

**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)**

Jonathan Ribeiro Bonifácio (ETEP Faculdades, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: jonathan.boni@yahoo.com.br

Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: sergiolm@las.inpe.br

COLABORADORES

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono (LAS/INPE, Co-orientadora)
Adriano Cavalca Alves (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem fé e um objetivo traçado, os caminhos e as oportunidades ficam ofuscadas.

Aos meus pais e familiares, pelo apoio e ajuda em todo esse tempo em qualquer aspecto que precisei. Por terem acreditado no meu desenvolvimento profissional no dia a dia.

Agradeço ao Dr. Sergio Luiz Mineiro pela supervisão, amizade, paciência, pelo enorme conhecimento compartilhado e suas contribuições ao longo deste projeto.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e pela oportunidade cedida, onde fortaleci meu conhecimento em Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos.

A Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo e realizar este projeto.

Ao Eng. Quím. Adriano Cavalva Alves pelo apoio e pelos preciosos conhecimentos compartilhados.

Ao Dr. Rodrigo de Matos Oliveira e aos demais estudantes do LAS/CTE/INPE pelo companheirismo.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais de Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) pela utilização de suas instalações e recursos que contribuíram para o estudo deste projeto.

À secretária Egidia Rosa, pelo suporte e informações sobre a bolsa do PIBIC/INPE/CNPq.

RESUMO

O interesse e a necessidade de novas tecnologias para a área espacial no INPE requerem a pesquisa e o desenvolvimento de materiais inovadores, pois é de suma importância acompanhar os estudos mundialmente discutidos. Particularmente os materiais cerâmicos possuem propriedades relevantes e importantes para aplicação em projetos na área espacial, como alta dureza, condutividade elétrica, estabilidade química, boa resistência mecânica, resistência à corrosão, entre outras importantes características. Este projeto tem como objetivo produzir cerâmicas avançadas de manganita de lantânio (LaMnO_3) dopadas com óxidos de cálcio (LCMO) ou estrôncio (LSMO), com a finalidade de produzir um material com propriedade e estrutura capaz de suportar a aplicação em dispositivos de controle térmico de satélites, pois este material apresenta a propriedade de emitância variável com a temperatura, o que possibilita a sua utilização em dispositivos inteligentes de radiação. Na preparação dos pós cerâmicos foram utilizadas matérias-primas comerciais, como o óxido lantânio (La_2O_3), óxido de manganês (MnO_2), o carbonato de estrôncio (SrCO_3) e o carbonato de cálcio (CaCO_3), para as sínteses dos compostos químicos. O processo de mistura foi feito em moinho utilizando jarro e esferas de alumina. Neste trabalho será apresentado o estudo feito com os pós LCMO e LSMO, no qual os mesmos foram submetidos a repetidos ciclos de moagem e tratamento térmico com o objetivo da obtenção de uma melhor homogeneização e de uma maior formação de fase cristalina perovsquita, característica fundamental para a utilização como cerâmica com emissividade variável. Também será apresentado o estudo das características das cerâmicas sinterizadas em 1300 °C e 1400 °C, correlacionando a temperatura de sinterização com a retração e a densificação dos corpos de prova, bem como a correlação entre temperatura de sinterização com a composição de fases cristalinas das cerâmicas LCMO e LSMO, determinadas por análise de difração de raios X (DRX) e sua microestrutura final, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita.....	3
2.2 Processamento cerâmico de pós.....	4
2.2.1 Compactação.....	5
2.2.2 Calcinação.....	6
2.2.3 Sinterização.....	6
2.2.4 Densidade pelo Método de Arquimedes.....	7
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	9
3.1 Materiais utilizados.....	9
3.2 Processamento cerâmico.....	10
3.2.1 Preparação dos pós.....	10
3.2.2 Compactação.....	11
3.2.3 Sinterização.....	11
3.3. Técnicas de caracterização utilizadas.....	11
3.3.1 Retração linear das cerâmicas.....	11
3.3.2 Densidade relativa das cerâmicas.....	11
3.3.3 Difratomia de raios X.....	12
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	13
3.3.5 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	13
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
4.1 Análise de difratometria de raios X dos pós.....	14
4.2 Retração linear das cerâmicas.....	15
4.3 Densidade relativa das cerâmicas.....	16
4.4 Análise de difratometria de raios X das cerâmicas.....	17
4.5 Microestrutura das cerâmicas após a sinterização.....	21
4.6 Análise das cerâmicas por espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	23
5. CONCLUSÃO.....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo típico de uma estrutura cerâmica perovsqita (ABO_3).....	3
Figura 3.1 - Fluxograma do processamento e das caracterizações adotadas neste trabalho.....	9
Figura 3.2 – Fluxograma dos ciclos de processamento adotados para a preparação dos pós.....	10
Figura 4.1 - Difrátogramas de raios X do pó LSMO após os ciclos de processamento adotados.....	14
Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X do pó LCMO após os ciclos de processamento adotados.....	15
Figura 4.3 – Gráfico da densidade relativa das cerâmicas LSMO e LCMO em função do número de ciclos de processamento dos respectivos pós.....	17
Figura 4.4 - Difrátograma de raios X da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C.....	18
Figura 4.5 - Difrátograma de raios X da cerâmica LSMO sinterizada em 1400 °C.....	19
Figura 4.6 - Difrátograma de raios X da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C.....	20
Figura 4.7 - Difrátograma de raios X da cerâmica LCMO sinterizada em 1400 °C.....	20
Figura 4.8 – Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	21
Figura 4.9 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	21
Figura 4.10 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	22
Figura 4.11 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Valores de retração linear das cerâmicas LSMO e LCMO sinterizadas.....	16
Tabela 4.2 – Resultado das análises semi-quantitativas de EDX nos pós LSMO.....	23
Tabela 4.3 – Resultado das análises semi-quantitativas de EDX nos pós LCMO.....	24

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CTE - Coordenação de Laboratórios Associados
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
Eng. Quím. – Engenheiro Químico
°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
h - Hora
min – Minuto
mm – Milímetro
g - grama
% - Porcentagem
MPa – Megapascal
rpm - Rotações por minuto
MnO₃ - Óxido de manganês
La₂O₃ - Óxido de lantânio
SrCO₃ - Carbonato de estrôncio
CaCO₃ - Carbonato de cálcio
CuK α - Radiação característica de raios X do cobre
kV - Kilovolt
mA – Microampere
° - graus
 θ - Ângulo característico em análise de raios X (theta)
 μ m – Micrômetro
PVA – Álcool polivinílico
MEV - Microscopia eletrônica de varredura

La – Lantânio
Sr – Estrôncio
O – Oxigênio
Ca – Cálcio
Mn – Manganês
Mg – Magnésio

1 INTRODUÇÃO

O controle térmico é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de um satélite. Os satélites em órbita são projetados para permanecer em uma determinada faixa de temperatura, tipicamente entre -10 e 40 °C, para a sua correta operação e funcionamento dos sistemas nele instalados. O calor gerado internamente pelo satélite, dependente do tipo e do tempo de funcionamento dos equipamentos, e o calor ao qual está exposta a sua superfície externa, como a exposição à radiação solar e a radiação infravermelha emitida pela Terra, faz com que a sua temperatura não seja constante. Essas contribuições de calor que afetam a temperatura de um satélite são altamente variáveis com o tempo de vida da missão espacial. Normalmente o excesso de calor gerado pelo satélite é expelido para o espaço com o auxílio de radiadores, mantendo a temperatura de sua estrutura e de todos os equipamentos embarcados dentro de limites admissíveis ^[1-3]. É o caso de um dispositivo que tem sido utilizado em radiadores de satélites denominado *thermal louver* ^[4], o qual, grosso modo, consiste de uma série de lâminas altamente refletivas que cobrem uma base plana emissiva, funcionando como uma espécie de janela veneziana. Acima da temperatura ambiente, este componente é aberto permitindo que o excesso de calor gerado pelos equipamentos do satélite seja emitido para o espaço.

