



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

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

COLABORADORES

Gustavo Hideki Itikawa (ETEP Faculdades, ex-bolsista PIBIC/INPE)

Julho de 2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao apoio dos meus pais, sem o qual meu trajeto seria muito mais árduo e, a Deus, sem o qual meu trajeto sequer seria possível.

Ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro não só pela orientação, mas, principalmente pela compreensão e paciência.

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

Ao Dr. Rodrigo de Matos Oliveira, pelas conversas e partilhar de experiências.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela oportunidade cedida, possibilitando meu desenvolvimento na pesquisa de Materiais Cerâmicos.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) por permitir o uso de suas instalações e recursos para este projeto.

A técnica Maria Lúcia Brison, pela colaboração com as análises e imagens de MEV e EDX, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Os óxidos de metais de transição de estrutura cristalina tipo perovsquita, de composição geral ABO_3 , exibem uma grande variedade de propriedades interessantes e, recentemente tem sido objeto de muito estudo. A manganita de lantânio, composto com estrutura perovsquita, manifesta uma variedade de estruturas e temperaturas de fase de transição paramagnética, ferromagnética, metal-isolante e o efeito de magnetorresistência colossal. 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 esta cerâmica 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. Todas as propriedades do material dependem diretamente de sua estequiometria e estrutura, sendo assim, neste projeto busca-se aprimorar o processamento de cerâmicas de manganita de lantânio no intuito de se adquirir as propriedades mecânicas e físicas desejáveis para sua aplicação em dispositivos de controle térmico para satélites. Referente às atividades desenvolvidas entre agosto de 2014 a julho de 2015, são apresentados estudos realizados nas composições de manganita de lantânio dopadas com estrôncio (LSMO) ou cálcio (LCMO) sintetizadas por reação no estado sólido. Os pós precursores (La_2O_3 , MnO , $SrCO_3$ e $CaCO_3$) foram misturados em moinho planetário e calcinados na temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para a obtenção da estrutura perovsquita, responsável pela propriedade de emissividade deste material. As amostras foram sinterizadas variando-se a temperatura ($1350\text{ }^\circ\text{C}$ e $1450\text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo de sinterização (4 e 6 h) e, para análise das mesmas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, densidade pelo método de Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X, além de análise de retração. Os resultados mostraram que houve influência dos parâmetros de sinterização na microestrutura e na estrutura cristalina de ambas as composições cerâmicas estudadas. A temperatura maior de sinterização, a maior pressão de compactação e o maior tempo de sinterização contribuíram para a obtenção de uma estrutura mais densa e, conseqüentemente, menos porosa. Contudo, ainda são necessárias melhorias na estrutura das cerâmicas relacionadas a sua porosidade.

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	12
3.3.1 Densidade relativa das cerâmicas	12
3.3.2 Difratomia de raios X.....	13
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura	13
3.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)	13
3.3.5 Retração Linear.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
4.1 Difratomia de raios X.....	15
4.1.1 Calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio	15
4.1.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio sinterizadas.....	16
4.1.3 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio sinterizadas.....	17
4.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X	18
4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio.....	18
4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio.....	19
4.3 Densidade relativa das amostras sinterizadas.....	20
4.3.1 Densidade relativa das cerâmicas LCMO	20
4.3.2 Densidade relativa das cerâmicas LSMO	21
4.4 Retração linear das cerâmicas após a sinterização	22
4.4.1 Retração linear para as cerâmicas LCMO	23
4.4.2 Retração linear para as cerâmicas LSMO.....	24
4.5 Microestrutura das cerâmicas após sinterização.....	25
4.5.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio.....	25
4.5.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio.....	29
5. CONCLUSÕES	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de uma estrutura cristalina do tipo 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: Difratomogramas dos ciclos de calcinação do pó LCMO identificados com: ficha padrão ICDD 01-089-8078 (linhas laranja), MnO_2 (#) e La_2O_3 (*).	15
Figura 5: Difratomogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas LCMO com a ficha padrão ICDD 01-089-8078 (linhas laranja).....	16
Figura 6: Difratomogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas LSMO com a ficha padrão ICSD 00-053-0058 (linhas laranja).	17
Figura 7: Gráfico de EDX da amostra LCMO sinterizada em $1350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$	19
Figura 8: Gráfico de EDX da amostra LSMO sinterizada em $1350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$	20
Figura 9: Densidade relativa das cerâmicas LCMO em função da pressão de compactação.	21
Figura 10: Densidade relativa das cerâmicas LSMO em função da pressão de compactação.	22
Figura 11: Retração linear das cerâmicas LCMO em função da pressão de compactação	23
Figura 12: Retração linear das cerâmicas LSMO em função da pressão de compactação.	24
Figura 13: Micrografias da superfície de fratura das cerâmicas LCMO sinterizadas em: $1350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (1 e 4), $1350\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ (2 e 5) e $1450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (3 e 6).	26
Figura 14: Micrografias das superfícies das cerâmicas LCMO sinterizadas em: $1350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (1 e 4), $1350\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ (2) e $1450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (3).	28
Figura 15: Micrografias das superfícies de fratura das cerâmicas LSMO sinterizadas em: $1350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (7 e 10), $1350\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ (8 e 11) e $1450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (9 e 12).	31
Figura 16: Micrografias das superfícies das cerâmicas LSMO sinterizadas em: $1350\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (7), $1350\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ (8 e 11) e $1450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ (9).	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de manganita de lantânio	9
Tabela 2: Parâmetros adotados para a sinterização das cerâmicas LSMO e LCMO.	11
Tabela 3: Resultado das análises de EDX nas cerâmicas LCMO sinterizadas.	18
Tabela 4: Resultado das análises de EDX nas cerâmicas LSMO sinterizadas.....	19

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CTE - Coordenação de Laboratórios Associados
CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
GTER - Grupo de Controle Térmico
DMC - Divisão de Mecânica Espacial e Controle
ETE - Engenharia e Tecnologia Espaciais
°C - Graus Celsius
DRX - Difractometria de raios X
EDX - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
LCMO - Manganita de lantânio dopada com cálcio
LSMO - Manganita de lantânio dopada com estrôncio
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ICDD - International Center for Diffraction Data
h - Hora
min - Minuto
mm - Milímetro
g - Grama
% - Porcentagem
MPa - Megapascal
rpm - Rotações por minuto
MnO₂ - Óxido de manganês
La₂O₃ - Óxido de lantânio
SrCO₃ - Carbonato de estrôncio
CaCO₃ - Carbonato de cálcio
Al₂O₃ - Óxido de alumínio
CuK α - Radiação característica de raios X do cobre
kV - Kilovolt
mA - Microampere

