriedades de interesse tecnológico desta cerâmica têm sido feitas pela dopagem do componente primário LaMnO_3 , em que os sítios de La são substituídos, por exemplo, por átomos de Ca ou Sr na rede cristalina. A motivação desta pesquisa no INPE ocorre pela necessidade de desenvolver controles térmicos mais eficientes para satélites, neste caso, desenvolvendo a manganita de lantânio dopada com Ca ou Sr, tendo como objetivo o processamento dessas cerâmicas e o estudo de suas características físicas e propriedades mecânicas. As cerâmicas de manganita de lantânio foram preparadas pela rota convencional do estado sólido. A mistura por via úmida com álcool isopropílico foi realizada em moinho com esferas de alumina em velocidade de rotação de 200 rpm por uma hora. Também foi adicionada uma pequena quantidade de dispersante DISPERLAN. Após o processo de mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C pelo período de 1 h, os pós foram então peneirados em uma peneira de malha 100 mesh e calcinados na temperatura de 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 6 h. A mistura, secagem em estufa e calcinação foram repetidas por quatro vezes e depois as amostras foram submetidas a quatro diferentes temperaturas de sinterização, 1300, 1350, 1400 e 1450 °C. Para as análises foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios X, picnometria, densidade pelo método de Arquimedes e análise pelo método de Rietveld. Foi verificada através das análises utilizadas a formação da fase perovskita desde a calcinação, que foi mantida nas quatro temperaturas de sinterização utilizadas e que quanto maior a temperatura de sinterização, mais densa a cerâmica se apresentou e com menor incidência de poros. A densidade relativa da cerâmica de manganita de lantânio dopada com cálcio ou estrôncio atingiu valores de 97%.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita.....	4
2.2 Processamento do pó cerâmico.....	5
2.2.1 Compactação	6
2.2.2 Calcinação	7
2.2.3 Sinterização	7
2.3 Análises e Caracterizações	9
2.3.1 Densidade pelo método de Arquimedes	9
2.3.2 Difratomia de raios X (DRX).....	9
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	9
2.3.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	10
2.3.5 Análise pelo método de Rietveld.....	10
2.3.6 Picnometria para determinação da massa real	11
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	12
3.1 Materiais utilizados.....	12
3.2 Produção das cerâmicas.....	13
3.2.1 Processamento dos pós	13
3.2.2 Compactação	14
3.2.3 Sinterização	14
3.1 Técnicas de caracterização utilizadas	14
3.3.1 Densidade relativa das cerâmicas	14
3.3.2 Difratomia de raios X	15
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	16
3.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)	16
3.3.5 Análise de Rietveld.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
4.1 Difratomia de raios X	17
4.1.1 Ciclos de calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO.....	17
4.1.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio sinterizadas.....	18
4.1.3 Ciclos de calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio – LSMO	19

4.1.4 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio sinterizadas.....	21
4.2 Análise morfológica da microestrutura das cerâmicas sinterizadas	23
4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio.....	23
4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio.....	25
4.3 Densidade relativa e Retração linear das cerâmicas sinterizadas	27
4.3.1 Densidade relativa e Retração linear das cerâmicas dopadas com cálcio – LCMO	27
4.3.2 Densidade relativa e Retração linear das cerâmicas dopadas com estrôncio – LSMO	28
5. CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral de uma perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b) [1].	4
Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotadas neste trabalho.	12
Figura 3: Fluxograma dos ciclos de processamento para a preparação do pós.	13
Figura 4: DRX do pó LCMO em função dos ciclos de calcinação.	18
Figura 5: DRX das cerâmicas LCMO sinterizadas em diferentes temperaturas. O padrão LCMO é referente à estrutura perovskita ortorrômbica.	19
Figura 6: DRX do pó LSMO em função dos ciclos de calcinação.	20
Figura 7: DRX das cerâmicas sinterizadas LSMO em diferentes temperaturas. O padrão LSMO é referente à estrutura perovskita ortorrômbica.	22
Figura 8: Micrografias das amostras LCMO sinterizadas em 1300 °C (a), 1350 °C (b), 1400 °C (c) e 1450°C (d) com aumento de 2000 vezes.	24
Figura 9: Micrografias das amostras LSMO sinterizadas em 1300 °C (a), 1350 °C (b), 1400 °C (c) e 1450 °C (d) com aumento de 2000 vezes.	25
Figura 10: Micrografias da superfície de fratura da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C (a), 1350 °C (b), 1400 °C (c) e 1450 °C (d) com aumento de 5000 vezes.	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de manganita de lantânio	12
Tabela 2: Resultados da análise de Rietveld das calcinações do pó LSMO.....	21
Tabela 3: Resultados da análise de Rietveld das cerâmicas sinterizadas LSMO.	22
Tabela 4: Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X das cerâmicas LCMO. ..	24
Tabela 5: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X das cerâmicas LSMO.....	27
Tabela 6: Retração linear e densidade relativa para as cerâmicas LCMO.	27
Tabela 7: Retração linear e densidade relativa para as cerâmicas LSMO.	28

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LABAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
COCTE - Coordenação de Laboratórios Associados
CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
DCTA - Departamento de Ciência e Tecnologia Espacial
IAE - Instituto de Aeronáutica e Espaço
AMR – Divisão de Materiais do DCTA/IAE
°C - Graus Celsius
DRX - Difractometria de raios X
EDX - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
LCMO - Manganita de lantânio dopada com cálcio
LSMO - Manganita de lantânio dopada com estrôncio
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ICDD - International Center for Diffraction Data
h - Hora
min - Minuto
mm - Milímetro
g - Grama
% - Porcentagem
MPa - Megapascal
rpm - Rotações por minuto
MnO₂ - Óxido de manganês
La₂O₃ - Óxido de lantânio
SrCO₃ - Carbonato de estrôncio
CaCO₃ - Carbonato de cálcio
Al₂O₃ – Óxido de alumínio
CuK α - Radiação característica de raios X do cobre
kV - Kilovolt
mA - Microampere

Å - Angstrom

° - Graus

θ - Ângulo característico em análise de raios-X (theta)

μm - Micrômetro

PVA - Álcool polivinílico

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

La - Lantânio

Sr - Estrôncio

O - Oxigênio

Ca - Cálcio

Mn - Manganês

Rwp - Índice ponderado de qualidade do refinamento em função dos pontos de perfil de difração de raios - X

RB - índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg

χ^2 - Precisão do ajuste do refinamento de Rietveld

1. INTRODUÇÃO

As perovskitas são materiais estratégicos, alvo de muitas pesquisas científicas, devido as suas propriedades catalíticas, eletrônicas e magnéticas, as quais são influenciadas pelas condições de síntese e calcinação. Esses materiais são cerâmicos e ganharam uma grande notoriedade com a descoberta da supercondutividade a alta temperatura. Alguns dos compostos com essa estrutura são: CaTiO_3 , BaTiO_3 , LaAlO_3 , SrTiO_3 . A estrutura cristalina de uma perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico, possuindo uma estequiometria ABX_3 , que consiste em unidades de octaedros (BX_6) compartilhando os vértices. O cátion B corresponde a um metal de transição, como Fe, Co, Ni ou Cu e o cátion A corresponde a um íon de terras raras, alcalino ou alcalino-terroso, como por exemplo, La, Na, Ca, Sr ou Ba [1, 2].

Assim, a estrutura perovskita é uma das mais interessantes que existem, pertence à família ternária das estruturas cristalinas com um empacotamento denso de ânions X, sendo este preferencialmente oxigênio, com dois tipos de sítios, um com coordenação seis e o outro com coordenação oito ou doze. Os sítios octaédricos podem conter pequenos cátions com estado de valência de oxidação um, dois, três, quatro, cinco ou seis, enquanto que nos sítios de coordenação oito ou doze, podem se localizar grandes cátions mono, di e trivalentes. Os componentes resultantes possuem uma ampla variedade de fórmulas químicas, propriedades e aplicações. Cada cátion A é cercado por doze ânions X numa coordenação dodecaédrica cúbica, e cada cátion B é cercado por seis ânions X, numa coordenação octaédrica. Cada ânion X é cercado por dois cátions do sítio B e quatro do sítio A [3].

Um dos materiais com estrutura perovskita muito estudado nas últimas décadas é a manganita. As perovskitas podem cristalizar-se em todas as simetrias possíveis, desde cúbica (alta simetria) até triclínica (muito baixa simetria). O estudo de manganitas com estrutura perovskita que exibem efeito de magnetorresistência colossal tem sido destaque por suas promissoras aplicações científicas e tecnológicas [4].

A propriedade de magnetorresistência colossal característica de alguns materiais, principalmente óxidos com estrutura perovskita baseados em manganês, permite mudar consideravelmente a resistência elétrica em presença de um campo magnético. As manganitas perovskitas com fórmula geral TAMnO_3 com T sendo um elemento de terras raras como La, Nd, Pr, e A sendo um íon bivalente como por exemplo o Ca, Sr,

Pb e o Ba, tem sido de considerável interesse recente devido as suas propriedades magnéticas e elétricas. Estes materiais podem ser utilizados como transdutores magnetorresistentes, sensores magnéticos, sistemas computacionais de memória e detectores infravermelhos. Essas propriedades podem ser melhoradas escolhendo-se os dopantes e sítios de substituição, rota de preparo e inserção de nanoestruturas [5-7].