Apesar da eficiência e da funcionalidade deste sistema, ele agrega, como já citados, peso, volume de espaço e alto custo de produção ao projeto de um satélite. Nos últimos anos, um novo conceito de controle térmico está sendo desenvolvido por pesquisadores da área espacial. Trata-se de um protótipo de material cerâmico que pode ser fixado na superfície do satélite, e que tem como característica principal alterar a sua emitância em dependência da temperatura. O princípio da variação da emitância destas cerâmicas está baseado na transição do comportamento metal-isolante em aquecimento por interação de dupla troca em temperatura ambiente, apresentando baixa emissividade abaixo da temperatura ambiente e alta emissividade acima da temperatura ambiente ^[5,6]. Apesar desta importante propriedade, estas cerâmicas apresentam elevada capacidade de absorção, característica esta indesejada para qualquer tipo de radiador devido à diminuição de sua eficácia quando exposto ao fluxo de calor. Nos últimos anos foi desenvolvido pelo grupo GTER/DMC/ETE um radiador de emissividade efetiva

variável, de duplo estágio, para controle térmico de satélites chamado VESPAR (*Variable Emittance SPace Radiator*) ^[1-3]. Este radiador é composto pelo estágio interno, a qual recebe o calor dissipado pelos equipamentos e cargas úteis do interior do satélite, e o estágio externo, que deverá dissipar o calor para o espaço. A viabilidade de utilização do VESPAR depende da capacidade das superfícies internas do radiador (aletas) possuir emitância variável com a temperatura, mantendo uma baixa capacidade de absorção de todo o conjunto ^[1], por isso a importância da aplicação das cerâmicas com emitância variável como revestimento interno deste dispositivo. A característica da emitância destas cerâmicas é similar a emitância efetiva obtida em radiadores com *thermal louvers*, porém, dentre as vantagens deste novo dispositivo de controle térmico podem ser citados a durabilidade sem perda de sua propriedade de radiação, o seu baixo peso e nenhuma necessidade de energia elétrica ou partes mecânicas para a sua utilização. Entre os materiais estudados, basicamente feitos de óxido de manganês com estrutura perovskita, dois tipos de cerâmicas se destacam: (LaSr)MnO₃ e (LaCa)MnO₃.

No INPE, a importância da pesquisa de cerâmicas de manganita de lantânio é motivada pela necessidade de acompanhar as pesquisas e o desenvolvimento mundial e adquirir a capacitação no processamento e fabricação deste material para aplicações aeroespaciais, especialmente no seu uso para controle térmico de satélites. 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 La₂O₃-MnO₂;
- ii) estudar a formação de fases cristalinas em função da composição química, da temperatura e do tempo de sinterização, por difratometria de raios X;
- iii) estudar a relação entre a temperatura, o tempo de sinterização, a microestrutura e as propriedades mecânicas das cerâmicas produzidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovsquita

As perovsquitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3 , em que os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B (Figura 2.1). O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro. O sítio A é ocupado por um metal de terras raras ou metal alcalino e o B, por um metal de transição ^[7]. Um dos aspectos interessantes da estrutura perovsquita é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura. As estruturas perovsquitas podem ser dopadas, em ambos os sítios A e B, com outros cátions. Os cátions com grande raio iônico, como o Ca e o Sr, substituem preferencialmente os sítios A e cátions com pequeno raio iônico (Co, Fe, Ni, Mn, Cr) preferem ocupar os sítios B na estrutura perovsquita. 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 substitucional quanto intersticial, causando modificações na transformação de fase, condutividade elétrica, estequiometria do oxigênio, expansão térmica, resistência mecânica e temperatura de sinterização. A família das perovsquitas 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 $LaCrO_3$.^[8,9]

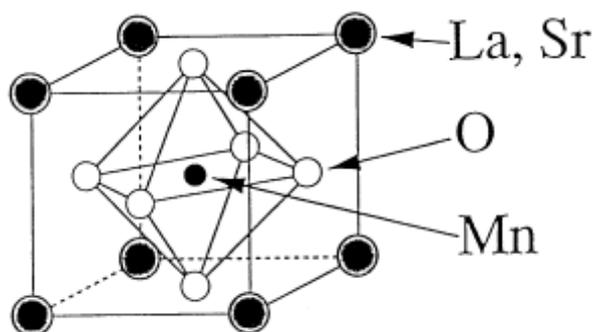


Figura 2.1 - Modelo típico de uma estrutura cerâmica perovsquita (ABO_3).^[10]

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) tem fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e é considerado um composto de estrutura pseudo perovsqita ou perovsqita 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 A 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 ^[11-13]. O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética ^[14,15]. 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 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 perovsqita e forma uma solução sólida na proporção $\text{La/Mn} = 0,908$ 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 $1,10$ ^[16]. 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 ($x > 0,5$) ^[16].

2.2 Processamento cerâmico de pós

O processamento cerâmico de pós é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos com resistência à flexão e tenacidade a fraturas altas. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, minimizando 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

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós. A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, com o objetivo de se 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, como 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 ^[17]. 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 ^[18]. 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 para efetuar o manuseio sem que ocorram quebras ou dano. 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 ^[19], o mais comum utilizado é o álcool polivinílico (PVA). ^[20,21]

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 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 de 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. ^[22,23]

Na sinterização as principais variáveis que determinam a sinterabilidade e a microestrutura subsequente de um pó compactado pode ser dividida 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 compacto 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 contêm mais do que dois tipos de pós, a homogeneidade da mistura em pó é importante, por exemplo, por meio da moagem mecânica. Outras variáveis na sinterização, principalmente são as termodinâmicas, tais como temperatura, o tempo, a atmosfera, a pressão, o aquecimento e a taxa de resfriamento. ^[24]

2.2.4 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. ^[25,26]

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma do processamento para a obtenção das cerâmicas e as respectivas caracterizações adotadas para análise do material está mostrado na Figura 3.1.

