



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
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)**

Natan Vanelli Garcia (ETEP Faculdades, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: natan_vanelli@yahoo.com.br

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

COLABORADORES

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

Julho de 2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais e família, por todo o apoio, carinho e dedicação depositados em mim para o meu desenvolvimento pessoal.

Agradeço ao CNPq por ter me concedido a bolsa de Iniciação Científica fazendo com que ampliasse meus conhecimentos em Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos.

Agradeço aos meus orientadores Dr. Sergio Luiz Mineiro e Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono pela oportunidade a mim dada para a realização deste projeto e pela atenção e dedicação nas horas que mais precisei de ajuda.

Agradeço ao LAS/INPE pela utilização de suas instalações e recursos que contribuíram para o estudo deste projeto.

Agradeço também aos colegas de trabalho e amigos que contribuíram muito com companheirismo e ajuda em alguns momentos que precisei.

RESUMO

Com o desenvolvimento das indústrias espacial e aeroespacial, aumenta também as necessidades de desenvolvimento de novos materiais e processos de produção. Entre os mais importantes se destacam os materiais cerâmicos. As propriedades que os materiais cerâmicos possuem são muito importantes para o uso em tecnologias espaciais, principalmente devido à alta dureza, alta condutividade elétrica, estabilidade química, estabilidade térmica que as cerâmicas possuem. Este projeto, iniciado em 2010 no Laboratório de Sensores Ambientais (LAS) da Coordenação de Laboratórios Associados (CTE), tem como objetivo desenvolver uma cerâmica avançada de manganita de lantânio dopada com óxido de cálcio ou óxido de estrôncio, com o propósito de obter um material com uma determinada estrutura cristalina, a estrutura tipo perovisquita, que apresenta importante propriedade térmica, que possibilita a sua aplicação em dispositivos de controle térmico de satélites. Neste trabalho a mistura-homogeneização dos pós óxidos iniciais foi realizada em moinho de bolas. Após este processo de mistura e preparação do material, o mesmo passou pelo processo de tratamento térmico de calcinação em temperaturas na faixa entre 1000 °C e 1500 °C com períodos de tempo diferentes, para permitir a reação dos componentes químicos para a obtenção do composto manganita de lantânio, este processo é considerado crucial para o projeto. A identificação das estruturas cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas foi feita pelo uso de difração de raios X (DRX). Como resultado foi verificado que a temperatura do tratamento térmico teve influência na quantidade de fase perovisquita formada e na ocorrência de fases secundárias no material estudado. A temperatura de tratamento térmico de 1500 °C foi a que apresentou a maior quantidade de estrutura perovisquita, tanto para a composição de manganita de lantânio dopada com óxido de estrôncio como para a dopada com óxido de cálcio.

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
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	9
3.1 Materiais utilizados.....	10
3.2 Processamento cerâmico.....	10
3.2.1 Misturas dos pós.....	10
3.2.2 Calcinação.....	10
3.2.3 Compactação.....	10
3.2.4 Sinterização.....	11
3.3. Técnicas de caracterização utilizadas.....	11
3.3.1 Perda de Massa dos pós e das cerâmicas.....	11
3.3.2 Retração linear das cerâmicas.....	11
3.3.3 Difração de raiosX.....	12
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	12
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
4.1 Obtenção dos pós de manganita de lantânio.....	13
4.1.1 Perda de massa dos pós.....	13
4.1.2 Fases cristalinas presentes nos pós.....	14
4.1.3 Morfologia dos pós.....	18
4.2 Caracterização das cerâmicas.....	19
4.2.1 Retração linear.....	19
4.2.2 Perda de massa.....	20
4.2.3 Fases cristalinas.....	20
5. CONCLUSÃO.....	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modelo típico de uma estrutura cerâmica perovskita ABO_3).....	3
Figura 3.1 - Fluxograma do processamento e das caracterizações adotadas neste trabalho.....	9
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X do pó LaCaMn calcinado em 1300 °C.....	14
Figura 4.2 - Difratoograma de raios X do pó LaCaMn calcinado em 1400 °C.....	15
Figura 4.3 - Difratoograma de raios X do pó LaCaMn calcinado em 1500 °C.....	15
Figura 4.4 - Difratoograma de raios X do pó LaSrMn calcinado em 1300 °C.....	16
Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do pó LaSrMn calcinado em 1400 °C.....	16
Figura 4.6 - Difratoograma de raios X do pó LaSrMn calcinado em 1500 °C.....	17
Figura 4.7 - Micrografias obtidas em MEV do pó LaCaMn calcinado em 1500 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).....	18
Figura 4.8 - Micrografias obtidas em MEV do pó LaSrMn calcinado em 1500 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).....	19
Figura 4.9 - Difratoograma de raios X da cerâmica de LaCaMn sinterizada em 1500 °C.....	21
Figura 4.10 - Difratoograma de raios X da cerâmica de LaSrMn sinterizada em 1500 °C.....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Perda de massa para o pó cerâmico do sistema LaCaMn.....	13
Tabela 4.2 - Perda de massa para o pó cerâmico do sistema LaSrMn.....	13
Tabela 4.3 - Quantidade de fase perovskita dos sistemas LaSrMn e LaCaMn estudados.....	18
Tabela 4.4 – Valores de retração linear das cerâmicas LaSrMn e LaCaMn estudadas...	19
Tabela 4.5 – Valores de perda de massa das cerâmicas LaSrMn e LaCaMn estudadas..	20
Tabela 4.6 - Quantidade de fase perovskita dos sistemas LaSrMn e LaCaMn estudados.....	22

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

CTE - Coordenação de Laboratórios Associados

°C- Graus Celsius

h- Hora

min - Minuto

mm - Milímetro

g - grama

% - Porcentagem

MPa – Megapascal

rpm - Rotações por minuto

MnO₃ - Óxido de manganês

La₂O₃ - Óxido de lantânio

SrCO₃ - Carbonato de estrôncio

CaCO₃ - Carbonato de cálcio

CuK α - Radiação características em análises de raios X

kV - Kilovolt

mA – Micro-ampere

° - graus

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

μm - Micrômetro

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

1 INTRODUÇÃO

O controle térmico é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de um satélite. Os satélites em órbita são projetados para permanecerem em uma determinada faixa de temperatura, tipicamente entre -10 e 40 °C, para a sua correta operação e funcionamento dos sistemas nele instalados. O calor gerado internamente pelo satélite, dependente do tipo e do tempo de funcionamento dos equipamentos, e o calor ao qual está exposta a sua superfície externa, como a exposição à radiação solar e a radiação infravermelha emitida pela Terra, faz com que a sua temperatura não seja constante. Essas contribuições de calor que afetam a temperatura de um satélite são altamente variáveis com o tempo de vida da missão espacial. Assim, alguns dispositivos são requeridos para um controle térmico ativo do satélite e de seus componentes. Normalmente o excesso de calor gerado pelo satélite é expelido para o espaço com o auxílio de radiadores, mantendo a temperatura de sua estrutura e de todos os equipamentos embarcados dentro de limites admissíveis ^[1,2]. É o caso de um dispositivo que tem sido utilizado em radiadores de satélites denominado *thermal louver* ^[3], o qual, grosso modo, consiste de uma série de lâminas altamente refletivas que cobrem uma base plana emissiva, funcionando como uma espécie de janela veneziana. Acima da temperatura ambiente, este componente é aberto permitindo que o excesso de calor gerado pelos equipamentos do satélite seja emitido para o espaço.