As manganitas de lantânio dopadas com cálcio - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) exibem diversas propriedades magnéticas e de transporte e essas são dependentes da estequiometria e da estrutura dos materiais. As propriedades de interesse tecnológico desta cerâmica têm sido feitas pela dopagem do componente primário LaMnO_3 , em que os sítios de La são substituídos por átomos de Ca na rede cristalina [8,9].

Outro dopante para a manganita de lantânio muito utilizado é o estrôncio - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO). Esse material é um isolante ferromagnético, ferromagnético metálico e demonstra comportamentos paramagnéticos isolantes em altas temperaturas para diferentes concentrações de dopagem com Sr [10].

Materiais ferro magnéticos baseados no grupo de terras-raras como manganitas com composição típica $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15-0.60$) são interessantes por sua relação de temperatura de Curie ajustável de acordo com sua composição e seu relativamente grande momento magnético em temperatura ambiente. Manganitas de lantânio-estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cristalizam em uma estrutura perovskita distorcida e apresentam propriedades ferromagnéticas em uma ampla gama de conteúdo de estrôncio ($0.15 \leq x \leq 0.60$). A temperatura de Curie T_C do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ depende fortemente da composição química: que é máxima quando $x \approx 0.3$ ($T_{C_{\text{max}}} \approx 370$ K) e é bastante reduzida quando x varia de 0.3. Uma variação mais suave da T_C pode ser alcançada por substituições adicionais no sítios do manganês ou do lantânio [11, 12].

Para a dopagem, uma das formas utilizadas é a reação no estado sólido. A reação no estado sólido é geralmente conduzida misturando-se finamente os reagentes em pó para que ocorram as reações termicamente ativadas. As reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida e outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura, somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes [13].

Outro fator importante a ser considerado é a resistência mecânica da cerâmica, pois, a mesma deve ser suficiente para resistir ao uso em aplicações estruturais. Um dos fatores que mais influencia na resistência mecânica das cerâmicas é a porosidade, justificando assim o efeito da porosidade ser objeto de muito estudo. A principal rota de processamento de materiais cerâmicos é a tecnologia do pó, que geralmente resulta em uma fração de poros residual involuntária, em decorrência da limitação do processo de densificação na sinterização. O efeito da porosidade tem sido estudado principalmente através do módulo de elasticidade e resistência à flexão [14].

A motivação desta pesquisa no INPE se dá pela necessidade de desenvolver controles térmicos mais eficientes para satélites, neste caso desenvolvendo a manganita de lantânio dopada com cálcio ou estrôncio para exercer esta função. Este trabalho tem como objetivo o processamento de cerâmicas de manganita de lantânio e o estudo das características físicas e das propriedades mecânicas destas cerâmicas, especificamente as propostas a seguir relacionadas:

- i) A produção de cerâmicas do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$;
- ii) Estudar por difratometria de raios X a formação de fases cristalinas em função da composição química, da temperatura e do tempo de sinterização;
- iii) Estudar a relação entre a temperatura, tempo de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas das cerâmicas produzidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita

As perovskitas são óxidos cerâmicos mistos e ganharam uma grande notoriedade com a descoberta da supercondutividade a alta temperatura. A estrutura cristalina de uma perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico, possuindo uma estequiometria ABO_3 , que consiste em unidades de octaedros (BO_6) compartilhando os vértices. O cátion B corresponde a um metal de transição, como Fe, Co, Ni ou Cu e o cátion A corresponde a um íon de terras raras, alcalino ou alcalino-terroso, como por exemplo, La, Na, Ca, Sr ou Ba [1, 2].

A estrutura perovskita possui três tipos de átomos. Os cátions com raios iônicos menores (A) preenchem uma rede cúbica simples, os cátions com raios iônicos maiores (B) encontram-se nos centros das faces, enquanto no caso da manganita de lantânio o oxigênio ocupa o centro do corpo do cubo, o que pode ser visualizado na Figura 1. Alguns dos compostos com essa estrutura são $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $LaAlO_3$, $SrTiO_3$ [2].

Um dos aspectos interessantes da estrutura perovskita é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura.

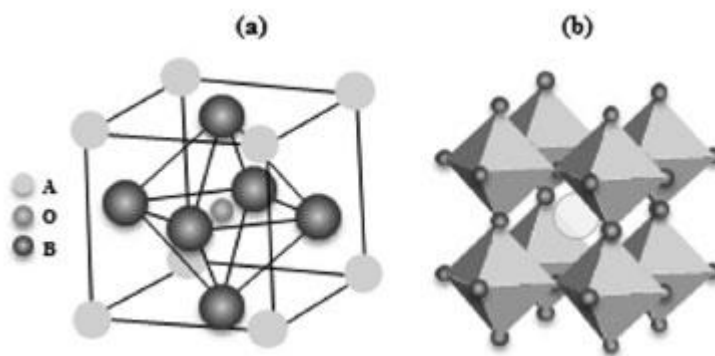


Figura 1: Estrutura geral de uma perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b) [1].

As estruturas perovskitas podem ser dopadas, em ambos os sítios A e B, com outros cátions. Os cátions com grande raio iônico, como o cálcio (Ca) e o estrôncio (Sr), substituem preferencialmente os sítios B e cátions com pequeno raio iônico (Co, Fe, Ni, Mn, Cr) preferem ocupar os sítios A. A estrutura cristalina é função da composição e não da estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial do oxigênio. Entretanto, estas substituições poderão ser tanto nas posições

substitucionais quanto intersticiais, causando modificações nas propriedades do material, como na transformação de fase, condutividade elétrica, estequiometria do oxigênio, expansão térmica, resistência mecânica e temperatura de sinterização. A família das perovskitas inclui muitos titanatos (CaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3), zirconatos (PbZrO_3 , BaZrO_3) e inúmeros outros compostos incluindo LaMnO_3 , LaGaO_3 , LaAlO_3 , KNbO_3 e LaCrO_3 [15,16].

A manganita de lantânio dopada com estrôncio tem fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e é considerado um composto de estrutura pseudo perovskita ou perovskita distorcida, pois ocorre uma transição da estrutura ortorrômbica (LaMnO_3) para a romboédrica ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), devido à influência da temperatura e do dopante. Neste composto a dopagem comumente varia de $0 < x < 1$. A substituição dos sítios B pelo dopante estrôncio tem influência na mudança das estruturas cristalinas, passando de estrutura romboédrica para a estrutura tetragonal, podendo até mesmo alterar para a estrutura cúbica [17-21].

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética [22, 23]. A transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante ocorre em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. O sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ recebe grande atenção da comunidade científica por apresentar a temperatura de Curie - T_c (temperatura de ordenamento magnético) próximo da temperatura ambiente, colocando-o com grandes possibilidades de aplicações tecnológicas. A composição LaMnO_3 cristaliza na estrutura perovskita e forma uma solução sólida na proporção $\text{La}/\text{Mn} = 0,908$ a $1,202$ em $850\text{ }^\circ\text{C}$; em temperatura mais alta ($1127\text{ }^\circ\text{C}$) a solução sólida reduz a proporção La/Mn para $0,91$ a $1,10$ [24].

Para o sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MnO}_x$, a maioria de estudos foi focalizado na solução sólida $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Esta composição é um isolante ferromagnético para $x < 0,18$; se torna um metal ferromagnético quando $0,18 < x < 0,5$ e induz a uma transformação para um isolante para substituição adicional de Ca ($x > 0,5$) [24].

2.2 Processamento do pó cerâmico

O processamento cerâmico de pós é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos que demonstrem resistência à flexão e alta tenacidade à fratura. O objetivo do

processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma máxima densificação na etapa de sinterização e, minimizando assim, a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial, tais como tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho das partículas, estabelecem as etapas subsequentes dos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

2.2.1 Compactação

A etapa de compactação dos pós é muito importante para se obter a densidade desejada e, consiste na prensagem uniaxial do pó em uma matriz, dando origem a um corpo conformado com resistência mecânica suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja feita de modo a minimizar os gradientes de densidade, distribuindo o pó previamente peneirado, de forma homogênea na matriz antes da prensagem, também para evitar efeitos da aglomeração dos pós. A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, com o objetivo de reduzir ao máximo a porosidade residual durante a sinterização. Pressões baixas de compactação fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, evidenciando falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões.

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó [25]. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e, como consequência, introduzir defeitos no compactado. A utilização de matrizes com dupla ação dos pistões de compressão, aplicando uma pressão uniaxial e bidirecional, fornece um compacto com melhor distribuição de densidade, pois são aplicadas pressões iguais na parte superior e inferior da matriz diminuindo os gradientes de densidade durante a compactação. Na prensagem uniaxial a utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, diminuindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico [26].

A manipulação dos corpos a verde pode se tornar difícil pela fragilidade após a compactação, por isso, é necessário promover uma resistência suficiente para o corpo se manter na forma desejável e para efetuar seu manuseio sem que ocorram quebras ou danos. O ligante ideal para esta finalidade deve ter um perfil de queima efetivo sem a formação de resíduos dielétricos, temperatura de transição vítrea baixa e alta resistência mecânica para a razão de peso molecular [27], o mais utilizado é o álcool polivinílico (PVA) [28,29].

2.2.2 Calcinação

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó com o objetivo de estabilizá-lo na sua estrutura cristalina. A etapa de calcinação é um ponto crítico, pois a temperatura, o tempo e a atmosfera ambiente exercem grande influência nas características físicas dos pós finais. De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área superficial das partículas diminui. Este fato está associado com o aumento na densidade do pó, para o qual contribuem a eliminação de micro porosidades e um aumento no tamanho e na densidade dos aglomerados. A calcinação pode servir também para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos, antes do uso do pó. A temperatura de calcinação é determinada pela temperatura de formação dos óxidos.