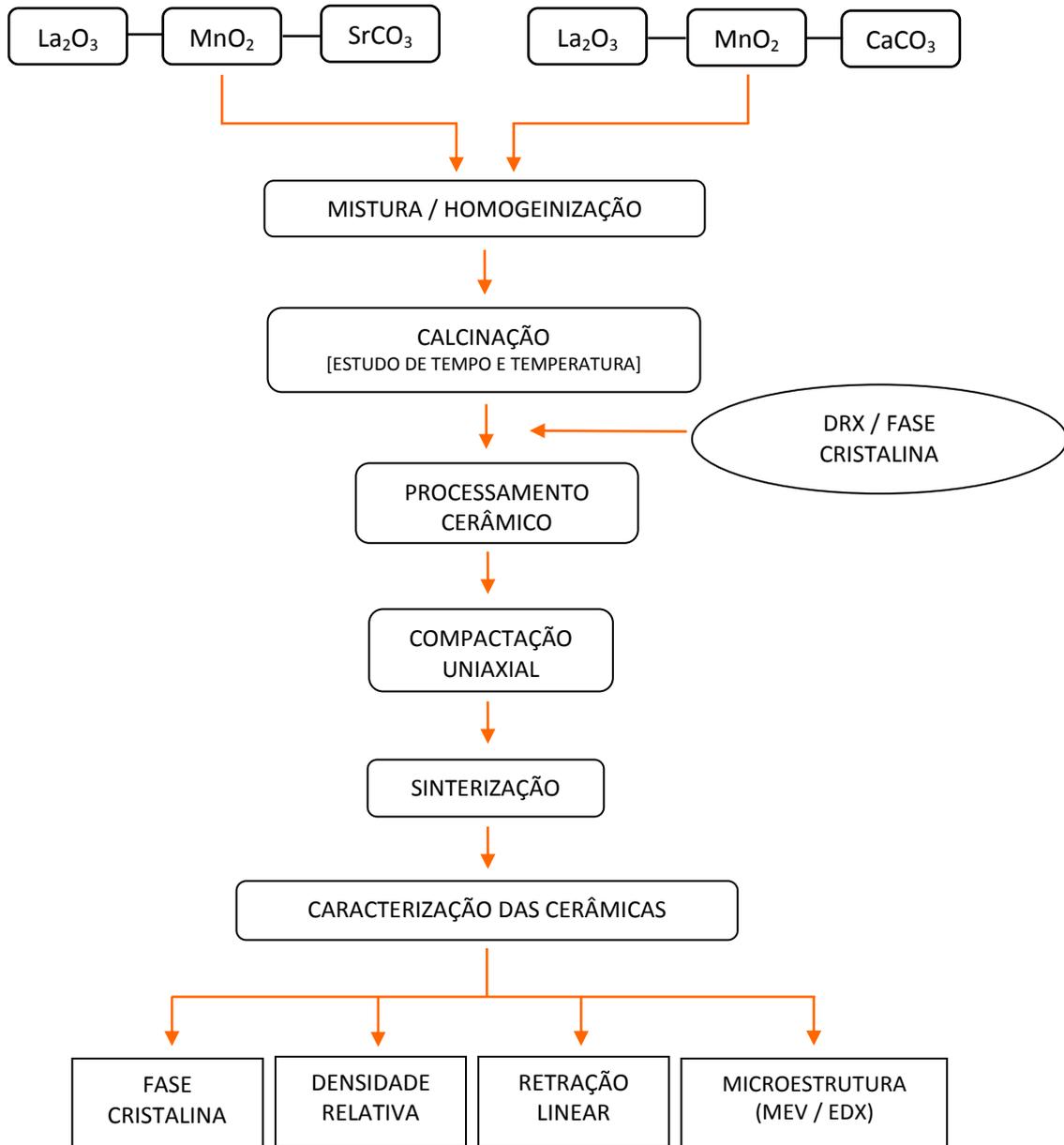


Figura 3.1 - Fluxograma do processamento e das caracterizações adotadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Neste trabalho foram utilizados pós de La_2O_3 e MnO_2 para a formação da manganita de lantânio e pós de CaCO_3 e SrCO_3 como dopantes. As matérias-primas utilizadas

possuem uma alta pureza. O La_2O_3 foi fabricado pela empresa Vetec Química Fina Ltda, o MnO_2 , e os materiais de dopagem CaCO_3 e SrCO_3 foram produzidos pela Empresa Dinâmica Química Contemporânea.

3.2 Processamento cerâmico

3.2.1 Preparação dos pós

Os pós foram inicialmente pesados em uma balança analítica, procedendo-se a seguir o processo de moagem/mistura via úmida com álcool isopropílico em uma velocidade de 250 rpm por um período de tempo de 180 minutos no modo alternado (inversão) de rotação, somados após isso mais 180 minutos no modo contínuo de rotação. Durante a moagem foram utilizadas esferas de alumina com diâmetro de 10 mm. Após o processo de mistura foi executada a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C durante 24 horas. Os pós em seguida foram desaglomerados em uma peneira de malha 100 mesh e tratados termicamente. Para a realização da calcinação foi utilizado um forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura utilizada foi de 1000 °C, com tempo de permanência de 3 h. O processo de mistura seguido de calcinação foi repetido três vezes para estudar a influência dos ciclos de processamento na homogeneização e na formação da fase perovskita. O fluxograma apresentado na Figura 3.2 detalha a preparação e as análises realizadas nos pós.

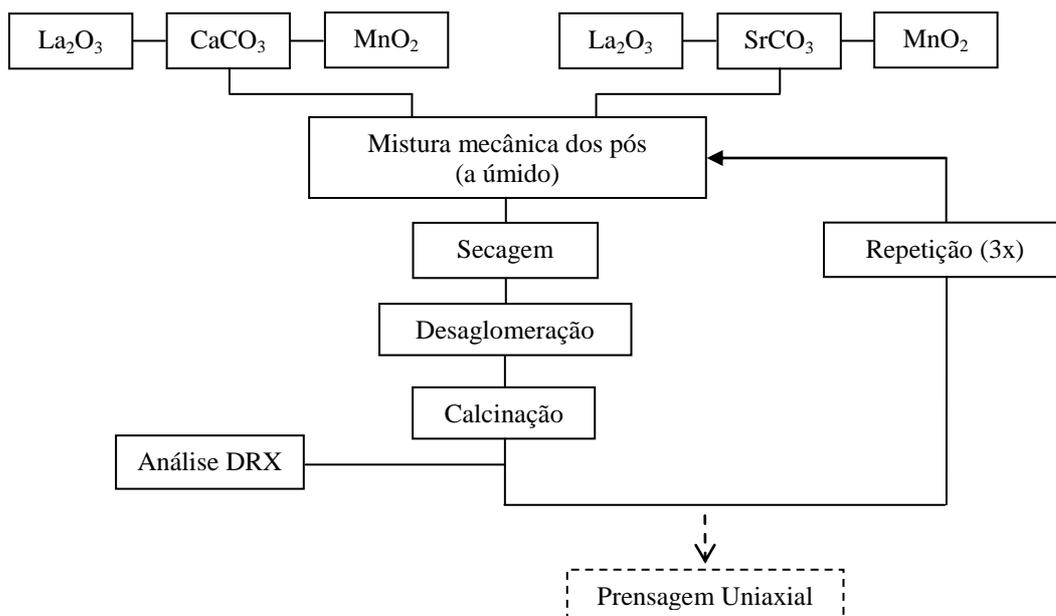


Fig 3.2 – Fluxograma dos ciclos de processamento adotados para a preparação dos pós.

3.2.2 Compactação

A compactação dos corpos de prova foi realizada em uma etapa. O pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência ao manuseio. A pressão aplicada foi de 110 MPa e a matriz de aço utilizada produziu compactados a verde no formato de pastilhas, com dimensões aproximadas de 1,5 mm de espessura por 13 mm de diâmetro. Foi utilizado álcool polivinílico para melhorar a compactabilidade dos pós.

3.2.3 Sinterização

As amostras de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO) e manganita de lantânio dopada com cálcio (LCMO) compactadas foram sinterizadas ao ar nas temperaturas de 1300 °C e 1400°C para ambos os materiais, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com tempo de permanência de 180 minutos.

3.3. Técnicas de caracterização utilizadas

3.3.1 Retração linear das cerâmicas

A retração linear consiste na diminuição do comprimento da cerâmica a verde na etapa de sinterização, causada pela densificação e conseqüente diminuição no tamanho e/ou quantidade dos poros na cerâmica. A retração linear é determinada pela relação entre o comprimento da amostra antes e após a sinterização, segundo a expressão:

$$R = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

onde:

R = retração linear (%)

L₀ = comprimento inicial da amostra (amostra compactada)

L = comprimento final da amostra (cerâmica sinterizada)

3.3.2 Densidade relativa das cerâmicas

A densidade relativa das amostras sinterizadas consiste em fazer a relação entre a densidade aparente utilizando o princípio de Arquimedes ^[25], com a densidade teórica, esta retirada de literatura e fichas ICDD e ICSD.

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), um termômetro e o conjunto experimental específico para o método de Arquimedes contendo tripé de suporte apoiado na balança e haste de suporte da amostra com apoio no prato da balança. Os valores de massa medidos foram utilizados nas equações abaixo ^[26].

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

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

$$\rho_a = P_a / AA$$

em que:

AA = absorção de água (%);

P_a = porosidade aparente (%);

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

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

P_u = massa da amostra úmida, medida após a P_i com a secagem da superfície, para retirada do excesso de água;

ρ_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 como mostra na equação a seguir.

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

3.3.3 Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg ^[27], 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`Perk 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 $\text{CuK}\alpha$ 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°.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise morfológica dos pós 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 é conseguida pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. O equipamento utilizado foi um microscópio marca Jeol, modelo JMS 5310 acoplado a uma estação de trabalho, alocado no LAS/INPE. No caso das cerâmicas estudadas, para que isso aconteça, foi necessário que o material fosse recoberto com uma camada fina de ouro, um material que seja condutor, fazendo-se com que a amostra seja condutora elétrica e permitindo que ocorra a reflexão de feixes de elétrons adequadamente.

