



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



**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)**

Gustavo Hideki Itikawa (ETEP Faculdades, Bolsista PIBIC/CNPq)
e-mail: gustavoitikawa@hotmail.com

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

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

COLABORADORES

Adriano Cavalca Alves (Aluno de mestrado - LAS/CTE/INPE)
Carlos Alberto de Oliveira Couto (Bolsista DTI/CNPq - LAS/CTE/INPE)
Jonathan Ribeiro Bonifácio (Ex-aluno PIBIC/INPE/CNPq)

Julho de 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu amigo Jonathan Ribeiro Bonifácio, pela confiança depositada para a conclusão do trabalho e a oportunidade de poder me desenvolver.

Ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro, pela amizade, orientação e o auxílio semanal até o término do projeto, fornecendo conhecimentos e conselhos.

A Dra. Maria do Carlo Nono, pelo privilégio de poder fazer parte do trabalho.

Ao Eng. Químico Adriano Cavalca Alves, a Silvelene Alessandra e ao Carlos Alberto de Oliveira Couto, pelo companheirismo e conhecimentos compartilhados.

Ao Dr. Rodrigo de Matos Oliveira, pela amizade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro e a possibilidade de meu desenvolvimento na área de materiais cerâmicos.

A técnica Maria Lúcia Brison, pela colaboração com as análises e imagens de MEV e EDX, as quais foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

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 a realização deste projeto.

A secretária Egídia Rosa, pelo suporte e pelas informações do programa PIBIC/INPE/CNPq.

Agradeço aos meus pais e familiares, pelo apoio e os incentivos fornecidos durante a vida.

RESUMO

Entre os materiais cerâmicos a manganita de lantânio tem recebido grande interesse nos últimos anos por conta de suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas, o que torna possível o seu uso em aplicações que requeiram, entre outras características, alta condutividade elétrica, estabilidade química, estabilidade térmica e magnetorresistência colossal, citadas como exemplo. No INPE, a pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicas de manganita de lantânio são motivados pela importância de suas aplicações aeroespaciais, pois esse material tem como característica a propriedade de apresentar baixa emissividade abaixo da temperatura ambiente e alta emissividade acima da temperatura ambiente, o que a torna especialmente útil para atuar em dispositivos de controle térmico de satélites. A manganita de lantânio também tem como propriedades a durabilidade sem perda de sua propriedade de radiação e o baixo peso, características importantes no desenvolvimento de produtos para a área tecnológica espacial. Neste projeto o objetivo é adquirir o conhecimento no processamento de cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO) ou cálcio (LCMO), com o intuito de estudar as propriedades mecânicas e físicas destas cerâmicas com características e estrutura capaz de suportar a aplicação em dispositivo de controle térmico de satélites em órbita. Neste trabalho são apresentados os estudos feitos nos pós de LSMO e LCMO preparados por reação no estado sólido. As amostras foram sinterizadas na faixa de temperatura entre 1250 °C e 1500 °C. As análises feitas incluíram o cálculo da densidade do sólido através do Método de Arquimedes, a análise por DRX (difratometria de raios X), a análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em comum para ambas as cerâmicas LSMO e LCMO, como resultado foi verificado que a temperatura do tratamento térmico teve influência na quantidade de fase perovskita formada e no aparecimento de fases secundárias nos materiais estudados. Também foi observada a influência da temperatura de sinterização na densificação final das cerâmicas, em que foi encontrado menor grau de porosidade e microestrutura mais densificada com o aumento da temperatura.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita.....	3
2.2 Processamento cerâmico de pós.....	5
2.2.1 Compactação.....	5
2.2.2 Calcinação.....	6
2.2.3 Sinterização.....	6
2.2.4 Densidade pelo Método de Arquimedes.....	8
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.....	12
3.3.1 Densidade relativa das cerâmicas.....	12
3.3.2 Difratomia de raios X.....	13
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	13
3.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	15
4.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO.....	15
4.1.1 Difratomia de raios X.....	15
4.1.2 Densidade relativa das amostras sinterizadas.....	16
4.1.3 Microestrutura das cerâmicas após a sinterização.....	17
4.1.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	19
4.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio - LSMO.....	20
4.2.1 Difratomia de raios X.....	20
4.2.2 Densidade relativa das amostras sinterizadas.....	21
4.2.3 Microestrutura das cerâmicas após a sinterização.....	23
4.2.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	25
4.3 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio – LSMO-b.....	26
4.3.1 Difratomia de raios x.....	26
4.3.2 Análise microestrutural após a sinterização.....	27
4.3.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	28
5. CONCLUSÃO.....	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo típico de uma estrutura cerâmica perovsquita 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 do pó LSMO-b.....	10
Figura 4.1 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas	15
Figura 4.2 - Gráfico da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras LCMO.....	16
Figura 4.3 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	18
Figura 4.4 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	18
Figura 4.5 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1350 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	18
Figura 4.6 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	19
Figura 4.7 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1500 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	19
Figura 4.8 - - Gráfico de EDX da amostra LCMO sinterizada em 1400 °C.....	20
Figura 4.9 - Difrátogramas de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas	21
Figura 4.10 - Gráfico da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras LSMO sinterizadas.....	22
Figura 4.11 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1250 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	23
Figura 4.12 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	23
Figura 4.13 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1350 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	24
Figura 4.14 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	24

Figura 4.15 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1500 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).....	24
Figura 4.16 - Gráfico de EDX da amostra LSMO sinterizada em 1350 °C.....	25
Figura 4.17 - Difratoogramas de raios X das cerâmicas LSMO-b calcinadas em 1100 °C e sinterizadas em 1400 °C.....	26
Figura 4.18 - Micrografias da cerâmica LSMO-b - 2º processamento e sinterizada em 1400 °C; aumentos de 2000X (a) e 5000X (b).....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Materiais empregados na produção dos pós de manganita de lantânio.....	10
Tabela 4.1 - Resultado das análises de EDX nos pós LCMO sinterizados.....	20
Tabela 4.2 - Resultado das análises de EDX nos pós LSMO sinterizados.....	25
Tabela 4.3 - Resultado das análises de EDX nos pós LSMO-b sinterizados.....	28

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
GTER - Grupo de Controle Térmico
DMC - Divisão de Mecânica Espacial e Controle
ETE - Engenharia e Tecnologia Espaciais
°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

° - 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

Al - Alumínio

1. INTRODUÇÃO

Os satélites em órbita são projetados para permanecerem em uma determinada faixa de temperatura, tipicamente entre -10°C e 45°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 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.

Um novo conceito de controle térmico vem 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. Está sendo 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) de 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: $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ e $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$.

A importância da pesquisa de cerâmicas de manganita de lantânio no INPE é motivada pela necessidade do desenvolvimento deste material para 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 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$;
- 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 perovsquta

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 perovsquta é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura.

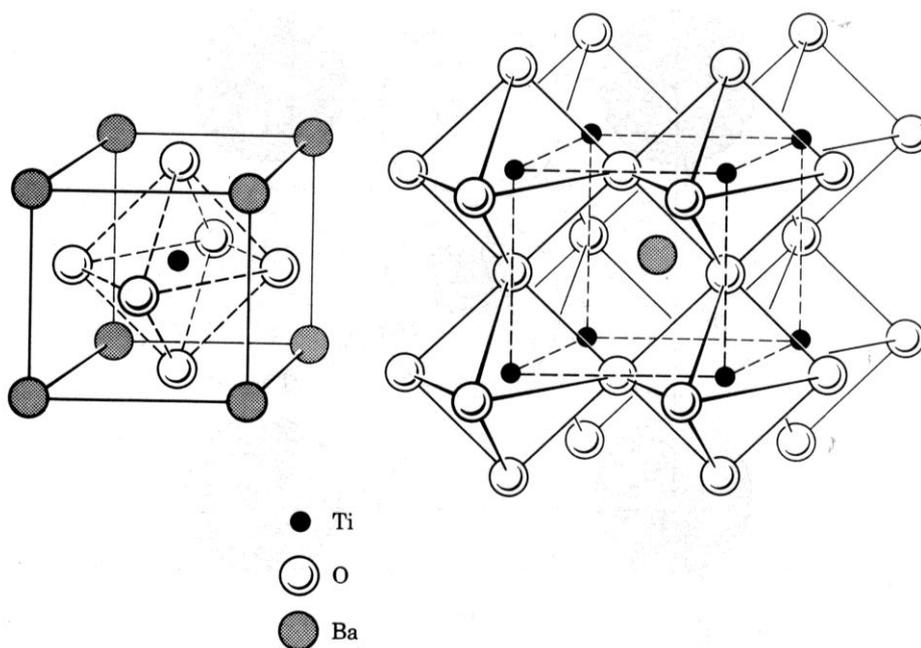


Figura 2.1 - Modelo típico de uma estrutura cerâmica perovsquta ABO_3 em que: titânio (Ti) representa a posição do átomo A e o bário (Ba) representa a posição do átomo B. [10]