Apesar da eficiência e da funcionalidade deste sistema, ele agrega peso, volume de espaço e alto custo de produção ao projeto de um satélite. Nos últimos anos, um novo conceito de controle térmico está sendo desenvolvido por pesquisadores da área espacial. Trata-se de um protótipo de material cerâmico que deve ser fixado na superfície do satélite, e que tem como característica principal alterar a sua emitância em dependência da temperatura ^[4,5]. O princípio da variação da emitância destas cerâmicas está baseado na transição do comportamento metal-isolante em aquecimento, apresentando baixa emissividade abaixo da temperatura ambiente e alta emissividade acima da temperatura ambiente. A característica da emitância destas cerâmicas é similar a emitância efetiva obtida em radiadores com *thermal louvers*, porém, dentre as vantagens deste novo dispositivo de controle térmico podem ser citados a durabilidade sem perda de sua propriedade de radiação, o seu baixo peso e nenhuma necessidade de

energia elétrica ou partes mecânicas para a sua utilização. Entre os materiais estudados, basicamente feitos de óxido de manganês com estrutura perovskita, dois tipos de cerâmicas se destacam: $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ e $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$.

No INPE, a importância da pesquisa de cerâmicas de manganita de lantânio ($\text{La}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$) é motivada pela necessidade de acompanhar as pesquisas e o desenvolvimento mundial e adquirir a capacitação no processamento e fabricação deste material para aplicações aeroespaciais, especialmente no seu uso para controle térmico de satélites. Este trabalho tem como objetivo o processamento de cerâmicas de manganita de lantânio e o estudo das características físicas e das propriedades mecânicas destas cerâmicas, especificamente as propostas a seguir relacionadas:

- i) a produção de cerâmicas do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$;
- ii) estudar a formação de fases cristalinas em função da composição química, da temperatura e do tempo de sinterização, por difração 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 2.1). O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro. O sítio A é ocupado por um metal de terras raras ou metal alcalino e o B, por um metal de transição ^[6]. 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. As estruturas perovskitas podem ser dopadas, em ambos os sítios A e B, com outros cátions. Os cátions com grande raio iônico, como o Ca e o Sr, substituem preferencialmente os sítios A e cátions com pequeno raio iônico (Co, Fe, Ni, Mn, Cr) preferem ocupar os sítios B na estrutura perovskita. A estrutura cristalina é função da composição e não da estequiometria do oxigênio, a qual é influenciada pela temperatura e pressão parcial do oxigênio. Entretanto, estas substituições poderão ser tanto substitucional quanto intersticial, causando modificações na transformação de fase, condutividade elétrica, estequiometria do oxigênio, expansão térmica, resistência mecânica e temperatura de sinterização. A família das 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 $LaCrO_3$ ^[7,8].

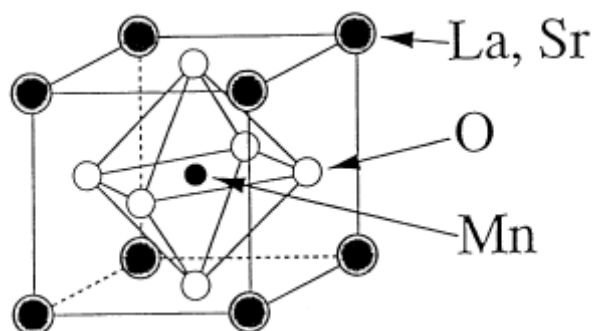


Figura 2.1 - Modelo típico de uma estrutura cerâmica perovskita (ABO_3) ^[9].

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) tem fórmula geral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ e é considerado um composto de estrutura pseudo 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 [10-12].

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética [13,14]. A transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante ocorre em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. O sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ recebe grande atenção da comunidade científica por apresentar T_c (temperatura de ordenamento magnético) próximo da temperatura ambiente, colocando-o com grandes possibilidades de aplicações tecnológicas. A composição LaMnO_3 cristaliza na estrutura 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 $1,10$ [15]. 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 ($x > 0,5$) [15].

2.2 Processamento cerâmico de pós

O processamento cerâmico de pós é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos com resistência à flexão e tenacidade à fraturas altas. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial, tais como tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho das partículas, estabelecem as etapas subsequentes dos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

2.2.1 Compactação

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós. A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, com o objetivo de se reduzir ao máximo a porosidade residual durante a sinterização. Pressões baixas de compactação fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões.

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó ^[16]. 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 ^[17].

A utilização da prensagem isostática resulta em um compacto de alta uniformidade. Existem basicamente duas técnicas de compactação isostática: i) corpo pré-compactado e ii) prensagem direta do pó em moldes especiais. No primeiro caso o pó pode ser conformado por diversas técnicas para conferir a forma da peça, com resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. Em seguida, o compactado é colocado

em um invólucro de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final ^[18]. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em um fluido. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico.