3.3.5 Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX)

Foi utilizada a técnica de EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X) para a análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas. Esta técnica é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico, resultado da incidência de um feixe de elétron 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. ^[28,29]

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão discutidos os resultados obtidos das caracterizações dos pós e das pastilhas cerâmicas estudadas.

4.1 Análise de difratometria de raios X dos pós

Os pós foram submetidos a repetitivos ciclos de processamento para verificar a influência do tempo de mistura/moagem e do tempo de tratamento térmico na obtenção da fase cristalina e na homogeneização dos pós [30,31]. O ciclo de processamento dos pós incluiu a mistura/moagem durante 6 horas no moinho de bolas e o tratamento térmico em forno durante 8 horas na temperatura de 1000°C. Cada pó foi submetido a três ciclos de processamento. O pó LSMO apresentou no primeiro ciclo de processamento somente picos de difração referentes à estrutura perovskita, fato que se repetiu após o segundo e o terceiro ciclo de processamento, com o pó apresentando picos característicos da fase perovskita, conforme mostrado na Figura 4.1. Os difratogramas são coerentes com a ficha padrão ICSD 00-053-0058.

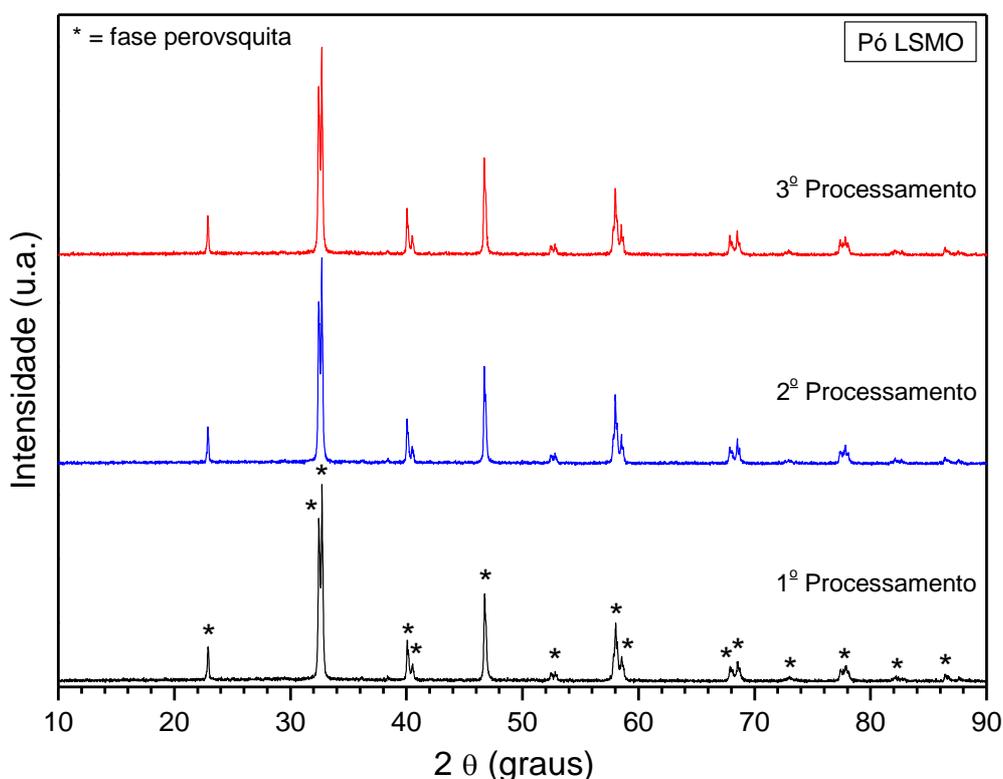


Figura 4.1 - Difratogramas de raios X do pó LSMO após os ciclos de processamento adotados.

Como o pó LSMO, o pó LCMO também apresentou picos cristalinos relacionados à fase perovskita (Figura 4.2), conforme a ficha padrão ICSD 01-089-8078. Nos três ciclos de processamento podem ser observados somente os picos da fase perovskita, sendo que a repetição do ciclo de processamento aumenta a intensidade dos picos e diminuem a largura de sua base, indicativos de melhora na sua cristalinidade.

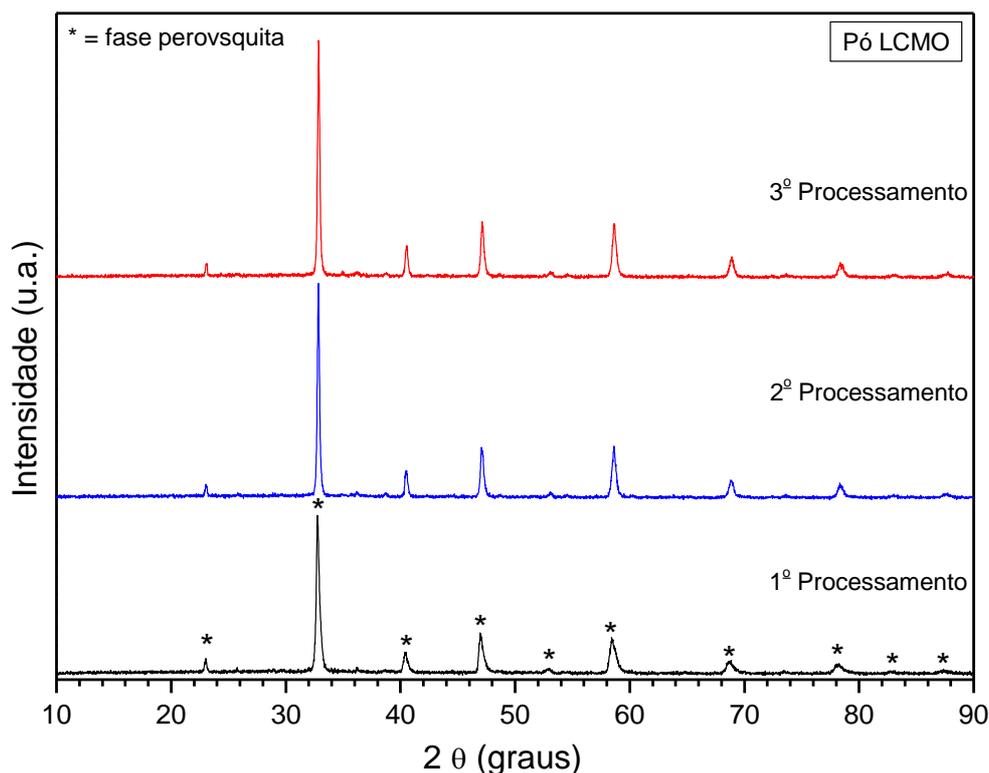


Figura 4.2 - Difratomogramas de raios X do pó LCMO após os ciclos de processamento adotados.

4.2 Retração linear das cerâmicas

Os valores de retração linear das pastilhas após a sinterização podem ser observados na Tabela 4.1. Considerando-se a temperatura de sinterização, as amostras LSMO sinterizadas em 1300°C apresentaram retração linear de aproximadamente 16 %. Para as amostras sinterizadas em 1400°C o valor calculado da retração apresentou pouca diferença, somente a amostra sinterizada com o pó preparado com 1 ciclo de processamento resultou no maior valor de retração, em torno de 19 %. As amostras LCMO sofreram uma maior retração linear em porcentagem quando comparadas com as pastilhas dopadas com estrôncio. Nas pastilhas cerâmicas dopadas com cálcio a retração

linear teve um pequeno aumento em decorrência do aumento da temperatura de sinterização. Quando são comparados os ciclos de processamento adotados na preparação das amostras os resultados da retração linear não apresentaram diferença significativa entre as temperaturas de sinterização empregadas.

Tabela 4.1 – Valores de retração linear das cerâmicas LSMO e LCMO sinterizadas.

