



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)**

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

Sergio Luiz Mineiro (LAC/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

COLABORADOR

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

Junho de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família.

Ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro pelos ensinamentos e paciência ao longo de todo o projeto.

Pela oportunidade de fazer parte de seu grupo, agradeço a Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e oportunidade cedida, possibilitando meu desenvolvimento e aprendizado na pesquisa de Materiais Cerâmicos e desenvolvimento pessoal.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados pela infraestrutura para a realização das atividades.

Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) por permitir o uso de suas instalações e recursos para este projeto.

Também a técnica Maria Lúcia Brison, pelas análises de MEV e EDX, essenciais para o desenvolvimento deste projeto, realizadas com grande excelência.

Ao Dr. João Marcos Kruszynski de Assis pela colaboração nas análises das amostras pelo Método de Rietveld.

RESUMO

A estrutura perovskita é uma das mais interessantes que existem e pertence à família ternária das estruturas cristalinas, com fórmula ABX_3 , as quais podem cristalizar-se em todas as simetrias possíveis, desde cúbica até triclinica. As manganitas com estrutura perovskita exibem efeito de magnetorresistência colossal, propriedade de alguns materiais que lhes permite mudar consideravelmente a sua resistência elétrica em presença de um campo magnético. No INPE, a pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicas de manganita de lantânio são motivados por sua potencial aplicação em dispositivos de controle térmico, pois, apresenta baixa emissividade abaixo da temperatura ambiente e alta emissividade acima da temperatura ambiente, tornando-a útil para auxiliar na dissipação de calor e manutenção da temperatura do satélite dentro de sua faixa operacional. Suas propriedades podem ser melhoradas escolhendo-se os dopantes e sítios de substituição, rota de preparo e inserção de nanoestruturas. Além das propriedades já citadas, a cerâmica deve possuir resistência mecânica suficiente para ser utilizada nessas aplicações. Neste trabalho foi estudada a formação da fase perovskita em um pó de manganita de lantânio dopada com cálcio e de manganita de lantânio dopada com estrôncio, produzido pelo método da reação no estado sólido. Referente às atividades desenvolvidas no período de agosto de 2015 a julho de 2016, os pós precursores La_2O_3 , MnO , $SrCO_3$ e $CaCO_3$, foram processados e sinterizados em 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C. A técnica de difratometria de raios X possibilitou a identificação e o acompanhamento da transformação das fases dos materiais precursores e das fases intermediárias formadas nos ciclos de calcinação e o método de Rietveld permitiu a quantificação e a correta identificação destas fases para as manganitas dopadas com cálcio. No quarto e último ciclo de processamento do pó, a estrutura perovskita ortorrômbica foi obtida de forma majoritária, demonstrando que as condições de processamento utilizadas foram eficazes. Na etapa de sinterização dos pós as cerâmicas LCMO mantiveram a fase perovskita ortorrômbica e quando sinterizada na temperatura máxima de 1350 °C foram identificadas fases secundárias. Nas cerâmicas LSMO a cerâmica sinterizada em 1300°C apresentou uma maior intensidade e definição nos picos, sem mais diferenças significativas. Em ambas as cerâmicas LCMO e LSMO observou-se uma microestrutura mais densa em decorrência do aumento da temperatura de sinterização, resultado coerente com os valores de densidade relativa medidos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovskita.....	3
2.2 Processamento cerâmico de pós	4
2.2.1 Compactação	5
2.2.2 Calcinação	6
2.2.3 Sinterização	6
2.2.4 Densidade pelo método de Arquimedes	8
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	9
3.1 Materiais utilizados	9
3.2 Produção das cerâmicas.....	10
3.2.1 Processamento dos pós	10
3.2.2 Compactação	10
3.2.3 Sinterização	11
3.3 Técnicas de caracterização utilizadas	11
3.3.1 Densidade relativa das cerâmicas	11
3.3.2 Difratomia de raios X.....	12
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura	13
3.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)	13
3.3.5 Análise de Rietveld.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
4.1 Difratomia de raios X.....	15
4.1.1 Ciclos de calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio - LCMO.....	15
4.1.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio sinterizadas.....	17
4.1.3 Ciclos de calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio – LSMO	18
4.1.4 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio sinterizadas.....	19
4.2 Microestrutura das cerâmicas antes e após sinterização.....	20
4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio.....	20
4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio	24
4.3 Densidade Relativa.....	26
4.3.1 Densidade relativa das cerâmicas dopadas com cálcio LCMO.....	26
4.3.2 Densidade relativa das cerâmicas dopadas com estrôncio LSMO	27
5. CONCLUSÕES	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de uma perovskita (ABO_3)	3
Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotadas neste trabalho	9
Figura 3: Fluxograma dos ciclos de processamento para a preparação do pó	10
Figura 4: Difratoformas de raios X do pó LCMO em função dos ciclos de calcinação..	15
Figura 5: Difratoformas de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas em diferentes temperaturas.....	17
Figura 6: Difratoformas de raios X do pó LSMO em função dos ciclos de calcinação..	19
Figura 7: Difratoformas de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas em diferentes temperaturas.....	20
Figura 8: Micrografias do pó LCMO após o ciclo 1 (a) e o ciclo 4 (b) de processamento.....	21
Figura 9: Micrografias da amostra LCMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C(b) e 1350 °C (c).....	22
Figura 10: Micrografias da superfície de fratura da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).....	23
Figura 11: Micrografias do pó LSMO após o ciclo 1 (a) e o ciclo 4 (b) de processamento.....	24
Figura 12: Micrografias da amostra LSMO sinterizada em 1250 °C(a), 1300 °C(b) e 1350 °C (c).....	25
Figura 13: Micrografias da superfície de fratura das cerâmica LSMO sinterizadas em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de manganita de lantânio	9
Tabela 2: Resultado da análise de fases para cada ciclo de calcinação da cerâmica LCMO e os respectivos parâmetros de refinamento.	16
Tabela 3: Parâmetros de rede e resultados da análise de Rietveld da cerâmica LCMO sinterizada em diferentes temperaturas	18

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
DCTA - Departamento de Ciência e Tecnologia Espacial
IAE - Instituto de Aeronáutica e Espaço
AMR – Divisão de Materiais do DCTA/IAE
°C - Graus Celsius
DRX - Difractometria de raios X
EDX - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
LCMO - Manganita de lantânio dopada com cálcio
LSMO - Manganita de lantânio dopada com estrôncio
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ICDD - International Center for Diffraction Data
h - Hora
min - Minuto
mm - Milímetro
g - Grama
% - Porcentagem
MPa - Megapascal
rpm - Rotações por minuto
MnO₂ - Óxido de manganês
La₂O₃ - Óxido de lantânio
SrCO₃ - Carbonato de estrôncio
CaCO₃ - Carbonato de cálcio
Al₂O₃ – Óxido de alumínio
CuK α - Radiação característica de raios X do cobre
kV - Kilovolt
mA - Microampere

° - Graus

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

μm - Micrômetro

PVA - Álcool polivinílico

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

La - Lantânio

Sr - Estrôncio

O - Oxigênio

Ca - Cálcio

Mn - Manganês

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

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

χ^2 - Precisão do ajuste do refinamento de Rietveld

1. INTRODUÇÃO

A estrutura perovskita é uma das mais interessantes que existem, pertence à família ternária das estruturas cristalinas e tem fórmula ABX_3 . Possui um empacotamento denso de ânions X (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 [1].