° - Graus

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

μm - Micrômetro

PVA - Álcool polivinílico

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

La - Lantânio

Sr - Estrôncio

O - Oxigênio

Ca - Cálcio

Mn - Manganês

Al - Alumínio

1. INTRODUÇÃO

Distribuições transientes de temperatura na superfície de satélites são determinadas por todo o ambiente térmico em órbita, que consiste de três níveis de transferência acoplada de radiação-condução. Esses níveis são a fonte de calor interna, a interação do calor interno com o ambiente de calor externo e a transferência de calor pelo conjunto radiação e condução entre o espaço exterior e o ambiente solar e espacial [1].

Os satélites em órbita são projetados para permanecerem em uma determinada faixa de temperatura, tipicamente entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a sua correta operação e funcionamento dos sistemas nele instalados, por este motivo o controle térmico é uma das questões mais importantes na concepção de um veículo espacial [2]. O calor gerado internamente pelo satélite, que depende do tipo e do tempo de funcionamento dos equipamentos, e o calor ao qual está exposta a sua superfície externa, como a exposição à radiação solar e a radiação infravermelha emitida pela Terra, faz com que a sua temperatura não seja constante. Essas contribuições de calor, que afetam a temperatura de um satélite, são altamente variáveis com o tempo de vida da missão espacial. Normalmente o excesso de calor gerado pelo satélite é expelido para o espaço com o auxílio de radiadores, mantendo a temperatura de sua estrutura e de todos os equipamentos embarcados dentro de limites admissíveis [3-5]. É o caso de um dispositivo que tem sido utilizado em radiadores de satélites denominado *thermal louver* [6], o qual consiste de uma série de lâminas altamente refletivas que cobrem uma base plana emissiva, funcionando como uma espécie de janela veneziana. Acima da temperatura ambiente, este componente é aberto permitindo que o excesso de calor gerado pelos equipamentos do satélite seja emitido para o espaço. Apesar da eficiência e da funcionalidade deste sistema, ele agrega, como já citados, peso, volume de espaço e alto custo de produção ao projeto de um satélite.

Um novo conceito de controle térmico vem sendo desenvolvido por pesquisadores da área espacial. Trata-se de um protótipo de material cerâmico que pode ser fixado na superfície do satélite, e que tem como característica principal alterar a sua emitância em dependência da temperatura. O princípio da variação da emitância destas cerâmicas está baseado na transição do comportamento metal-isolante em aquecimento por interação de dupla troca em temperatura ambiente, apresentando baixa emissividade abaixo da

temperatura ambiente e alta emissividade acima da temperatura ambiente [2,7]. Apesar desta importante propriedade, estas cerâmicas apresentam elevada capacidade de absorção, característica esta indesejada para qualquer tipo de radiador devido à diminuição de sua eficácia quando exposto ao fluxo de calor. Está sendo desenvolvido pelo grupo GTER/DMC/ETE um radiador de emissividade efetiva variável, de duplo estágio, para controle térmico de satélites chamado VESPAR (*Variable Emittance SPace Radiator*) [3-5]. Este radiador é composto pelo estágio interno, a qual recebe o calor dissipado pelos equipamentos e cargas úteis do interior do satélite, e o estágio externo, que deverá dissipar o calor para o espaço. A viabilidade de utilização do VESPAR depende da capacidade das superfícies internas do radiador (aletas) de possuir emitância variável com a temperatura, mantendo uma baixa capacidade de absorção de todo o conjunto [3], por isso a importância da aplicação das cerâmicas com emitância variável como revestimento interno deste dispositivo. A característica da emitância destas cerâmicas é similar a emitância efetiva obtida em radiadores com *thermal louvers*, porém, dentre as vantagens deste novo dispositivo de controle térmico podem ser citados a durabilidade sem perda de sua propriedade de radiação, o seu baixo peso e nenhuma necessidade de energia elétrica ou partes mecânicas para a sua utilização. Entre os materiais estudados, basicamente feitos de óxido de manganês com estrutura perovskita, dois tipos de cerâmicas se destacam: $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ e $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$.

A importância da pesquisa de cerâmicas de manganita de lantânio no INPE é motivada pela necessidade do desenvolvimento deste material para adquirir a capacitação no processamento e fabricação deste material para aplicações aeroespaciais, especialmente no seu uso para controle térmico de satélites. Este trabalho tem como objetivo o processamento de cerâmicas de manganita de lantânio e o estudo das características físicas e das propriedades mecânicas destas cerâmicas, especificamente as propostas a seguir relacionadas:

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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio com estrutura perovsqita

As perovsqitas 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 [8]. Um dos aspectos interessantes da estrutura perovsqita é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura.

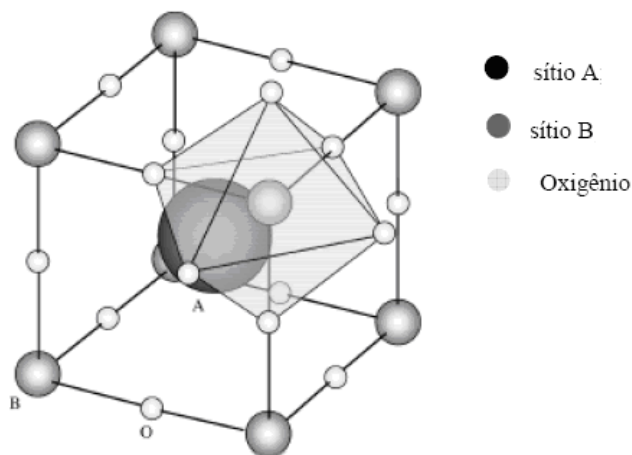


Figura 1: Representação de uma estrutura cristalina do tipo perovsqita (ABO_3). [8]

As estruturas perovsqitas 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) tendem a 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 [9,10].