2.2.3 Sinterização

A etapa de queima (tratamento térmico) é determinante na obtenção das propriedades desejadas ao produto final, pois será transferida a energia térmica necessária para promover uma série de reações químicas e físicas como, por exemplo, decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização entre outras [30]. A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós, cristalinos ou não, compactados, são submetidos a uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado.

Na sinterização via estado sólido ocorrem reações que são termicamente ativadas. Algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida e outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura,

somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes. Em geral as reações no estado sólido envolvem três processos subsequentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e a contração volumétrica preenchendo a região de contato interpartículas.

A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade partículas maiores, envolvendo crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia. No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico [31, 32].

Na sinterização, as principais variáveis que determinam a sinterabilidade e a microestrutura de um pó compactado podem ser divididas em duas categorias: as variáveis da matéria-prima e as relacionadas à condição de sinterização. As que se referem às matérias-primas incluem composição química do pó compactado e a aglomeração de pó dentre outras. Essas variáveis influenciam a compressibilidade do pó e a sinterização (densificação e crescimento de grão). Em particular, para compactos que contenham mais do que dois tipos de pós, a homogeneidade da mistura em pó é importante. As outras variáveis na sinterização, principalmente as termodinâmicas, estão relacionadas com a temperatura, o tempo, a atmosfera, a pressão, o aquecimento e a taxa de resfriamento [33].

2.3 Análises e Caracterizações

2.3.1 Densidade pelo método de Arquimedes

O princípio de Arquimedes afirma que a força de empuxo sobre um objeto submerso é igual ao peso do líquido que é deslocado pelo objeto. Este método é aplicável, pois não podemos utilizar de instrumentos tradicionais como micrômetros e pinças, sendo que são utilizados materiais da metalurgia do pó (MP), onde contém corpo ligado a porosidade, assim por este meio, com a finalidade de aproximar este valor do real, para que seja possível comparar com a densidade teórica da amostra, e por fim obter a densidade relativa entre as mesmas citadas. A densidade de um sólido é em função da temperatura, e levando em conta a natureza de sua estrutura cristalina, pois diferentes tipos de polimorfos de um composto exibem diferentes densidades [34, 35].

2.3.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são assim chamados devido a sua natureza desconhecida. São radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente 1\AA . Através da técnica de difração de raios X (DRX), informações sobre a estrutura cristalina do material podem ser obtidas. A difração de raios X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno de espalhamento. Quando um feixe de raios X de um único comprimento de onda incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maioria da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada pelos outros átomos. Entretanto, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados. Em outras palavras, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal, permitindo assim o mapeamento desse plano cristalino e a análise da microestrutura.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada para a análise morfológica dos pós, esta técnica permite uma excelente visualização das amostras, através de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens se dá pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento

capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

2.3.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X) serve para análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas. Esta técnica é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico, resultante da incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra em análise. O espectrômetro de energia dispersiva possui um detector de estado sólido, na maioria das vezes é composto de um monocristal de silício dopado com lítio, onde um feixe de raios X entra no cristal, com alta probabilidade na absorção na interação com um elétron de um dos átomos de silício, produzindo um fóton-elétron de energia, em que o mesmo dissipa sua energia em interações estimuladoras dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de pares elétrons-buracos, onde existe uma boa correlação estatística entre a quantidade de energia dissipada e o número de pares elétrons-buracos gerados. O detector funciona juntamente com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que fornece análises como: curvas espectrais, mapeamento por linha e mapeamento por imagem [36,37].

2.3.5 Análise pelo método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado considerando alguns critérios. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Assim, os valores atingidos no final do

refinamento representam a estrutura cristalina real ou o resultado mais aproximado dela [38].

2.3.6 Picnometria para determinação da massa real

A técnica de picnometria serve para fazer a determinação da massa específica real dos pós. Através da técnica de picnometria de hélio, a amostra de pó ou de um corpo sólido é colocada dentro de uma câmara, que em seguida é pressurizada com gás hélio, com um valor de pressão predeterminado. O gás penetra nos poros interconectantes e/ou irregularidades superficiais da amostra. Em seguida, este gás é expandido em outra câmara, com pressão inicial zero e a pressão final é função do volume ocupado pela amostra. Como o volume e a temperatura das câmaras e a massa da amostra são conhecidos, a densidade da amostra pode ser determinada, admitindo o comportamento ideal do gás He.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item são apresentados os materiais utilizados na preparação dos pós estudados - manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO) e manganita de lantânio dopada com cálcio (LCMO) - e o processamento e caracterizações adotados para análise das cerâmicas. O fluxograma mostrado na Figura 2 a seguir resume as etapas realizadas neste trabalho.

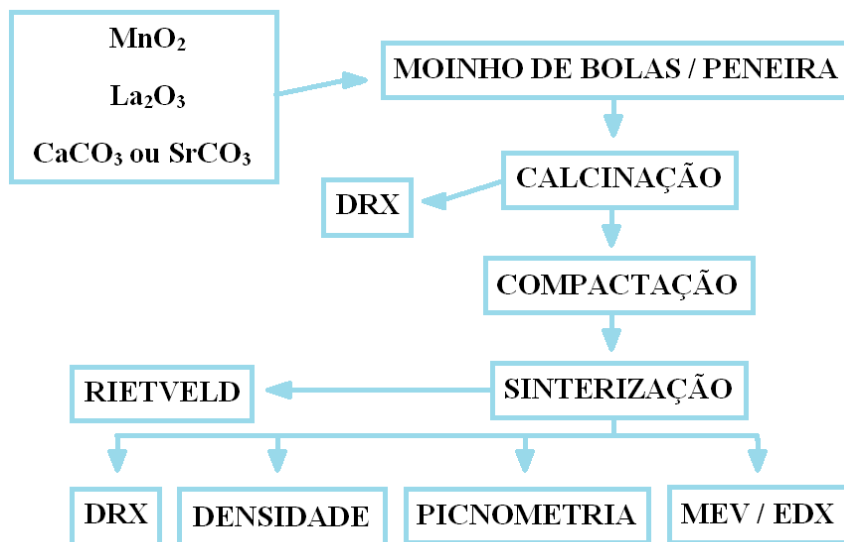


Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Para o processamento dos pós de manganita de lantânio foram utilizadas matérias-primas de alta pureza. A Tabela 1 mostra os materiais empregados.

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de manganita de lantânio

Reagente	Pureza (%)	Fabricante
La_2O_3	99,9	Vetec Química Fina Ltda
MnO_2	99,0	Sigma Aldrich
$CaCO_3$	99,0	Dinâmica Química Contemporânea
$SrCO_3$	97,0	Vetec Química Fina Ltda
Álcool Isopropílico	97,0	Proquimios Ltda

3.2 Produção das cerâmicas

3.2.1 Processamento dos pós

As cerâmicas policristalinas de LCMO e LSMO foram preparadas da mesma forma pela rota convencional do estado sólido. Antes da etapa de mistura foi realizada a secagem dos pós. O CaCO_3 , o MnO_2 e o SrCO_3 foram mantidos em forno por três horas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e o La_2O_3 mantido no forno por duas horas a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade estequiométrica dos óxidos foram medidas e o processo de mistura foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas, utilizando velocidade de 200 rpm por uma hora. Foram utilizadas esferas de alumina. Também foi adicionada uma pequena quantidade de dispersante (disperlan) para controle reológico da suspensão cerâmica, na tentativa de melhorar a interação entre as partículas e, conseqüentemente, fazer uma mistura eficiente. Após o processo de mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pelo período de 1 h.

Os pós foram então peneirados em uma peneira de malha 100 mesh e calcinados na temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e tempo de permanência de 6 h. As etapas ou ciclos de processamento de mistura, peneiramento e calcinação foram repetidos por mais três vezes, para garantir uma melhor homogeneidade na mistura do pó. O fluxograma apresentado na Figura 3 resume as etapas realizadas para a preparação dos mesmos.

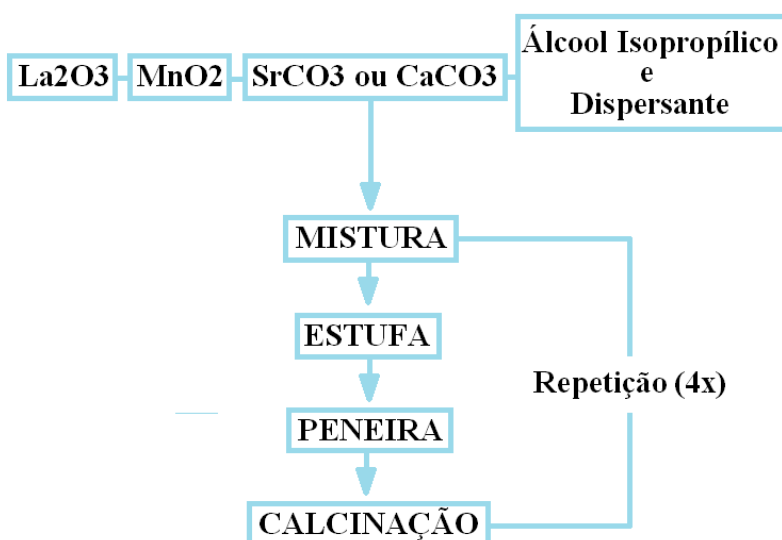


Figura 3: Fluxograma dos ciclos de processamento para a preparação do pó.