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 objeto de estudo nas últimas décadas, justificado por suas promissoras aplicações científicas e tecnológicas que esses materiais podem oferecer [2]. Esta propriedade 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 propriedade 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 [3-5]. As manganitas de lantânio dopadas com cálcio - $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (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

[6,7]. 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 [8]. 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 [9].

Além das propriedades já citadas, a cerâmica deve possuir resistência mecânica suficiente para ser utilizada em aplicações estruturais. O efeito da porosidade nas propriedades dos materiais cerâmicos tem sido muito estudado, pois, a principal rota de processamento destes materiais 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 ou da otimização tecnológica de custo/benefício. Dentre as propriedades mecânicas, o efeito da porosidade tem sido estudado principalmente através do módulo de elasticidade e na resistência à flexão [10].

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 perovskita

As perovskitas 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 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 [11]. 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.

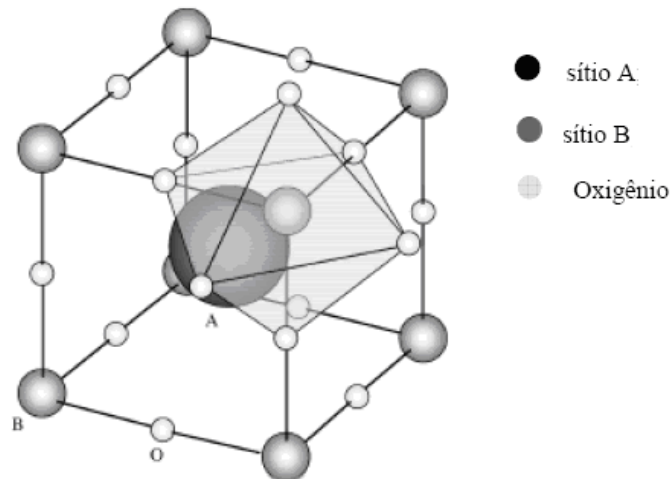


Figura 1: Estrutura de uma perovskita (ABO_3) [11].

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 A e cátions com pequeno raio iônico (Co, Fe, Ni, Mn, Cr) preferem ocupar os sítios B. 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 [12,13].

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 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 [14-18].

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética [19,20]. 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 $1,10$ [21]. 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 ($x > 0,5$) [21].

2.2 Processamento cerâmico de pós

O processamento cerâmico de pós é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos que demonstrem resistência à flexão e alta tenacidade a 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 [22]. 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 [23].

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 [24], o mais utilizado é o álcool polivinílico (PVA) [25,26].

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 [27]. A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós, cristalinos ou não, compactados, são submetidos a uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material por meio de um ou

mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado.

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

A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade partículas maiores, envolvendo crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia. No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico [28,29].

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 [30].

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 [31,32].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

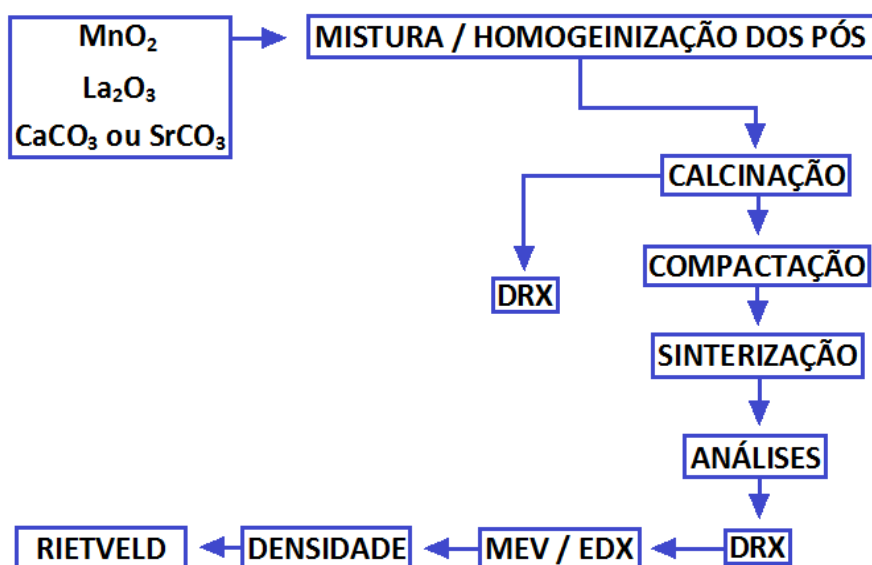


Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

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

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

Reagente	Pureza (%)	Fabricante
La 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

A amostra policristalina de LCMO foi preparada pela rota convencional do estado sólido. Antes da etapa de mistura foi realizada a secagem dos pós. O CaCO_3 e MnO_2 foram mantidos em forno por três horas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e o La_2O_3 mantido no forno por duas horas a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade estequiométrica dos óxidos foram medidas e o processo de mistura dos óxidos foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas, utilizando velocidade de 200 rpm por 20 minutos. Após o processo de mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pelo período de 1 h.

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

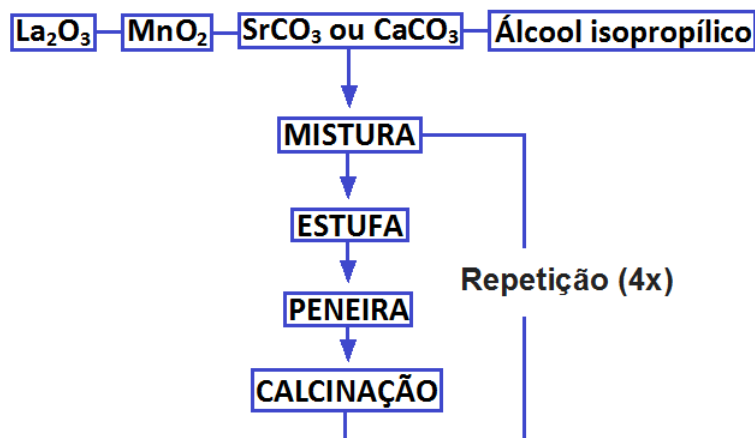


Figura 3: Fluxograma dos ciclos de processamento para a preparação do pó.

3.2.2 Compactação

A compactação de amostras foi realizada em uma prensa hidráulica através de matriz de aço. O pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e

resistência para o manuseio com uma pressão de 160 MPa e, as amostras obtidas foram posteriormente prensadas isostaticamente a 300 MPa.

Foram utilizadas duas matrizes de aço diferentes, produzindo compactados a verde no formato de pastilhas, uma com dimensões aproximadas de 1,5 mm de espessura por 14 mm de diâmetro e a outra com aproximadamente 1,5 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. A quantidade de 5% em massa de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada aos pós para melhorar a compactação e manter a conformação dos mesmos. Na matriz foi utilizada estearina para lubrificação, para reduzir o atrito entre o pó cerâmico e as paredes da matriz, facilitando a ejeção da pastilha compactada e evitando danos a superfície da matriz, por ser a cerâmica um material de maior dureza.

3.2.3 Sinterização

Depois de prensadas, as amostras foram sinterizadas a 1250, 1300 e 1350 °C por seis horas. Foram estabelecidas diferentes temperaturas, para estudo da mudança da microestrutura em cada uma das temperaturas. O forno utilizado foi do tipo resistivo com atmosfera ambiente.

3.3 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 [31], 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

[31]. 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 [32].