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 [11-15]. O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética [16,17]. 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 $1,10$ [18]. Para o sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MnO}_x$, a maioria de estudos foi focado 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 ($x > 0,5$) [18].

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 à fratura. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma máxima densificação na etapa de sinterização e, minimizando assim, a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial, tais

como tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho das partículas, estabelecem as etapas subsequentes dos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

2.2.1 Compactação

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

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó [19]. 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 [20]. 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 [21], o mais utilizado é o álcool polivinílico (PVA) [22,23].

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) da cerâmica 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 [24]. A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós, cristalinos ou não, compactados, são submetidos a uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, envolvendo uma mudança na microestrutura desse material por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado. Na sinterização via estado sólido ocorrem reações que são termicamente ativadas. Algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida e outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura, somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a

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

A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade de partículas maiores, envolvendo crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia. No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico [25,26].

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 [27].

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 [28,29].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item são apresentados os materiais utilizados na preparação dos pós 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 resume as etapas realizadas neste trabalho.

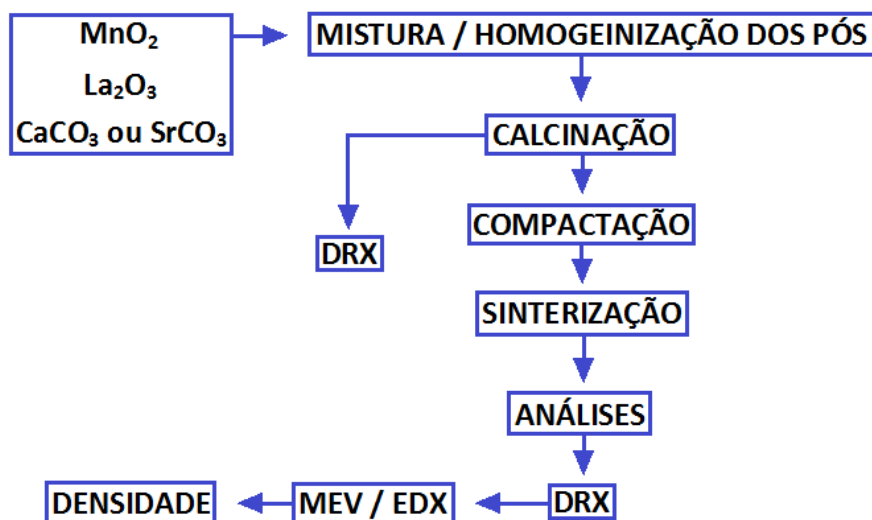


Figura 2: Fluxograma do processamento e caracterizações adotadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

Para o processamento dos pós de manganita de lantânio foram utilizadas matérias-primas e reagentes 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
álcool polivinílico	-	-

3.2 Produção das cerâmicas

3.2.1 Processamento dos pós

Os pós das composições de manganita de lantânio dopadas com estrôncio (LSMO) ou cálcio (LCMO) foram preparados em quantidades estequiométricas. O processo de mistura dos óxidos foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas, utilizando velocidade de 200 rpm em modo alternado de rotação por 30 minutos. Durante a mistura foram utilizados jarro e esferas feitos de óxido de alumínio.

Após o processo de mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C pelo período de 1 h. Os pós foram então desaglomerados em uma peneira de malha 100 mesh e calcinados na temperatura de 1100 °C, com tempo de permanência de 6 h. Para a calcinação foi utilizado um forno em atmosfera ambiente com a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta etapa de mistura seguida de calcinação foi repetida quatro vezes para possibilitar uma melhor mistura e formação de fase perovsquita [30,31]. No total, os pós foram misturados por 2 horas e calcinados por 24 horas. O fluxograma apresentado na Figura 3 resume as etapas realizadas para a preparação dos mesmos.

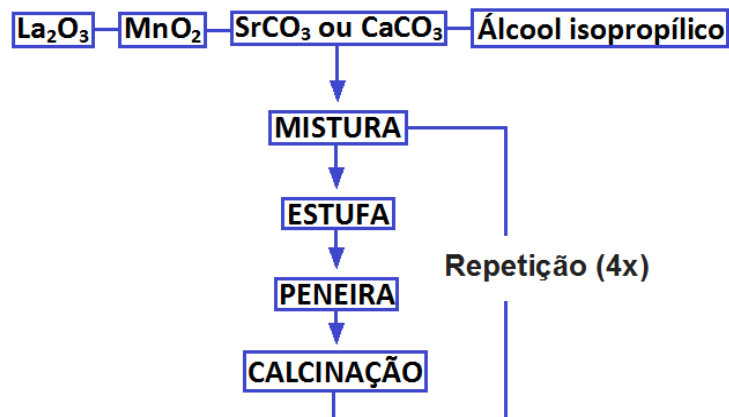


Figura 3: Fluxograma dos ciclos de processamento para a preparação do pó.

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. As pressões aplicadas foram de 160 e 315 MPa. Foram utilizadas duas

matrizes de aço diferentes, produzindo compactados a verde no formato de pastilhas 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

As amostras compactadas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio e também as dopadas com cálcio foram sinterizadas variando-se a temperatura e o tempo de permanência no forno, para avaliação da modificação desses parâmetros na microestrutura. Foram utilizadas três condições diferentes. Primeiramente foi feita a sinterização em 1350 °C por 4 h, depois a sinterização em 1350 °C por 6 h e, por último, a sinterização em 1450 °C por 4 h. O forno utilizado foi do tipo resistivo com atmosfera ambiente. A Tabela 2 mostra a identificação das amostras estudadas e relaciona os parâmetros de compactação e de sinterização adotados.

Tabela 2: Parâmetros adotados para a sinterização das cerâmicas LSMO e LCMO.

amostra	composição	compactação (MPa)	temperatura (°C)	tempo (h)
1	LCMO	160	1350	4
2	LCMO	160	1350	6
3	LCMO	160	1450	4
4	LCMO	315	1350	4
5	LCMO	315	1350	6
6	LCMO	315	1450	4
7	LSMO	160	1350	4
8	LSMO	160	1350	6
9	LSMO	160	1450	4
10	LSMO	315	1350	4
11	LSMO	315	1350	6
12	LSMO	315	1450	4

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 [28], 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 [28]. O meio de imersão empregado foi a água. Os cálculos se baseiam nos valores de massa das amostras medidos em diferentes condições. Foram utilizadas as equações descritas abaixo [29].