As estruturas perovsquitas 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 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 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 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]

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 perovsquita ou perovsquita 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^[11-14]. O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética^[15,16]. 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 perovsquita e forma uma solução sólida na proporção $\text{La/Mn} = 0,908$ a $1,202$ em 850 °C; em temperatura mais alta (1127 °C) a solução sólida reduz a proporção La/Mn para $0,91$ a $1,10$ ^[17]. 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 ($x > 0,5$).^[17]

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 ^[18]. 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 ^[19]. 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 ^[20], o mais comum utilizado é o álcool polivinílico (PVA). ^[21,22]

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.^[23,24]

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.^[25]

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. ^[26,27]

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 a seguir resume as etapas de trabalho realizadas neste trabalho.

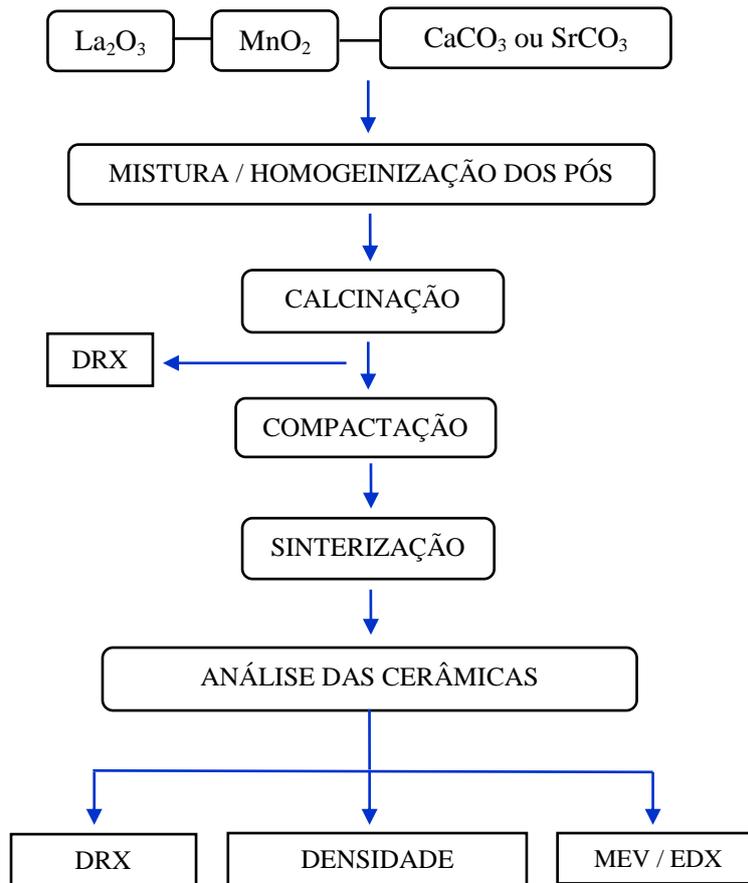


Figura 3.1 - Fluxograma do processamento e das caracterizações adotadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Para o processamento dos pós de manganita de lantânio foram utilizadas matérias-primas com alta pureza. A Tabela 3.1 mostra os materiais empregados.

Tabela 3.1 – Materiais empregados na produção dos pós de manganita de lantânio.

Produto	Pureza [%]	Fabricante
La ₂ O 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

Os pós LSMO e LCMO foram preparados em quantidades estequiométricas. O processo de mistura dos óxidos foi feita por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas, utilizando como parâmetros a velocidade de 200 rpm por um período de tempo de 6 horas, divididos em igual período de tempo entre o modo alternado de rotação e o modo contínuo de rotação. Durante a mistura foram utilizados jarro e esferas (10 mm com diâmetro) feitos de alumina (óxido de alumínio – Al₂O₃).

Após o processo de mistura foi executada a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C pelo período de 24 horas. Os pós foram então desaglomerados em uma peneira de malha 100 mesh e calcinados na temperatura de 1000 °C, com tempo de permanência de 8 horas. Para a realização da calcinação foi utilizado um forno em atmosfera ambiente com a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Uma rota diferente de processamento foi adotada para a obtenção de um novo lote do pó LSMO (LSMO-b), o qual foi realizado em duas etapas de processamento. No primeiro processamento o pó foi misturado a úmido por 1 hora no moinho de bolas na velocidade de 200 rpm. Após a sua secagem e desaglomeração ele foi calcinado na temperatura de 1100°C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta etapa de mistura seguida de calcinação foi repetida três vezes para estudar a influência dos ciclos de processamento na homogeneização e na formação da fase perovskita ^[28,29]. No total, neste primeiro processamento o pó LSMO-b foi misturado por 3 horas e calcinado por

18 horas. O fluxograma apresentado na Figura 3.2 resume as etapas realizadas para a preparação deste pó. No segundo processamento, o pó LSMO preparado no primeiro processamento foi novamente submetido à moagem/mistura via úmida de 30 minutos no moinho de bolas e calcinação na temperatura de 1100°C por 6 horas. Como no primeiro processamento, este ciclo de moagem seguido de calcinação foi repetido por três vezes totalizando 1,5 horas de mistura e 18 horas de calcinação.

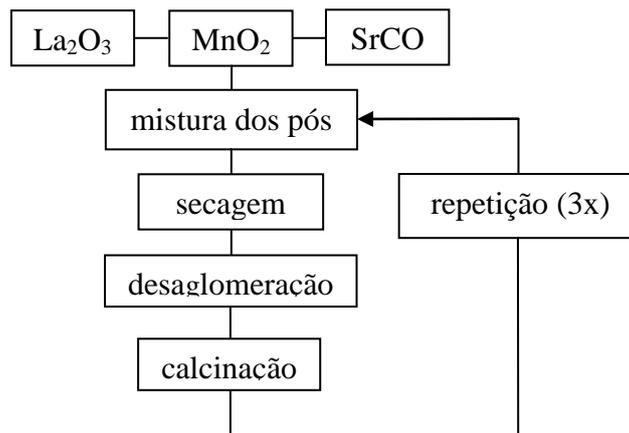


Figura 3.2 - Fluxograma dos ciclos de processamento adotados para a preparação do pó LSMO-b.

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 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. A quantidade de 5% em massa de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada aos pós para melhorar a compactabilidade dos mesmos. Na matriz foi utilizada estearina para a sua lubrificação, para reduzir atrito entre o pó e as paredes da matriz, facilitando a ejeção da pastilha compactada.

3.2.3 Sinterização

As amostras compactadas de manganita de lantânio dopada com estrôncio e de

manganita de lantânio dopada com cálcio foram sinterizadas entre as temperaturas de 1250 °C e 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com tempo de permanência de 3 horas. O forno utilizado é do tipo resistivo com atmosfera ambiente. No outro lote de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO-b) a sinterização foi realizada na temperatura de 1400 °C por três horas.

3.3. 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 aparente utilizando o princípio de Arquimedes ^[26], com a densidade teórica, esta retirada de literatura e fichas padrão de difração de raios X do ICDD.

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 ^[26]. 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 abaixo. ^[27]

$$AA = [(Pu - Ps) / Ps] \times 100$$

$$Pa = [(Pu - Ps) / (Pu - Pi)] \times 100$$

$$\rho_a = Pa / AA$$

em que:

AA = absorção de água (%);

Pa = porosidade aparente (%);

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

Pi = massa da amostra imersa em água, após 2 horas em ebulição e 24 horas de repouso;
Pu = massa da amostra úmida, medida após a Pi 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 a equação a seguir:

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

3.3.2 Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg ^[30], 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 CuK α obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2 θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.3.3 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.

3.3.4 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. ^[31,32]

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dos pós e das pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio estudadas.