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

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

$$\rho_a = Pa / AA$$

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:

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

3.3.2 Difractometria de raios X

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg [33], foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós e nas cerâmicas sinterizadas. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Perk HighScore. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da

marca Panalytical modelo Xpert Pro, do LAS/CTE/INPE. As condições estabelecidas para a análise das amostras foram radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.3.3 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 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, por não serem condutoras, foi necessário efetuar o recobrimento de sua superfície com uma fina camada de ouro, que é um material condutor, permitindo que ocorra a reflexão de feixes de elétrons adequadamente e seja possível a visualização de sua superfície.

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 semiquantitativa 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 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 [34,35].

3.3.5 Análise de Rietveld

Foi utilizada a análise de Rietveld, utilizando o software GSAS e a interface EXPGUI para a quantificação das fases formadas e os respectivos valores dos parâmetros de rede. O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado considerando alguns critérios. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Assim, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real ou o resultado mais aproximado dela [36].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

4.1 Difratomia de raios X

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

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

A caracterização por difratometria de raios X dos pós resultantes dos quatro ciclos de mistura seguida de calcinação das amostras LCMO pode ser visualizada na Figura 4.

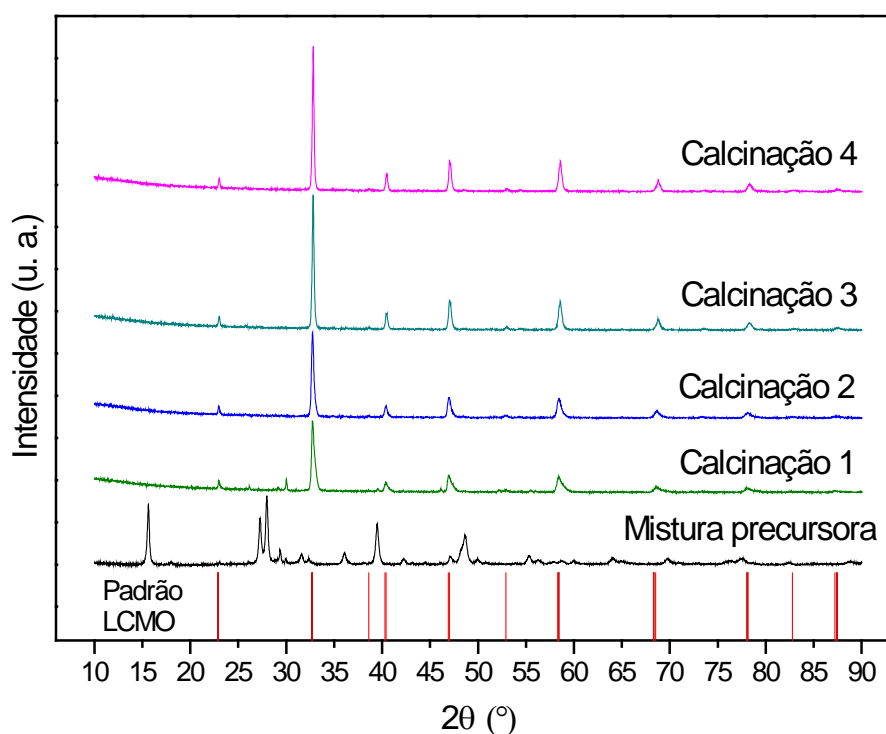


Figura 4: Difratogramas de raios X do pó LCMO em função dos ciclos de calcinação.

A partir do difratograma da amostra de pó da mistura precursora, somente processada em moinho, pode-se observar a evolução progressiva de fase perovskita. No

primeiro ciclo de processamento é observado o início da formação da fase perovskita com o surgimento dos picos característicos desta fase, posicionados em conformidade com o padrão LCMO inserido no gráfico (linhas verticais na base do eixo 2θ). O padrão LCMO é baseado nas fichas ICDD 01-089-8078 ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) e ICDD 01-089-6933 ($\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$), ambas de estrutura ortorrômbica, com ângulo de incidência dos raios X e intensidades muito semelhantes, mas com composições químicas ligeiramente diferentes. Também podem ser vistos picos de intensidades reduzidas, mais evidentes entre 25 e 30° , que são relacionados a compostos ricos em manganês e lantânio, mostrados na Tabela 2, que ainda não reagiram para a constituição da estrutura perovskita. No final do segundo ciclo de processamento ocorreu a quase totalidade da formação da estrutura perovskita ortorrômbica, com a quantificação atingindo $98,5\%$ somadas as fases ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) e ($\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$).

No terceiro ciclo de mistura e tratamento térmico em 1100°C por 6 h não são visíveis os picos relacionados à fase $\text{La}_{0,88}\text{MnO}_{2,92}$, fase somente detectada na análise pelo método de Rietveld. A formação da fase ortorrômbica foi quantificada em $99,5\%$. Ao final das etapas adotadas de preparação do pó ocorreu a obtenção de um material monofásico de composição $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$, com todos os picos identificados com a fase manganita. A análise dos dados indicou que à medida que a amostra do pó de manganita de lantânio passou pelos quatro processamentos ocorreu um aumento da composição $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$ em função da diminuição da composição $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Tabela 2).

Tabela 2: Resultados da análise de fases para cada ciclo de calcinação da cerâmica LCMO e os respectivos parâmetros de refinamento.

Resultados Rietveld	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
La_2O_3 (%)	5,04	-	-	-
$\text{La}_{0,88}\text{MnO}_{2,92}$ (%)	0,32	1,34	0,51	-
$(\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}) (\text{MnO}_3)$ (%)	37,55	65,82	95,73	100,00
$(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}) (\text{MnO}_3)$ (%)	56,94	32,70	3,76	-
$\text{La}(\text{OH})_3$ (%)	0,15	0,14	-	-
Rwp (%)	4,39	5,51	5,35	5,49
RB (%)	13,27	13,29	12,38	10,76
χ^2	1,299	1,611	1,104	1,044

4.1.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio sinterizadas

A caracterização por difratometria de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas nas três temperaturas utilizadas pode ser visualizada na Figura 5. Observa-se que os picos da fase LCMO das amostras aparecem nos difratogramas com alta cristalinidade, indício da eficácia dos parâmetros de tempo e de temperatura empregados. O padrão da estrutura cristalina ortorrômbica observada nos pós se manteve nas amostras cerâmicas. Comparando-se os gráficos de difratometria pode ser observado que a amostra sinterizada em 1350 °C apresentou picos não observados nas amostras sinterizadas em menor temperatura, especialmente os compreendidos entre 26 e 30°. Estes três picos mais visíveis não pertencem à fase perovskita e estão associados a composições com alto teor de Mn e La.

