



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
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)**

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

Sergio Luiz Mineiro (LABAS/COCTE/INPE, Orientador)
E-mail: sergiolm@inpe.br

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

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

Julho de 2018

AGRADECIMENTOS

Esse projeto foi muito benéfico e contribuiu para o meu desenvolvimento de várias formas.

Agradeço a Deus e à minha família por todo o apoio.

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

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

Meu agradecimento à técnica Maria Lúcia Brison por várias análises de MEV e EDX feitas com muita dedicação.

Por fim, deixo meu especial agradecimento ao meu sempre solícito orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro, pela oportunidade, pelas conversas, conselhos e atenção ao longo de todos os anos de projeto, foi um prazer compartilhar essa conquista e receber seus ensinamentos.

RESUMO

A manganita de lantânio tem recebido grande interesse nos últimos anos por conta de suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. No grupo Tecamb do LABAS 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 emissividade variável com a temperatura, com a propriedade de apresentar baixa emissividade abaixo da temperatura ambiente (retenção de calor) e alta emissividade acima da temperatura ambiente (liberação de calor), o que a torna especialmente útil para auxiliar na dissipação de calor e manutenção da temperatura do satélite dentro de sua faixa de operação. A manganita de lantânio apresenta também propriedades como 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 trabalho são apresentados estudos de cerâmicas de manganita de lantânio (LaMnO_3) dopada com estrôncio e manganita de lantânio dopada com cálcio. As propriedades mecânicas e físicas do material dependem diretamente de sua estequiometria e microestrutura, por isso os processamentos das cerâmicas de manganita de lantânio foram realizados com o objetivo de obtenção das propriedades desejáveis para sua aplicação em dispositivos de controle térmico para satélites. Na preparação dos pós foram utilizadas matérias-primas comerciais: carbonatos de cálcio e de estrôncio, óxido de lantânio e óxido de manganês. O processo de mistura dos pós foi feito em moinho de bolas. Foram realizadas análises de fases cristalinas por difração de raios X, análise do grau de densificação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura e análise da composição química por espectroscopia por energia dispersiva de raios X dos pós e das cerâmicas obtidas. Para ambas as cerâmicas La-Mn-Sr-O e La-Mn-Ca-O foi observado que a temperatura de calcinação teve influência na quantidade de fase perovskita obtida, que é a fase que determina a propriedade de emissividade deste material. Também foi observado que a temperatura de sinterização exerceu influência nas microestruturas das cerâmicas, as quais resultaram em menor porosidade e microestrutura mais densificada com o emprego de temperaturas mais altas. Os estudos realizados neste período de agosto de 2017 a julho de 2018 concluíram este projeto de iniciação científica.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita.....	4
2.2 Processamento do pó cerâmico.....	5
2.2.1 Compactação	6
2.2.2 Calcinação	7
2.2.3 Sinterização	7
2.3 Análises e Caracterizações	9
2.3.1 Densidade pelo método de Arquimedes	9
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	9
2.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	9
2.3.4 Picnometria para determinação da massa real	10
3.1 Materiais utilizados.....	11
3.2 Produção das cerâmicas.....	11
3.2.1 Compactação	12
3.2.2 Sinterização	13
3.3 Técnicas de caracterização utilizadas	13
3.3.1 Densidade relativa das cerâmicas	13
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	14
3.3.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)	14
4.1 Caracterização das matérias primas dos pós cerâmicos	15
4.2 Mapeamento dos ciclos de calcinação das cerâmicas	15
4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO.....	16
4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio - LSMO.....	19
4.3 Influência da prensagem na microestrutura e densidade das cerâmicas.....	21
4.3.1 Microestrutura das cerâmicas LCMO.....	22
4.3.2 Microestrutura das cerâmicas LSMO	23
4.4 Caracterização microestrutural por Elétrons Retroespalhados - MEV.....	25
5. CONCLUSÕES	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral de uma perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b) [1]	4
Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotados neste trabalho	12
Figura 3: Micrografias dos pós LCMO em cada ciclo de calcinação: (a) primeiro, (b) segundo, (c) terceiro e (d) quarto ciclo.....	18
Figura 4: Micrografias dos pós LSMO em cada ciclo de calcinação em (a) primeiro, (b) segundo, (c) terceiro e (d) quarto ciclo.....	21
Figura 5: Micrografias das amostras LCMO prensadas a (a) 160 MPa, (b) 160 MPa e isostaticamente a 300 MPa e (c) 200 MPa e isostaticamente a 300 MPa.....	22
Figura 6: Micrografias das amostras LSMO prensadas a (a) 160 MPa, (b) 160 MPa e isostaticamente a 300 MPa e (c) 200 MPa e isostaticamente a 300 MPa.....	24
Figura 7: Micrografia da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C: elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b).....	25
Figura 8: Micrografia da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C: elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b).....	27
Figura 9: Micrografia da cerâmica LCMO sinterizada em 1350 °C: elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b).....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química das matérias primas dos pós cerâmicos	15
Tabela 2: Composição dos elementos nos ciclos de calcinação da LCMO.....	16
Tabela 3: Composição de diferentes formações obtidas na calcinação do pó LCMO ...	17
Tabela 4: Composição dos elementos nos ciclos de calcinação LSMO.....	19
Tabela 5: Composição de diferentes formações obtidas na calcinação do pó LSMO....	20
Tabela 6: Composição química por EDX de diferentes áreas da cerâmica LCMO	26

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LABAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
COCTE - Coordenação de Laboratórios Associados
CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
DCTA - Departamento de Ciência e Tecnologia Espacial
IAE - Instituto de Aeronáutica e Espaço
AMR - Divisão de Materiais do DCTA/IAE
T_c - Temperatura de Curie
°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 Centre 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
µm - Micrômetro
PVA - Álcool polivinílico
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
Ni - Níquel
Ti - Titânio
Cu - Cobre
Al - Alumínio
La - Lantânio
Sr - Estrôncio
O - Oxigênio
Ca - Cálcio
Mn - Manganês

Mg - Magnésio

Ba - Bário

Na - Sódio

Co - Cobalto

Fe - Ferro

Pb - Chumbo

Ga - Gálio

K - Potássio

Cr - Cromo

KV - kiloVolt

He - Hélio

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita

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

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

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

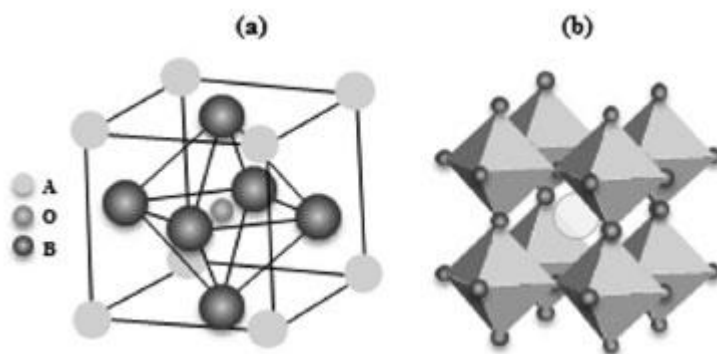


Figura 1: Estrutura geral de uma perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b) [1]

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

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

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

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

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

2.2 Processamento do pó cerâmico

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

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

2.2.1 Compactação

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

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

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

2.2.2 Calcinação

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

2.2.3 Sinterização

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

Na sinterização via estado sólido ocorrem reações que são termicamente ativadas. Algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é

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

A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade 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 [31, 32].