2.2.2 Calcinação

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

2.2.3 Sinterização

A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós cristalinos ou não, compactados, são submetidos à 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 subseqüentes: 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 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 ^[19,20].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

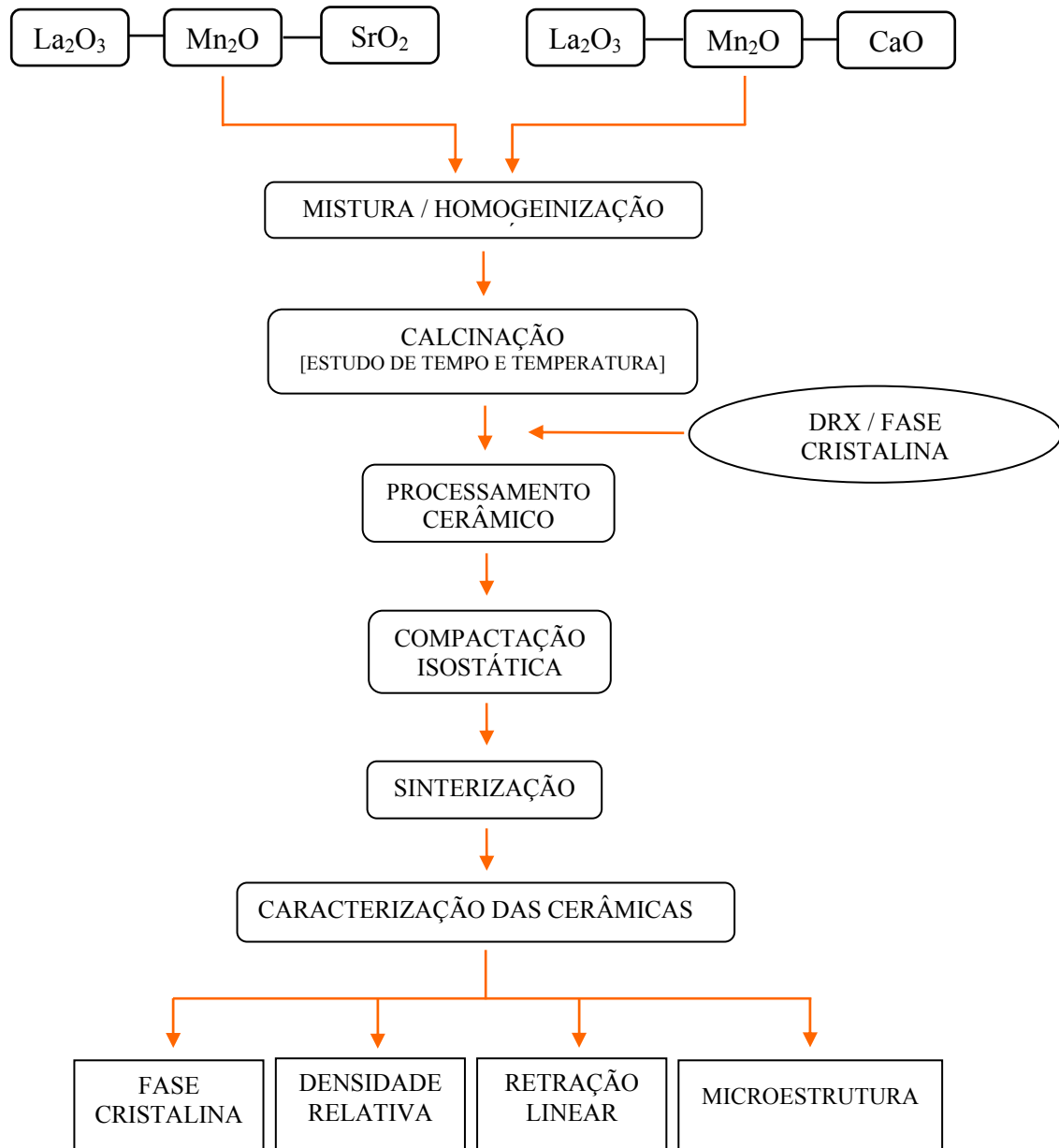


Figura 3.1 - Fluxograma do processamento e das caracterizações adotadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Neste trabalho foram utilizados pós de La_2O_3 e MnO para a formação da manganita de lantânio e pós de CaCO_3 e SrCO_3 como dopantes. As matérias-primas utilizadas possuem uma alta pureza. O La_2O_3 foi fabricado pela empresa Vetec Química Fina Ltda e o MnO foi produzido pela Empresa Sigma-Aldrich. Já os materiais de dopagem (CaCO_3 e SrCO_3) foram fabricados pela Dinâmica Química Contemporânea.

3.2 Processamento cerâmico

3.2.1 Misturas dos pós

Realizou-se inicialmente a pesagem dos pós em uma balança analítica, procedendo-se a seguir o processo de moagem/mistura úmida a base de álcool isopropílico em uma velocidade de 200 rpm por um período de tempo de 90 minutos. Durante a moagem foram utilizadas esferas de zircônia com diâmetro de 10 mm. Após o processo de moagem/mistura foi executada a secagem dos pós, utilizando um evaporador rotativo a vácuo na temperatura de 85 °C. Os pós em seguida foram desaglomerados em uma peneira de malha 100 mesh.

3.2.2 Calcinação

Foram realizadas varias calcinações com parâmetros de temperatura diferentes com o objetivo de encontrar uma temperatura que resultasse na maior quantidade de fase perovisquita do material. Para a realização da calcinação dos pós foi utilizado um forno tipo mufla com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As temperaturas utilizadas foram entre 1300 e 1500 °C, com tempo de permanência de 3 h.

3.2.3 Compactação

A compactação dos corpos de prova, feitos para caracterizar as propriedades mecânicas, foi realizada em duas etapas. Primeiro o pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência ao manuseio. A pressão aplicada foi de 150 MPa e a matriz de aço utilizada produziu compactados a verde no formato de pastilhas, com dimensões aproximadas de 2 mm de espessura por 13 mm de diâmetro. Posteriormente as amostras foram submetidos à prensagem isostática, com pressão de 300 MPa.

3.2.4 Sinterização

As amostras compactadas foram sinterizadas ao ar na temperatura de 1500 °C para ambos os materiais (LaSrMn e LaCaMn), com taxa de aquecimento de 10 °C/min e com tempo de permanência de 180 minutos.

3.3. Técnicas de caracterização utilizadas

3.3.1 Perda de Massa dos pós e das cerâmicas

A perda de massa foi realizada com o objetivo de analisar o comportamento do material no aquecimento, quando submetido ao tratamento térmico. A pesagem das amostras foi feita em uma balança analítica antes e após a etapa de calcinação e de sinterização. A porcentagem de massa perdida foi calculada pela seguinte equação:

$$PM = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100$$

em que:

PM = Perda de massa (%)

m_i = Massa inicial (g)

m_f = Massa final (g)

3.3.2 Retração linear das cerâmicas

A retração linear consiste na diminuição do comprimento da cerâmica a verde na etapa de sinterização, causada pela densificação e conseqüente diminuição e/ou quantidade dos poros na cerâmica. A retração linear é determinada pela relação entre o comprimento da amostra antes e após a sinterização, segundo a expressão:

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

onde:

R = retração linear (%)

L_o = comprimento inicial da amostra (amostra compactada)

L = comprimento final da amostra (cerâmica sinterizada)

3.3.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X, baseada na Lei de Bragg ^[21], foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós e nas cerâmicas sinterizadas. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo Xpert Pro, do LAS/CTE/INPE. As condições estabelecidas para a análise das amostras foram radiação CuK α obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 20 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise morfológica dos pós foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite uma excelente visualização das amostras, através de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens é conseguida pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. O equipamento utilizado foi um microscópio marca Jeol, modelo JMS 5310 acoplado a uma estação de trabalho, alocado no LAS/INPE. No caso das cerâmicas estudadas, para que isso aconteça, foi necessário que o material fosse recoberto com uma camada fina de ouro, um material que seja condutor, fazendo-se com que a amostra seja condutora elétrica e permitindo que ocorra a reflexão de feixes de elétrons adequadamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações dos pós e das pastilhas cerâmicas e os comentários dos mesmos.