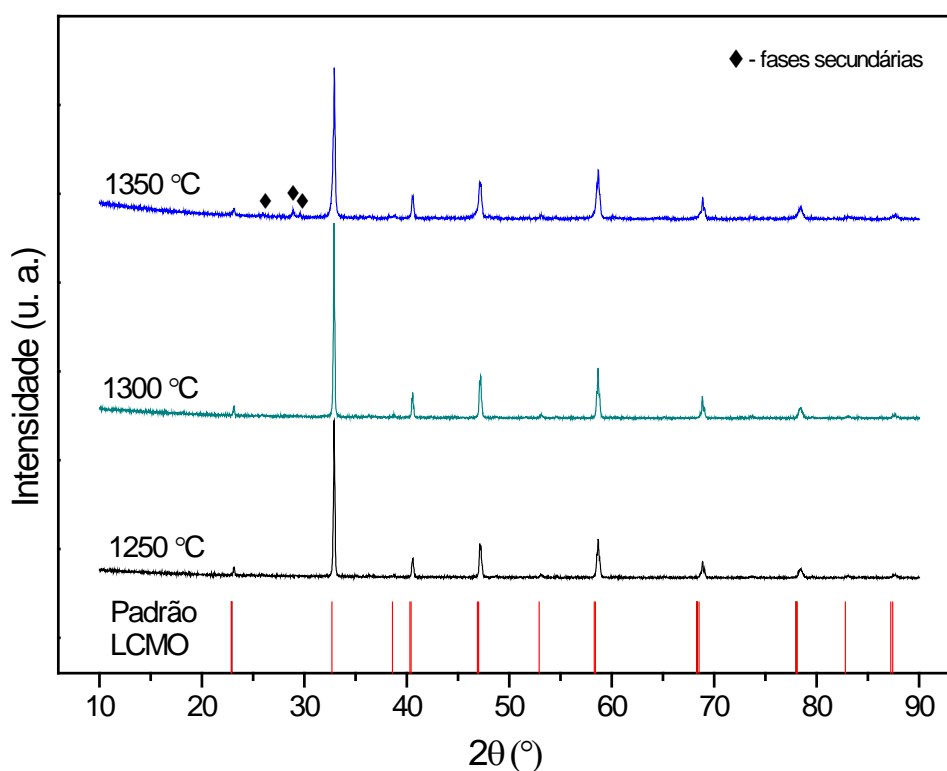


Figura 5: Difratogramas de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas em diferentes temperaturas. O padrão LCMO é referente à estrutura perovskita ortorrômbica.

A formação da fase Mn pode ter ocorrido devido à ausência de íons La, provocando alterações no arranjo ABO_3 da estrutura perovskita, ou, devido à concentração relativa do íon Mn presente no material exceder os limites de solubilidade

da fase perovskita e não ser inserido em sua estrutura, tornando-se segregado sob a forma de Mn_3O_4 e/ou Mn_5O_8 (11). Análises de EDX apontaram que, apesar do aspecto semiquantitativo de sua caracterização, houve uma redução de 5 % na concentração de La e um aumento de 5 % de Mn, valores representando a média de três áreas analisadas da cerâmica sinterizada em 1350 °C. A alteração dos teores dos elementos La e Mn aliada à temperatura mais alta de sinterização pode ter favorecido a formação destas fases secundárias na cerâmica.

Através do tratamento dos dados de difratometria com os programas GSAS e EXPGUI foi possível ter informação quanto aos parâmetros de estrutura cristalina das cerâmicas sinterizadas. Os valores dos parâmetros de rede da composição $La_{0,667}Ca_{0,333}MnO_3$ observada nas cerâmicas é apresentado na Tabela 3. Os dados estruturais obtidos são compatíveis com os dados utilizados como padrão.

Tabela 3: Parâmetros de rede e resultados da análise de Rietveld da cerâmica LCMO sinterizada em diferentes temperaturas.

Amostra	$La_{0,667}Ca_{0,333}MnO_3$ (%)	Parâmetros de rede (Å)			V_{unit} (Å ³)	Rwp (%)	RB (%)	χ^2
		a	b	c				
1250 °C	100	5,4740	5,4575	7,7119	230,390	7,04	8,52	1,310
1300 °C	100	5,4738	5,4579	7,7131	230,432	6,78	8,08	1,169
1350 °C	87	5,4761	5,4601	7,7144	230,662	6,49	14,49	2,106
LCMO *	-	5,4717	5,4569	7,7112	230,250	-	-	-

* Padrão referente à ficha ICDD 01-089-6933 da composição $La_{0,667}Ca_{0,333}MnO_3$ (estrutura ortorrômbica)

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

A caracterização por difratometria de raios X dos quatro ciclos de mistura seguido de quatro ciclos de calcinação do pó LCMO pode ser visualizada na Figura 6. Foi utilizada a ficha padrão ICDD 00-053-0058 para identificar a estrutura cristalina esperada para as cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio. Os difratogramas das cerâmicas LSMO não apresentaram diferenças significativas a partir da segunda calcinação e demonstraram que os demais ciclos de processamento formam e mantém a fase perovskita pretendida. Todos os picos da ficha padrão LSMO utilizada

foram encontrados nos pós analisados. Nota-se nitidamente a importância do processo de calcinação para a obtenção da fase desejada, visto que o espectro da mistura precursora se difere em muito dos posteriores tratados termicamente.

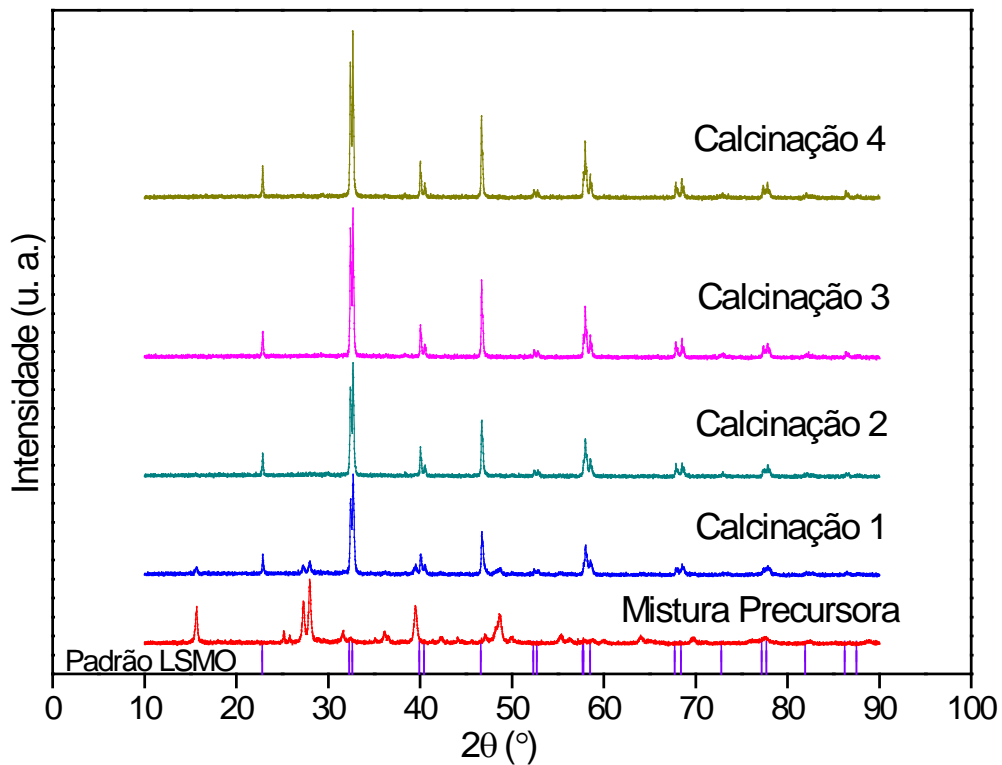


Figura 6: Difratomogramas de raios X do pó LSMO em função dos ciclos de calcinação.

4.1.4 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio sinterizadas

A caracterização por difração de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas nas três temperaturas utilizadas pode ser visualizada na Figura 7. Observa-se que os picos da fase LSMO das amostras aparecem nos difratogramas com alta cristalinidade, indício da eficácia dos parâmetros de tempo e de temperatura empregados. O padrão da estrutura cristalina ortorrômbica observada nos pós se manteve nas amostras cerâmicas. Não foi verificada mudanças em relação aos picos entre um e outro espectro, somente em relação as suas intensidades.