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

2.3 Análises e Caracterizações

2.3.1 Densidade pelo método de Arquimedes

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

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada para a análise morfológica dos pós, esta técnica permite uma excelente visualização das amostras, através de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens se dá pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

2.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de EDX serve para análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas. Esta técnica é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico, resultante da incidência de um feixe de elétrons na

superfície da amostra em análise. O espectrômetro de energia dispersiva possui um detector de estado sólido, na maioria das vezes é composto de um monocristal de silício dopado com lítio, onde um feixe de raios X entra no cristal, com alta probabilidade na absorção na interação com um elétron de um dos átomos de silício, produzindo um fóton-elétron de energia, em que o mesmo dissipa sua energia em interações estimuladoras dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de pares elétrons-buracos, onde existe uma boa correlação estatística entre a quantidade de energia dissipada e o número de pares elétrons-buracos gerados. O detector funciona juntamente com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que fornece análises como: curvas espectrais, mapeamento por linha e mapeamento por imagem [36,37].

2.3.4 Picnometria para determinação da massa real

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

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item são apresentados os materiais utilizados na preparação dos pós estudados, sendo eles a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO) e a manganita de lantânio dopada com cálcio (LCMO), as etapas de processamento e as caracterizações utilizadas para análise das cerâmicas.

3.1 Materiais utilizados

Foram utilizadas matérias-primas de alta pureza para a produção da manganita de lantânio em estudo. Os reagentes Óxido de Lantânio (La_2O_3) com 99,9% de pureza e o Carbonato de Estrôncio (SrCO_3) com 97,0% de pureza foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda, o Dióxido de Manganês (MnO_2) com 99,0% de pureza foi adquirido do fabricante Sigma Aldrich, o reagente carbonato de cálcio (CaCO_3) com pureza de 99,0% foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea e o Álcool Isopropílico utilizado, possuindo 97,0% de pureza, foi adquirido da Proquimios Ltda.

3.2 Produção das cerâmicas

As cerâmicas policristalinas de LCMO e LSMO foram preparadas de igual forma utilizando a rota convencional do estado sólido. Anteriormente à etapa de mistura foi realizada a secagem em forno dos pós reagentes. O CaCO_3 , o MnO_2 e o SrCO_3 foram mantidos na secagem por três horas a 250 °C e o La_2O_3 mantido a 900 °C por duas horas.

A estequiometria da mistura dos óxidos, $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ foi calculada e pesada e o processo de mistura foi feito por via úmida com álcool isopropílico em moinho de bolas, utilizando a velocidade de 200 rpm e um período de 30 minutos ou uma hora. No moinho foram utilizadas esferas de alumina e adicionada uma pequena quantidade de dispersante DISPERLAN para controle reológico da suspensão cerâmica, na tentativa de melhorar a interação entre as partículas e, conseqüentemente, exercer uma mistura mais eficiente. Após a mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C pelo período de 1 h.

Os pós foram então peneirados em uma peneira de malha 100 mesh e calcinados na temperatura de 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de

permanência de 6 h. As etapas ou ciclos de processamento de mistura, peneiramento e calcinação foram repetidas por mais três vezes para todas as amostras, para garantir uma melhor homogeneidade na mistura do pó. O fluxograma apresentado na Figura 2 reúne as etapas de preparação dos pós até as técnicas de caracterização utilizadas.

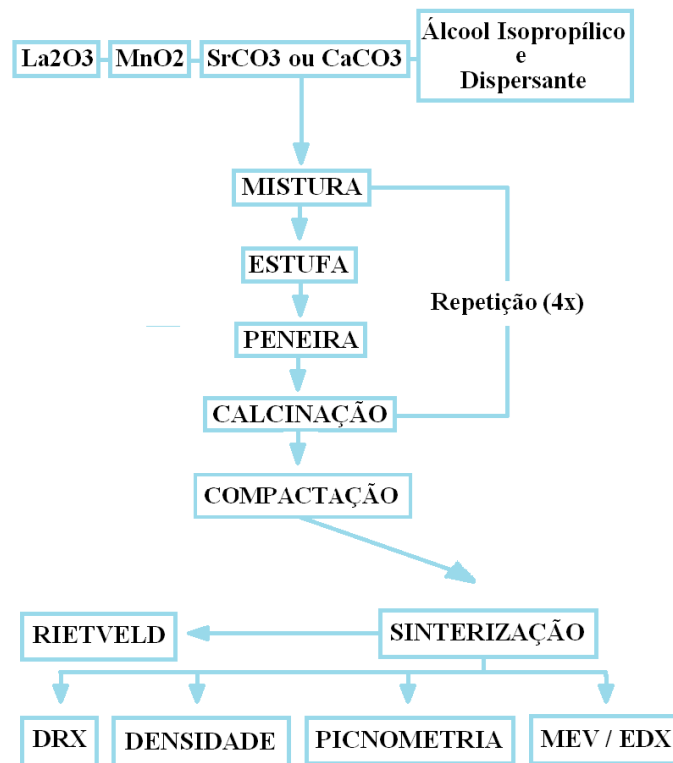


Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotados neste trabalho

3.2.1 Compactação

A compactação foi realizada em três diferentes condições. Foi utilizada uma prensa hidráulica e uma matriz de aço para exercer a prensagem uniaxial, e uma prensa isostática. No primeiro caso foi feita somente a prensagem uniaxial com uma pressão de 160 MPa, na segunda condição foi feita a prensagem uniaxial com a mesma pressão já mencionada e a posterior prensagem isostática das amostras a uma pressão de 300 MPa, por fim, numa terceira condição foi feita a prensagem uniaxial utilizando 200 MPa com posterior prensagem isostática utilizando uma pressão de 300 MPa.

Foi utilizada uma matriz de aço para produzir compactados a verde no formato de pastilhas, com dimensões aproximadas de 13 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A quantidade de 5% em massa de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada aos pós de

todas as amostras para melhorar a compactação e manter a conformação dos mesmos. Na matriz foi utilizada estearina para lubrificação, para reduzir o atrito entre o pó cerâmico e as paredes da matriz, facilitando a ejeção da pastilha compactada e evitando danos a superfície da matriz, por ser a cerâmica um material de maior dureza.