4.1 Obtenção dos pós de manganita de lantânio.

4.1.1 Perda de massa dos pós

Com a calcinação das misturas, os pós cerâmicos tem uma tendência a sofrer uma redução de sua massa inicial, devido às altas temperaturas e ao período de tempo aos quais os mesmos são submetidos durante o processo cerâmico. Segue abaixo as Tabelas 4.1 e 4.2 contendo informações da quantidade de massa perdida de cada material estudado.

Tabela 4.1 - Perda de massa para o pó cerâmico do sistema LaCaMn.

Material	Temperatura (°C)	Porcentagem de perda (%)
LaCaMn	1300	7,143
LaCaMn	1400	7,422
LaCaMn	1500	0.409

Tabela 4.2 - Perda de massa para o pó cerâmico do sistema LaSrMn.

Material	Temperatura (°C)	Porcentagem de perda (%)
LaSrMn	1300	7,825
LaSrMn	1400	7.233
LaSrMn	1500	0,508

A perda de massa nas amostras dopadas com carbonato de estrôncio e carbonato de cálcio ocorreu devido à reação e eliminação dos gases (CO e CO₂) contidos em ambos os materiais no processo de calcinação das cerâmicas. O comportamento observado nas amostras dopadas com óxido de cálcio foi semelhante ao comportamento das amostras dopadas com óxido de estrôncio, com maior perda de massa nas amostras tratadas termicamente em 1300 e 1400 °C. Já nas amostras tratadas termicamente em 1500 °C a perda de massa também foi semelhante nos dois materiais, porém em uma porcentagem menor do que nas temperaturas de calcinação mais baixas.

4.1.2 Fases cristalinas presentes nos pós

O método de identificação da estrutura cristalina foi feito por difração de raios X. As fases presentes nas amostras após as mesmas serem calcinadas podem ser observadas nos difratogramas das Figuras 4.1 a 4.3 para as amostras LaCaMn e 4.4 a 4.6 para as amostras LaSrMn.

Nos difratogramas dos pós LaCaMn podemos observar que parte da estrutura foi transformada na fase perovskita, conforme identificação pela ficha ICSD 01-089-8084, representada nos difratogramas pelos picos identificados como manganita de lantânio (pico 1), nas temperaturas de calcinação utilizadas. Também foram observados picos de fases secundárias, os quais foram identificados como sendo do La_2O_3 . O La_2O_3 pode ser visto em todas as temperaturas de calcinação utilizadas e está presente na estrutura cristalina devido a não ter reagido com os outros componentes e conseqüentemente não ter formado a fase perovskita da manganita de lantânio.

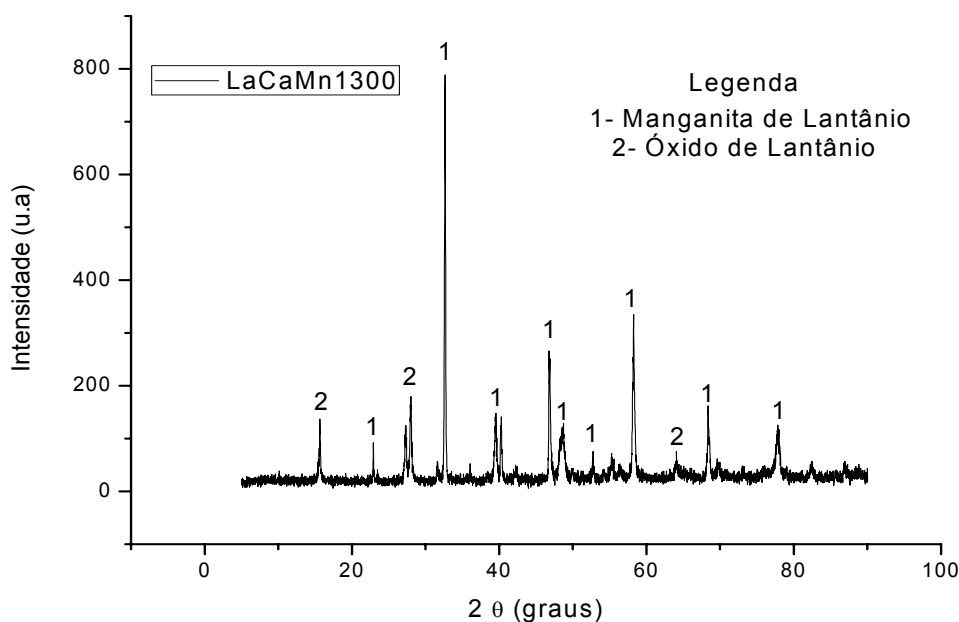


Figura 4.1 - Difratograma de raios X do pó LaCaMn calcinado em 1300 °C.