4.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO

4.1.1 Difratometria de raios x

O pó LCMO calcinado na temperatura de 1000 °C apresentou picos de difração característicos da fase perovskita, objetivo deste trabalho, e são coerentes com a ficha padrão ICDD 01-089-8078, conforme mostrado na Figura 4.1. Nas cerâmicas sinterizadas a fase cristalina tipo perovskita permanece até a temperatura de 1350 °C.

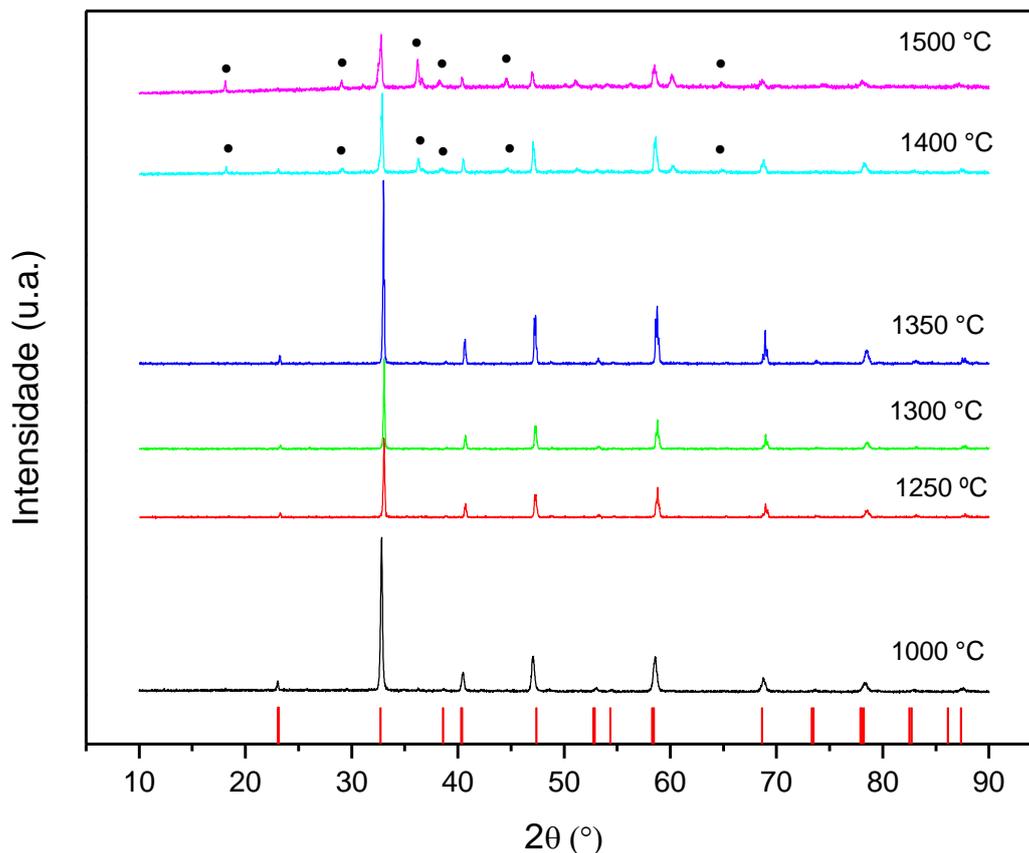


Figura 4.1 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas com a ficha padrão ICSD 01-089-8078 (linhas em vermelho) e picos de fase secundária (• - Mn₃O₄).

Nas amostras sinterizadas acima desta temperatura, em 1400 e 1500 °C, os difratogramas resultaram em picos característicos da fase perovskita, mas também

podem ser observados picos secundários de outra fase. Os picos secundários das amostras sinterizadas em 1400 e 1500 °C são observados entre as posições 2θ de 18 a 44° e estão relacionados com o óxido de manganês (Mn_3O_4), conforme identificação pela ficha padrão ICDD 01-075-1560. Acima da temperatura de 1350 °C parece ocorrer o favorecimento da formação deste óxido.

4.1.2 Densidade relativa das amostras sinterizadas

Conforme mostrado na Figura 4.2 a temperatura de sinterização teve influência no resultado da densidade relativa. Podemos visualizar no gráfico que com o aumento da temperatura de sinterização o valor de porcentagem da densidade relativa aumenta, exceto na amostra LCMO sinterizada em 1500 °C (86,2 %) que teve a densidade um pouco abaixo em relação a amostra sinterizada em 1400 °C (86,9 %). Na temperatura de 1250 °C foi obtido o menor valor da densidade com o resultado de 75,8%, resultado do grau de porosidade observado em sua microestrutura. Os resultados de densidade relativa das cerâmicas LCMO estão coerentes com o estado de densificação observado nas microestruturas sinterizadas apresentadas no item 4.1.3.

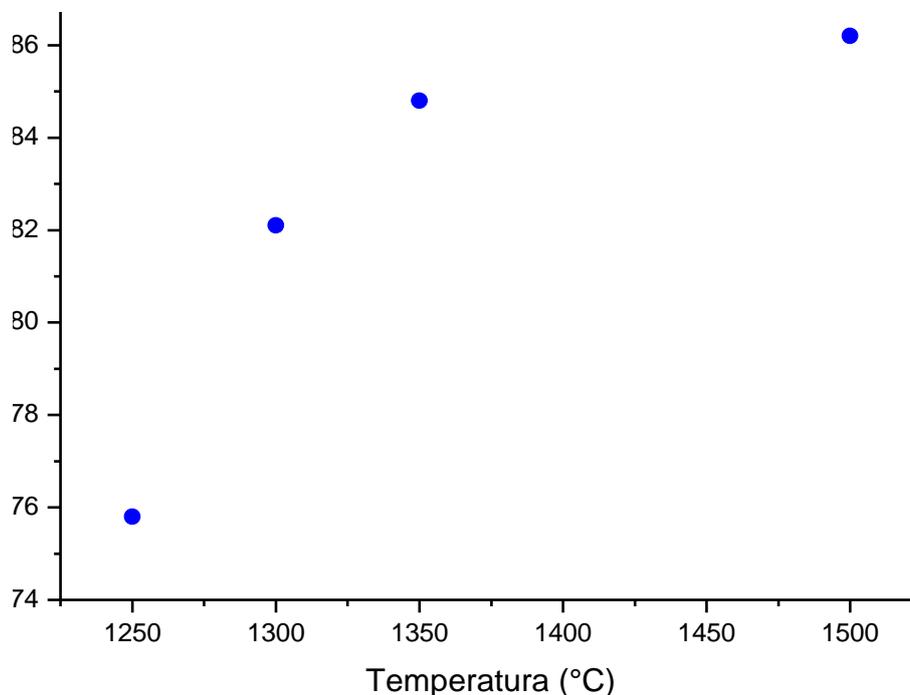
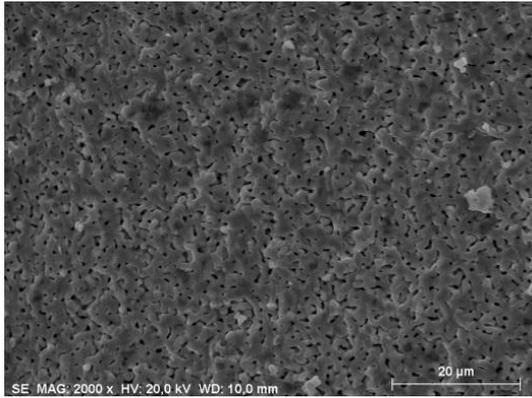


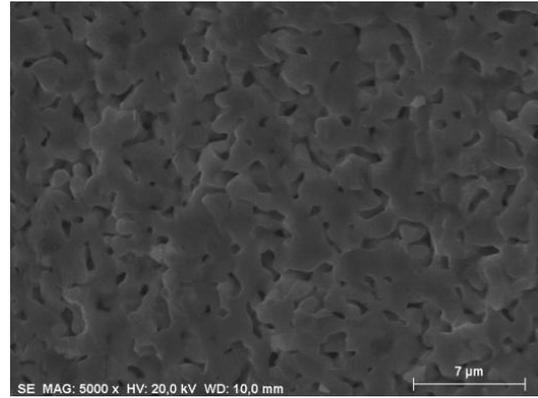
Figura 4.2 - Gráfico da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras LCMO.