3.2.2 Sinterização

Depois de prensadas, tanto as amostras LCMO quanto as LSMO foram sinterizadas em diferentes temperaturas, variando de 1250 a 1350 °C por seis horas e o forno utilizado foi do tipo resistivo com atmosfera ambiente.

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

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

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

$$\rho_a = Pa / AA$$

Sendo que:

AA é a absorção de água (%);

Pa é a porosidade aparente (%);

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

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

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

ρ_a é a densidade aparente.

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

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

Foi feita a análise de picnometria nas amostras das cerâmicas LSMO para a determinação da densidade real das mesmas e foi encontrado o valor de 6.5115 g/cm³, muito próximo ao teórico da ficha padrão de difração de raios X do ICDD com o valor de 6,51 g/cm³, comprovando a coerência da densidade pelo método de Arquimedes. Para as amostras LCMO foi adotada a densidade da ficha padrão de difração de raios X do ICDD com valor de 6,11 g/cm³.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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 se dá pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. O equipamento utilizado foi um microscópio marca Tescan modelo Mira3 acoplado a uma estação de trabalho, alocado no LAS/INPE. No caso das cerâmicas estudadas não foi necessário efetuar o recobrimento de superfície com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras.

3.3.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentados os resultados comparativos obtidos nas caracterizações das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio ou cálcio ao longo do desenvolvimento de todo o trabalho.

4.1 Caracterização das matérias primas dos pós cerâmicos

Foi feita uma análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X em todos os reagentes utilizados na composição da manganita de lantânio e nos elementos dopantes. O resultado foi reunido na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química das matérias primas dos pós cerâmicos

Fórmula química	Elemento	Composição (%)
CaCO ₃	Ca	47,5
	O	43,5
	C	9,0
MnO ₂	Mn	80,0
	O	18,4
	Ca	1,0
	Mg	0,6
SrCO ₃	Sr	58,2
	O	27,6
	Ca	13,0
	Ba	1,1

Da tabela verificamos que dois dos reagentes constituintes da cerâmica possuem uma pequena quantidade de contaminantes. O dióxido de manganês possui 1,0% de cálcio e 0,6% de magnésio. Já a composição do carbonato de estrôncio possui 13,0% de cálcio e 1,1% de bário, totalizando uma porcentagem considerável de contaminantes que podem influenciar na formação de outras fases durante a calcinação.

4.2 Mapeamento dos ciclos de calcinação das cerâmicas

Para favorecer a formação das fases desejadas na cerâmica estudada, foram realizados quatro ciclos de calcinação para todas as cerâmicas de manganita de lantânio produzidas, tanto as dopadas com cálcio quanto as com estrôncio.

4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO

Foi realizada a análise de EDX em cada um dos ciclos de calcinação e acompanhada as alterações em cada elemento para cada ciclo (Tabela 2). Observa-se principalmente a alteração nas quantidades de lantânio e de cálcio. O cálcio é o elemento dopante e apresentou um leve aumento ao longo de cada ciclo de calcinação, sendo que o valor medido no quarto ciclo é igual ao valor teórico. O lantânio apresentou uma pequena diminuição observada entre a primeira e a quarta e última calcinação, e por consequência menor do que o valor teórico. O elemento oxigênio também teve as suas medidas abaixo do valor teórico, mas deve-se levar em consideração as limitações da técnica para a sua determinação.

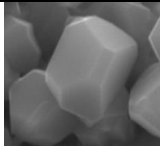
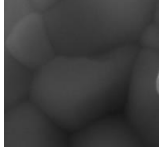
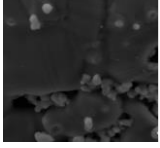
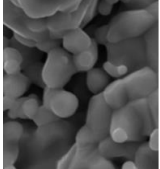
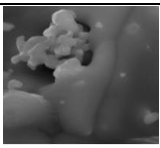
Tabela 2: Composição dos elementos nos ciclos de calcinação da LCMO

Etapa	Elemento	Composição (%)
Valor teórico	O	22,62
	Ca	5,67
	Mn	25,89
	La	45,82
Calcinação 1	O	16,52
	Ca	5,27
	Mn	23,80
	La	54,40
Calcinação 2	O	15,83
	Ca	5,30
	Mn	26,15
	La	52,72
Calcinação 3	O	16,32
	Ca	5,51
	Mn	27,39
	La	50,78
Calcinação 4	O	14,51
	Ca	5,61
	Mn	27,24
	La	52,64

Embora os dados sejam representativos de cada pó obtido, foram observadas diferentes constituições devido a não homogeneidade das misturas das matérias-primas ao longo dos ciclos de mistura e calcinação. Na Tabela 3 estão apresentadas análises de EDX de forma localizada em algumas dessas formações encontradas nos pós

calcinados. Da Tabela 3 pode ser observado que há fases na qual o pó LCMO tem baixo teor de Ca (formação A). Também pode ser visto que há composições ricas em manganês, as quais estão associadas com baixos teores de Ca e La em relação ao valor teórico calculado (Tabela 2), exemplificada nas formações C e D. A formação D tem a presença de Mg que está relacionado ao óxido de manganês utilizado no processamento. Por último, a formação E apresenta uma porção do pó constituída de um alto teor de Ca e baixo valor de La.

Tabela 3: Composição de diferentes formações obtidas na calcinação do pó LCMO

Formação	Elemento	Composição (%)
A 	O	18,36
	Ca	2,72
	Mn	23,17
	La	55,74
B 	O	18,02
	Ca	5,57
	Mn	26,94
	La	49,46
C 	O	21,71
	Ca	0,75
	Mn	72,02
	La	5,52
D 	O	26,66
	Mg	1,35
	Ca	0,2
	Mn	70,51
	La	1,29
E 	O	22,39
	Ca	12,62
	Mn	53,33
	La	11,65

Para acompanhar o desenvolvimento da formação dos pós com e entre os ciclos de moagem e calcinação foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.