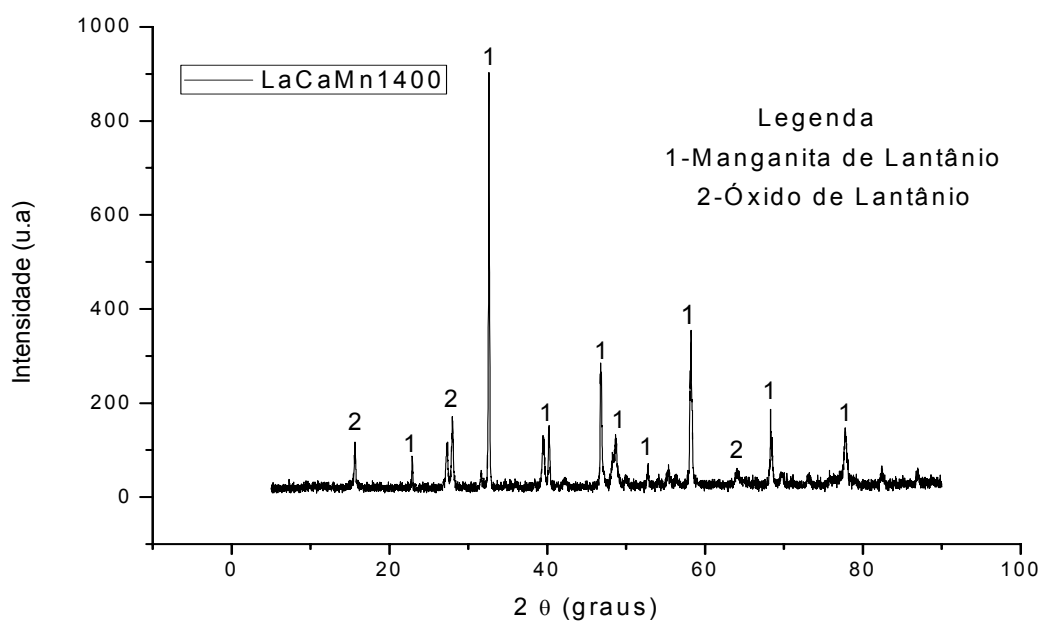


Figura 4.2 - Difratoograma de raios X do pó LaCaMn calcinado em 1400 °C.

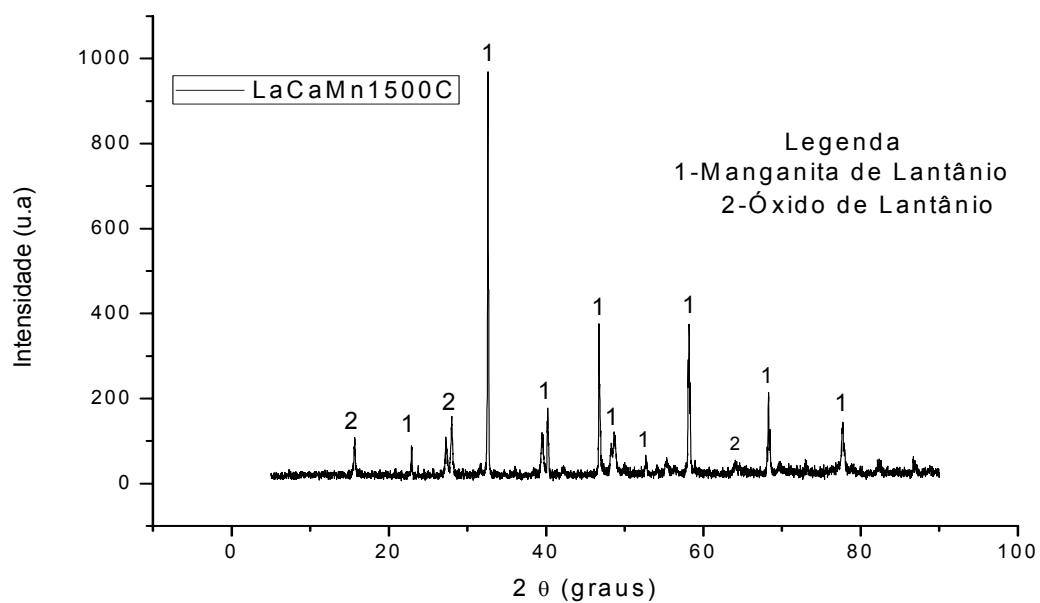


Figura 4.3 - Difratoograma de raios X do pó LaCaMn calcinado em 1500 °C.

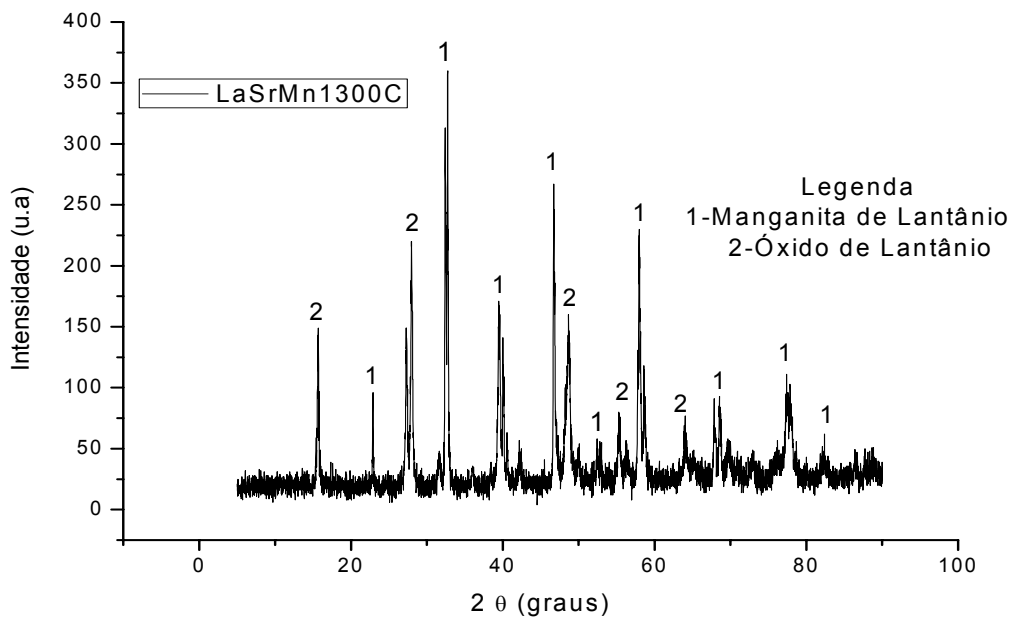


Figura 4.4 - Difratoograma de raios X do pó LaSrMn calcinado em 1300 °C.