4.1.3 Microestrutura das cerâmicas após a sinterização

As imagens obtidas por MEV das microestruturas das cerâmicas sinterizadas estão mostradas nas Figuras 4.3 a 4.7. As microestruturas representam a superfície de fratura das amostras. Na Figura 4.3 é mostrada a amostra LCMO sinterizada em 1250 °C, a qual apresentou uma microestrutura com regiões homogêneas densificadas porém com um alto grau de porosidade, a qual se localiza entre as regiões densificadas. A amostra sinterizada em 1300 °C apresentou a sua microestrutura semelhante a amostra sinterizada em 1250 °C, porém, comparando-se as duas microestruturas, é observada uma diminuição da porosidade (Figura 4.4). As amostras processadas nas temperaturas de sinterização de 1350 °C e 1400 °C (Figura 4.5 e 4.6) apresentaram microestruturas bem parecidas e mais densificadas em relação a amostra sinterizada em 1300 °C. Nestas amostras, a porosidade (quantidade de poros) foi reduzida, mas ainda está presente e distribuída por toda a microestrutura. Na amostra sinterizada na maior temperatura estudada, em 1500 °C (Figura 4.7), a microestrutura apresentou boa densificação com menor porosidade do que as amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas. Quanto ao tamanho dos poros, considerando-os próximos do formato esférico, na amostra sinterizada em 1300 °C os poros se distribuem na faixa de tamanhos entre 0,34 a 1 µm. Na amostra sinterizada em 1350 °C podem ser observados poros com tamanhos em escala micrométrica variando entre 0,5 a 1,38 µm, enquanto que na amostra sinterizada em 1400 °C os poros se distribuem na faixa de 0,7 a 1,8 µm. Embora na amostra LCMO sinterizada em 1500 °C (Figura 4.7) possam ser observados poros com tamanhos maiores do que os descritos, da ordem de até 5 µm, alguns poros são originados pelo arrancamento de grãos ocorrido na separação das superfícies por causa da fratura a qual é submetida a amostra. Portanto, a quantidade e o tamanho dos poros foram influenciados pelo aumento da temperatura de sinterização. A microestrutura mais densa em decorrência do aumento da temperatura de sinterização é coerente com os valores de densidade relativa medidos para as amostras de LCMO (Figura 4.2).

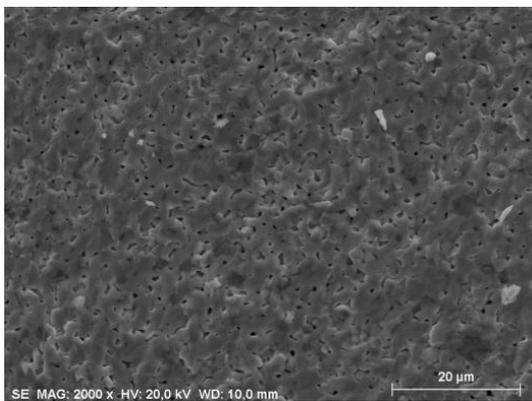


(a)

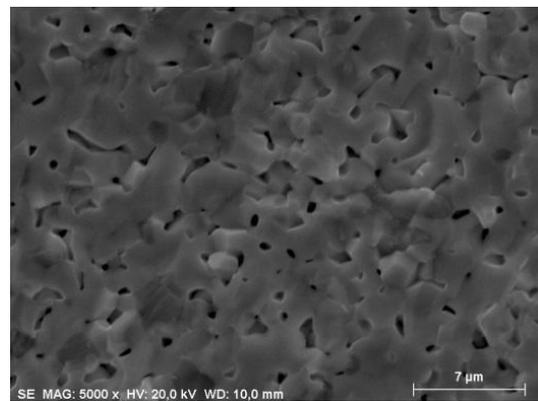


(b)

Figura 4.3 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

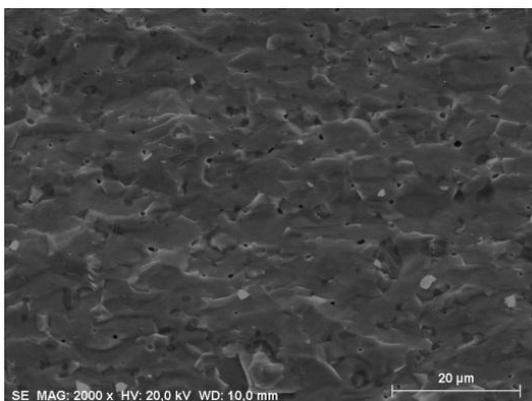


(a)

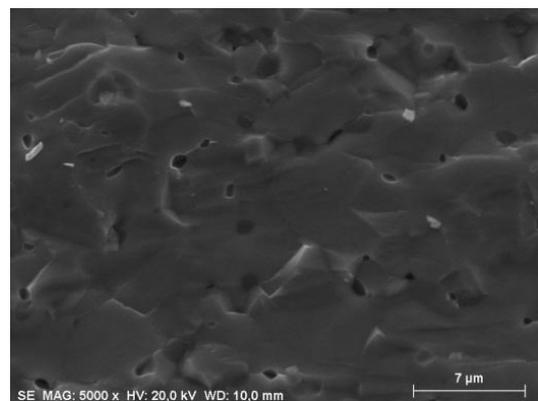


(b)

Figura 4.4 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).



(a)



(b)

Figura 4.5 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1350 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

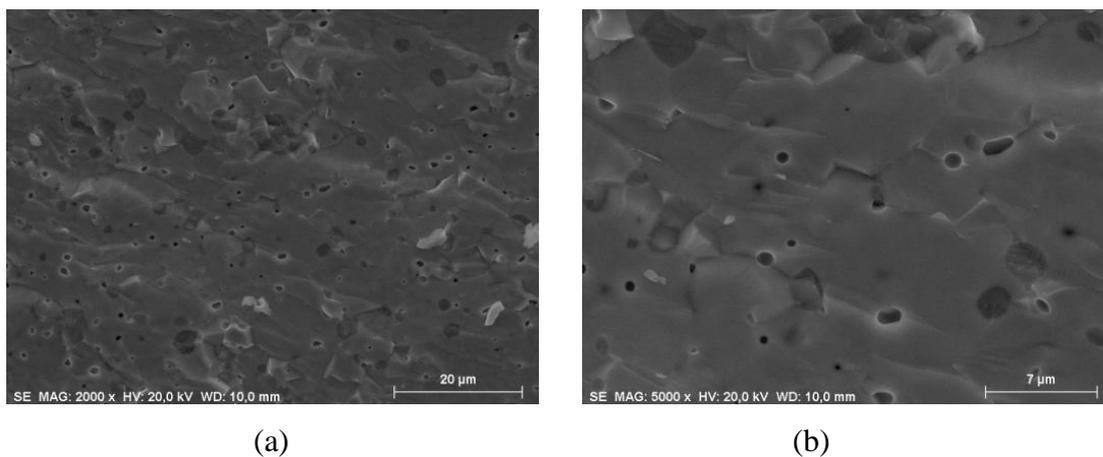


Figura 4.6 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

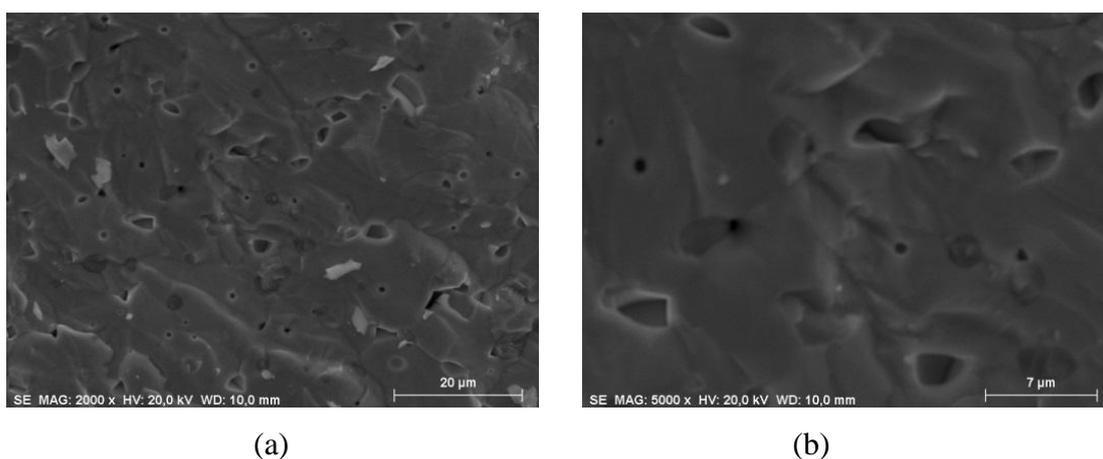


Figura 4.7 - Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1500 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

4.1.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

Foram realizadas caracterizações dos elementos químicos por EDX nas amostras LCMO. A análise da composição química foi realizada para todas as temperaturas de sinterização adotadas, na faixa de 1250 a 1500 °C. Na Figura 4.8 é apresentado o gráfico característico resultado para as cerâmicas LCMO, semelhantes a amostra sinterizada em 1400 °C.