3.2.2 Compactação

A compactação de amostras foi realizada em uma prensa hidráulica através de matriz de aço. O pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência para o manuseio com uma pressão de 800 MPa e, as amostras obtidas foram posteriormente prensadas isostaticamente a 300 MPa.

Foi utilizada uma matriz de aço para produzir compactados a verde no formato de pastilhas, com dimensões aproximadas de 13 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A quantidade de 5% em massa de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada aos pós para melhorar a compactação e manter a conformação dos mesmos. Na matriz foi utilizada estearina para lubrificação, para reduzir o atrito entre o pó cerâmico e as paredes da matriz, facilitando a ejeção da pastilha compactada e evitando danos a superfície da matriz, por ser a cerâmica um material de maior dureza.

3.2.3 Sinterização

Depois de prensadas, as amostras foram sinterizadas a 1300, 1350, 1400 e 1450 °C por seis horas. Foram estabelecidas diferentes temperaturas, para estudo da mudança da microestrutura em cada uma das temperaturas. O forno utilizado foi do tipo resistivo com atmosfera ambiente.

3.1 Técnicas de caracterização utilizadas

3.3.1 Densidade relativa das cerâmicas

Para o cálculo de densidade relativa das amostras sinterizadas foi realizada a relação entre a densidade calculada pelo princípio de Arquimedes [33], com a densidade de cada manganita estudada. Para as amostras LCMO foi adotada a densidade da ficha padrão de difração de raios X do ICDD com valor de 6,11 g/cm³, e para as amostras LSMO a massa específica real dos pós feita pelo uso da técnica de picnometria de hélio, com valor de 6,51 g/cm³.

O cálculo da densidade aparente das amostras sinterizadas foi obtido utilizando o princípio de Arquimedes, que se baseia na imersão do corpo de prova em água destilada. Realizaram-se medições em uma balança de precisão (10⁻⁵ g) com um conjunto experimental específico para o método de Arquimedes, contendo um tripé de suporte apoiado na balança e haste de suporte da amostra com apoio no prato da balança

[33]. O meio de imersão empregado foi a água. Os cálculos se baseiam nos valores de massa das amostras medidos em diferentes condições. Foram utilizadas as equações descritas a seguir [34].

$$AA = [(P_u - P_s) / P_s] \times 100$$

$$P_a = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] \times 100$$

$$\rho_a = P_a / AA$$

Sendo que:

AA é a absorção de água (%);

P_a é a porosidade aparente (%);

P_s é a massa seca da amostra, medida após secagem em estufa em 100 °C;

P_i é a massa da amostra imersa em água, após 2 horas em ebulição e 24 horas de repouso;

P_u é a massa da amostra úmida, com a secagem da superfície para retirada do excesso de água;

ρ_a é a densidade aparente.

A densidade relativa (DR) foi calculada pela relação entre a densidade aparente e a densidade teórica (ρ_T) de cada composição estudada, dada pela equação a seguir:

$$DR = (\rho_a / \rho_T) \times 100$$

3.3.2 Difratomia de raios X

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg [35], foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós e nas cerâmicas sinterizadas. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo Xpert Pro, do LAS/CTE/INPE. As condições estabelecidas para a análise das amostras foram radiação CuKα obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise microestrutural das cerâmicas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite uma excelente visualização das amostras, através de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens se dá pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. Os equipamentos utilizados foram um microscópio eletrônico marca Tescan Vega, e um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) Tescan Mira3, alocados no LABAS/INPE. No caso das cerâmicas estudadas não foi necessário efetuar o recobrimento de superfície com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras.

3.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

Foi utilizada a técnica Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X para a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas, utilizando o mesmo equipamento da análise de MEV, o microscópio marca Tescan modelo Mira3.

3.3.5 Análise de Rietveld

A análise de Rietveld foi feita utilizando o software GSAS e a interface EXPGUI para a quantificação das fases formadas e os respectivos valores dos parâmetros de rede. O difratograma observado foi obtido num processo de varredura passo a passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante para que os valores obtidos no final do refinamento representassem a estrutura cristalina real ou fosse o mais próximo da mesma.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio ou cálcio.

4.1 Difratomia de raios X

Para identificação e estudo das estruturas cristalinas das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio ou cálcio, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X. Os resultados podem ser visualizados nos itens a seguir.

4.1.1 Ciclos de calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO

Os difratogramas da cerâmica LCMO após os quatro ciclos de mistura em moinho e calcinação podem ser visualizados na Figura 4.

O espectro identificado como Padrão LCMO é baseado em fichas da fase perovskita desejada, baseado nas fichas ICDD 01-089-8078 ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) e ICDD 01-089-6933 ($\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$), ambas de estrutura ortorrômbica, com ângulo de incidência dos raios X e intensidades muito semelhantes, mas com composições químicas ligeiramente diferentes. Quando comparado o espectro padrão LCMO com os da cerâmica LCMO em cada calcinação, observa-se a formação da fase perovskita desejada.

No primeiro ciclo é observado o início da formação da fase desejada com o surgimento de seus picos característicos, posicionados em conformidade com o padrão LCMO inserido no gráfico (linhas verticais na base do eixo 2θ). Também se notam picos de intensidades reduzidas, dentre eles os mais evidentes entre 25 e 30° , que possivelmente ainda não reagiram para a constituição da estrutura perovskita. Pelo espectro da segunda calcinação observa-se que ocorreu a quase totalidade da formação da estrutura perovskita ortorrômbica, situação que se mantém para os outros ciclos com os espectros apresentando apenas uma singela diferença na intensidade de alguns picos.

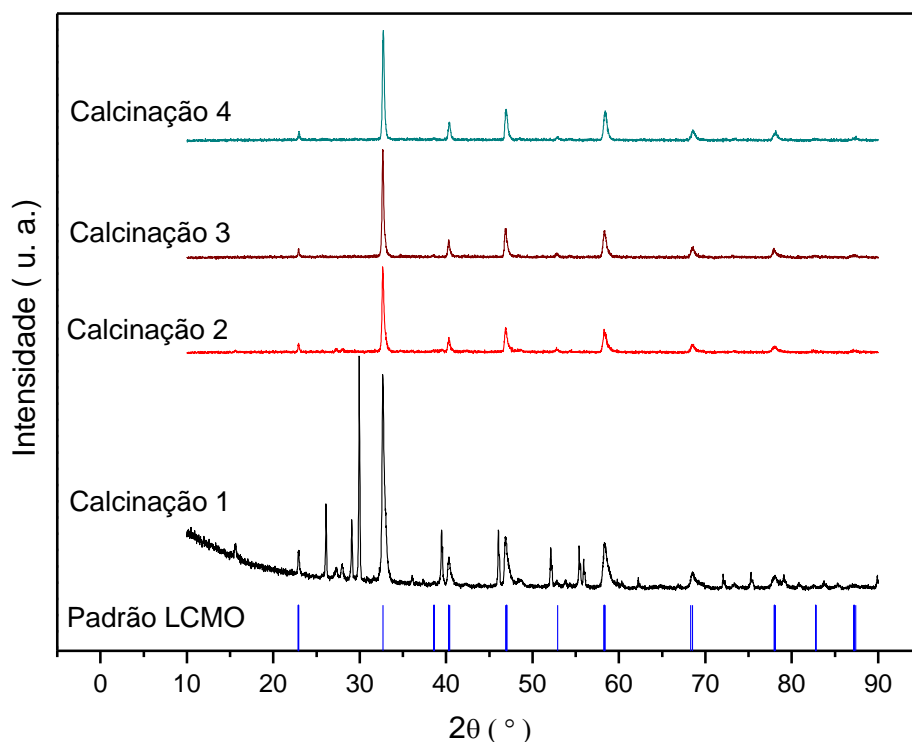


Figura 4: DRX do pó LCMO em função dos ciclos de calcinação.

4.1.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio sinterizadas

A caracterização por difratometria de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas nas quatro temperaturas utilizadas pode ser visualizada na Figura 5. Observa-se que para todas as temperaturas utilizadas, os picos dos espectros das cerâmicas produzidas foram bem definidos e coincidiram com o do espectro padrão LCMO. A alta cristalinidade das cerâmicas produzidas indica que os parâmetros de tempo e de temperatura empregados foram adequados. O padrão da estrutura cristalina ortorrômbica observada nos pós se manteve nas amostras cerâmicas.

Nota-se que os espectros são muito similares e que há apenas pequenos picos na amostra sinterizada a 1300 °C, que podem ser considerados ruídos por sua baixa intensidade ou indicar que o aumento de temperatura contribuiu para uma melhor obtenção da fase perovskita desejada.