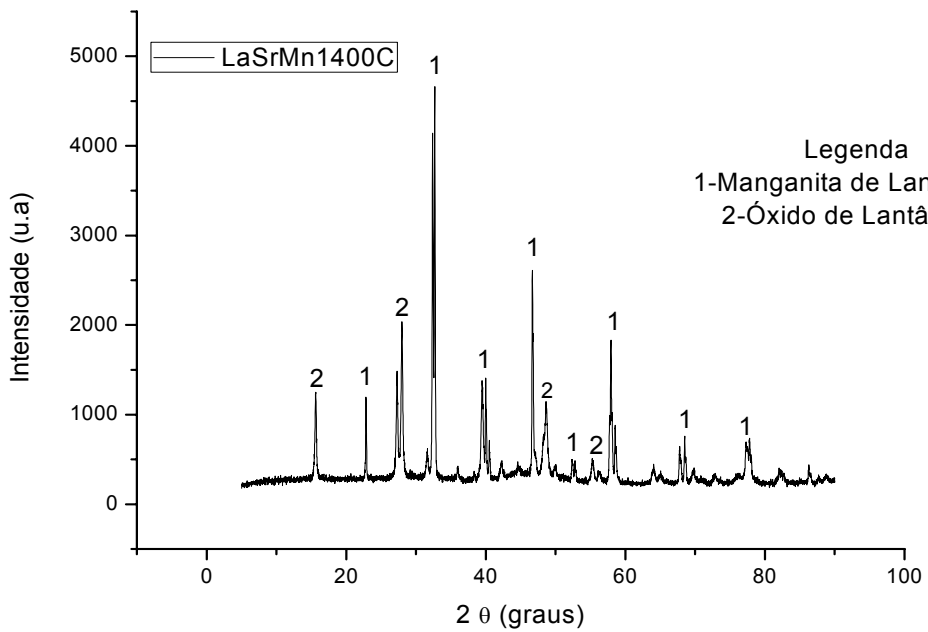


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do pó LaSrMn calcinado em 1400 °C.

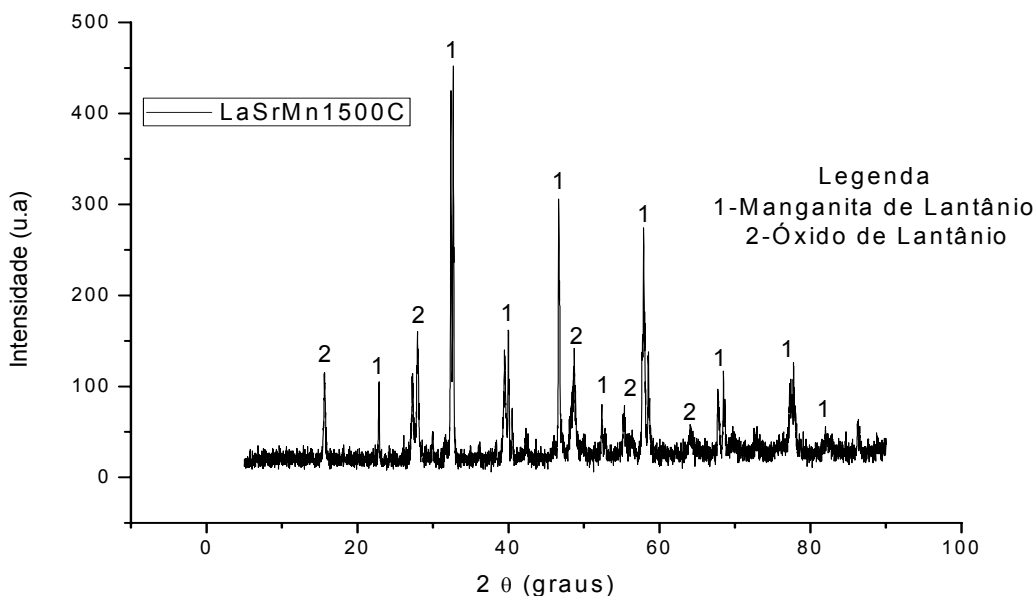


Figura 4.6 - Difratoograma de raios X do pó LaSrMn calcinado em 1500 °C.

Os difratogramas das amostras LaSrMn apresentaram a fase perovskita, identificadas pela ficha padrão ICSD 00-051-0409. Picos de fases secundárias e relacionados ao La_2O_3 também podem ser observados, como ocorreu com o pó LaCaMn, pela não reação do óxido de lantânio. Para a completa obtenção da manganita de lantânio com fase perovskita, pelo método de reação no estado sólido a partir de óxidos, como foi adotado neste trabalho, pode ser necessário a repetição das etapas de mistura/homogeneização e calcinação dos pós, como relatado em trabalhos realizados com cerâmicas de manganita de lantânio ^[22,23].

Com os dados das difrações de raios X foi feito um cálculo para determinação da quantidade de fase perovskita baseado nos picos de maior intensidade da fase perovskita e da fase secundária. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.3. As composições LaCaMn apresentaram os maiores valores de fase perovskita formada em comparação com as composições do sistema LaSrMn. A composição LaCaMn calcinada em 1500 °C foi a que apresentou o melhor resultado, com 88 % de fase perovskita transformada.

Tabela 4.3 - Quantidade de fase perovskita dos sistemas LaSrMn e LaCaMn estudados.

Composição	Temperatura de calcinação (°C)	Porcentagem de fase perovskita (%)
LaCaMn	1300	84,6
LaCaMn	1400	87,1
LaCaMn	1500	88,0
LaSrMn	1300	79,0
LaSrMn	1400	76,4
LaSrMn	1500	79,0

A temperatura de 1500 °C foi determinada para a calcinação dos pós LaSrMn e LaCaMn utilizados na confecção das pastilhas cerâmicas estudadas na fase posterior do trabalho.

4.1.3 Morfologia dos pós

A caracterização do formato e do tamanho de partículas dos pós LaCaMn e LaSrMn calcinados na temperatura de 1500 °C foi feita por MEV. Na Figura 4.7 estão mostradas as imagens do pó LaCaMn, onde pode ser observada que os formatos das partículas são irregulares e que os tamanhos estão distribuídos em uma faixa abaixo de 5 µm.

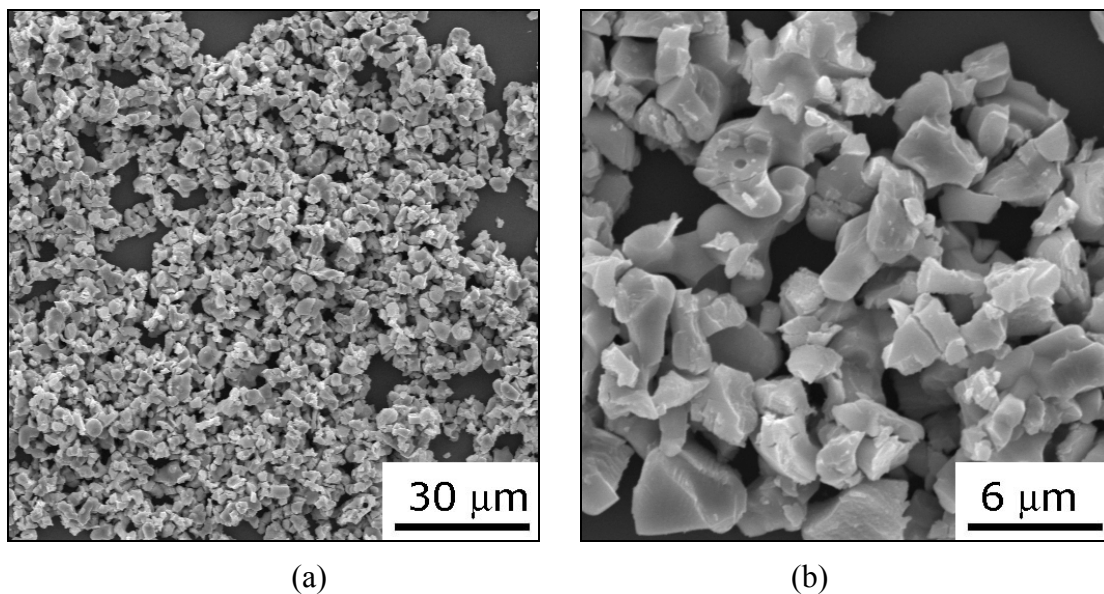


Figura 4.7 - Micrografias obtidas em MEV do pó LaCaMn calcinado em 1500 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