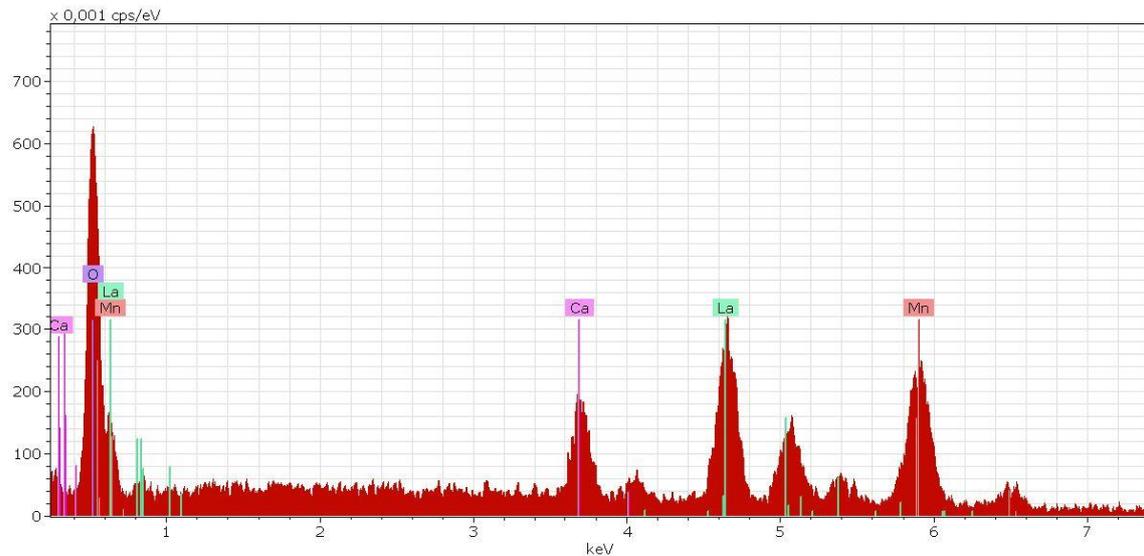


Figura 4.8 - Gráfico de EDX da amostra LCMO sinterizada em 1400 °C.

As medidas ficaram bem próximas, como pode ser visto na Tabela 4.1, na qual 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 LCMO sinterizadas em 1300 e 1500 °C.

Tabela 4.1 - Resultado das análises de EDX nos pós LCMO sinterizados.

Elemento constituinte	LCMO Teórico	LCMO 1300°C	LCMO 1500°C
	% em massa	valor experimental % em massa	valor experimental % em massa
La	45,82	38,38	39,33
Ca	5,67	5,79	6,38
Mn	25,89	28,04	28,45
O	22,62	27,24	25,84

4.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio - LSMO

4.2.1 Difratometria de raios x

Os difratogramas das análises das amostras LSMO estão apresentados na Figura 4.9. Na temperatura de 1100 °C, na qual o pó preparado foi calcinado, ocorreu a formação somente da estrutura cristalina perovsquita, identificada pela ficha padrão ICDD 053-0058. Na etapa de sinterização das amostras LSMO o comportamento foi idêntico ao

observado para as amostras LCMO. Até a temperatura de 1350 °C somente picos de difração da fase perovskita são observados. A partir desta temperatura ocorre o aparecimento de picos de outra fase cristalina, também identificados como sendo de óxido de manganês (Mn_3O_4), os quais correspondem à ficha padrão ICDD 01-075-1560.

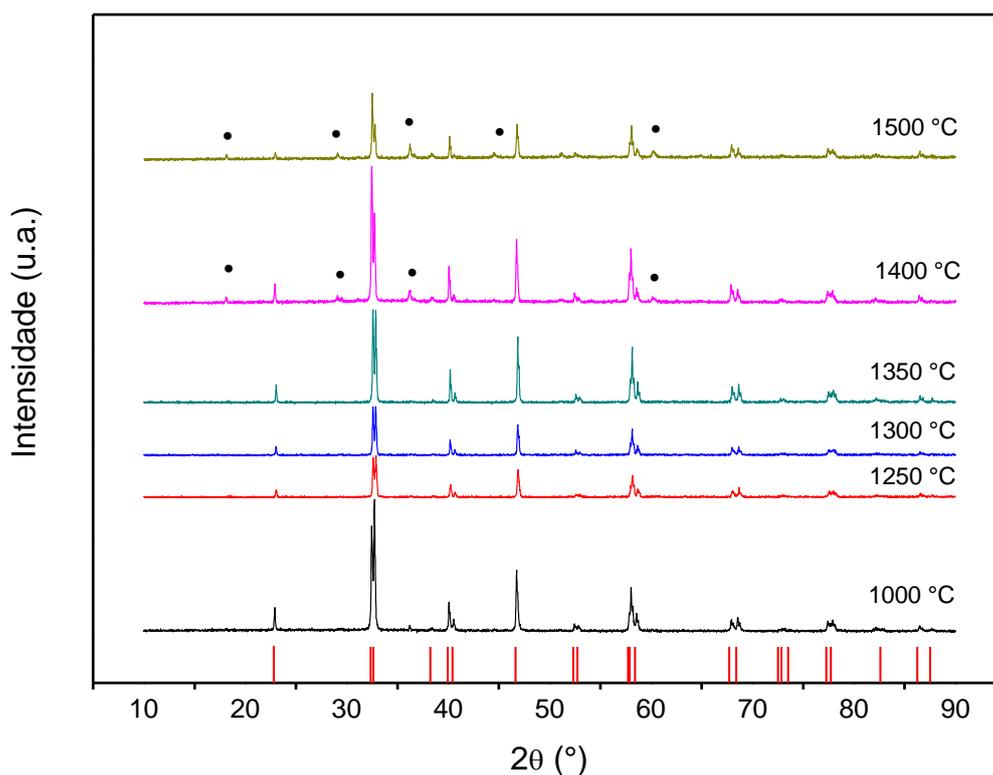


Figura 4.9 - Difratoogramas de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas com a ficha padrão ICSD 00-053-0058 (linhas em vermelho) e picos de fase secundária (• - Mn_3O_4).

4.2.2 Densidade relativa das amostras sinterizadas

Nas amostras da composição de LSMO, podemos observar que a densidade relativa foi influenciada pela temperatura de sinterização, conforme mostrado no gráfico da Figura 4.10. À medida que ocorreu o aumento da temperatura de sinterização houve um aumento na densidade relativa calculada, com a exceção da amostra sinterizada em 1400 °C. Nesta amostra a densidade ficou um pouco abaixo do valor da densidade da amostra de 1350 °C, quando era esperado um valor um pouco acima. Na temperatura de sinterização de 1500 °C podemos observar que a densificação foi quase completa

chegando em 99,3 %. Comparando os resultados das amostras de LCMO com as amostras cerâmicas de LSMO, para cada temperatura de sinterização utilizada as amostras de manganita de lantânio dopada com cálcio obtiveram menores valores de densidade relativa.