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

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

$$\rho_a = P_a / AA$$

Sendo que:

AA é a absorção de água (%);

P_a é a porosidade aparente (%);

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

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

P_u 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 [32], 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 $\text{CuK}\alpha$ 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 Jeol, modelo JMS 5310 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 semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas. Esta técnica é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico,

resultado da incidência de um feixe de 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 [33,34].

3.3.5 Retração linear

A retração que as peças cerâmicas sofrem durante as etapas de tratamento térmico é um parâmetro de grande importância tecnológica. Durante a secagem, com a saída de umidade, são geradas tensões que podem levar ao aparecimento de defeitos que comprometem a qualidade das peças cerâmicas e na queima, o sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo a porosidade do material. A retração linear é consequência do processo de sinterização. Tradicionalmente, a retração linear é obtida através das maiores dimensões dos corpos de prova, geralmente, o comprimento inicial (L_i) e o comprimento final (L_f). A determinação da retração linear utiliza a equação a seguir para expressar o valor em termos percentuais [35,36].

$$RL (\%) = ((L_i - L_f) / L_i) \times 100$$

Durante a secagem e a queima dos materiais cerâmicos, a retração não ocorre apenas numa dimensão do corpo de prova, mas em todas as dimensões e, portanto, tem-se uma retração volumétrica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas no estudo 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 tópicos a seguir.

4.1.1 Calcinação das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio

O difratograma de cada ciclo de calcinação do pó LCMO demonstrou a formação progressiva de fase perovskita. Foi utilizada a carta padrão ICDD 01-089-8078 para análise da estrutura cristalina e o resultado pode ser visto na Figura 4.

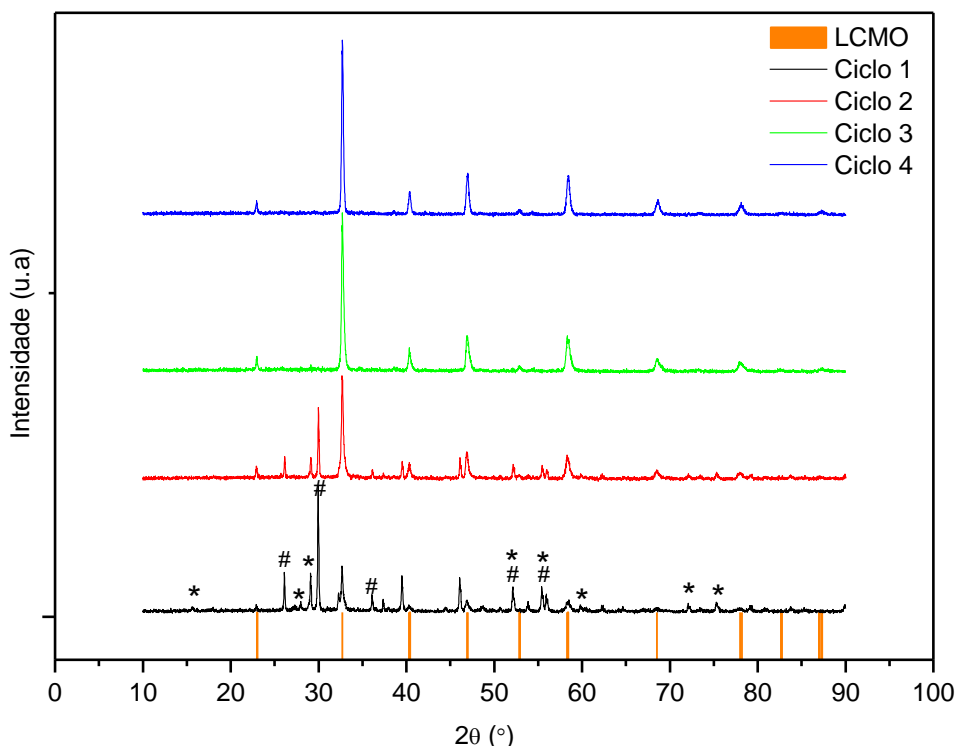


Figura 4: Difratomogramas dos ciclos de calcinação do pó LCMO identificados com: ficha padrão ICDD 01-089-8078 (linhas laranja), MnO_2 (#) e La_2O_3 (*).

Os picos identificados na análise do ciclo 1 são característicos da fase perovsquita, da estrutura do óxido de manganês MnO_2 (#) e do óxido de lantânio La_2O_3 (*) que, ao longo do processamento vão se transformando em LCMO. A estrutura cristalina desejada com fase perovsquita já é predominantemente encontrada no terceiro ciclo de calcinação. A mesma evolução dos componentes iniciais se transformando na fase perovsquita foi observada para a manganita de lantânio dopada com estrôncio.

4.1.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio sinterizadas

A caracterização por difração de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas nas duas temperaturas utilizadas e nos dois períodos de permanência, pode ser visualizada na Figura 5.