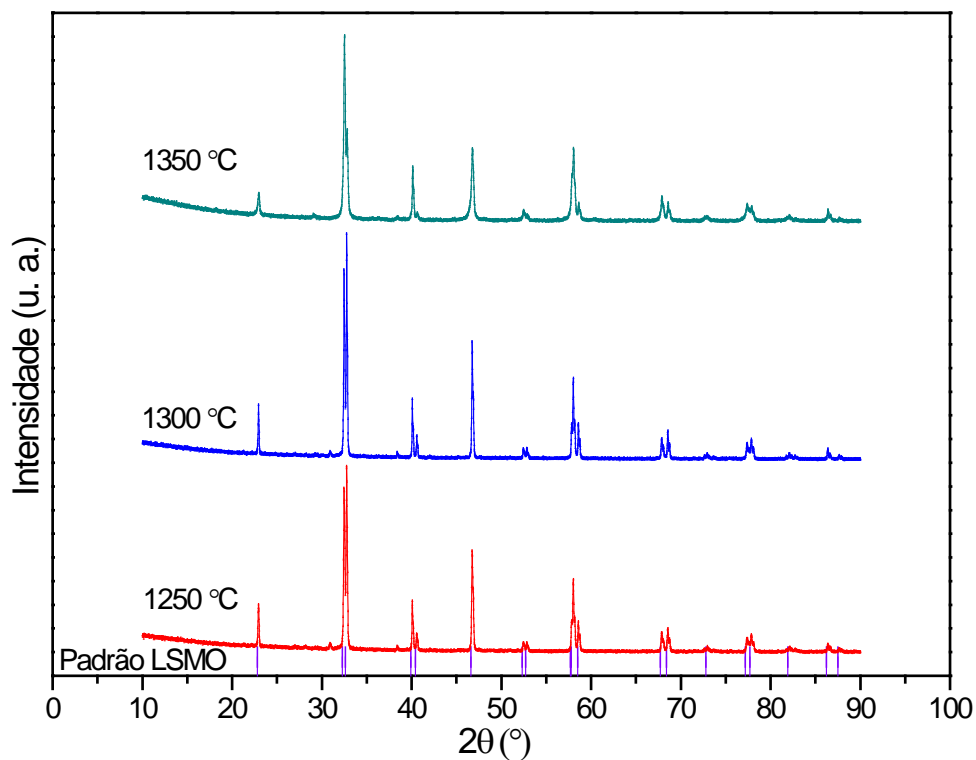


Figura 7: Difratomogramas de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas em diferentes temperaturas. O padrão LSMO é referente à estrutura perovskita ortorrômbica.

4.2 Análise morfológica dos pós e da microestrutura das cerâmicas sinterizadas

Para a análise morfológica dos pós e das microestruturas das cerâmicas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens são apresentadas nos tópicos seguintes.

4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio

Na Figura 8 são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos após o ciclo 1 e o ciclo 4 de processamento. As partículas que formam o pó LCMO do ciclo 1 possuem 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 . Nas micrografias pode ser observado que ambos os pós são formados por aglomerados de partículas não uniformes. Os aglomerados possuem tamanhos variados, com distribuição entre a faixa de 5 a 40 μm .

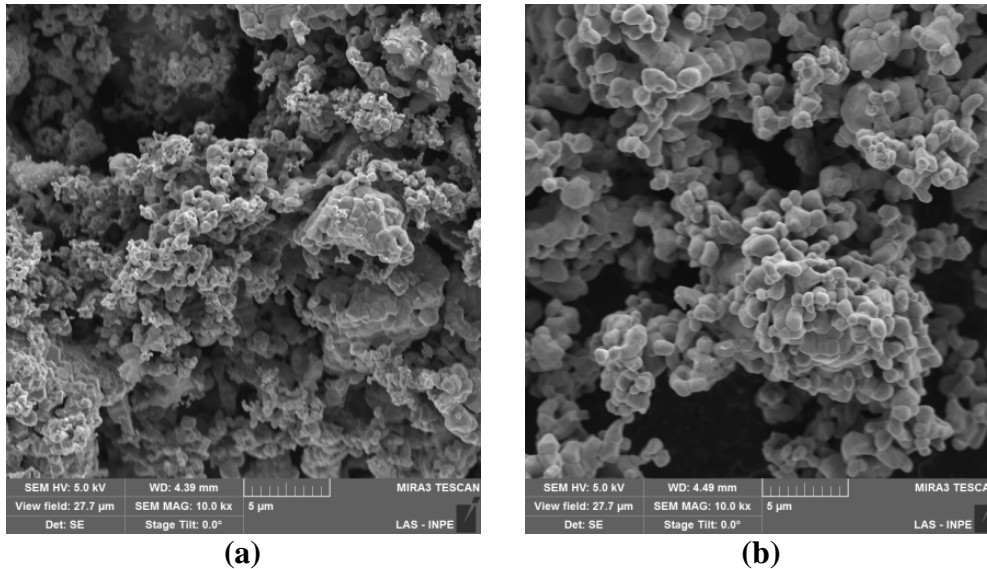


Figura 8: Micrografias do pó LCMO após o ciclo 1 (a) e o ciclo 4 (b) de processamento.

As imagens da superfície como sinterizada das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio estão dispostas na Figura 9. A amostra sinterizada em 1250 °C apresentou uma granulometria bem definida, com morfologia aproximada ao formato equiaxial e tamanhos de grãos compreendidos na faixa entre 1 a 3 μm . A amostra sinterizada em 1300 °C apresentou a maior parte de sua granulometria com tamanhos entre 2 e 3 μm , enquanto que a amostra tratada termicamente na temperatura de 1350 °C tem grãos acima de 5 μm , sendo observados grãos na microestrutura de até 7 μm . A amostra processada na temperatura de sinterização de 1350 °C (Fig. 9c) apresentou a microestrutura mais densificada em relação à amostra sinterizada em 1300 °C. Portanto, a comparação entre as microestruturas indicou que o aumento de temperatura de sinterização favoreceu a sua densificação e o natural aumento da granulometria.