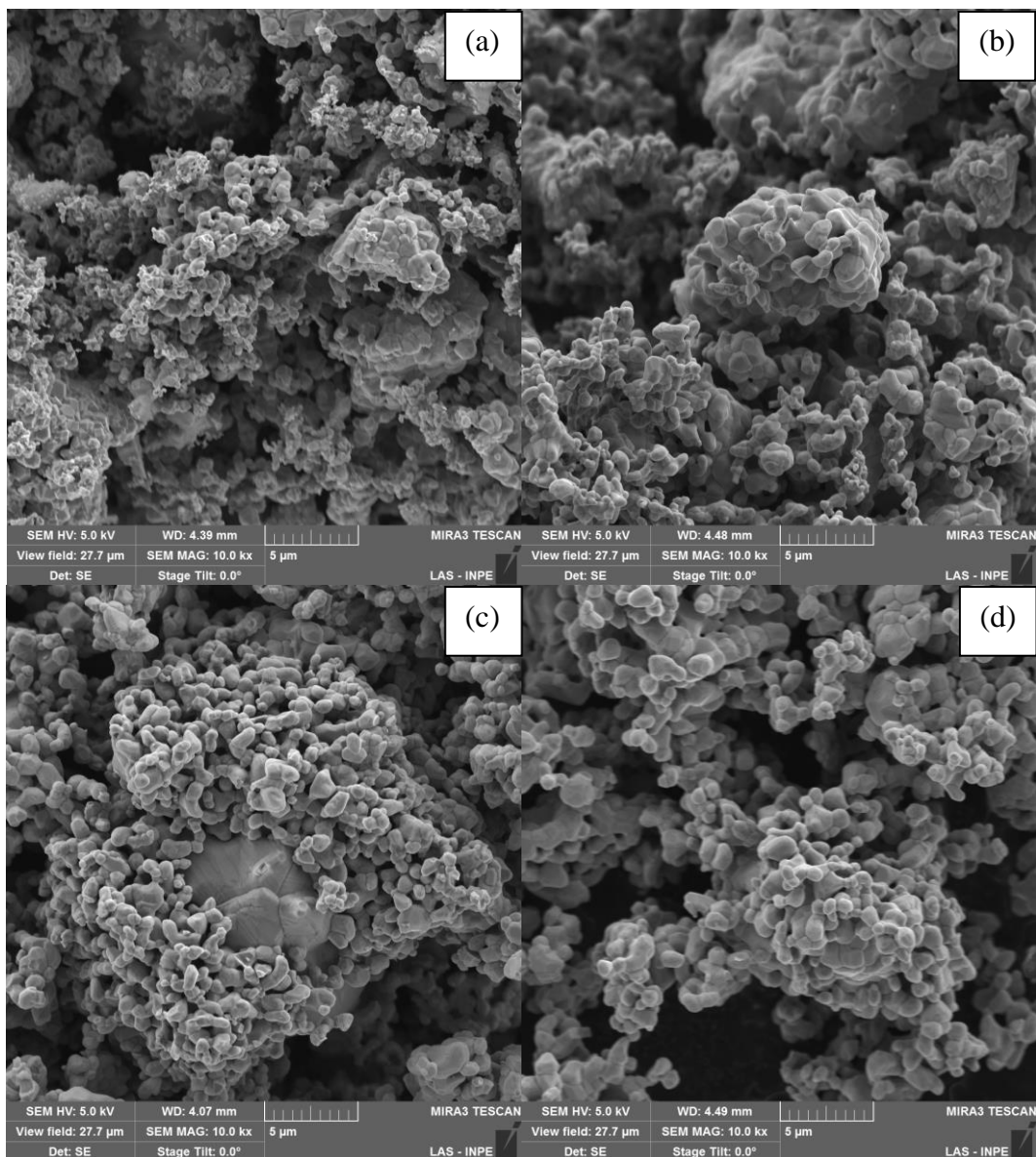


Figura 3: Micrografias dos pós LCMO em cada ciclo de calcinação: (a) primeiro, (b) segundo, (c) terceiro e (d) quarto ciclo

As micrografias foram obtidas com o aumento de 10000 vezes e é possível observar o coalescimento e formação de partículas ao longo de cada calcinação do primeiro ciclo (Fig. 3a) para o quarto ciclo (Fig. 3d). As partículas que formam o pó LCMO do ciclo 1 possuem tamanhos abaixo de $2\ \mu\text{m}$, enquanto que o pó produzido no quarto ciclo de processamento é constituído por partículas com tamanhos de até $4\ \mu\text{m}$. Nas micrografias pode ser observado que os pós dos 4 ciclos produzidos são formados por aglomerados de partículas não uniformes. Os aglomerados possuem tamanhos variados, com distribuição entre a faixa de 5 a $40\ \mu\text{m}$.

4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio - LSMO

De igual forma, os ciclos de calcinação dos pós de manganita de lantânio dopada com estrôncio também foram analisados por EDX, para a verificação da quantificação dos elementos químicos que os constituem.

Observamos na Tabela 4 que até a terceira calcinação a porcentagem de lantânio diminuiu e se estabelece de um valor próximo ao teórico. O elemento estrôncio tem a sua presença na região do pó analisada aumentada, mas com teores abaixo do valor teórico calculado. O estrôncio é o elemento dopante da cerâmica LSMO. Além disso, o contaminante cálcio procedente do carbonato de estrôncio foi identificado e esteve presente em todas as análises dos pós calcinados.

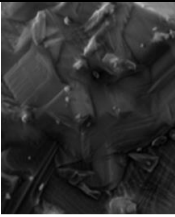
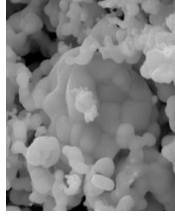
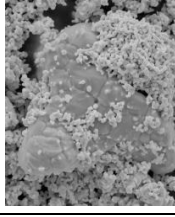
Tabela 4: Composição dos elementos nos ciclos de calcinação LSMO

Etapa	Elemento	Composição (%)
Valor teórico	O	20,61
	Mn	23,59
	Sr	6,58
	La	49,21
Calcinação 1	O	14,26
	Ca	0,27
	Mn	19,27
	Sr	3,85
Calcinação 2	La	62,35
	O	13,38
	Ca	0,34
	Mn	23,72
Calcinação 3	Sr	4,37
	La	58,19
	O	15,2
	Ca	0,37
Calcinação 4	Mn	25,87
	Sr	4,85
	La	53,71
	O	14,08
Calcinação 4	Ca	0,38
	Mn	25,53
	Sr	4,47
	La	55,54

Apesar da Tabela 4 apresentar os valores característicos dos elementos dos pós após as calcinações, na Tabela 5 são mostradas diferentes composições observadas e

que também constituem os pós calcinados. As formações tem em comum uma fase com a maior quantidade de Mn, em torno de três vezes o valor teórico calculado para a estequiometria do pó LSMO. Estas formações de fase também apresentam baixa concentração de La. A presença do elemento Mg também foi verificada.