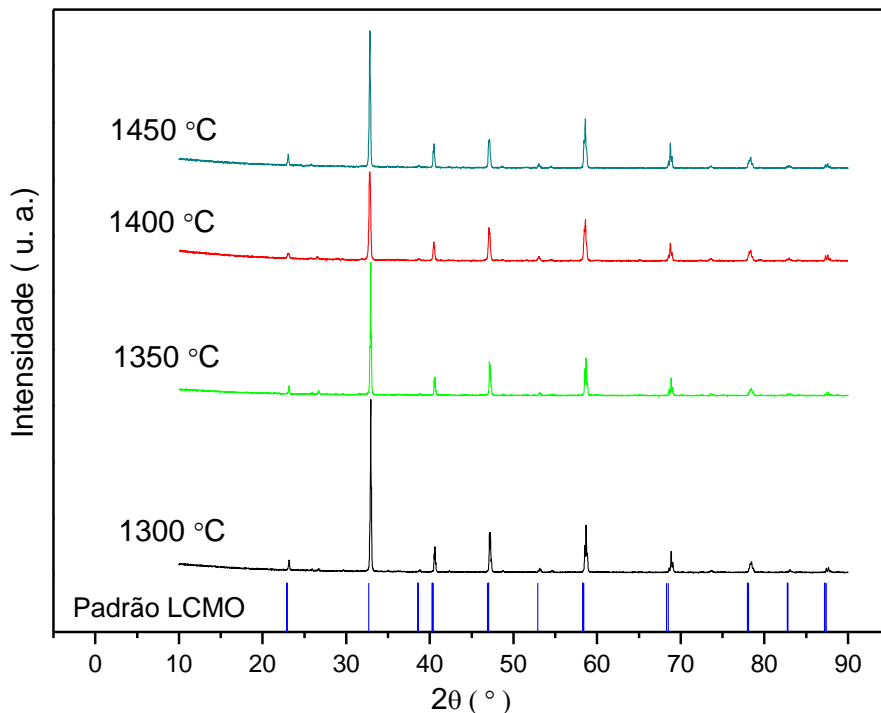


Figura 5: DRX das cerâmicas LCMO sinterizadas em diferentes temperaturas. O padrão LCMO é referente à estrutura perovskita ortorrômbica.

4.1.3 Ciclos de calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio – LSMO

Na Figura 6 estão reunidos os espectros por difratometria de raios X da mistura da cerâmica LSMO em cada ciclo de processamento, ou seja, após cada etapa de mistura e calcinação. A ficha padrão utilizada foi a ICDD 00-053-0058 para identificar a estrutura cristalina esperada para as cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio. É notória a diferença entre o espectro da cerâmica antes de qualquer calcinação, somente como mistura, e após a primeira calcinação. Indicando que esta etapa no processamento é crucial e está sendo efetiva para a obtenção da fase desejada.

O espectro do primeiro ciclo de processamento possui alguns picos diferentes em relação aos outros, indicando que apenas uma mistura e uma calcinação não foram suficientes para a obtenção da perovskita e que a repetição do processo é importante para garantir a formação da mesma. Os difratogramas dos pós cerâmicos LSMO não apresentaram diferenças significativas a partir da segunda calcinação e demonstraram que nos demais ciclos de processamento a fase perovskita pretendida é formada e se mantém. Todos os picos da ficha padrão LSMO utilizada foram encontrados nos pós analisados.

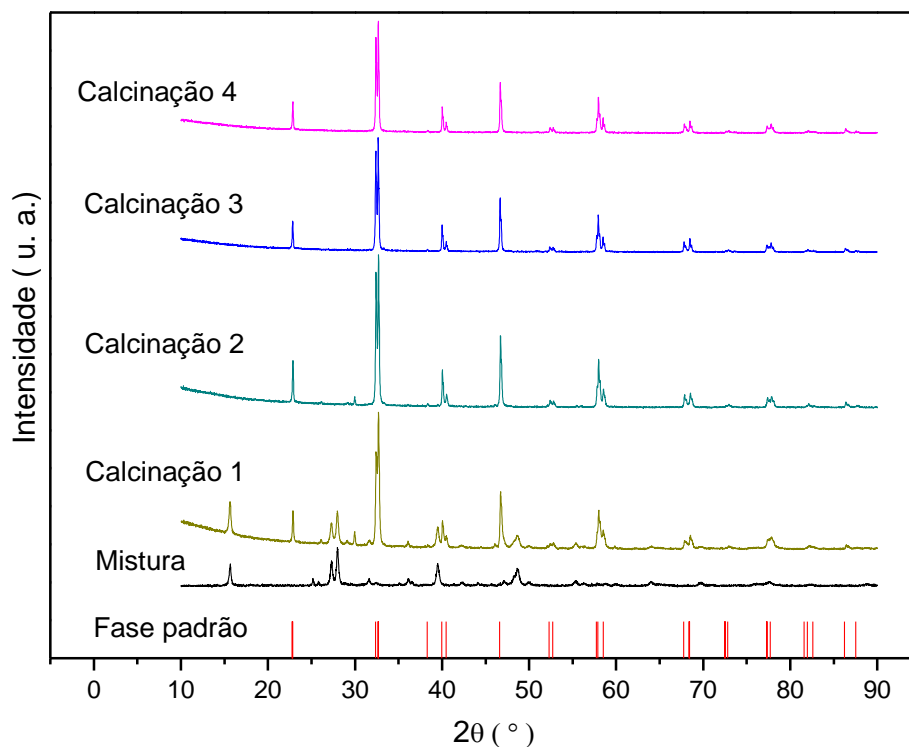


Figura 6: DRX do pó LSMO em função dos ciclos de calcinação

Para confirmação das fases obtidas por meio da análise de DRX foi efetuada a análise pelo método de Rietveld para a cerâmica LSMO. A Tabela 2 mostra a análise de Rietveld feita nas amostras calcinadas. Por esta análise as fases constitutivas dos pós analisados são quantificadas e a sua evolução pelo efeito do tratamento térmico de calcinação é melhor entendido.

Na tabela pode ser observado que a formação da composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ teve início na primeira calcinação e permaneceu como a fase de maior quantidade após a quarta e última calcinação. O elemento La, na forma de óxido e hidróxido, permanece de forma residual no pó na segunda calcinação e somente reage completamente com os demais elementos na terceira etapa de tratamento térmico. Também pode ser observado na Tabela 2 que a fase $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ tem a sua formação na primeira calcinação e foi identificada como a composição com a segunda maior quantidade entre as fase presentes no pó LSMO. A composição $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,84}$ foi formada na segunda etapa de calcinação e ainda permaneceu de forma bem reduzida após as 24 h de calcinação.

Tabela 2: Resultados da análise de Rietveld das calcinações do pó LSMO.

Análise de Rietveld	Calcinação 1	Calcinação 2	Calcinação 3	Calcinação 4
c-La ₂ O ₃ (%)	0,28	-	-	-
h-La ₂ O ₃ (%)	3,36	1,96	-	-
La(OH) ₃ (%)	24,69	-	-	-
SrO ₂ (%)	1,35	-	-	-
La _{0,96} Mn _{0,96} O ₃ (%)	24,99	58,82	45,85	36,24
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃ (%)	45,33	37,05	52,52	63,59
Sr ₂ MnO _{3,84} (%)	-	2,17	1,63	0,17
Rwp (%)	4,36	4,96	6,13	6,12
RB (%)	5,76	6,36	6,86	6,35
χ^2	1,625	1,485	1,475	1,419

4.1.4 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio sinterizadas

A Figura 7 mostra a caracterização por difratometria de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas nas quatro temperaturas estudadas. Os picos difratados das amostras aparecem nos difratogramas com alta cristalinidade e tem a posição do ângulo 2θ coincidentes com o padrão da estrutura cristalina ortorrômbica da fase perovskita. Não foi verificada mudanças em relação aos picos entre um e outro espectro com o aumento da temperatura de sinterização. Para confirmar a formação da fase desejada, as cerâmicas LSMO sinterizadas foram submetidas à análise pelo método de Rietveld, cujos resultados estão inseridos na Tabela 3. Para as cerâmicas LSMO sinterizadas a análise apresentou como resultado a formação de outras duas fases majoritárias diferentes das encontradas na calcinação (Tabela 2). A fase La_{0,875}Sr_{0,125}MnO₃ foi formada na primeira etapa de sinterização e se manteve estável ao longo dos aumentos de temperatura ao que o material foi exposto. A fase La_{0,784}Sr_{0,18}Mn_{0,974}O₃ foi originada na primeira sinterização mas teve a sua quantidade reduzida ao final da quarta etapa de sinterização. Fato contrário observado para a fase La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃, que apesar de ter uma quantidade bem inferior as duas citadas anteriormente, teve um aumento de quantidade

calculada observado entre a primeira e a quarta sinterização. Estas fases apresentam o difratograma com intensidades e ângulo de Bragg muito parecidos, por isso todas se identificam com o padrão LSMO inserido nos gráficos da Figura 7 para a fase perovskita.

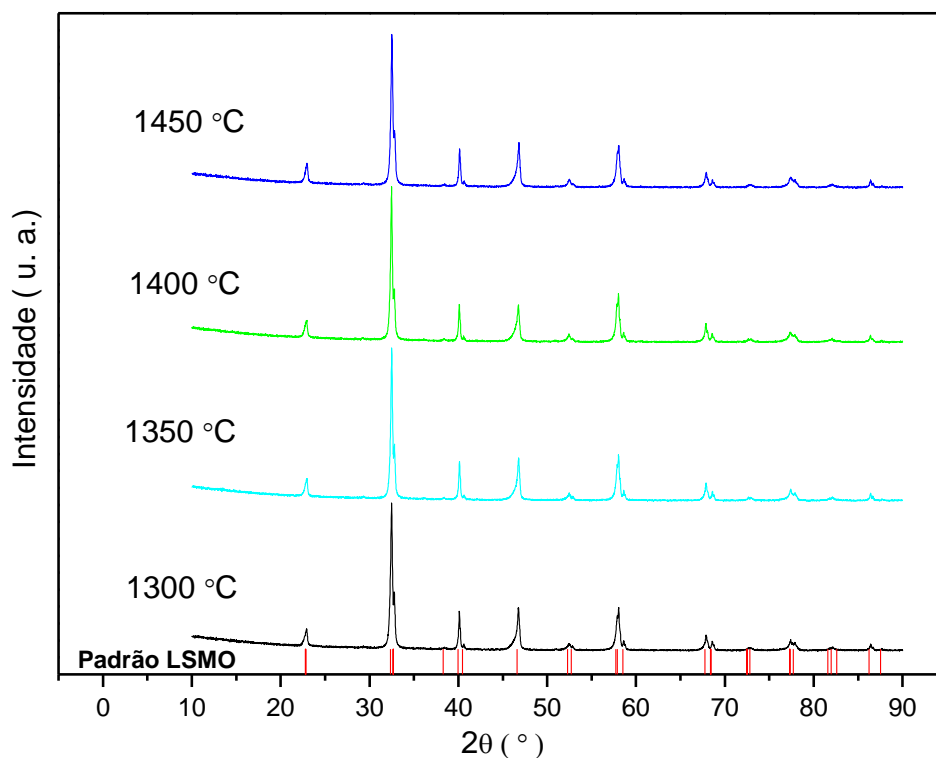


Figura 7: DRX das cerâmicas sinterizadas LSMO em diferentes temperaturas. O padrão LSMO é referente à estrutura perovskita ortorrômbica.