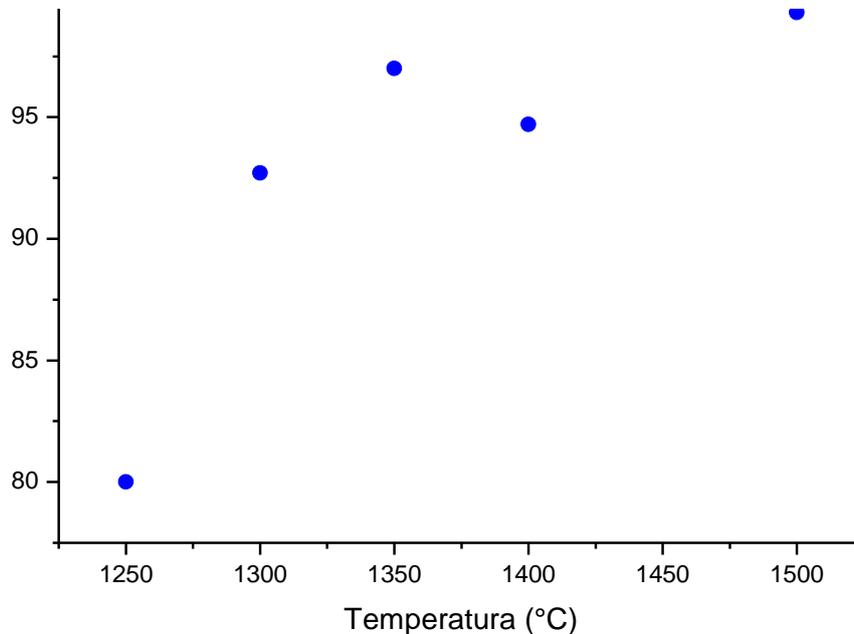


Figura 4.10 - Gráfico da densidade relativa em função da temperatura de sinterização das amostras LSMO sinterizadas.

4.2.3 Microestrutura das cerâmicas após a sinterização

As microestruturas das amostras LSMO são mostradas nas Figuras 4.11 a 4.15. As microestruturas representam a superfície de fratura das amostras. As amostras apresentaram microestruturas dependentes da temperatura de sinterização. Comparando-se as microestruturas pode ser notado que ocorreu uma diminuição da quantidade de poros com o aumento da temperatura de sinterização. Por consequência, pode ser observado que o nível de densificação das amostras também foi melhorado com o aumento da temperatura de sinterização, com a formação de microestruturas mais densas. Como visto nas amostras dopadas com cálcio (item 4.1.3), as amostras LSMO também apresentaram grande quantidade de porosidade nas temperaturas mais baixas de sinterização. Em 1250 °C pode ser observado que ocorre a formação dos contatos entre os grãos e o início da densificação (Figura 4.11). A amostra sinterizada em 1300 °C

possui menos poros e pode ser percebido que o acréscimo de 50 °C contribuiu bastante para esta diminuição (Figura 4.12). Como ocorrido para as amostras LCMO sinterizadas em 1350 e 1400 °C, as amostras LSMO sinterizadas nestas temperaturas tem microestrutura bem parecidas em densificação e porosidade (Figuras 4.13 e 4.14). Na amostra sinterizada em 1500 °C (Figura 4.15) pode ser notado uma microestrutura bem densificada com poucos poros, o que está de acordo com a medida de densidade relativa desta amostra que foi de 99,3 % (item 4.2.2).

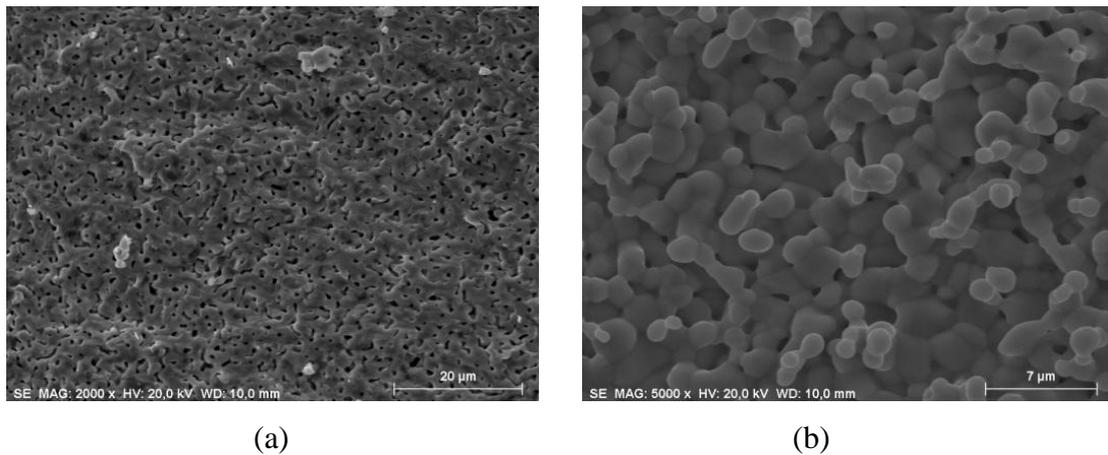


Figura 4.11 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1250 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

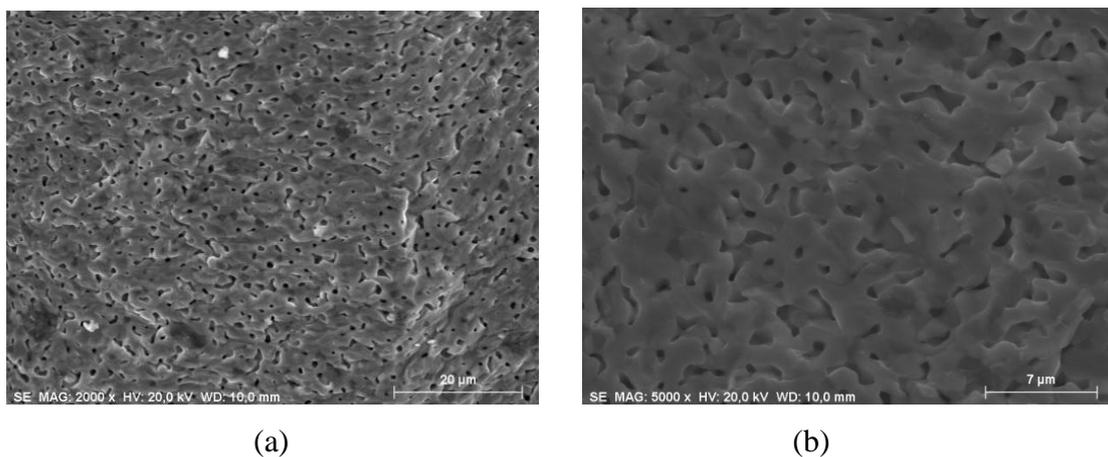
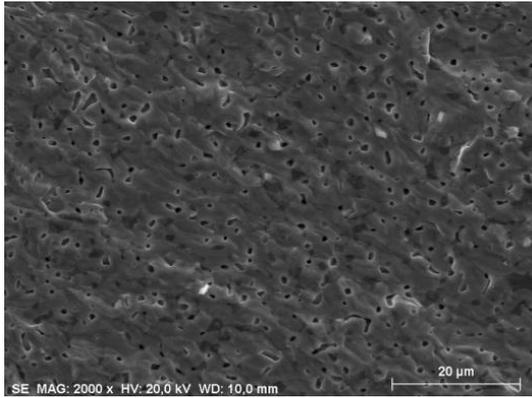
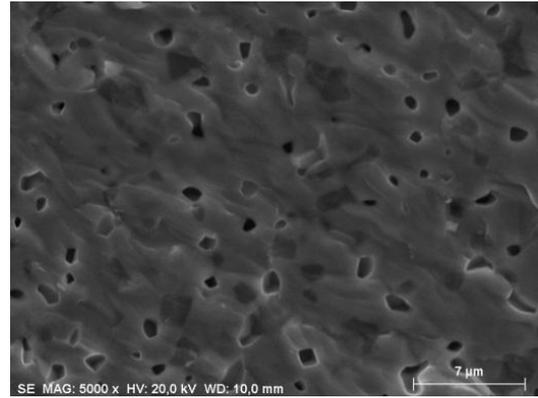


Figura 4.12 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

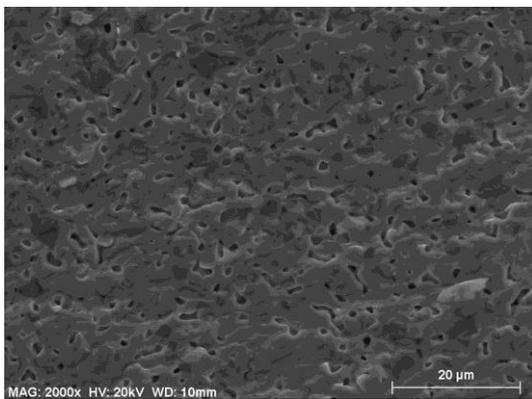


(a)