Na Figura 4.8 estão apresentadas as imagens do pó LaSrMn. Como no pó LaCaMn este pó também é formado por partículas de formas irregulares, porém com tamanhos de partículas distribuídos em uma faixa abaixo de 10 μm .

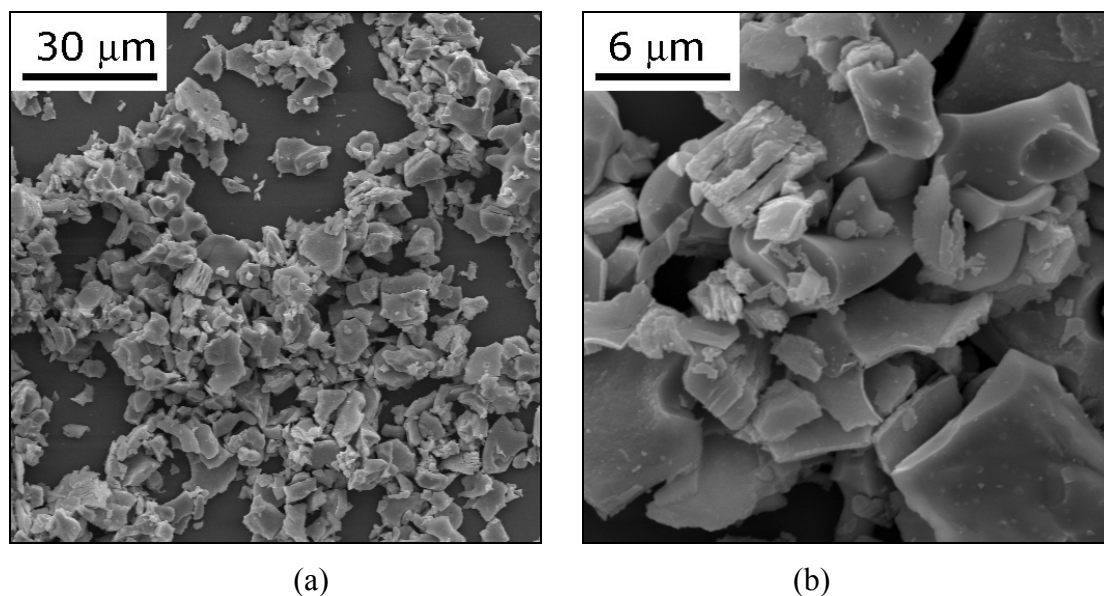


Figura 4.8 - Micrografias obtidas em MEV do pó LaSrMn calcinado em 1500 °C nos aumentos de 1000X (a) e de 5000X (b).

4.2 Caracterização das cerâmicas

4.2.1 Retração linear

Os valores de retração linear dos diâmetros das pastilhas após a sinterização podem ser observados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de retração linear das cerâmicas LaSrMn e LaCaMn estudadas.

Material	Temperatura (°C)	Retração linear (%)
LaSrMn	1500	8,9
LaCaMn	1500	11,2

Com a tabela 4.4 se observa que as pastilhas cerâmicas têm uma tendência a sofrer uma retração de seu diâmetro devido às altas temperaturas das quais ambas foram submetidas durante a sinterização. Nota-se também que as pastilhas dopadas com óxido

cálcio sofreram uma maior retração linear em porcentagem comparando com as pastilhas dopadas com óxido de estrôncio.

4.2.2 Perda de massa

Os valores de retração linear dos diâmetros das pastilhas após a sinterização podem ser observados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores de perda de massa das cerâmicas LaSrMn e LaCaMn estudadas.

Material	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
LaSrMn	1500	4,9
LaCaMn	1500	5,2

Baseando-se nos dados fornecidos pela tabela 4.5 se observa que a pastilhas cerâmicas têm uma tendência a sofrer uma perda de sua massa inicial devido às altas temperaturas das quais ambas foram submetidas durante a sinterização. A perda de massa foi parecida, sendo que as pastilhas dopadas com óxido de cálcio sofreram uma maior perda de massa em relação às pastilhas dopadas com óxido de estrôncio.

4.2.3 Fases cristalinas

As fases cristalinas presentes nas cerâmicas após serem sinterizadas na temperatura de 1500 °C durante 3 horas podem ser observadas nos difratogramas de raios X das Figuras 4.9 e 4.10. No difratograma da amostra LaCaMn (Fig. 4.9) observa-se que as estruturas cristalinas presentes no material não se alteraram e a cerâmica apresentou as mesmas fases ocorridas na calcinação do pó, ou seja, a estrutura perovskita e a fase secundária relacionada ao óxido de lantânio, que não foi transformado. O que se pode observar é que o gráfico da cerâmica sinterizada apresentou um difratograma com picos mais estreitos e finos em relação ao pó calcinado, o que indica maior cristalinidade do material. A cerâmica LaSrMn apresentou o mesmo comportamento da cerâmica LaCaMn após a sinterização em 1500 °C, com fase cristalina perovskita e fase secundária.