Tabela 3: Resultados da análise de Rietveld das cerâmicas sinterizadas LSMO.

Análise de Rietveld	1300 °C	1350 °C	1400 °C
$\text{La}_{0,784}\text{Sr}_{0,18}\text{Mn}_{0,974}\text{O}_3$ (%)	43,01	42,82	38,43
$\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ (%)	51,25	50,34	50,34
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (%)	5,74	6,84	9,85
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (%)	0	0	1,38
Rwp (%)	5,25	5,31	5,19
RB (%)	7,56	7,75	12,46
χ^2	1,56	1,58	1,51

4.2 Análise morfológica da microestrutura das cerâmicas sinterizadas

Para a verificação da microestrutura das cerâmicas produzidas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas para as cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio ou estrôncio estão apresentadas nos tópicos 4.2.1 e 4.2.2.

4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio

As imagens da superfície de fratura das cerâmicas LCMO sinterizadas estão dispostas na Figura 8. A amostra processada na temperatura de sinterização de 1300 °C (Fig. 8a) apresentou a microestrutura mais irregular, as outras amostras quando fraturadas demonstraram um plano mais liso e homogêneo. Nota-se a presença de poros em todas as microestruturas e uma diminuição da incidência de poros ao longo do aumento da temperatura de sinterização, contudo, apesar de apresentar menos poros, a cerâmica sinterizada na maior temperatura, em 1450 °C (Fig. 8d) possui poros com maiores dimensões em relação às amostras sinterizadas em uma temperatura mais baixa. Portanto, a comparação entre as microestruturas indicou que o aumento de temperatura de sinterização favoreceu a sua densificação e o natural aumento da granulometria, porém com formação de poros maiores. Quanto ao tamanho dos poros todas as microestruturas apresentaram poros distribuídos na faixa de tamanhos aproximados de 1 a 3 μm , porém, podem ser observados poros com tamanhos até 6 μm .

Para as cerâmicas LCMO também foi feita a análise de EDX no intuito de verificar a proporção de cada um dos elementos formadores das fases, além de possíveis contaminantes. Os resultados são vistos na Tabela 4 a seguir, em que se verifica a diminuição de lantânio conforme aumenta a temperatura de sinterização utilizada, podendo indicar que a substituição do mesmo está sendo mais efetiva com a temperatura de sinterização mais alta. Também foi identificada a incidência de alumínio em todas as amostras, que pode ser proveniente do atrito das esferas de alumina utilizadas no moinho para melhorarem a homogeneização dos pós.

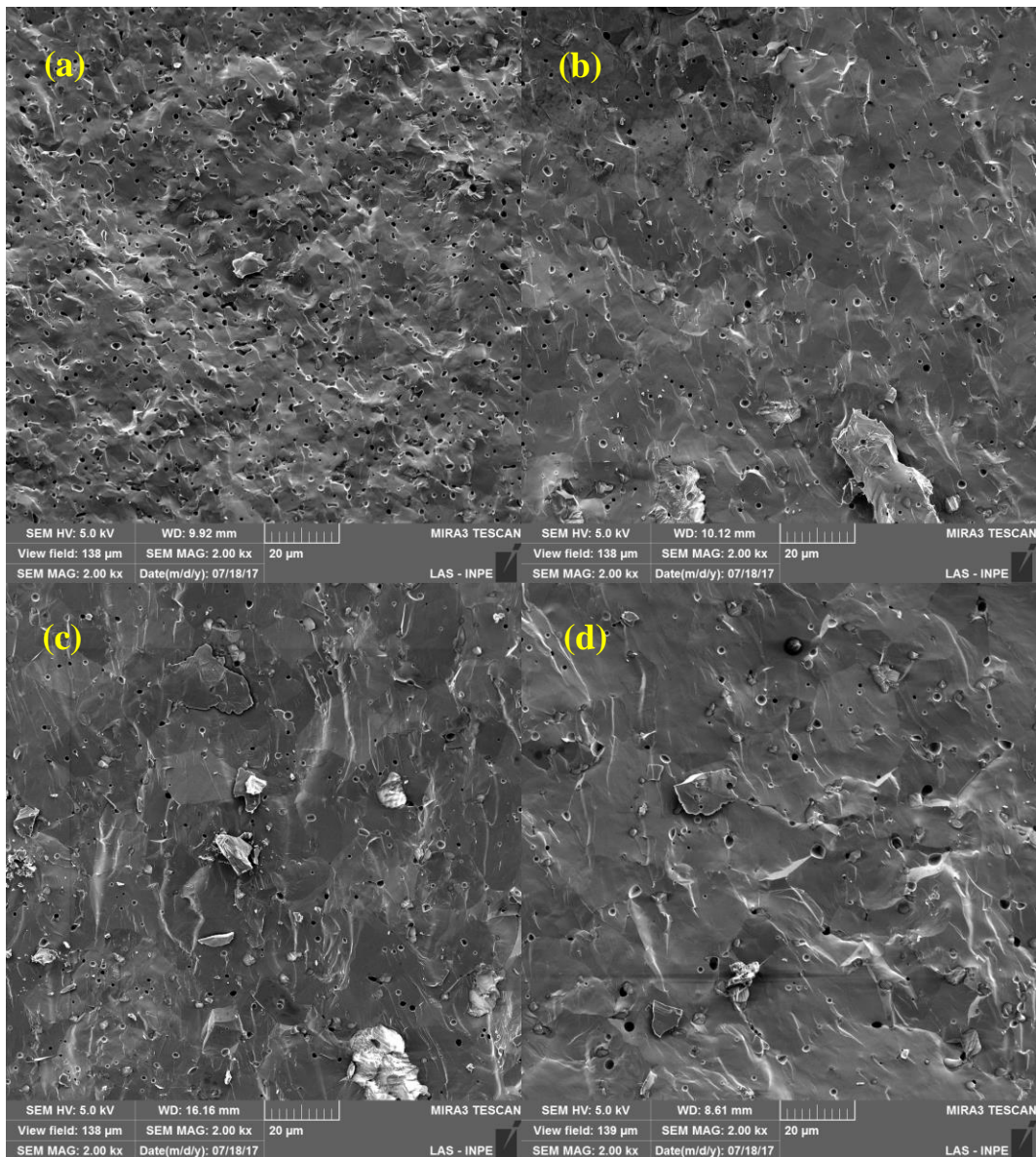


Figura 8: Micrografias das amostras LCMO sinterizadas em 1300 °C (a), 1350 °C (b), 1400 °C (c) e 1450°C (d) com aumento de 2000 vezes.

Tabela 4: Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X das cerâmicas LCMO.

Temperatura de sinterização	La	Mn	O	Ca	Al
1300 °C	52,5	28,4	13,2	5,5	0,4
1350 °C	47,1	26	20,8	5,4	0,7
1400 °C	45,5	25,2	23,3	5,3	0,8
1450 °C	43,4	25	25,7	5,2	0,8

4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio

Na Figura 9 são encontradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de trabalho escolhidas para a cerâmica dopada com estrôncio. Das micrografias, nota-se, como observado na cerâmica LCMO, a presença de poros em todas as cerâmicas LSMO. Em relação à microestrutura, o aspecto e homogeneidade das cerâmicas pareceram similares para as quatro temperaturas de sinterização.