Tabela 5: Composição de diferentes formações obtidas na calcinação do pó LSMO

Formação	Elemento	Composição (%)
 F	O	21,85
	Mg	1,93
	Ca	1,07
	Mn	72,53
	La	2,62
 G	O	19,68
	Mg	2,81
	Ca	0,21
	Mn	73,46
	La	3,84
 H	O	6,9
	Mg	0,25
	Mn	86,32
	Sr	0,48
	La	6,05

As micrografias dos pós LSMO calcinados estão apresentadas na Figura 4. Nas micrografias pode ser observado que os pós são formados por aglomerados de partículas. Comparando-se a Figura 4a com a Figura 4b nota-se a transformação do pó com o coalescimento das partículas. Como também no pó LCMO, o pó LSMO, no ciclo 1, é constituído por partículas com tamanhos abaixo de 2 μm , enquanto que o pó produzido no quarto ciclo de processamento é constituído por partículas com tamanhos situados entre 1 e 3 μm , com uma formação de partícula mais aglomerada.

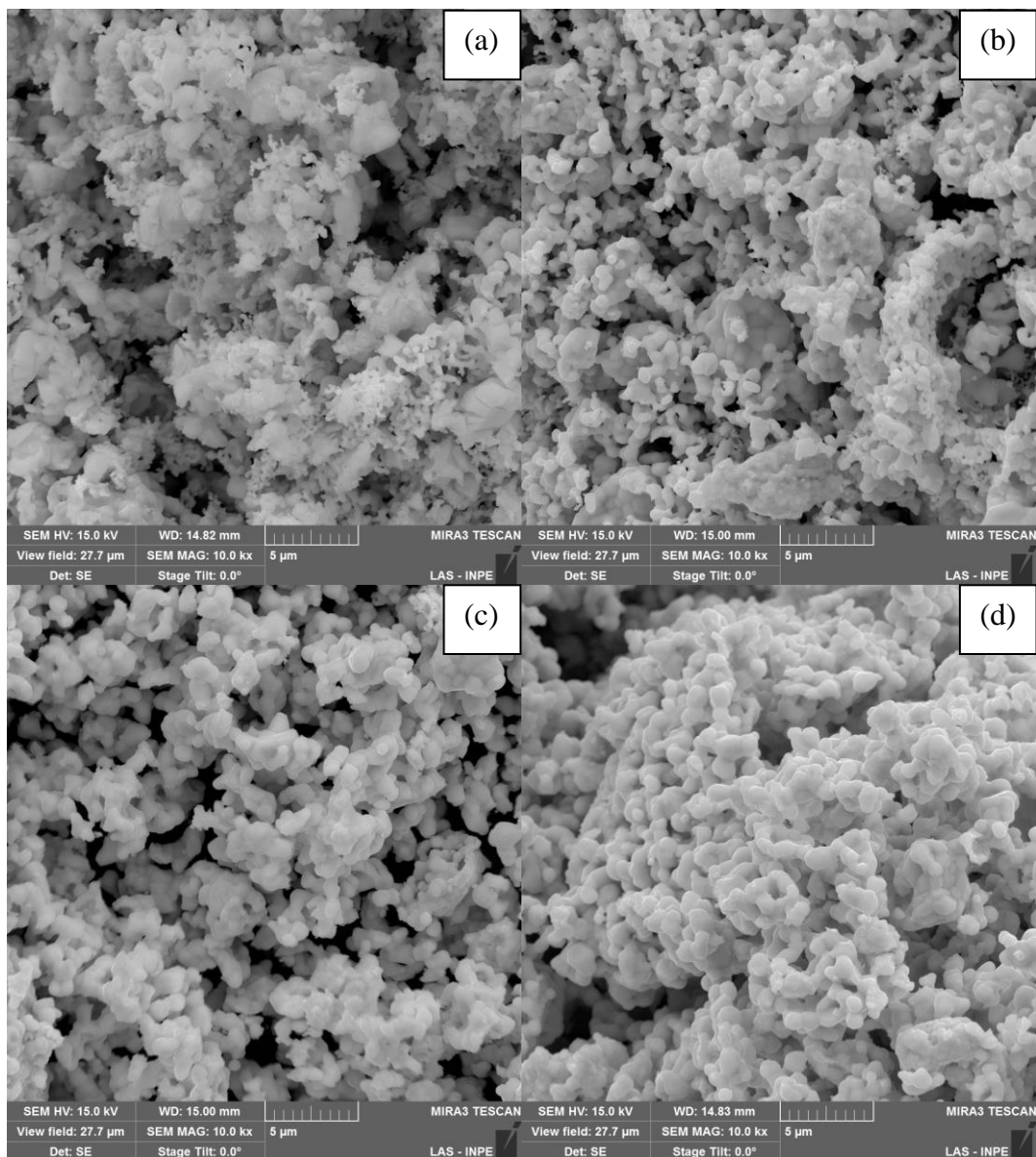


Figura 4: Micrografias dos pós LSMO em cada ciclo de calcinação em (a) primeiro, (b) segundo, (c) terceiro e (d) quarto ciclo

4.3 Influência da prensagem na microestrutura e densidade das cerâmicas

Todas as microestruturas apresentadas na Figura 5 e na Figura 6 a seguir e os valores de densidade relativa foram obtidos das amostras submetidas às mesmas etapas de processamento e sinterização, período de 6 horas em 1350 °C, tendo apenas a etapa de prensagem como diferencial.

4.3.1 Microestrutura das cerâmicas LCMO

Comparando-se as microestruturas nota-se a presença de grande porosidade residual para todas as prensagens utilizadas. Também é possível notar a presença de diferentes fases na estrutura das cerâmicas e inclusões ou composições que não foram eficientemente homogeneizadas no pó.

A densidade relativa encontrada para a amostra prensada uniaxialmente a 160 MPa foi de 93,2 %. Para a amostra prensada a 160 MPa uniaxialmente e a 300 MPa isostaticamente foi obtida a densidade relativa de 95,0 %. Por fim, para a amostra prensada a 200 MPa uniaxialmente e 300 MPa isostaticamente, a densidade relativa encontrada foi de 96,5 %.