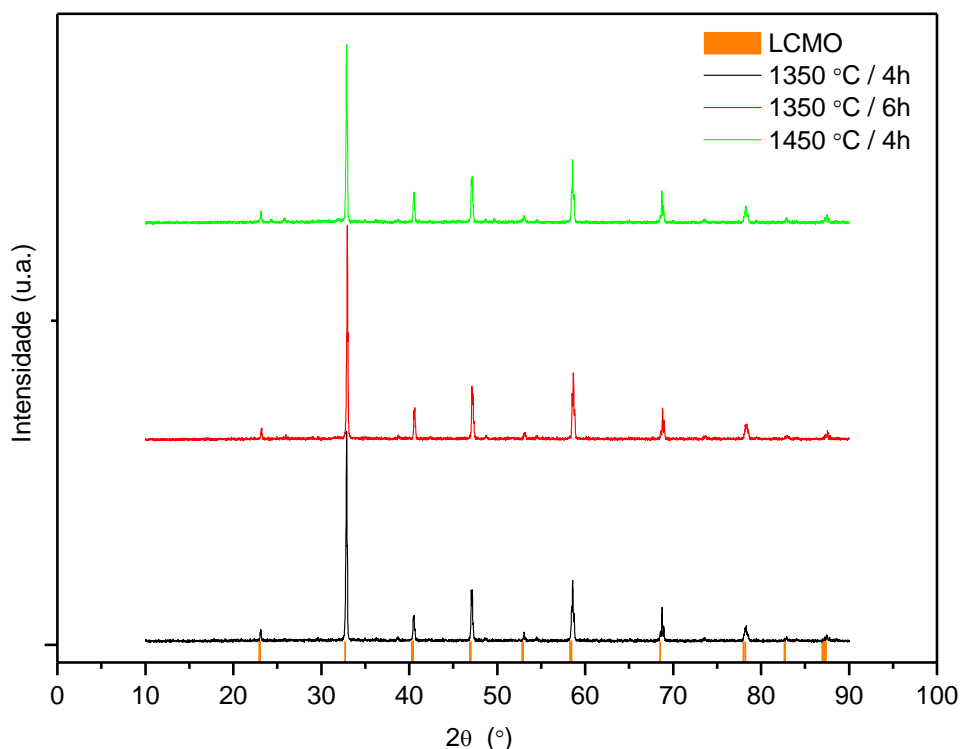


Figura 5: Difratomogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas LCMO com a ficha padrão ICDD 01-089-8078 (linhas laranja).

Os difratogramas das cerâmicas sinterizadas em 1350 °C e em 1450 °C não apresentaram diferenças significativas. O mesmo também é observado quando se mantêm a temperatura de sinterização e o tempo de permanência é mudado. Os picos

característicos da fase perovsquita, evidenciados pela carta ICDD 01-089-8078 em laranja, foram encontrados nos três difratogramas, demonstrando que os três processos de sinterização utilizados foram efetivos.

4.1.3 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio sinterizadas

Os difratogramas das cerâmicas LSMO sinterizadas de acordo com as três condições utilizadas podem ser visualizados na Figura 6.

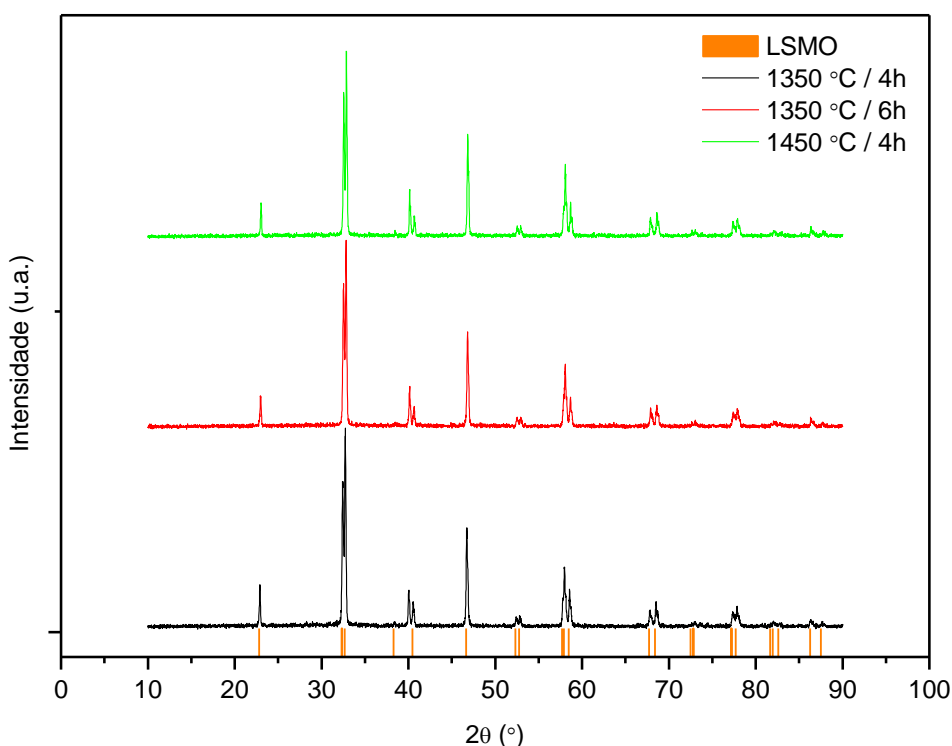


Figura 6: Difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas LSMO com a ficha padrão ICSD 00-053-0058 (linhas laranja).

Foi utilizada a ficha padrão ICSD 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 e, demonstraram que cada uma das três condições de sinterização forma a fase perovsquita pretendida. Todos os picos da ficha padrão LSMO utilizada foram encontrados nas cerâmicas analisadas.

4.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A técnica analítica usada para a caracterização química das amostras foi a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS). Nos tópicos seguintes encontram-se os resultados do uso dessa técnica para análise das cerâmicas de manganita de lantânio.

4.2.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio

As caracterizações por EDX das amostras LCMO estão apresentadas na Tabela 3, na qual é apresentado um comparativo entre a quantidade teórica em porcentagem de massa de cada elemento químico e o valor da concentração analisada no EDX. A análise da composição química foi realizada para as amostras compactadas em 160 MPa. Como pode ser visto na Tabela 3 os valores detectados experimentalmente mostraram-se próximos dos valores teóricos. Para todas as sinterizações estudadas o teor de oxigênio ficou abaixo do valor considerado estequiometricamente.

Tabela 3: Resultado das análises de EDX nas cerâmicas LCMO sinterizadas.

	valor teórico	amostra 1	amostra 2	amostra 3
Elemento	% massa	% massa	% massa	% massa
La	45,82	47,97	48,47	45,43
Ca	5,67	6,44	5,86	6,41
Mn	25,89	30,46	28,76	29,60
O	22,62	15,13	16,91	18,55

Na Figura 7 é apresentado o gráfico de EDX para a cerâmica LCMO sinterizada em 1350 °C/4 h (amostra 1). No gráfico podem ser observados os picos com a energia característica dos elementos químicos que constituem o material. As demais amostras, com diferentes parâmetros de sinterização, resultaram em gráficos semelhantes ao da amostra 1 apresentada.