Cerâmica	Ciclo de processamento	Temperatura (°C)	Retração linear (%)
LSMO	1º	1300	16,89
LSMO	2º	1300	16,22
LSMO	3º	1300	16,89
LSMO	1º	1400	19,11
LSMO	2º	1400	15,56
LSMO	3º	1400	16,67
LCMO	1º	1300	16,78
LCMO	2º	1300	17,84
LCMO	3º	1300	18,92
LCMO	1º	1400	18,15
LCMO	2º	1400	19,23
LCMO	3º	1400	18,46

4.3 Densidade relativa das cerâmicas

Os resultados dos cálculos de densidade relativa são apresentados na Figura 4.3. As amostras da composição LSMO sinterizadas em 1300 °C apresentaram valores bem próximos de densidade relativa, com valores de aproximadamente 93 %. O mesmo comportamento foi observado para as amostras sinterizadas em 1400 °C, as quais também resultaram em densidade relativa em torno de 93 %. Para a composição LSMO pode ser notado que os ciclos de processamento adotados não influenciaram na densidade relativa calculada. Em relação às temperaturas de sinterização determinadas para o estudo da densificação também não houve diferença nos valores de densidade relativa. Na composição LCMO pode ser observado no gráfico que as amostras sinterizadas em 1300 °C apresentaram valores superiores de densidade relativa entre as composições estudadas. As amostras sinterizadas com o pó preparado no segundo e no

terceiro ciclo de processamento resultaram em valores de aproximadamente 95 % da densidade teórica, enquanto que a amostra com um único ciclo de processamento a densidade relativa foi de 93%. Nas amostras sinterizadas em 1400 °C as cerâmicas apresentaram um comportamento crescente nos valores em função do número de ciclos de processamento, porém com valores de densidade relativa abaixo dos valores das respectivas amostras sinterizadas na temperatura de 1300 °C. Ao contrário das amostras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio, as amostras de manganita de lantânio dopadas com cálcio mostraram ser influenciadas pela temperatura de sinterização e pelo processamento do pó.

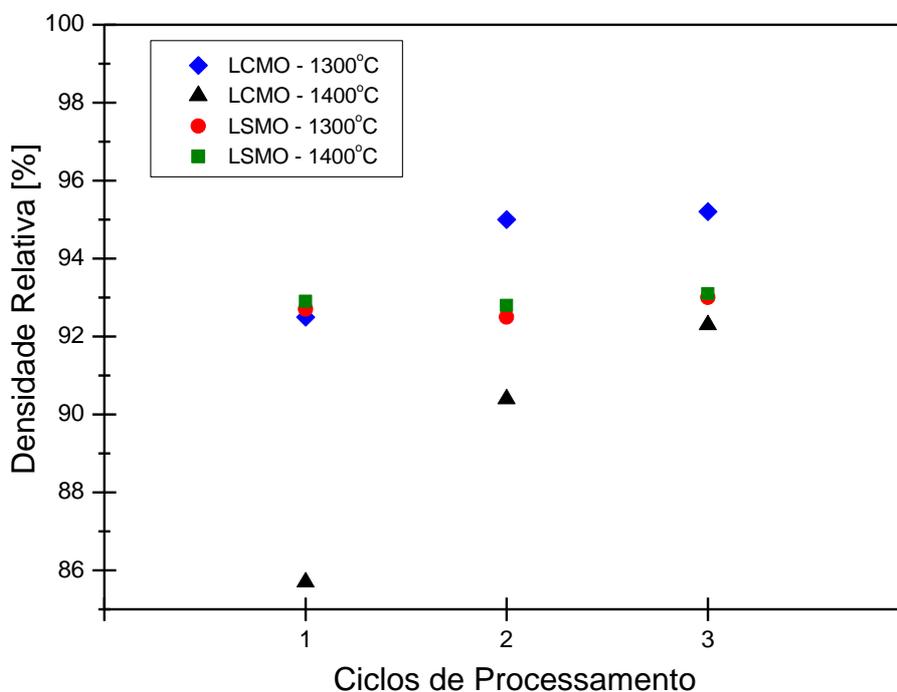


Figura 4.3 – Gráfico da densidade relativa das cerâmicas LSMO e LCMO em função do número de ciclos de processamento dos respectivos pós.

4.4 Análise de difratometria de raios X das cerâmicas

Os pós obtidos nos três ciclos de processamento foram compactados e as pastilhas sinterizadas em duas temperaturas diferentes: em 1300 °C e em 1400 °C. Na temperatura de 1300 °C, as pastilhas feitas com o pó LSMO apresentaram o mesmo padrão de difratograma para os três ciclos de processamento estudados. Os difratogramas da sinterização em 1300 °C apresentaram picos característicos da fase

perovskita, conforme mostrado na Figura 4.4 e são identificados pela ficha padrão ICSD 053-0058.

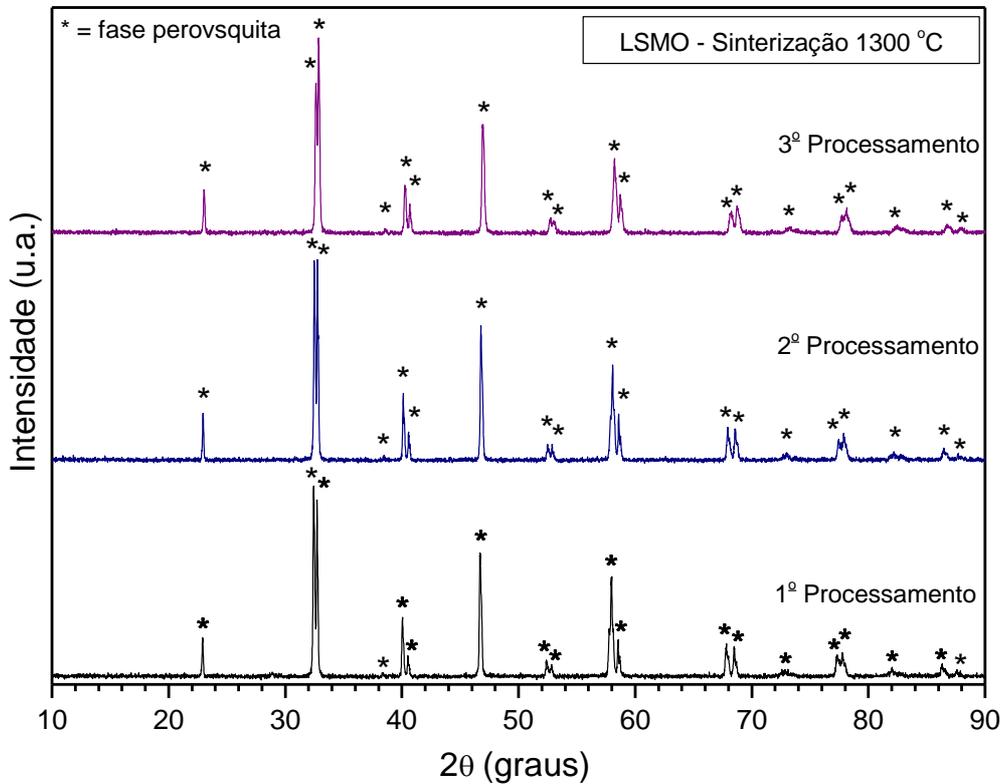


Figura 4.4 - Difratoograma de raios X da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C.

Na temperatura de 1400 °C ocorreu diferença entre os difratogramas dos pós LSMO obtidos dos três processamentos realizados e os difratogramas obtidos para as respectivas amostras sinterizadas (Figura 4.5). Na pastilha obtida do primeiro ciclo de processamento os picos permaneceram como observados no pó inicial, comuns da fase perovskita (ficha ICSD 053-0058), aparecendo somente um pico de outra fase com baixa intensidade (posição $2\theta = 27,7^\circ$). Nos outros dois ciclos de processamentos as amostras apresentaram, além dos picos característicos da fase perovskita, picos de difração secundários em maior número e com maior intensidade quanto maior é o número de ciclos de processamento empregados.