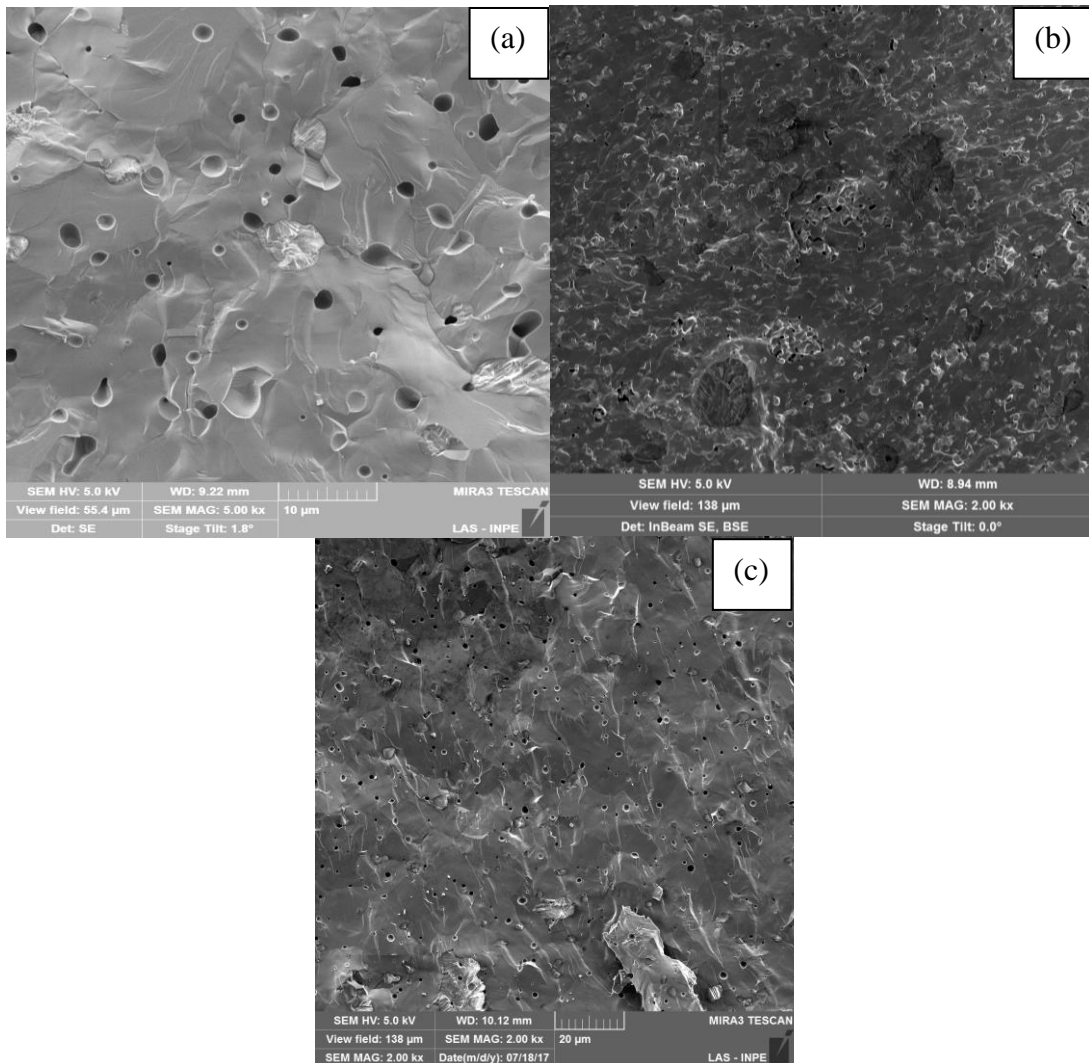


Figura 5: Micrografias das amostras LCMO prensadas a (a) 160 MPa, (b) 160 MPa e isostaticamente a 300 MPa e (c) 200 MPa e isostaticamente a 300 MPa

Através dos dados obtidos nota-se a influência da prensagem na microestrutura e densidade final. A densidade é um dos parâmetros mais importantes de uma cerâmica, reflete sua consolidação final e está diretamente ligado as suas propriedades mecânicas. A primeira amostra (Fig. 5a), que passou somente por uma prensagem, apresentou uma densidade menor que as outras, considerando-se que todos os outros parâmetros de processamento foram os mesmos para todas as amostras analisadas.

A amostra que passou também por prensagem isostática (Fig. 5b) apresentou uma significativa melhora em sua densidade relativa, com um aumento de 1,8 %, mostrando a importância desta etapa no processamento e sua influência na microestrutura final. A terceira amostra (Fig. 5c) que além da prensagem isostática passou por uma prensagem uniaxial com uma pressão de 200 MPa, superior aos 160 MPa submetidos as amostras (a) e (b), demonstrou uma densidade relativa ainda superior, com um aumento de 1,5 %.

Pelos dados ficou claro que a utilização de uma maior força de prensagem e a adição de mais de uma etapa de prensagem favoreceu a densificação das amostras, além disso, a prensagem isostática exerce pressão em todas as direções da amostra e, dessa forma, contribui para uma densificação homogênea e mais igualitária da amostra. Pode-se inferir que pelos resultados de densidade obtidos, a cerâmica compactada com 200 MPa uniaxialmente e isostaticamente a 300 MPa possui uma menor porosidade em relação às outras em questão.

4.3.2 Microestrutura das cerâmicas LSMO

Analisando-se as micrografias das cerâmicas LSMO é possível observar uma grande porosidade residual na amostra somente prensada a 160 MPa (Fig. 6a) em relação às outras duas amostras. Semelhantemente às amostras LCMO, também se notam inclusões ou fases isoladas, que podem estar relacionado à sinterização ou da não eficiência na etapa de mistura.

Em relação à densidade relativa o resultado para a amostra prensada uniaxialmente a 160 MPa foi de 88,3 % (Fig. 6a), para a amostra compactada a 160 MPa uniaxialmente e a 300 MPa isostaticamente (Fig. 6b) foi de 93,4 % e para a amostra compactada a 200 MPa uniaxialmente e 300 MPa isostaticamente (Fig. 6c) foi de 97,2 %. A influência do acréscimo da prensagem isostática na densidade relativa das

cerâmicas LSMO foi ainda mais significativa que para as cerâmicas LCMO já mencionadas. Comparando-se as amostras prensadas uniaxialmente em 160 MPa, o aumento foi de 5,1 % na densidade relativa da amostra que também foi prensada isostaticamente a 300 MPa. Em relação às amostras prensadas com 300 MPa de compactação isostática e diferente pressão uniaxial, a amostra com 200 MPa teve aumento na densidade relativa da amostra de 3,8 %, corroborando que a maior força de prensagem uniaxial também influenciou na obtenção de uma microestrutura mais densa.