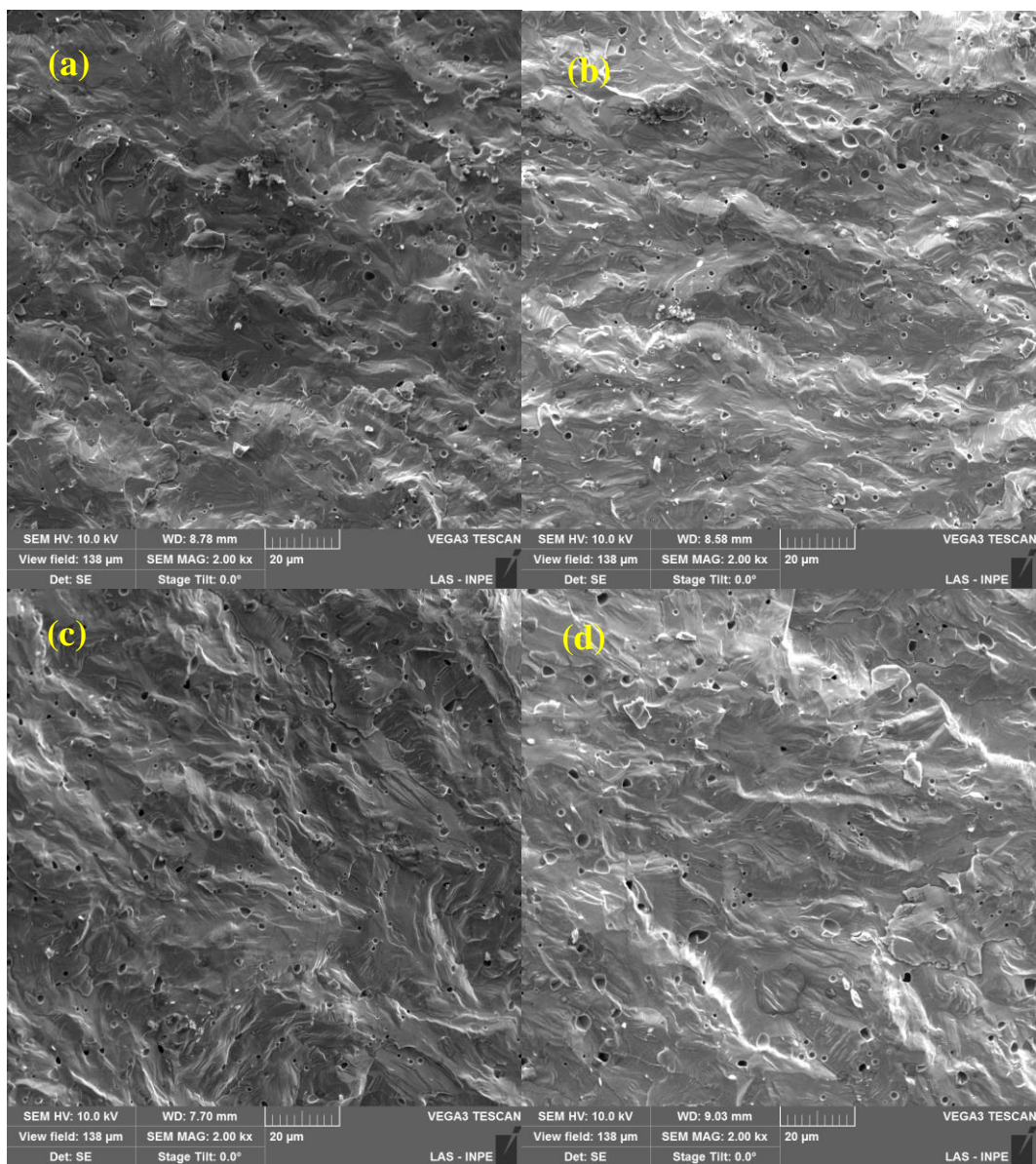


Figura 9: Micrografias das amostras LSMO sinterizadas em 1300 °C (a), 1350 °C (b), 1400 °C (c) e 1450 °C (d) com aumento de 2000 vezes.

As amostras foram analisadas com um aumento de 5000 vezes, ainda na superfície de fratura e as microestruturas são apresentadas na Figura 10, nas quais pode ser comparada a porosidade residual das cerâmicas sinterizadas. Nestas imagens das amostras analisadas é possível visualizar a diminuição da incidência de poros na amostra (d), sinterizada em 1450 °C, que foi a maior temperatura utilizada, indicando que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu a densificação da cerâmica. Em relação aos poros, as microestruturas apresentaram poros distribuídos na faixa de tamanhos abaixo de 3 µm, embora poros maiores do que os descritos também estejam presentes na microestrutura das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio.

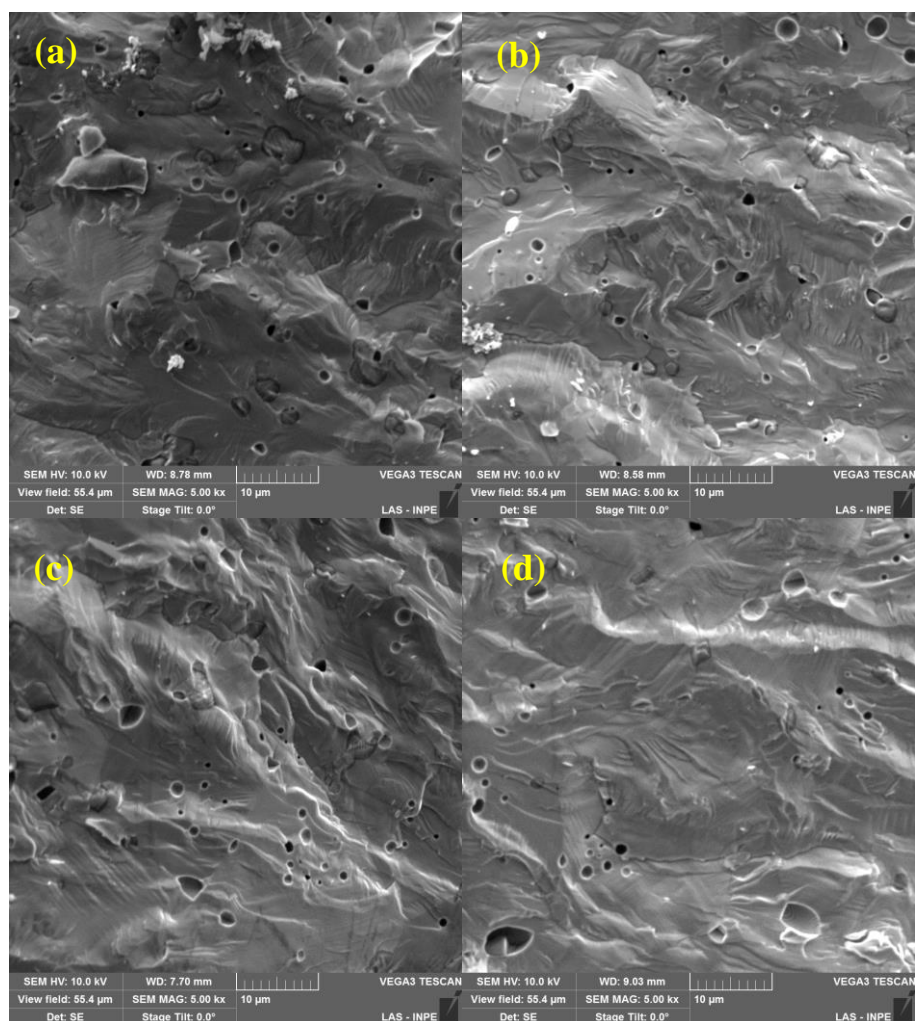


Figura 10: Micrografias da superfície de fratura da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C (a), 1350 °C (b), 1400 °C (c) e 1450 °C (d) com aumento de 5000 vezes.

Para verificar a composição dos elementos presentes nas cerâmicas LSMO foi utilizada a análise de EDX na amostra sinterizada na maior e na menor temperatura. Os resultados estão mostrados na Tabela 5 e indicam que a maior temperatura de sinterização sofreu uma pequena diminuição em sua quantidade do elemento lantânio e um aumento de estrôncio, podendo indicar que a substituição dos sítios de lantânio são favorecidas com o uso de uma temperatura de sinterização maior. Também foi verificada a presença de alumínio que, como no caso da cerâmica LCMO, pode indicar a contaminação pelas esferas de alumina utilizadas no processo de mistura em moinho.

Tabela 5: Espectroscopia por energia dispersiva de raios X das cerâmicas LSMO.

Temperatura de sinterização	La	Mn	O	Sr	Al
1300 °C	61,6	19,5	13,9	4,4	0,5
1450 °C	60,4	19,8	13,7	5,6	0,5

4.3 Densidade relativa e Retração linear das cerâmicas sinterizadas

A densidade relativa das cerâmicas foi obtida pelo método de Arquimedes. Os resultados para cada cerâmica são apresentados nos tópicos a seguir.

4.3.1 Densidade relativa e Retração linear das cerâmicas dopadas com cálcio – LCMO

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de retração linear e densidade relativa para as cerâmicas LCMO sinterizadas. Podemos observar uma tendência de um aumento da retração linear conforme a temperatura de sinterização é aumentada. Esta tendência segue para a densidade relativa também. A partir da temperatura de 1350 °C a densidade relativa das cerâmicas variou muito pouco e pode ser afirmado que a maior temperatura de sinterização contribuiu para melhorar a densificação da amostra.

Tabela 6: Retração linear e densidade relativa para as cerâmicas LCMO.

Temperatura (°C)	Retração (%)	Densidade Relativa (%)
1300	14,7	94,7
1350	14,9	96,5
1400	15,5	96,9
1450	15,3	96,8

4.3.2 Densidade relativa e Retração linear das cerâmicas dopadas com estrôncio – LSMO

Para as cerâmicas LSMO seguiu-se o mesmo procedimento de análise de retração linear e densidade relativa pelo método de Arquimedes. A Tabela 7 reúne os resultados obtidos e no caso das cerâmicas LSMO os valores estão acima de 96%, exceto a cerâmica sinterizada em 1300 °C. As imagens observadas na Figura 9 apresentaram as microestruturas destas cerâmicas LSMO com certa porosidade, fato que influenciou nas medidas das densidades medidas. A cerâmica sinterizada em 1350 °C apresentou a maior retração e a maior densidade relativa, equivalente à densidade da cerâmica sinterizada em 1400 °C.