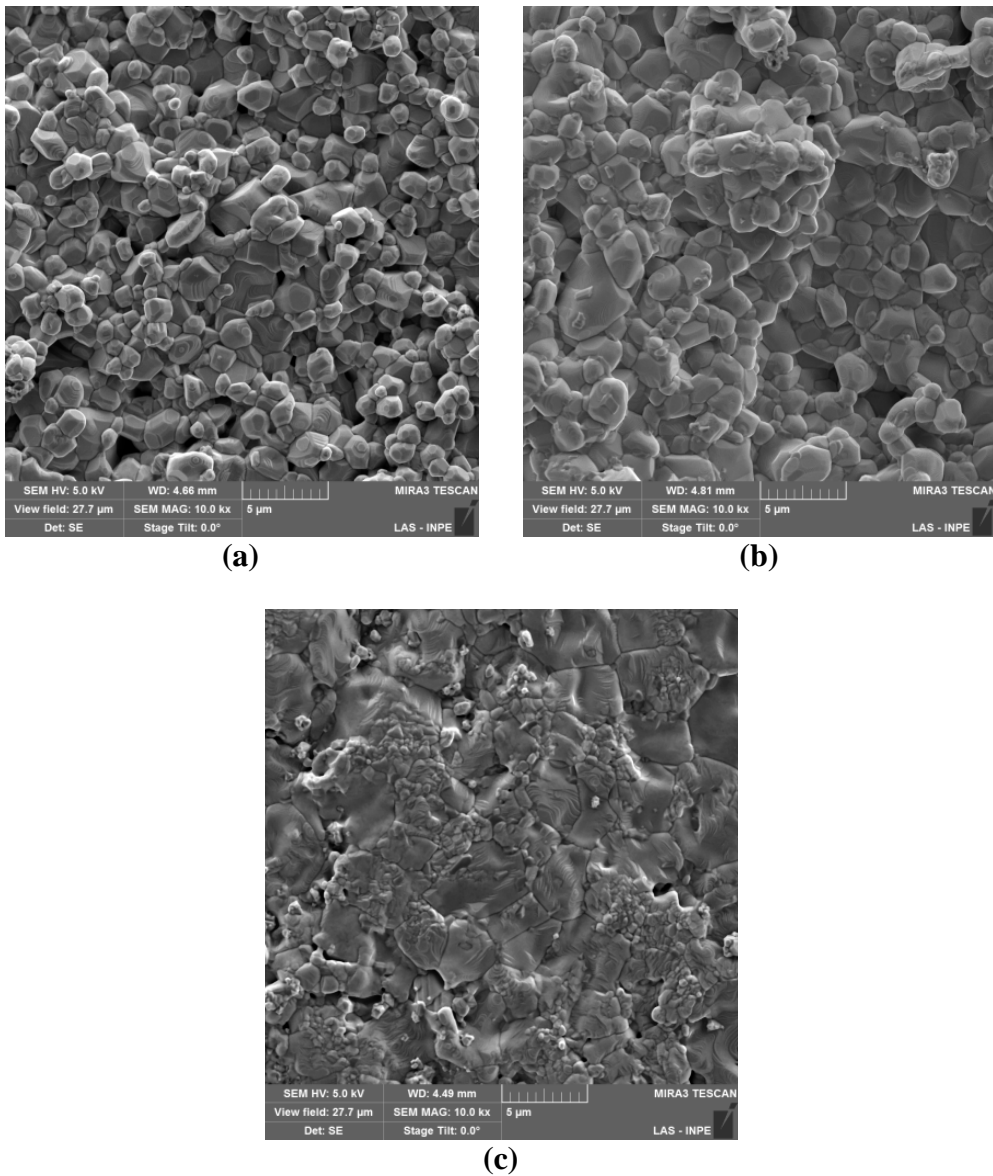


Figura 9: Micrografias da amostra LCMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).

As microestruturas apresentadas na Figura 10 representam a superfície de fratura das amostras, nas quais pode ser comparada a porosidade residual das cerâmicas sinterizadas. Nestas amostras, a quantidade de poros foi reduzida com o acréscimo na temperatura de sinterização. A amostra sinterizada em 1250 °C (Fig. 10a) apresentou uma microestrutura com alto grau de porosidade, com os poros localizados entre as regiões densificadas. A amostra sinterizada em 1300 °C apresentou sua microestrutura semelhante a amostra sinterizada em 1250 °C, porém, comparando-se as duas

microestruturas, é observada uma diminuição da porosidade (Fig. 10b). Na amostra sinterizada na maior temperatura estudada, em 1350 °C (Figura 10c), a microestrutura apresentou densificação com menor porosidade do que as amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas. Quanto ao tamanho dos poros, em comum, as microestruturas apresentaram poros distribuídos na faixa de tamanhos aproximados entre 1 a 3 μm , embora possam ser observados poros com tamanhos maiores do que os descritos, da ordem de até 9 μm .

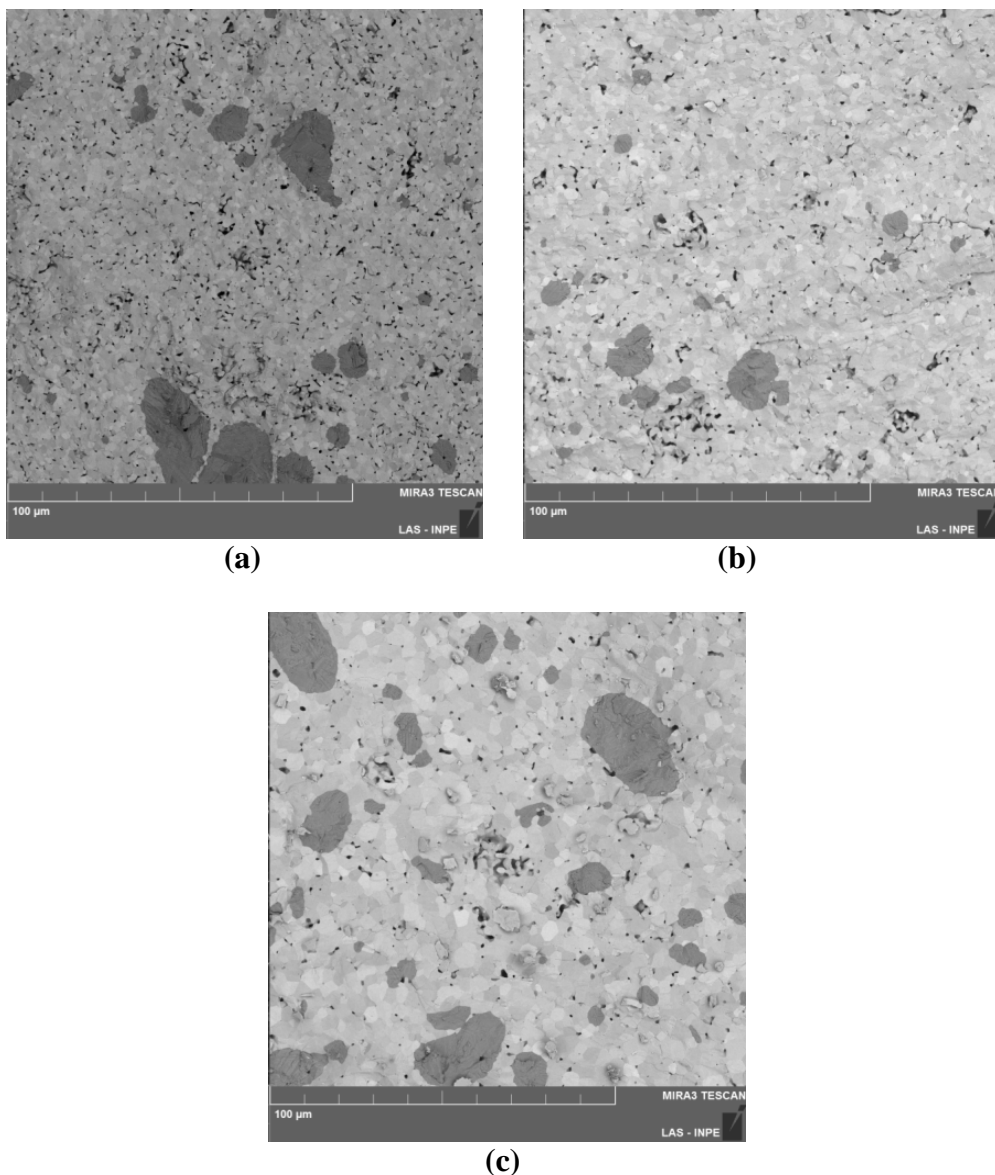


Figura 10: Micrografias da superfície de fratura da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).

4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio

Na Figura 11 são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos após o ciclo 1 e o ciclo 4 de processamento para a cerâmica dopada com estrôncio. Como visto nas imagens do pó LCMO, também o pó LSMO, no ciclo 1, é constituído por partículas com tamanhos abaixo de 2 μm , que parecem estar em estágio inicial de coalescimento, 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 definida. Nas micrografias pode ser observado que os pós são formados por aglomerados de partículas.