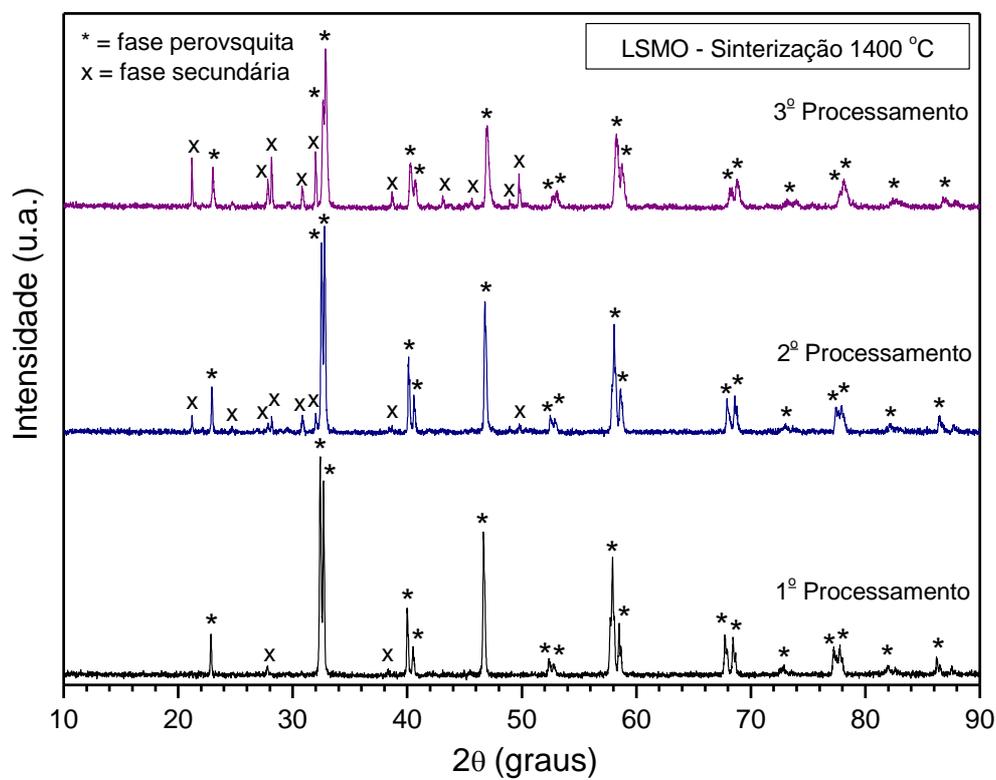


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X da cerâmica LSMO sinterizada em 1400 °C.

Na composição LCMO sinterizada em 1300 °C os difratogramas das amostras resultantes dos três ciclos de processamento apresentaram o mesmo padrão e podem ser identificados pela ficha de referência ICSD 01-089-8078. Os picos observados são comuns da fase perovskita e não houve ocorrência de picos secundários de outra fase (Figura 4.6). Os picos observados nos difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em 1300 °C indicam um aumento das intensidades com picos mais estreitos em relação ao pó de cada ciclo de processamento, o que indica maior cristalinidade do material. Na temperatura de 1400 °C os três ciclos de processamento estudados apresentaram difratogramas semelhantes com picos característicos da fase perovskita e podem ser identificados pela ficha padrão ICSD 01-089-8078. Na Figura 4.7 pode ser visto que também ocorreu a presença de picos secundários, observados entre as posições 2θ de 27 a 32°.

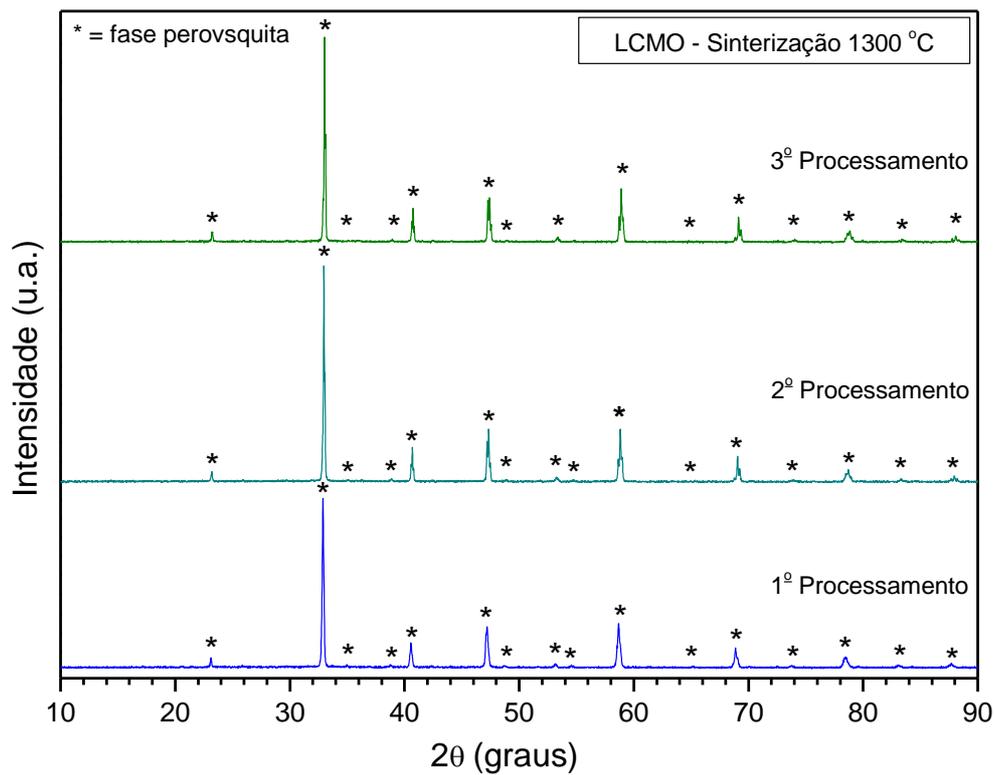


Figura 4.6 - Difratoograma de raios X da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C.

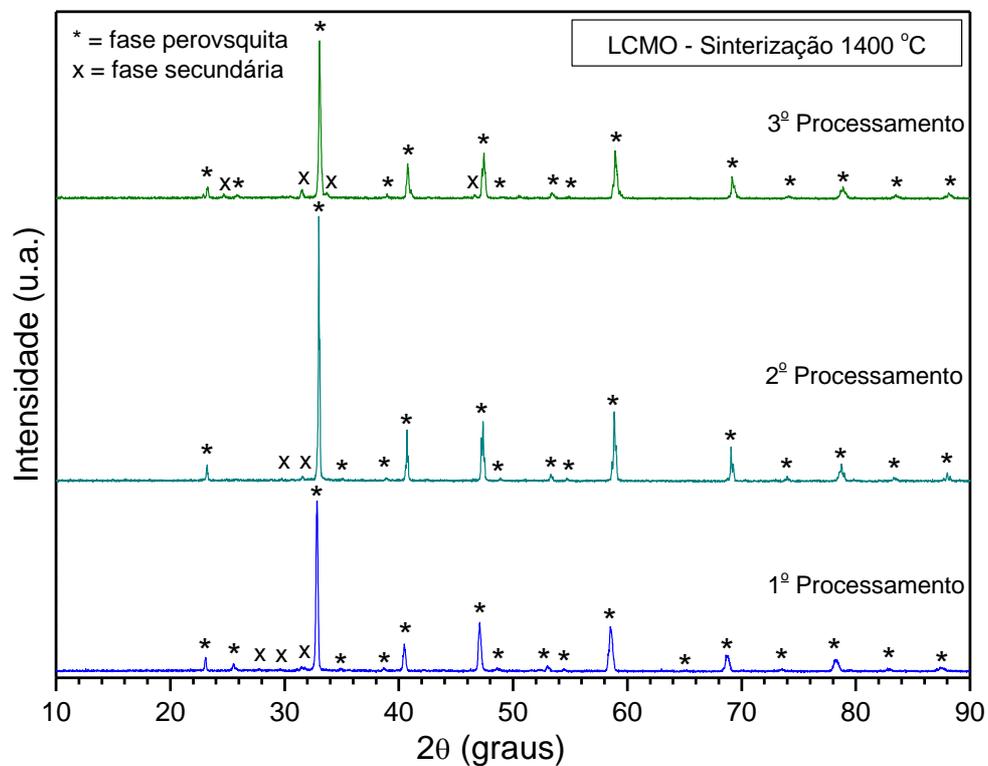


Figura 4.7 - Difratoograma de raios X da cerâmica LCMO sinterizada em 1400 °C.