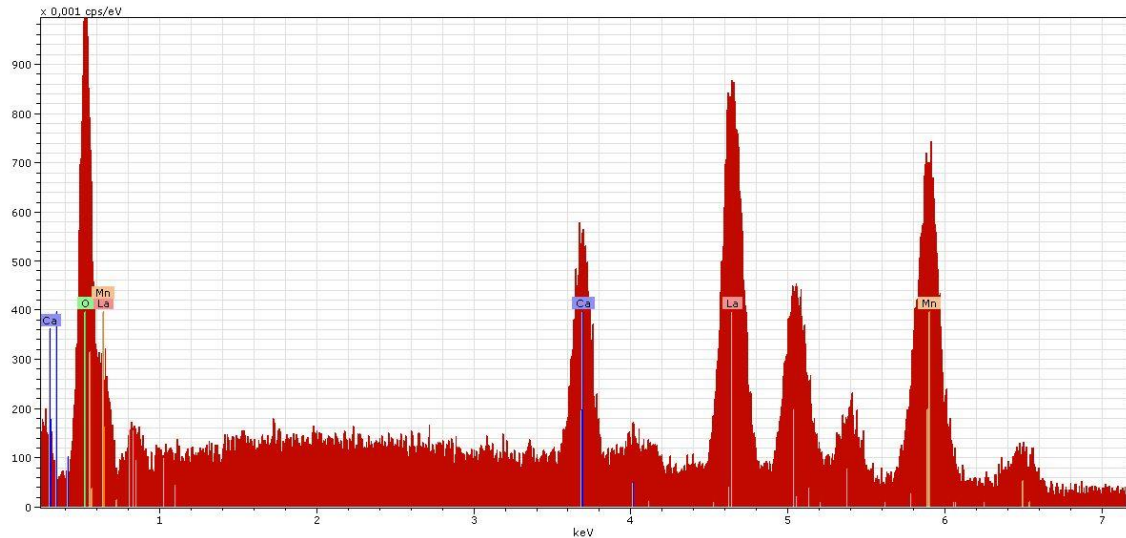


Figura 7: Gráfico de EDX da amostra LCMO sinterizada em 1350 °C/4 h.

Os elementos identificados foram somente os esperados para a composição da cerâmica LCMO estudada.

4.2.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio

A análise semi-quantitativa dos elementos químicos por EDX das amostras LCMO estão apresentadas na Tabela 4. A análise da composição química foi realizada para as amostras compactadas em 160 MPa. Para todas as sinterizações estudadas, com exceção do elemento oxigênio, as medidas analisadas por EDX ficaram bem próximas dos valores teóricos.

Tabela 4: Resultado das análises de EDX nas cerâmicas LSMO sinterizadas.

	valor teórico	amostra 7	amostra 8	amostra 9
Elemento	% massa	% massa	% massa	% massa
La	49,21	51,98	51,51	53,78
Sr	6,58	6,67	6,83	5,87
Mn	23,59	27,06	26,26	26,95
O	20,61	14,29	15,40	13,41

Foram realizadas caracterizações por EDX nas amostras LSMO. Na Figura 8 é apresentado o gráfico da amostra sinterizada em 1350 °C/4 h (amostra 7), em que são

observados os picos de energia relacionados aos elementos constituintes da composição LSMO. As demais cerâmicas sinterizadas em 1350 °C/6 h e 1450 °C/4 h apresentaram o mesmo resultado.

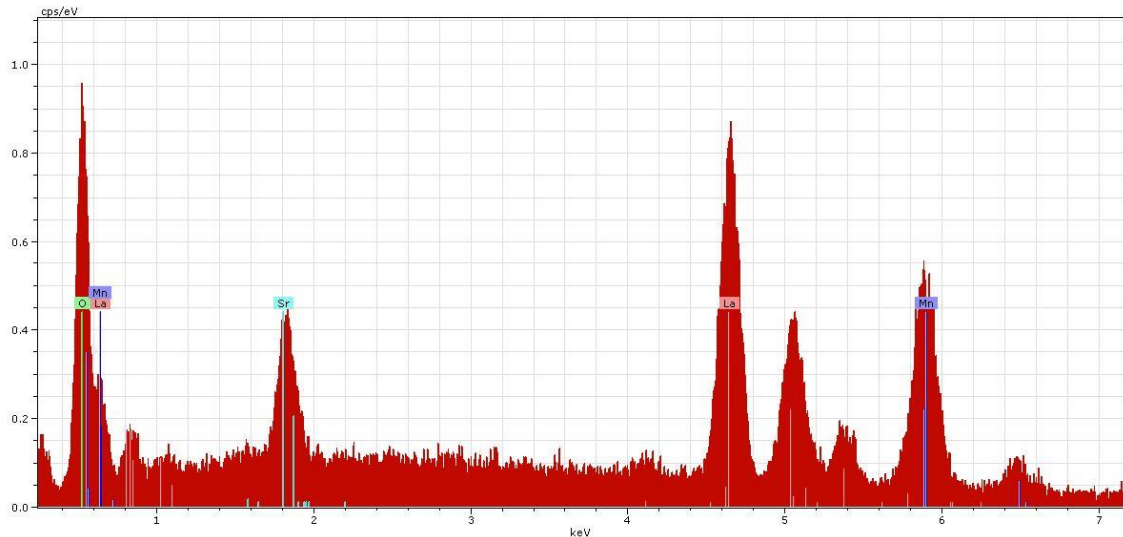


Figura 8: Gráfico de EDX da amostra LSMO sinterizada em 1350 °C/4 h.

4.3 Densidade relativa das amostras sinterizadas

A densidade das cerâmicas é um dos parâmetros mais importantes para se estudar a porosidade das mesmas, fator que influencia diretamente em suas propriedades. Os resultados sobre a densidade relativa das amostras cerâmicas estudadas são apresentados a seguir.

4.3.1 Densidade relativa das cerâmicas LCMO

Em relação à densidade das amostras de manganita de lantânio dopadas com cálcio, pode-se observar na Figura 9 que a amostra sinterizada em 1450 °C, a maior temperatura utilizada, apresentou uma densidade superior as outras. Em valores absolutos, contudo, as amostras apresentaram baixa densidade relativa, indicando porosidade, sendo necessárias modificações para aumentarem a densidade e, conseqüentemente, diminuïrem a porosidade das mesmas.