Tabela 7: Retração linear e densidade relativa para as cerâmicas LSMO.

Temperatura (°C)	Retração (%)	Densidade Relativa (%)
1300	14,9	95,8
1350	15,7	97,2
1400	14,9	97,2
1450	15,2	96,5

5. CONCLUSÕES

O estudo da formação de fase perovskita nos pós de manganita de lantânio dopado com cálcio ou estrôncio foi realizado pela técnica de difratometria de raios X. Por esta análise, os pós calcinados após processados pelos ciclos de homogeneização adotados apresentaram majoritariamente a fase perovskita pretendida. Na amostra da manganita de lantânio dopada com estrôncio, a análise complementar dos dados de difratometria de raios X pelo método de Rietveld, proporcionou o acompanhamento da evolução das fases e composições formadas nos ciclos de calcinação e sinterização. Na calcinação, após o tempo total de 24 h a que o pó LSMO foi submetido, foi observado que as fases $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ se formaram em maior quantidade, e que na etapa de sinterização a composição pretendida $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ foi encontrada e em maior quantidade. Porém, mesmo com a maior temperatura de sinterização utilizada as fases $\text{La}_{0,784}\text{Sr}_{0,18}\text{Mn}_{0,974}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ também foram identificadas. As sinterizações da amostra LCMO foram compatíveis com a fase perovskita ortorrômbica (ICDD 01-089-8078) da composição $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3)$. A análise por EDX mostrou que além dos elementos que constituem os dois materiais estudados foi detectada a presença de uma baixa quantidade residual de alumínio, provavelmente advindo das esferas produzidas com o óxido deste material e empregadas na etapa de mistura dos pós. Quanto à análise das microestruturas formadas das cerâmicas, as mesmas se apresentam bem densificadas em ambas as composições, mas ocorreu porosidade residual mesmo na temperatura de 1450 °C, que foi a mais alta experimentada. A quantidade e o tamanho dos poros presentes na microestrutura foram influenciados pelo aumento da temperatura de sinterização, e, portanto estão distribuídos em maior quantidade nas amostras sinterizadas com menor temperatura. O efeito do acréscimo da temperatura de sinterização também tem influência nos valores de densidade relativa calculados para ambas as composições LCMO e LSMO, cujas medidas atingiram valores de 97%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCIA, G. S.; RACHADEL, P. L.; MACHADO, R. A. F.; HOTZA, D.; COSTA, J. C. D. Membranas de condução mista iônica e eletrônica (miec): composições, preparação e desempenho. *Química Nova*, v. 37, n. 2, 2014.
- [2] Acervo UNICAMP. Disponível em <http://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/F888_JAB_1s2010_P2_cap2.pdf>. Acesso em 15 de julho de 2017.
- [3] MOURE, C.; PENA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 43, p. 123-148, 2015.
- [4] CHIHOUB, R.; AMIRA, A.; MAHAMDIUUA, N.; ALTINTAS, S. P.; VARILCI, A.; TERZIOGLU, C. Magnetoresistive properties of cerium doped La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2016.
- [5] CHERIF, B.; RAHMOUNI, H.; SMARI, M.; DHAHRI, E.; MOUTIA, N.; KHIROUNI, K. Transport properties of silver–calcium doped lanthanum manganite. *Physica B*, v. 457, p. 240-244, 2015.
- [6] MAKNI-CHAKROUN, J.; CHEIKHROUHOU-KOUBAA, W.; KOUBAA, M.; CHEIKHROUHOU, A. Impact of a small amount of vacancy in both lanthanum and calcium on the physical properties of nanocrystalline La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganite. *Journal of Alloys and Compounds*, v.650, p. 421-429, 2015.
- [7] RAHMOUNI, H.; CHERIF, B.; SMARI, M.; DHAHRI, E.; MOUTIA, N.; KHIROUNI, K. Effect of exceeding the concentration limit of solubility of silver in perovskites on the dielectric and electric properties of half doped lanthanum–calcium manganite. *Physica B: Condensed Matter*, v. 473, p. 1-6, 2015.
- [8] ZHANG, Y. B.; LI, S.; HING, P.; SUN, C. Q.; GAO, W.; DOU, S. X. Thermal transition behavior of La_{1-x}CaxMnO_{3-δ} oxides. *Solid State Communications*, v. 120, p. 107-112, 2001.
- [9] TAN, W. S.; WU, H. P.; DENG, K. M.; WU, X. S.; JIA, Q. J.; GAO, J. Studies on strain relaxation and in-plane orientation of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ film by grazing incidence X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, p. 545-549, 2010.
- [10] KAMBHALA, N.; CHEN, M.; LI, P.; ZHANG, X-X.; RAJESH, D.; BHAGYASHREE, K.S.; GOVEAS, L. R.; BHAT, S.V.; KUMARF, P. A.; MATHIEU, R. Angappane a,nStudy of coexisting phases in Bi doped La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 406, p. 22-29, 2016.
- [11] SHLAPA, Y.; SOLOPAN, S.; BODNARUK, A.; KULYK, M.; KALITA, V.; TYKHONENKO-POLISHCHUK, Y.; TOVSTOLYTKIN, A.; ZINCHENKO, V. Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: Fine tuning of

parameters by substitutions in lanthanum sublattice. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 702, p. 31-37, 2017.

[12] YU, P.; NABEREZHNOV, A. A.; NIZHANKOVSKII, V. I.; MAMIN, R. F. Temperature evolution of the magnetic properties of lanthanum-strontium manganites. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, v. 2, p. 175-180, 2016.

[13] CARTER, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer-Verlag New York, 1st Ed., p. 444-462, 2007.

[14] YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*, v. 51, p. 239-251, 2005.

[15] VAN ROOSMALEN, J. A. M.; VAN VLAANDEREN, P.; CORDFUNKE, E. H. P. Phases in the perovskite-type $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ solid solution and the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ phase diagram. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 114, p. 516-523, 1995.

[16] CHEREPANOV, V. A.; BARKHATOVA, L. YU.; VORONIN, V. I. Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 134, p. 38-44, 1997.

[17] CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley & Sons, New York, 1996.

[18] DAGOTTO, E. ET AL. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, p. 1-153, 2001.

[19] NAYAK, B. B.; VITTA, S.; BAHADUR, D. Synthesis and properties of nanograined La- Ca-manganite-Ni-ferrite composites. *Materials Science and Engineering B*, v. 139, p. 171-176, 2007.

[20] SLOBODIN, B. V.; VLADIMIROVA, E. V.; PETUKHOV, S. L.; SURAT, L. L.; LEONIDOV, I. A. Synthesis and structure of (Ca,Sr)-substituted lanthanum manganite. *Inorganic Materials*, v. 41, n. 8, p. 869-875, 2005.

[21] LABERTY-ROBERT, CH.; FONTAINE, M. L.; MOUNIS, T.; MIERZWA, B. X-ray diffraction studies of perovskite or derived perovskite phase formation. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 1213-1223, 2005.

[22] GRUNDY, A. N.; HALLSTEDT, B.; GAUCKLER, L. J. Assessment of the La-Sr-Mn-O system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 28, p. 191-201, 2004.

[23] SHIMAZAKI, K.; TACHIKAWA, S.; OHNISHI, A.; NAGASAKA, Y. Radiative and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) in the vicinity of metal-insulator

transition temperatures from 173 to 413 K. *International Journal of Thermophysics*, v. 22, n. 5, p. 1549-1561, 2001.

[24] WANG, Y. X.; DU, Y.; QIN, R. W.; HAN, B.; DU, J.; LIN, J. H. Phase equilibrium of the La-Ca-Mn-O system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 156, p. 237-241, 2001.

[25] SUBHASH, G.; NEMAT-NASSER, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.

[26] GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.

[27] KHAN, A. U.; BRISCOE, B. J.; LUCKHAM, P. F. Interaction of binder with dispersant stabilised alumina suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.161, p.243-57, 2000.

[28] BAKLOUTI, S.; BOUAZIZ, J.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J. F. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry pressed ceramics containing poly (vinyl alcohol). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 8, p. 1087-1092, 2001.

[29] POCZEK, M.; HENECZKOWSKI, M.; OLEKSY, M. A new polyurethane binder providing high green strength of dry pressed alumina. *Ceramics International*, v. 29, n. 3, p. 259-264, 2003.

[30] CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; NONI, A. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. *Cerâmica*, v. 57, n. 344, São Paulo, 2011.

[31] CUTLER, R. A.; REYNOLDS, J. R.; JONES, A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 8, p. 2173-2183, 1992.

[32] MINEIRO, S. L.; NONO, M.C.A.; KURANAGA, C.; MATTOS, M.L.B. Sintering behavior of tetragonal zirconia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures. *Materials Science Forum*, v. 416-418, p. 609-614, 2003.

[33] KANG, S. L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st Ed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

[34] MAZALI, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes - Vivência LQES. Métodos, processos e técnicas. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf>. Acesso em 27jun2016.

[35] Annual American Standard Test Methods. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned

refractory brick and shapes by boiling water. Philadelphia, PA: ASTM C20-87, p. 5-7, 1988.

[36] BECK, H. Estudo de cerâmicas de $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ consolidadas por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, 2006.

[37] VIEIRA, R. A. Estudo das modificações de superfícies de aços ferramenta e aços rápidos com filmes funcionais e aderentes de TiN e AlN obtidos via deposição reativa por pvd. Tese de Doutorado - INPE, São José dos Campos, 2007.

[38] SANTOS, C. O. P. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química. UNESP, 2009.