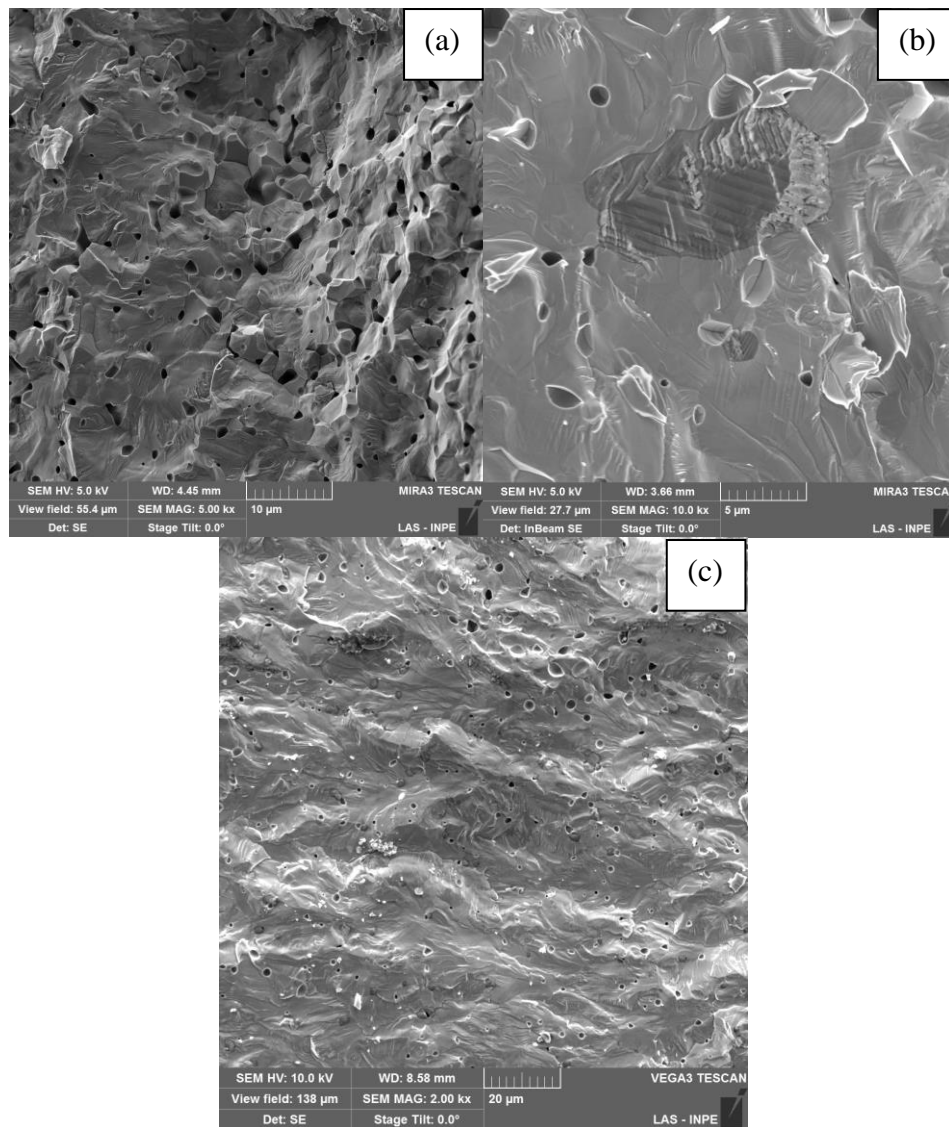


Figura 6: Micrografias das amostras LSMO prensadas a (a) 160 MPa, (b) 160 MPa e isostaticamente a 300 MPa e (c) 200 MPa e isostaticamente a 300 MPa

Os resultados para as cerâmicas LCMO e LSMO foram correspondentes e confirmam que uma maior força de prensagem resulta numa microestrutura mais densa, tanto pela utilização de uma maior força na prensagem uniaxial quanto no acréscimo da prensagem isostática.

4.4 Caracterização microestrutural por Elétrons Retroespalhados - MEV

A técnica de microscopia eletrônica possibilita a análise pela emissão dos elétrons retroespalhados, no qual o contraste resultante deste mecanismo permite que se distinga em uma imagem regiões com diferentes composições [39]. Esta técnica associada à análise de EDX permite identificar e caracterizar a composição observada.

Foi feita uma análise da cerâmica LCMO utilizando-se as duas técnicas em uma mesma região de observação. A seguir são apresentados os resultados obtidos para as amostras LCMO prensadas a 160 MPa (uniaxial) e 300 MPa (isostática) e sinterizadas em 1250, 1300 e 1350 °C. Foram observadas as microestruturas das superfícies de fratura. Na Figura 7a pode-se observar que a microestrutura da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C apresenta grande quantidade de poros, irregularidades e algumas regiões com orientações diferentes. Na Figura 7b a mesma região apresenta o contraste de três tonalidades, indicando a presença de diferentes fases no material formada ao longo da etapa de sinterização.

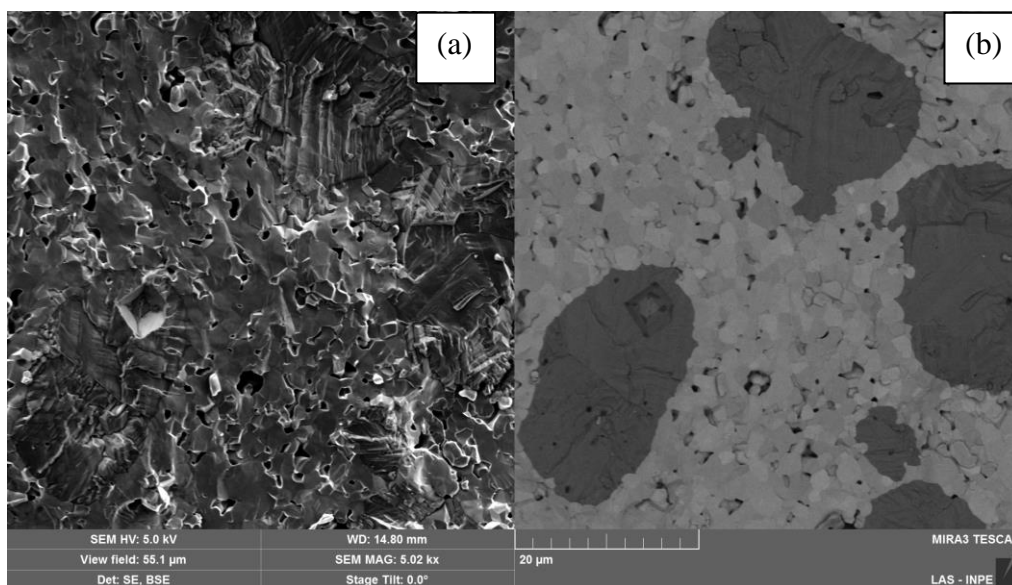


Figura 7: Micrografia da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C: elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b)

A análise de EDX comprova essas suposições, conforme mostrado na Tabela 6. Mapeando-se com o EDX cada um dos tons de cinza dessa mesma microestrutura da amostra, verificaram-se as composições químicas de cada tom. De acordo com os dados da tabela fica claro que a região de coloração mais escura é constituída de uma fase rica em manganês e não possui a presença de lantânio. É a única composição com presença de magnésio, indicando que o mesmo não se misturou a toda microestrutura e ficou concentrado nesses pontos mais escuros ricos em manganês, que possivelmente seja MnO. Em relação às colorações média e clara observa-se que são fases com variações na composição de lantânio, manganês e cálcio próximas da estequiometria objeto deste estudo ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$).