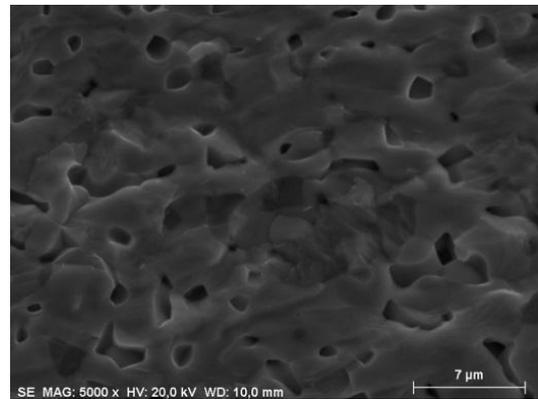


(b)

Figura 4.13 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1350 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

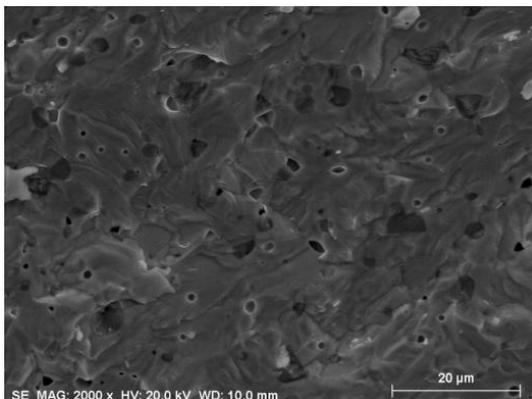


(a)

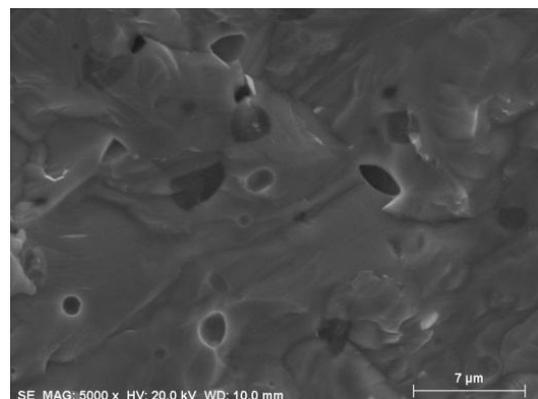


(b)

Figura 4.14 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1400 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).



(a)



(b)

Figura 4.15 - Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1500 °C nos aumentos de 2000X (a) e de 5000X (b).

4.2.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

Os resultados da caracterização química dos pós LCMO estão mostrados na Tabela 4.2. Os valores de concentração determinados experimentalmente estão próximos dos valores considerados estequiometricamente, para todas as temperaturas de sinterização estudadas. Na Tabela 4.2 estão mostradas as medidas para as cerâmicas sinterizadas em 1300 e 1500 °C.

Tabela 4.2 - Resultado das análises de EDX nos pós LSMO sinterizados.

Elemento constituinte	LSMO Teórico	LSMO 1300°C	LSMO 1500°C
	% em massa	valor experimental % em massa	valor experimental % em massa
La	49,21	48,18	42,40
Sr	6,58	5,35	5,89
Mn	23,59	27,25	28,54
O	20,61	19,22	23,17

Na Figura 4.16 é apresentado o gráfico de EDX da amostra sinterizada em 1350 °C, que é característico das cerâmicas LSMO estudadas neste trabalho.

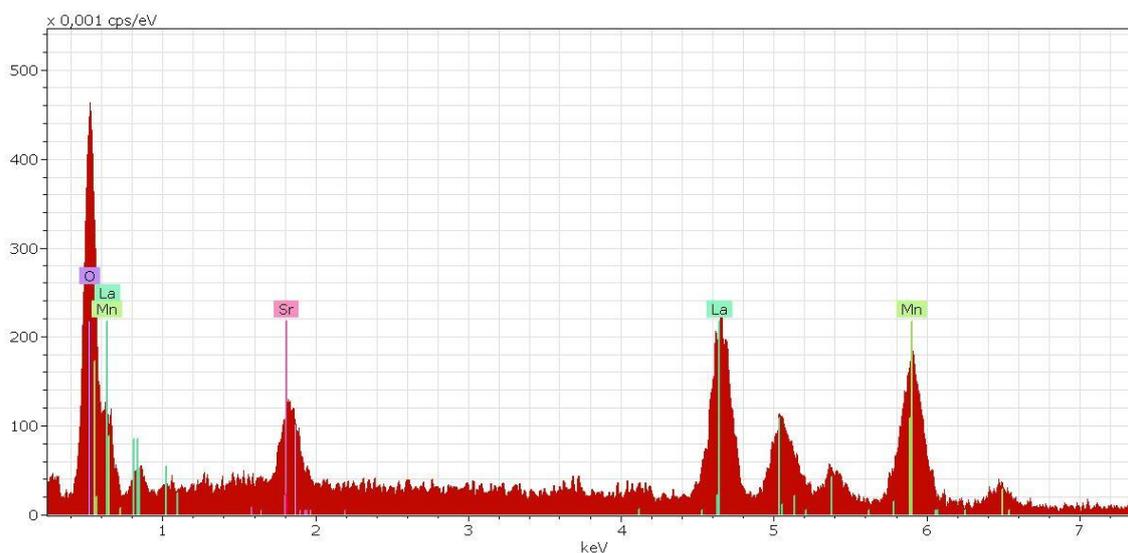


Figura 4.16 - Gráfico de EDX da amostra LSMO sinterizada em 1350 °C.

4.3 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio – LSMO-b

4.3.1 Difratometria de raios x

Um dos objetivos da preparação do pó LSMO-b foi o seu processamento utilizando maior tempo e temperatura de calcinação em relação ao pó LSMO, que foi calcinado em 1000 °C durante 8 h. O tempo de calcinação do pó LSMO-b foi de 18 h no primeiro processamento e de mais 18 h no segundo processamento, somando 36 h de tratamento térmico. A temperatura de calcinação do pó LSMO-b foi de 1100 °C nos dois processamentos realizados. Os parâmetros de tempo e temperatura de calcinação foram testados para a verificação da ocorrência da fase cristalina perovsquita da manganita de lantânio sem a formação de outros óxidos, como aconteceu para os pós LCMO e LSMO preparados anteriormente ao pó LSMO-b. A temperatura de 1100 °C de calcinação propiciou a formação da fase perovsquita conforme pode ser observado na Figura 4.17. Os picos são comuns da fase perovsquita da manganita de lantânio (ficha ICSD 053-0058).

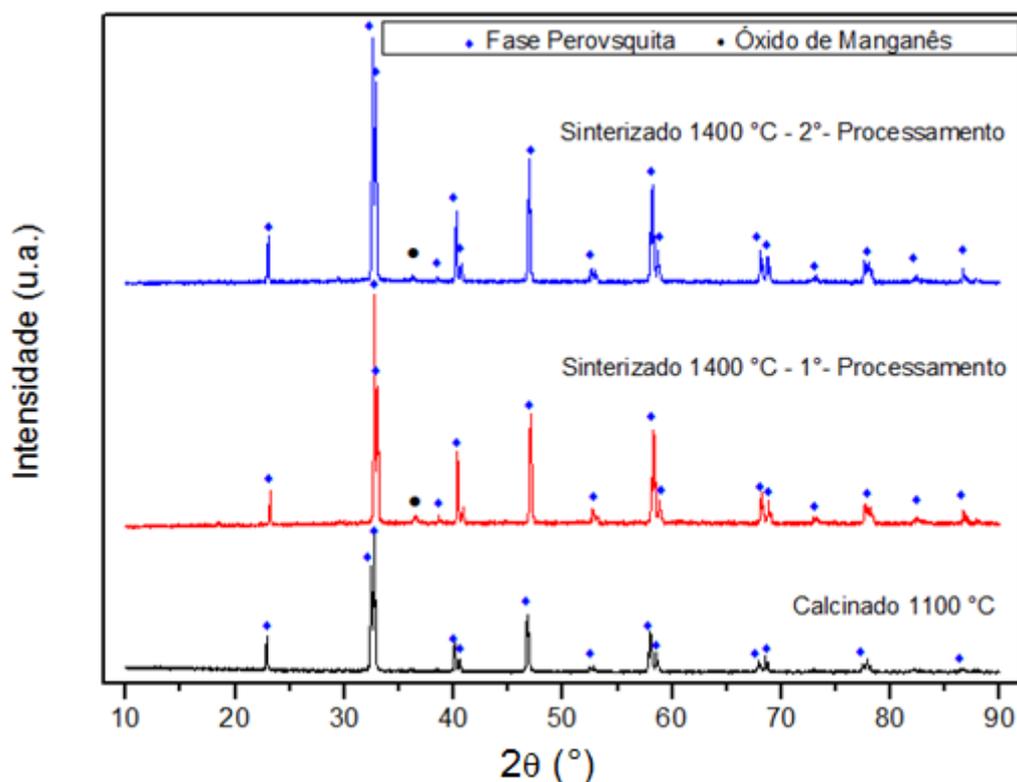


Figura 4.17 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas LSMO-b calcinadas em 1100 °C e sinterizadas em 1400 °C.