4.5 Microestrutura das cerâmicas após a sinterização

As imagens obtidas por MEV das cerâmicas sinterizadas estão mostradas nas Figuras 4.8 a 4.11. As amostras LSMO e LCMO analisadas são as que resultaram no maior valor de densidade relativa em cada temperatura de sinterização investigada, que foram as amostras obtidas com os pós do terceiro ciclo de processamento. As micrografias representam a superfície de fratura das amostras. Na Figura 4.8 é mostrada a amostra LSMO sinterizada em 1300 °C, a qual apresenta uma microestrutura homogênea bem densificada porém com poros de tamanhos em escala micrométrica. A amostra LSMO sinterizada em 1400 °C apresenta a sua microestrutura semelhante a amostra sinterizada em 1300 °C (Figura 4.9).

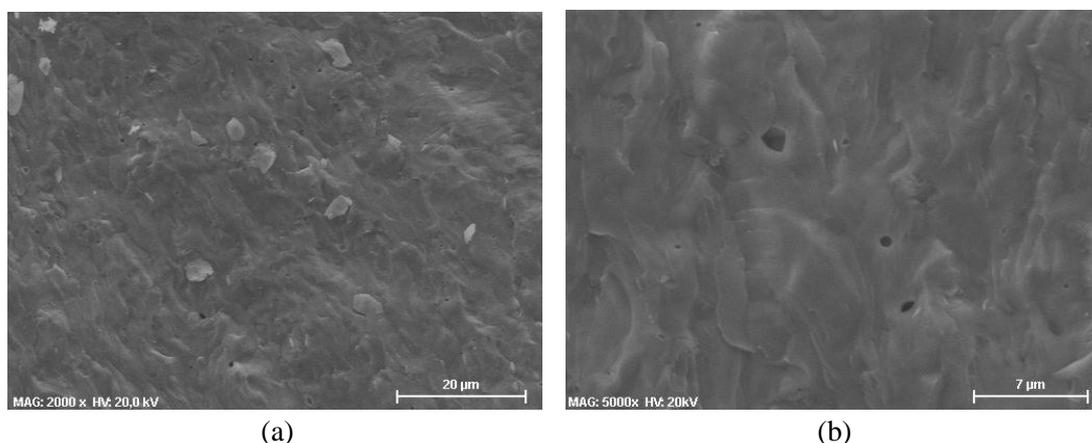


Figura 4.8 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

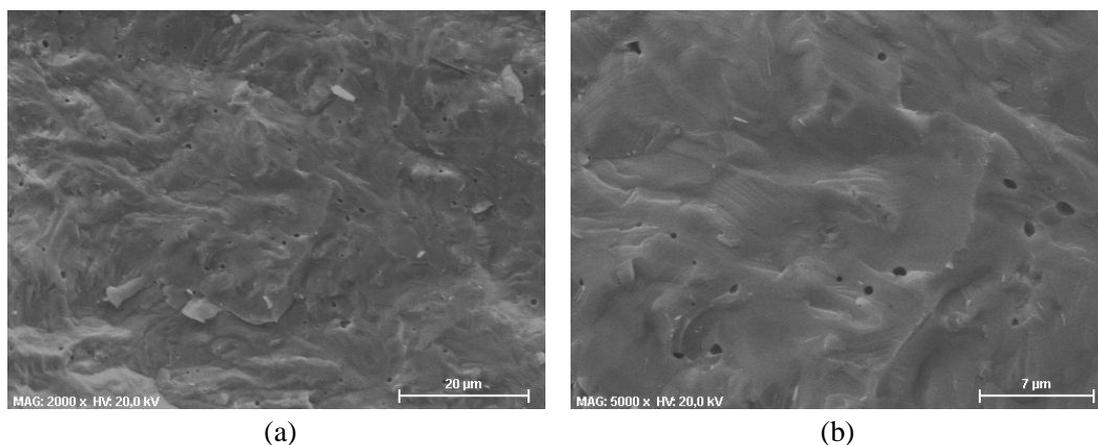


Figura 4.9 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

As imagens das microestruturas de fratura da cerâmica LCMO podem ser vistas nas Figuras 4.10 e 4.11. Nestas imagens verifica-se que ocorreu densificação e que as amostras apresentam em comum porosidade distribuída por toda a área observada. A quantidade dos poros parece ter influência do aumento da temperatura de sinterização, pois os poros estão em maior número na amostra sinterizada em 1400 °C em comparação a amostra sinterizada na menor temperatura de 1300 °C. Os poros aparentam formato esférico, com tamanhos em escala micrométrica variando entre 0,5 a 2 µm.