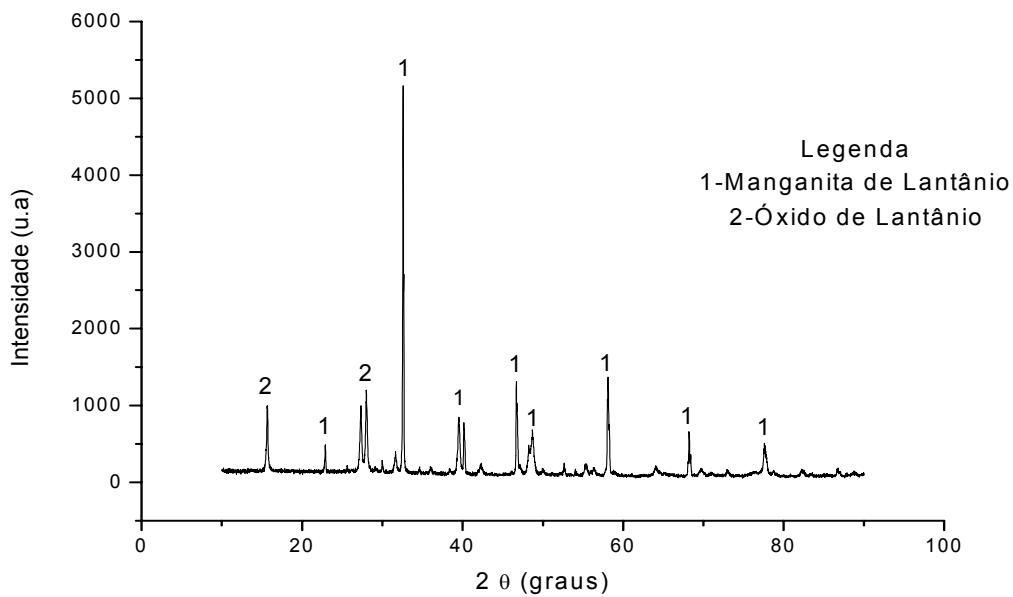


Figura 4.9 - Difratoograma de raios X da cerâmica de LaCaMn sinterizada em 1500 °C.

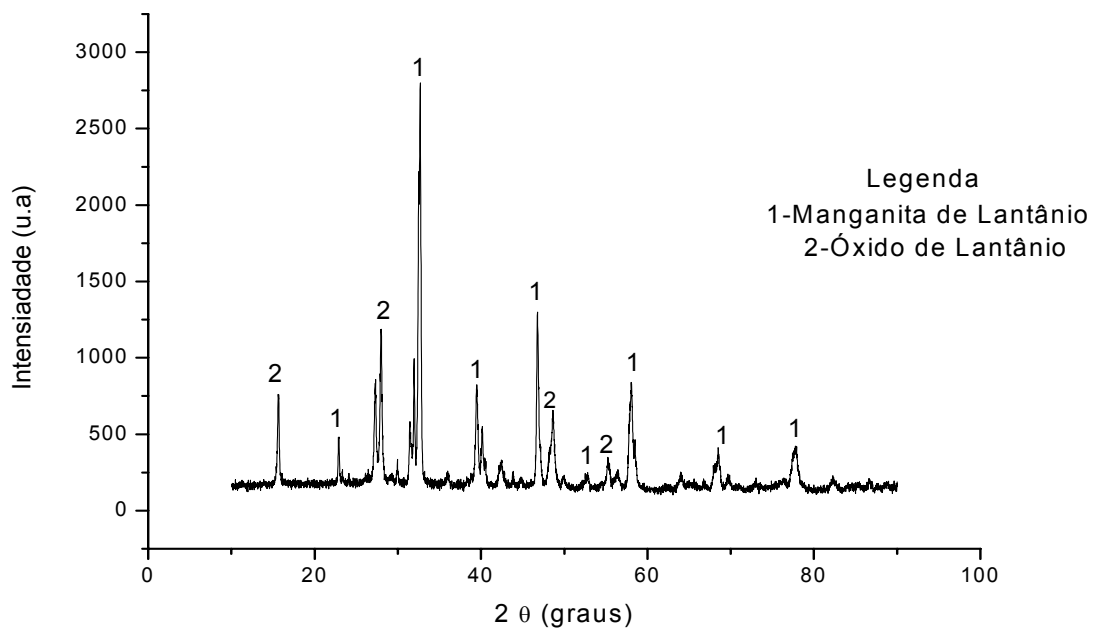


Figura 4.10 - Difratoograma de raios X da cerâmica de LaSrMn sinterizada em 1500 °C.

Os valores da quantidade de fase perovskita obtida nos pó calcinados em 1500 °C e após a compactação e sinterização também em 1500 °C está mostrada na Tabela 4.6. Nos

dois tipos de manganita de lantânio ocorreu a diminuição da fase perovskita. Na amostra dopada com óxido de estrôncio a diminuição da fase após a sinterização foi calculada em aproximadamente 11 %, enquanto que na amostra com óxido de cálcio a redução foi menor, em torno de 8 %. Um estudo mais detalhado das etapas de calcinação e sinterização com o auxílio da difração de raios X é necessário para o entendimento da estabilização e das mudanças de fases observadas nos sistemas LaSrMn e LaCaMn.

Tabela 4.6 - Quantidade de fase perovskita dos sistemas LaSrMn e LaCaMn estudados.

Composição	Tratamento Térmico	Fase Perovskita (%)
LaCaMn	calcinação 1500 °C	88,0
LaCaMn	calcinação 1500 °C + sinterização 1500 °C	81,0
LaSrMn	calcinação 1500 °C	79,0
LaSrMn	calcinação 1500 °C + sinterização 1500 °C	70,4

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que é possível a obtenção da estrutura cristalina perovskita através da mistura e homogeneização dos pós realizados no moinho de bolas e o posterior aquecimento a qual foram submetidos em altas temperaturas. Pelos difratogramas obtidos dos pós calcinados e das pastilhas sinterizadas observa-se, porém, que não ocorreu uma total transformação da fase perovskita nas manganitas de lantânio dopadas, tanto com óxido de estrôncio ou com o óxido de cálcio. Foram identificados picos que estão relacionados a outras fases. As maiores transformações ocorridas nas estruturas cristalinas de ambos os materiais ocorreram nas temperaturas mais elevadas, entre 1400 °C e 1500 °C. Os pós calcinados em 1500 °C apresentaram partículas irregulares e com tamanhos da ordem de até 5 μm para o pó LaCaMn e 10 μm para o pó LaSrMn, características que podem dificultar a produção de cerâmicas com alta densidade. Neste sentido, estudos futuros serão focados na otimização da quantidade de fase perovskita obtida e no estudo das características morfológicas dos pós para obtenção de cerâmicas densas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- [17] Gomes, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.
- [18] Piorino, F. N. *Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - UFSCar, São Carlos, 1990.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Woolfson, M. M. *An introduction to X-ray crystallography*. 2. ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [22] Zhang, W.; Boyd, I. W.; Cohen, N. S.; Bui, Q.; Pankhaurst, Q. A. Giant magnetoresistance behaviour in in-situ $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{MnO}_3$ films grown on Si substrates by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, v. 109/110, p. 350–353, 1997.
- [23] Victor, R. A. *Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre*. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória, 2005.