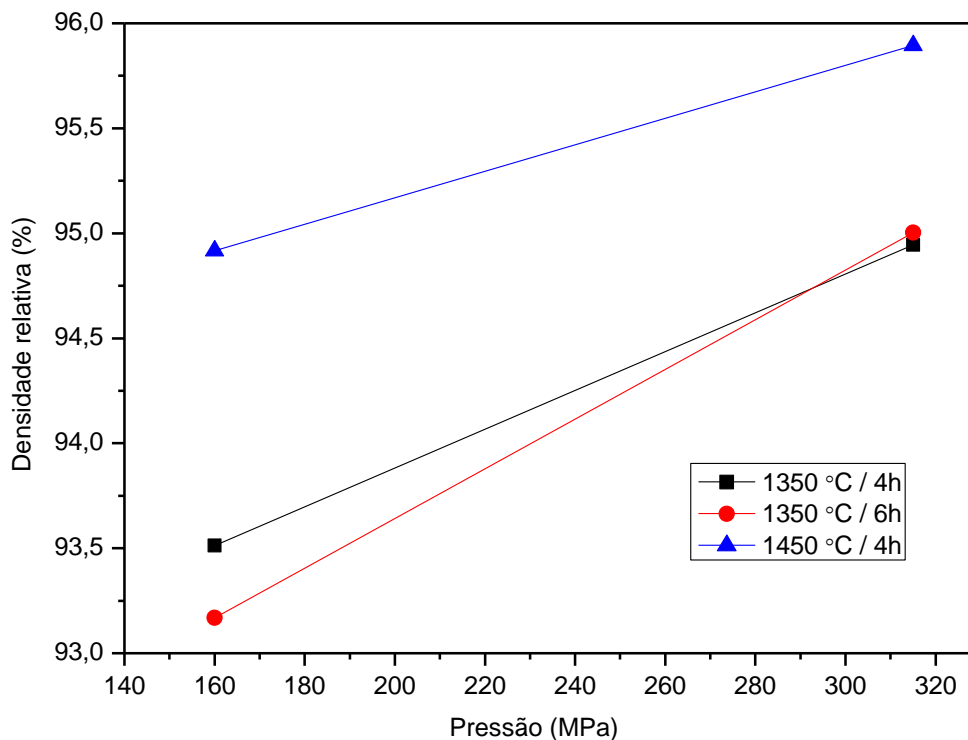


Figura 9: Densidade relativa das cerâmicas LCMO em função da pressão de compactação.

Quanto à influência do tempo de sinterização nas amostras, verifica-se que não exerceu grande influência nas mesmas, principalmente quando submetidas a maiores pressões. A pressão de compactação contribuiu claramente para a densificação das cerâmicas, os maiores valores de densidade foram obtidos nas maiores pressões utilizadas.

4.3.2 Densidade relativa das cerâmicas LSMO

A densidade das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio em função da pressão de compactação pode ser vista na Figura 10.

Para as cerâmicas LSMO os três processos de sinterização apresentaram resultados diferentes em relação a densidade. A maior temperatura de sinterização propiciou uma maior densidade. Além disso, o maior tempo de sinterização (6 horas) também favoreceu para que a amostra sinterizada em 1350 °C apresentasse uma maior densificação em relação a outra amostra sinterizada na mesma temperatura por menos tempo.

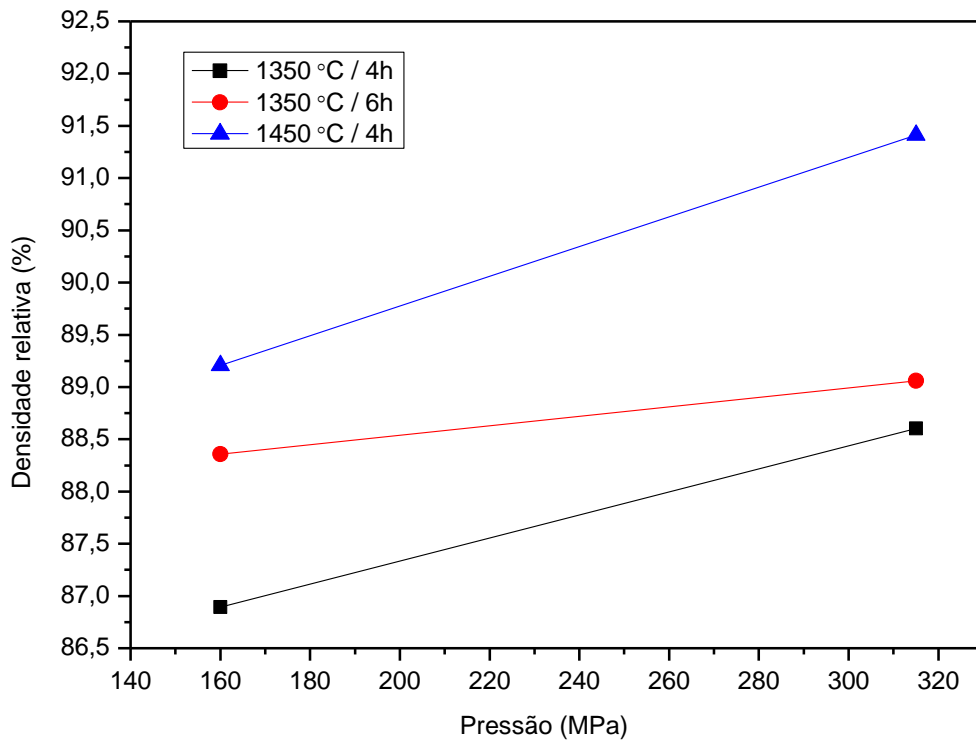


Figura 10: Densidade relativa das cerâmicas LSMO em função da pressão de compactação.

Em relação a pressão de compactação, o comportamento foi semelhante ao apresentado pelas cerâmicas LCMO, os maiores valores de densidade foram obtidos com as maiores pressões de compactação, indicando maior valor de compactação resultou em maior densidade e menos poros.

A comparação entre as densidades das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio e estrôncio mostra que nas mesmas condições de compactação e sinterização as cerâmicas LCMO apresentaram uma densidade superior as cerâmicas LSMO indicando uma maior facilidade no empacotamento e/ou uma menor energia necessária para o coalescimento dos grãos.

4.4 Retração linear das cerâmicas após a sinterização

Para o cálculo da retração linear foram utilizadas as medidas dos diâmetros das amostras, visto ser o maior comprimento das mesmas que foram feitas em formato de pastilhas. Os resultados obtidos podem ser vistos nos tópicos a seguir.