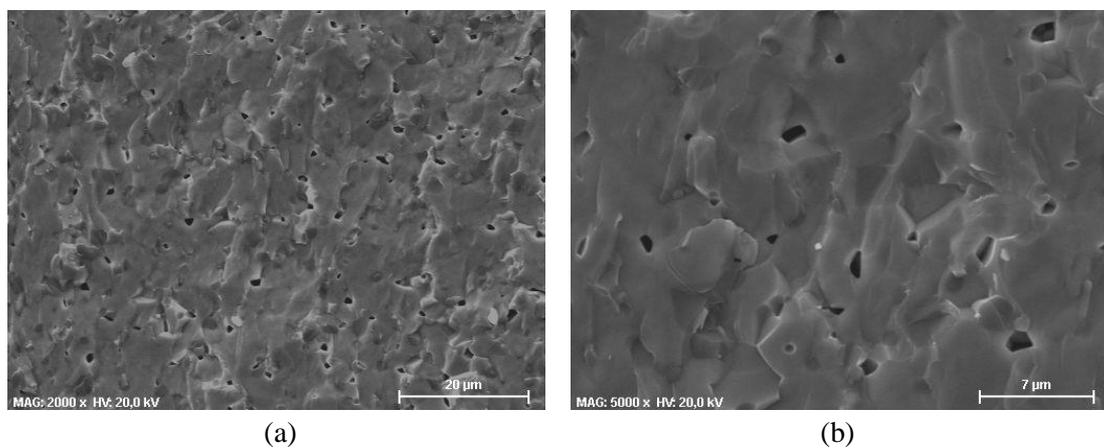


Figura 4.10 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

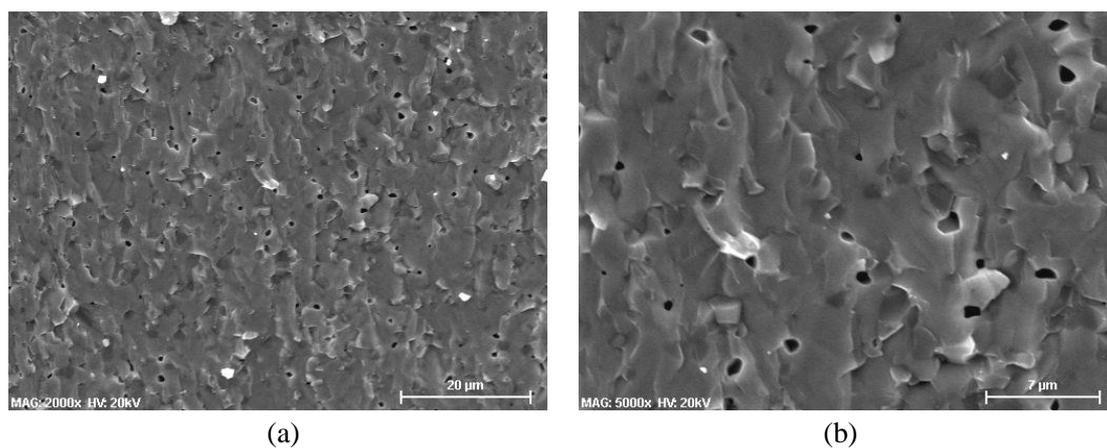


Figura 4.11 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

4.6 Análise das cerâmicas por espectroscopia por energia dispersiva de raios X

Foram realizadas caracterizações dos elementos químicos por EDX nas amostras LSMO e LCMO. A análise da composição química foi efetuada para as amostras com maior valor de densidade relativa, no caso, as amostras sinterizadas preparadas com o pó do terceiro ciclo de processamento em ambas as temperaturas estudadas. Na Tabela 4.2 é apresentado um comparativo entre a quantidade teórica em porcentagem de massa de cada elemento químico e o valor da concentração apontado no EDX para as amostras LSMO cuja composição é $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$. Os resultados mostram que as concentrações dos elementos constituintes para LSMO sinterizada em 1300 e 1400 °C estão próximos, evidenciando o objetivo inicial, onde foi determinada esta estequiometria para a finalidade da formação de fase perovskita. Também foi detectada a presença de alumínio em ambas as amostras, em torno de 1,6 % em peso, que possivelmente está associada ao processo de homogeneização dos pós no moinho de bolas, no qual foi utilizado jarro e esferas de óxido de alumínio. O alumínio forma compostos com os demais elementos presentes na composição, como por exemplo, o composto LaAlO_3 comentado no item 2.1 deste relatório, porém, apesar de serem observados picos de difração secundários na amostra LSMO sinterizada em 1400 °C (Figura 4.5), não foram identificadas na difratometria de raios X a formação de compostos envolvendo o alumínio. Também não foram detectados picos de difração associados ao metal isolado ou a sua composição na forma de óxido (Al_2O_3), possivelmente devido à baixa quantidade medida e devido ao alumínio estar disperso na estrutura cristalina formada.

Tabela 4.2 – Resultado das análises semi-quantitativas de EDX nos pós LSMO.

Elemento constituinte	valor teórico (% em massa)	LSMO 1300°C	LSMO 1400°C
		valor experimental (% em massa)	valor experimental (% em massa)
La	49,21	43,40	42,22
Sr	6,58	5,77	5,78
Mn	23,59	23,93	23,70
O	20,61	25,28	26,59

Os resultados da caracterização química dos pós LCMO estão mostrados na Tabela 4.3. Os valores de concentração determinados experimentalmente estão próximos dos valores considerados estequiometricamente, especialmente para o Ca e o Mn, porém, para o La e o O foi determinado um teor menor do que o teórico. Como ocorrido no pó LSMO, também nos pós dopados com cálcio foi quantificado um teor de alumínio, na porcentagem aproximada de 1,8 % nas duas amostras, que está possivelmente associado ao processamento do pó no moinho de bolas. Um teor muito baixo de magnésio também foi determinado e sua presença no pó pode estar ligada a matéria-prima carbonato de cálcio utilizado para a síntese desta composição, a qual indica um teor mínimo de Mg presente neste material.

Tabela 4.3 – Resultado das análises semi-quantitativas de EDX nos pós LCMO.

Elemento constituente	valor teórico (% em massa)	LCMO 1300°C	LCMO 1400°C
		valor experimental (% em massa)	valor experimental (% em massa)
La	45,82	35,62	34,85
Ca	5,67	6,02	5,98
Mn	25,89	28,31	27,15
O	22,62	27,76	29,75

5. CONCLUSÃO

Neste relatório foram apresentados os estudos referentes às caracterizações dos compósitos de manganita de lantânio dopados com estrôncio e com cálcio. Os resultados obtidos mostraram que é possível a obtenção da estrutura cristalina perovsqita através do ciclo de processamento composto pela homogeneização e tratamento térmico dos pós. No primeiro ciclo de processamento foi verificado que a fase perovsqita foi obtida, e se manteve nos dois ciclos subsequentes aos quais os pós LSMO e LCMO foram submetidos. A análise das composições cerâmicas após a sinterização nas temperaturas de 1300 e 1400 °C mostrou que a densificação não foi completa e a microestrutura apresentou porosidade, especialmente nas amostras LSMO e LCMO sinterizadas em 1400 °C. Quando comparadas as amostras obtidas com os dois tipos de dopantes, as cerâmicas com cálcio na sua composição mostraram maior porosidade do que as amostras obtidas com estrôncio. A análise por EDX das cerâmicas apresentou para as duas composições a presença de Al, possivelmente oriundo da etapa de mistura realizada em jarro e esferas de alumina. A análise de DRX mostrou que na temperatura de sinterização de 1300 °C a fase perovsqita é majoritária, porém, tanto nas cerâmicas LSMO e LCMO sinterizadas em 1400 °C foram observados picos de difração de fases secundárias. Os resultados obtidos foram importantes e estão dentro dos objetivos de projeto, mas o processamento dos pós e das cerâmicas precisam de ajustes que serão estudados nas etapas posteriores, com o objetivo de produzir pós com características químicas somente com os elementos formadores das composições LSMO e LCMO e cerâmicas densas e com a fase cristalina perovsqita totalmente formada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vlassov, V. V.; Cuco, A. P. C.; Sousa, F. L.; Neto, A. J. S. New concept of space radiator with variable emittance. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng*, v. 32, n. 4, Dec. 2010.
- [2] Vlassov, V. V.; Cuco, A. P. C.; Sousa, F. L.; Neto, A. J. S. Design optimization of two-stage radiator with variable emittance: analysis of concept feasibility. *Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering – ENCIT 2006 Braz. Soc. Of Mechanical Sciences and Engineering – ABCM, Curitiba-PR, Brazil, Dec. 5-8, 2006.*
- [3] Sousa, F. L.; Vlassov, V. V.; Santos, A. T. Experimental results of VESPAR radiator development model. *Proceedings of the 20th International Congress of Mechanical Engineering*, Nov. 15-20, Gramado-RS, Brazil, 2009.
- [4] Muraoka, I.; Sousa, F. L.; Ramos, F. M.; Parisotto, W. R.. Numerical and experimental investigation of thermal louvers for space. *Applications Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences, J. Braz. Soc. Mech. Sci.*, v. 23, n. 2, 2001.
- [5] Shimakawa, Y. et al. A variable-emittance radiator based on a metal-insulator transition of (La,Sr)MnO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 25, 2002.
- [6] Tachikawa, S. et al. Development of a variable emittance radiator based on a perovskite manganese oxide. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, v. 17, n. 2, 2003.
- [7] Silva, W. J. et al. Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato. *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 65-71, 2007.
- [8] van Roosmalen, J. A. M.; van Vlaanderen, P.; Cordfunke, E. H. P. Phases in the perovskite-type LaMnO_{3+δ} solid solution and the La₂O₃-Mn₂O₃ phase diagram. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 114, p. 516-523, 1995.
- [9] 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.
- [10] Dagotto, E. et al. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, p. 1-153, 2001.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- [18] Gomes, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.
- [19] 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.
- [20] 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). *J.Euro. Ceram. Soc.*, v. 21, n. 8, p. 1087-1092, 2001.
- [21] POTOCZEK, 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Kang, S. L. *Sintering. Densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [25] 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>>. Acesso em 11 jun. 2013.

- [26] 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.
- [27] Woolfson, M. M. An introduction to X-ray crystallography. 2. ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [28] Beck, H. Estudo de cerâmicas de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ consolidadas por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, 2006.
- [29] 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.
- [30] Zhang, W.; Boyd, I. W.; Cohen, N. S.; Bui, Q., Pankhurst, Q. A. Giant magnetoresistance behaviour in in-situ La_{0.60}Sr_{0.40}MnO₃ films grown on Si substrates by pulsed laser deposition. Applied Surface Science, v. 109/110, p. 350–353, 1997.
- [31] Victor, R. A. Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória, 2005.