Para a sinterização foi escolhida a temperatura de 1400 °C, que foi a temperatura em que foram identificados os picos secundários nas cerâmicas LCMO e LSMO. Nas pastilhas sinterizadas obtidas do primeiro e do segundo processamento os picos permaneceram como observados no pó calcinado, aparecendo somente um pico de outra fase e com baixa intensidade (posição $2\theta = 36,2^\circ$), o que indica a redução de fases secundárias originadas na sinterização. Este pico é da fase do óxido de manganês, observado nas amostras LCMO e LSMO (Figuras 4.1 e 4.9 respectivamente). Embora este pico tenha sido observado, a alteração do processamento adotada para o pó LSMO-b parece ter sido benéfica, pois minimizou a formação da fase Mn_3O_4 .

4.3.2 Análise microestrutural após a sinterização

As imagens das microestruturas da superfície de fratura da cerâmica LSMO-b - 2º processamento podem ser vistas na Figura 4.18. Nestas imagens verifica-se que ocorreu densificação e que as amostras apresentaram em comum porosidade distribuída homogeneamente por toda a área observada. A microestrutura da amostra LSMO-b do 1º processamento é semelhante à apresentada para a amostra LSMO-b - 2º processamento, o que indica que a repetição das etapas de processamento não alterou a densificação final da microestrutura quando sinterizadas em 1400 °C. Em comparação com a amostra LSMO sinterizada em 1400 °C (Figura 4.14) a microestrutura apresentou-se bem semelhante quanto a formação de densidade e de porosidade residual.

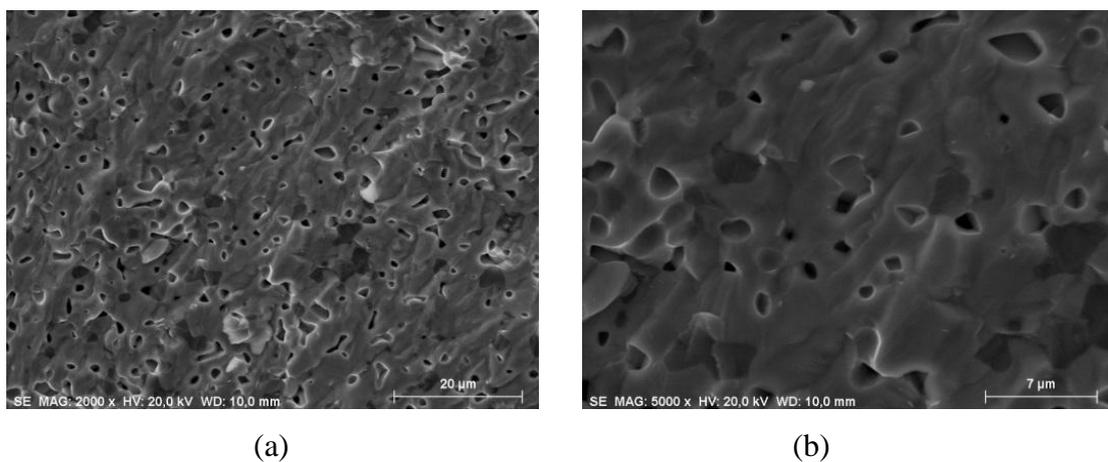


Figura 4.18 - Micrografias da cerâmica LSMO-b - 2º processamento e sinterizada em 1400 °C; aumentos de 2000X (a) e 5000X (b).

4.3.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A caracterização do pó LSMO-b tanto do 1º como do 2º processamento apresentaram valores próximos das medidas dos elementos, e com uma pequena diferença em relação ao valor teórico, como pode ser visto na Tabela 4.3. Nos pós LSMO E LCMO preparados com 6 horas de mistura/moagem foi detectado o elemento alumínio, em uma baixa concentração (menor do que 0,7 %), que está possivelmente associado ao processamento do pó no moinho de bolas, que tem o jarro e esferas feitos de óxido de alumínio. Na análise do pó LSMO-b também foi verificado a presença de alumínio em um teor abaixo de 1 %. Apesar da etapa da necessária etapa de mistura/moagem ter sido realizada intencionalmente em um tempo menor, no total foram 4,5 horas ao final do 2º processamento, para minimizar a incorporação do alumínio no pó de manganita, foi verificada a participação deste elemento na composição.

Tabela 4.3 - Resultado das análises de EDX nos pós LSMO-b sinterizados.

Elemento constituinte	LSMO Teórico	LSMO-b 1º Proc.	LSMO-b 2º Proc.
	% em massa	valor experimental % em massa	valor experimental % em massa
La	49,21	47,03	45,52
Sr	6,58	5,13	4,73
Mn	23,59	29,41	26,71
O	20,61	18,43	21,97

5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram estudadas técnicas de processamento e análises feitas referentes à obtenção da cerâmica de manganita de lantânio dopada com estrôncio ou com cálcio. A estrutura cristalina perovsqita, que é o objetivo deste trabalho por ter a propriedade de emissividade variável com a temperatura, foi possível de ser obtida nas temperaturas de calcinação estudadas, em 1000 e 1100 °C. Quanto as temperaturas de sinterização estudadas foi verificado para as duas composições (LCMO e LSMO) que acima de 1350 °C ocorreu, além da fase cristalina perovsqita, a formação da fase secundária de óxido de manganês, comprovado pela análise de difratometria de raios X. Na sinterização do pó LSMO-b, produzido com maior temperatura e tempo de calcinação para tentar minimizar a formação de outras fases na cerâmica, a temperatura estudada foi de 1400 °C, por ser uma temperatura crítica que favoreceu o surgimento da fase secundária nos pós processados anteriormente, foi verificado uma considerável redução da fase secundária relacionada ao óxido de manganês, mostrando a eficiência do processamento adotado para a obtenção desta cerâmica. A temperatura de sinterização influencia na densificação do material, pois conforme o aumento na temperatura de sinterização, um aumento na densidade das amostras LSMO e LCMO também foi observado. As amostras apresentaram porosidade residual homogeneamente distribuída pela microestrutura, apenas na amostra sinterizada em 1500 °C uma microestrutura com poucos poros e próxima a densidade completa foi observada. A caracterização química dos pós LCMO, LSMO e LSMO-b mostrou que as medidas realizadas foram próximas dos valores considerados estequiometricamente para todas as temperaturas de sinterização estudada pela análise semi-quantitativa feita por EDX. Os resultados obtidos foram coerentes com as metas do projeto, porém, novos estudos serão realizados em relação aos ciclos de processamento para conseguir um material cerâmico com a estrutura cristalina perovsqita como fase majoritária, com valores de densidade mais próximos da densidade teórica e com os elementos formadores das cerâmicas LSMO e LCMO, minimizando os teores de impurezas destas composições.

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] Chiang, Y. M.; Birnie, D. P.; Kingery, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley & Sons, New York, 1996.
- [11] Dagotto, E. et al. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, p. 1-153, 2001.
- [12] 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.
- [13] 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.

[14] 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 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.

[18] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.

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

[20] 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.

[21] 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.

[22] Potoczek, M.; Heneczowski, 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.

[23] 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.

[24] 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.

[25] Kang, S. L. *Sintering. Densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

[26] 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.

[27] 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.

[28] Zhang, W.; Boyd, I. W.; Cohen, N. S.; Bui, Q., Pankhurst, Q. A. Giant magnetoresistance behaviour in in-situ $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{MnO}_3$ films grown on Si substrates by pulsed laser deposition. Applied Surface Science, v. 109/110, p. 350–353, 1997.

[29] 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.

[30] Woolfson, M. M. An introduction to X-ray crystallography. 2^a edição, Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[31] Beck, H. Estudo de cerâmicas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ consolidadas por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, 2006.

[32] 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.