Tabela 6: Composição química por EDX de diferentes áreas da cerâmica LCMO

Área	Elemento	Porcentagem
Escura	Mn	64,7
	O	30,3
	Mg	5,0
Média	La	42,9
	Mn	28,9
	O	21,6
	Ca	6,5
Clara	La	44,0
	Mn	26,1
	O	20,2
	Ca	9,7

A microestrutura da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C encontra-se na Figura 8. Comparando-se a microestrutura da LCMO sinterizada em 1300 °C (Fig. 8a) e a sinterizada em 1250 °C (Fig. 7a), nota-se que a maior temperatura de sinterização contribuiu para a obtenção de uma estrutura mais homogênea na superfície de fratura e para uma menor incidência de poros. Novamente é possível observar a incidência de diferentes tonalidades na microestrutura, com as regiões escuras com presença majoritária de manganês e as fases mais claras relacionadas a composições próximas da estequiometria do material.

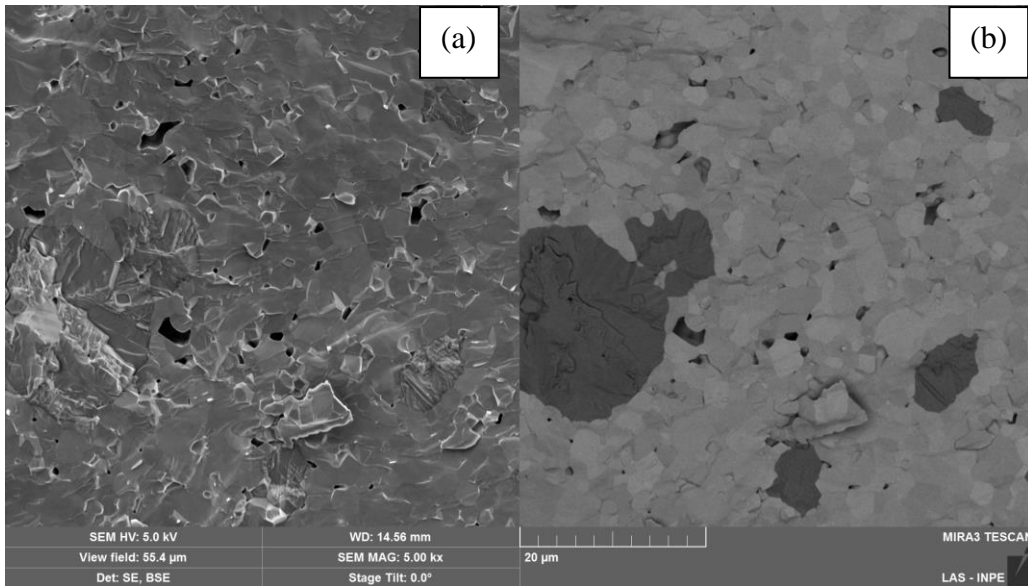


Figura 8: Micrografia da cerâmica LCMO sinterizada em 1300 °C: elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b)

Por fim, a mesma análise comparativa foi realizada para a cerâmica LCMO sinterizada em 1350 °C e encontra-se na Figura 9. A sinterização na temperatura de 1350 °C resultou em uma microestrutura ainda mais densa, com menor incidência de poros residuais e poros de menor diâmetro (Fig. 9a). Quanto à composição, as regiões ricas em manganês também foram observadas, sendo caracterizadas pela tonalidade mais escura (Fig. 9b).

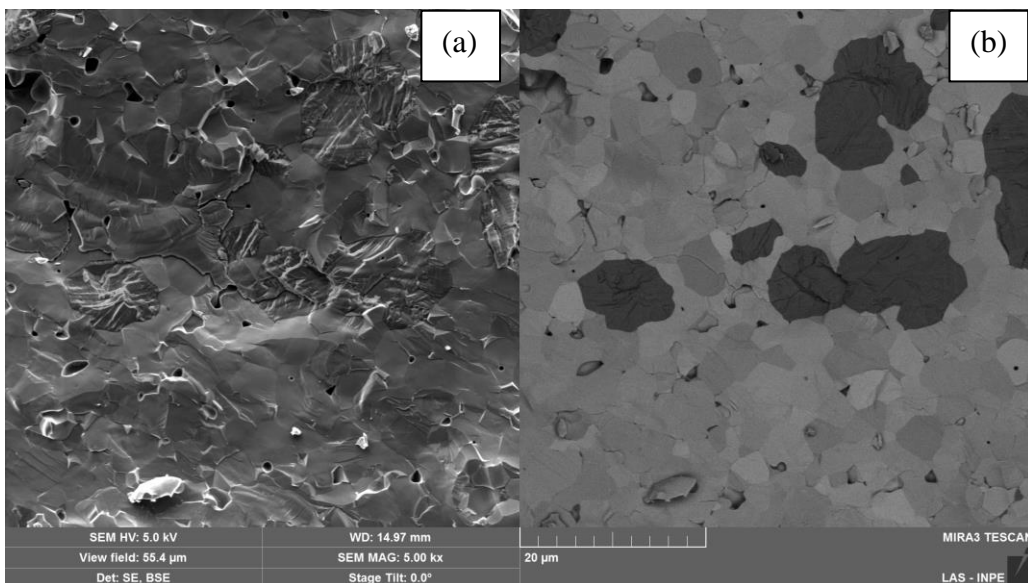


Figura 9: Micrografia da cerâmica LCMO sinterizada em 1350 °C: elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b)

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas de LaCaMnO e de LaSrMnO pela mistura das pós e carbonatos e reação no estado sólido. Foram adotados quatro ciclos de mistura e calcinação dos pós para reação dos componentes para a formação da fase perovskita. Através da análise de EDX foi verificado que a composição química das matérias primas dióxido de manganês e o carbonato de estrôncio possuíam teores mínimos de contaminantes, magnésio e cálcio respectivamente. A análise por EDX dos pós mostrou que para os dois materiais estudados ocorreu variação na composição após os ciclos de mistura e calcinação, com quantidades de Mn e La diferentes, mas próximas das previstas nos cálculos estequiométricos para as manganitas $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. No material LSMO o teor de Sr ficou abaixo do previsto após as calcinações. Analisando a influência da compactação na microestrutura, verificou-se que a utilização de uma maior pressão de compactação e a adição de mais de uma etapa de prensagem, com prensagem isostática, favoreceu a obtenção de microestruturas mais densas. Nas análises das microestruturas das cerâmicas LCMO sinterizadas entre 1250 e 1350 °C foram identificadas regiões com variações na composição de lantânio, manganês e cálcio, além de uma fase composta majoritariamente de manganês (MnO). As amostras, nas três temperaturas de sinterização, apresentaram porosidade residual homogeneamente distribuída pela microestrutura, porém, o aumento da temperatura de sinterização influenciou na obtenção de uma maior densificação das amostras e consequentemente com menor incidência de poros e poros de menor diâmetro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[29] 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[39] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em: <http://http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 21jul2018.