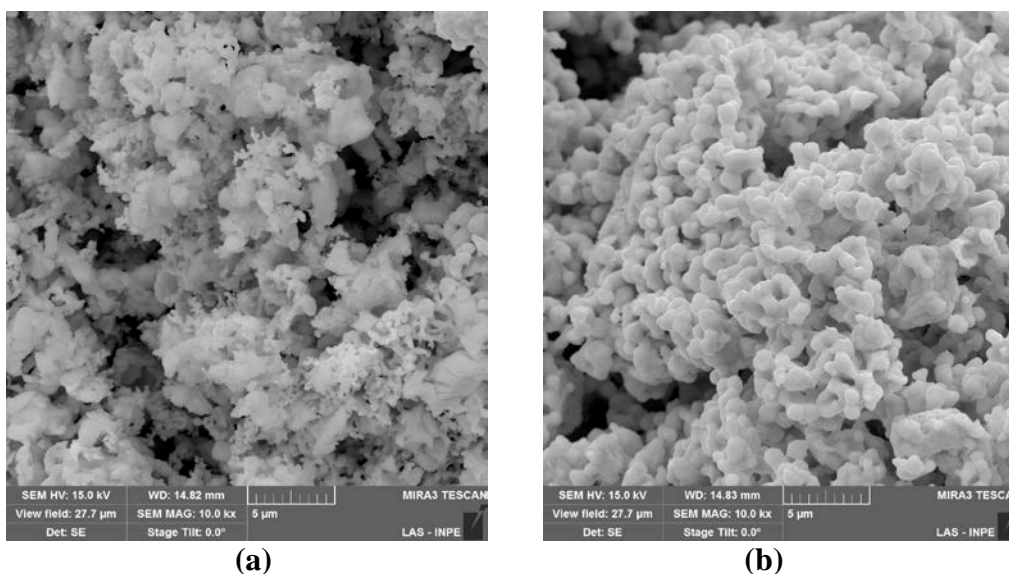


Figura 11: Micrografias do pó LSMO após o ciclo 1 (a) e o ciclo 4 (b) de processamento.

As imagens da superfície como sinterizada das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio estão dispostas na Figura 12. A amostra sinterizada em 1250 $^{\circ}\text{C}$ apresentou uma granulometria com tamanhos de grãos na faixa entre 1 a 2,5 μm , mas também sendo observados grãos com até 4 μm . A amostra sinterizada em 1300 $^{\circ}\text{C}$ apresentou a maior parte de sua granulometria com tamanhos de até 3 μm . A amostra sinterizada em 1350 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 12c) apresentou a microestrutura mais densificada em relação à amostra sinterizada em 1300 $^{\circ}\text{C}$, porém ainda com presença de poros.

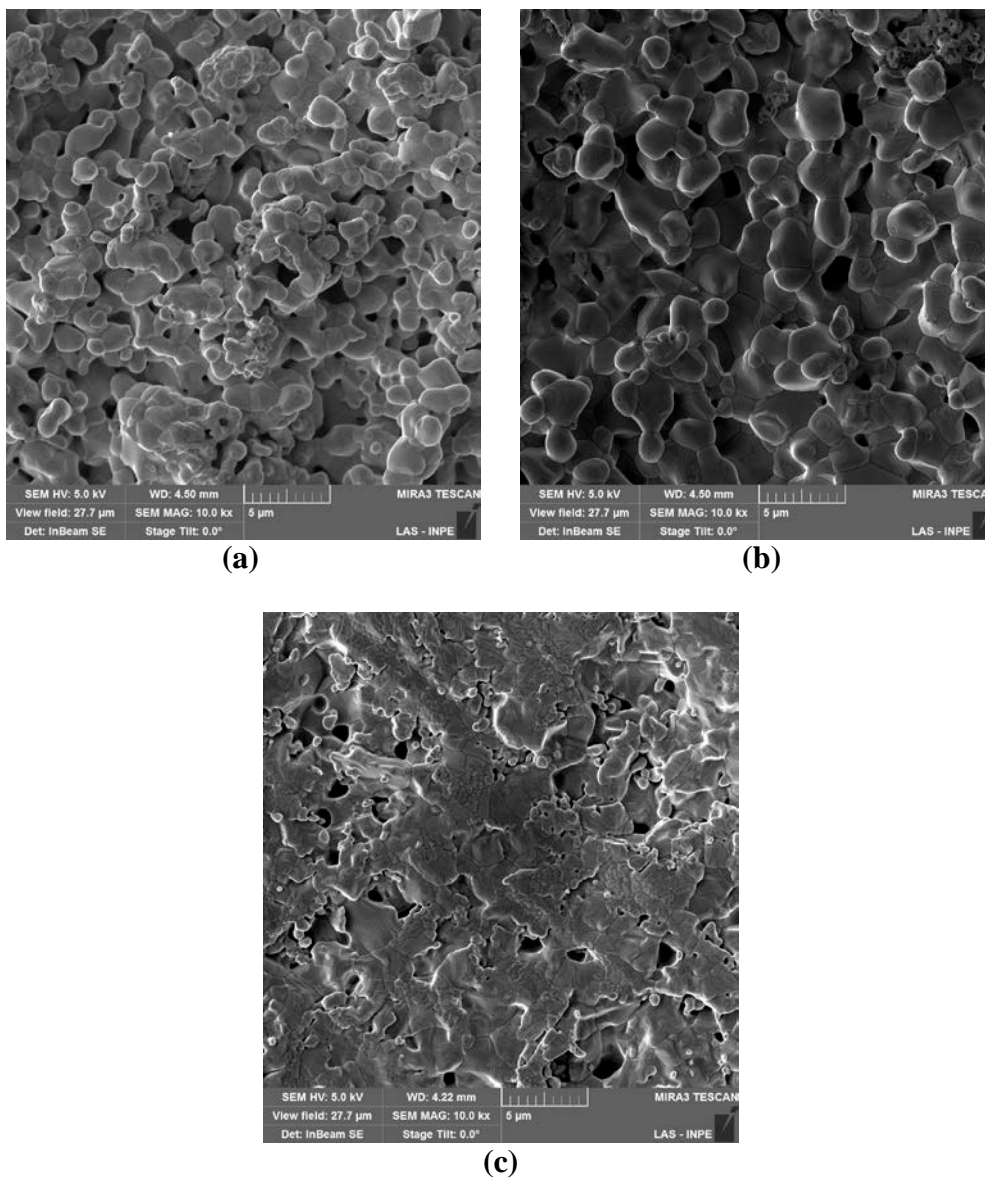


Figura 12: Micrografias da amostra LSMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).

As microestruturas apresentadas na Figura 13 representam a superfície de fratura das amostras, nas quais pode ser comparada a porosidade residual das cerâmicas sinterizadas. Nestas amostras, a quantidade de poros foi reduzida com o acréscimo na temperatura de sinterização. Na amostra sinterizada na maior temperatura estudada, em 1350 °C (Figura 13c), a microestrutura apresentou densificação com menor porosidade do que as amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas. Quanto ao tamanho dos poros, em comum, as microestruturas apresentaram poros distribuídos na faixa de

tamanhos aproximados entre 1 a 3 μm , embora possam ser observados poros com tamanhos maiores do que os descritos, da ordem de até 9 μm .

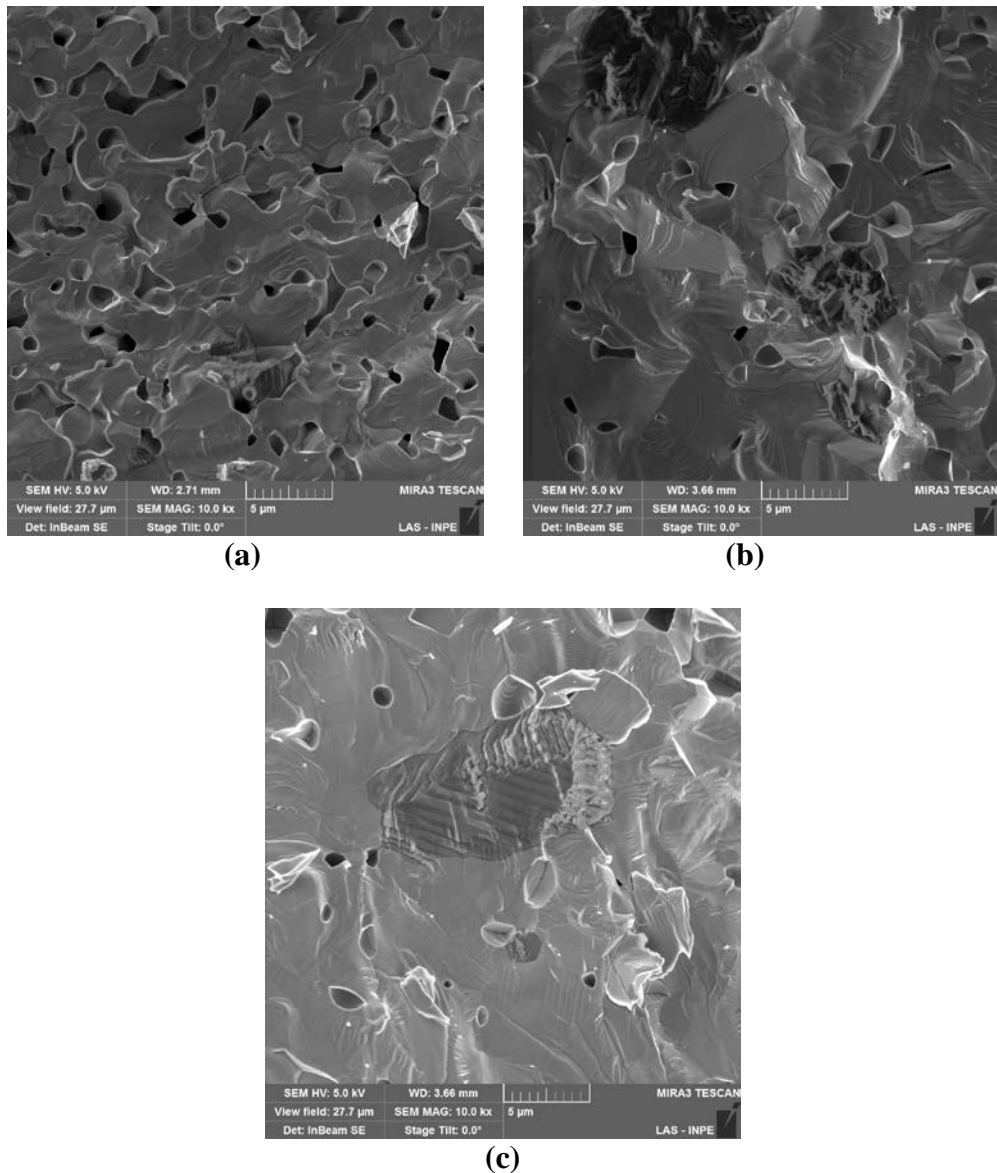


Figura 13: Micrografias da superfície de fratura da cerâmica LSMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).

4.3 Densidade Relativa

4.3.1 Densidade relativa das cerâmicas dopadas com cálcio - LCMO

A porosidade e o grau de densificação observados nas microestruturas apresentadas na Figura 9 (a-c) são coerentes com as medidas de densidade relativa das

cerâmicas, que apresentaram os valores de 90,5 %, para a cerâmica sinterizada em 1250 °C e de aproximadamente 95,0 % para as cerâmicas sinterizadas em 1300 e 1350 °C.

4.3.2 Densidade relativa das cerâmicas dopadas com estrôncio - LSMO

Também para as cerâmicas dopadas com estrôncio, as medidas de densidade relativa foram coerentes com as microestruturas observadas na Figura 12. Na cerâmica sinterizada em 1250 °C foram observados muitos poros, apresentando uma densidade relativa de 90,7 %. A cerâmica sinterizada em 1300 °C apresentou densidade relativa de 95,2 %, demonstrando que o aumento de temperatura favoreceu a densificação da mesma, porém, a amostra sinterizada em 1350 °C apresentou uma queda em sua densidade em relação à sinterizada em 1300 °C com um valor de 93,4 %, com remanescência de poros.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a formação da fase perovskita em um pó de manganita de lantânio dopada com cálcio e de manganita de lantânio dopada com estrôncio, produzido pelo método da reação no estado sólido. A técnica de difratometria de raios X possibilitou a identificação e o acompanhamento da transformação das fases dos materiais precursores e das fases intermediárias formadas nos ciclos de calcinação adotados para o processamento do pó e o método de Rietveld permitiu a quantificação e a correta identificação destas fases. No quarto e último ciclo de processamento do pó, o qual incluiu uma etapa de mistura em moinho de bolas seguida de tratamento térmico em 1100 °C por 6 h igualmente realizada nos ciclos anteriores, a estrutura perovskita ortorrômbica foi obtida de forma majoritária, demonstrando que as condições de processamento utilizadas foram eficazes. Na etapa de sinterização dos pós obtidos, na qual foram empregadas três temperaturas de sinterização, as cerâmicas LCMO mantiveram a fase perovskita ortorrômbica. Apenas na cerâmica sinterizada na temperatura máxima de 1350 °C foram identificadas fases secundárias. Nas cerâmicas LSMO foi identificada a formação apenas da fase perovskita. Em ambas as composições a quantidade e o tamanho dos poros presentes na microestrutura 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 LCMO, já para a cerâmica LSMO, a amostra sinterizada na maior temperatura demonstrou uma queda em sua densidade. Foi demonstrado que as três condições de sinterização foram efetivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOURE, C.; PENA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 43, p. 123-148, 2015.
- [2] CHIHOUB, R.; AMIRA, A.; MAHAMDI OUA, N.; ALTINTAS, S. P.; VARILCI, A.; TERZIOGLU, C. Magnetoresistive properties of cerium doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2016.
- [3] 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.
- [4] 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 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite. *Journal of Alloys and Compounds*, v.650, p. 421-429, 2015.
- [5] 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.
- [6] ZHANG, Y. B.; LI, S.; HING, P.; SUN, C. Q.; GAO, W.; DOU, S. X. Thermal transition behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ oxides. *Solid State Communications*, v. 120, p. 107-112, 2001.
- [7] 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 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ film by grazing incidence X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, p. 545-549, 2010.
- [8] 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 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 406, p. 22-29, 2016.
- [9] CARTER, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer-Verlag New York, 1st Ed., p. 444-462, 2007.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley & Sons, New York, 1996.
- [15] DAGOTTO, E. ET AL. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, p. 1-153, 2001.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- [23] GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.
- [24] 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.

- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] KANG, S. L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. 1st Ed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [31] 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_meotec_densidade_arquimedes.pdf>. Acesso em 27jun2016.
- [32] 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.
- [33] WOOLFSON, M. M. *An introduction to X-ray crystallography*. 2a Edição, Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [34] BECK, H. Estudo de cerâmicas de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ consolidadas por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, 2006.
- [35] 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.
- [36] SANTOS, C. O. P. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química. UNESP, 2009.