4.4.1 Retração linear para as cerâmicas LCMO

A retração linear apresentada pelas amostras de manganita de lantânio dopadas com cálcio pode ser observada na Figura 11.

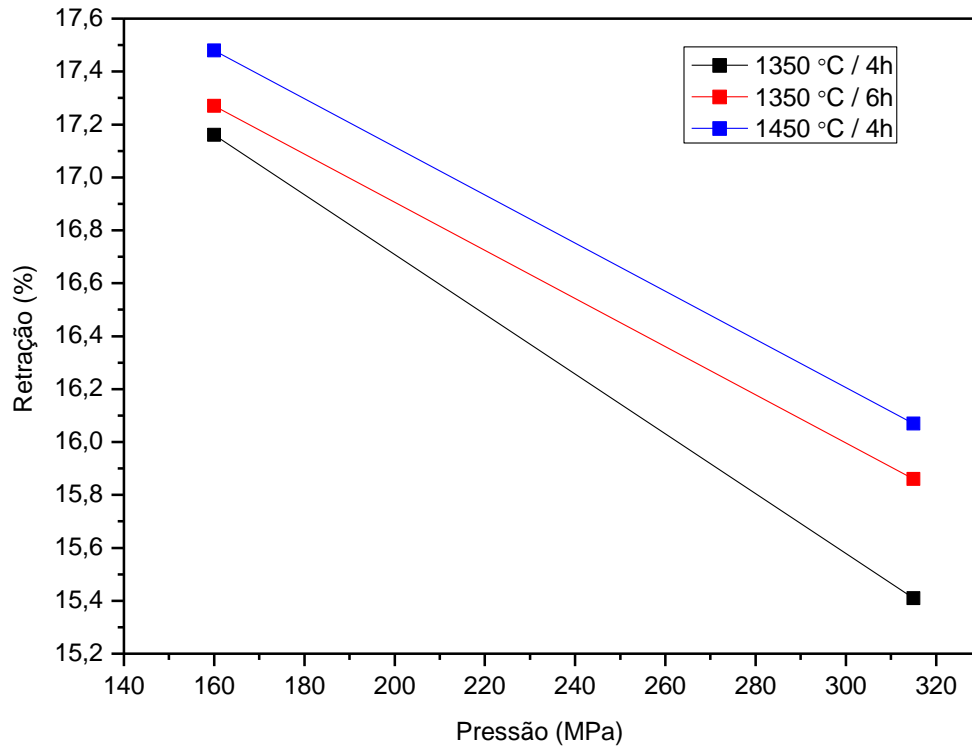


Figura 11: Retração linear das cerâmicas LCMO em função da pressão de compactação.

Pode-se observar um comportamento linear em relação a temperatura e tempo de exposição a sinterização. A amostra submetida à temperatura de 1450 °C apresentou uma maior retração possivelmente porque a retração é uma consequência direta da sinterização e, uma maior temperatura gera maior energia para densificar a amostra.

A amostra submetida a um tempo de sinterização maior, de 6 horas, apresentou uma retração maior em relação à submetida na mesma temperatura de sinterização pelo período de 4 horas, indicando que a permanência de duas horas a mais no forno contribuiu para a densificação da amostra. Em relação a pressão de compactação exercida nas amostras, pode-se observar que uma menor pressão de compactação vai ocasionar uma maior retração da amostra, possivelmente devido ao fato de quanto menor é a pressão de compactação, maior é a quantidade de espaços vazios no corpo

como compactado, ocasionando uma maior retração quando submetidos a energia de sinterização.

4.4.2 Retração linear para as cerâmicas LSMO

Pode-se observar a retração linear das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio, sinterizadas nas diferentes condições utilizadas, na Figura 12.

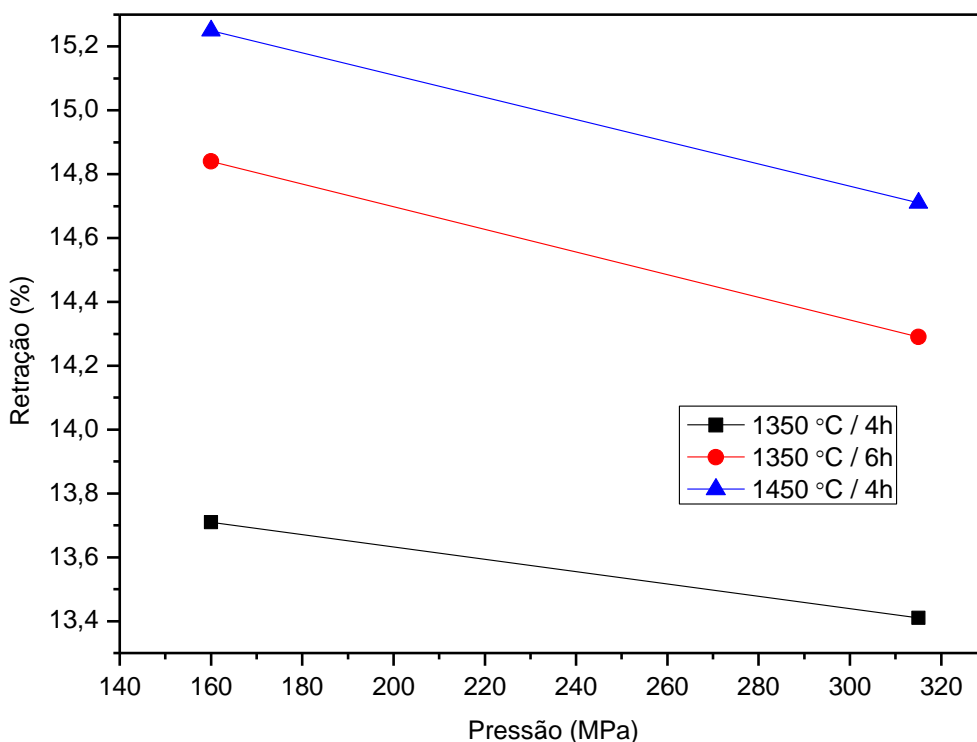


Figura 12: Retração linear das cerâmicas LSMO em função da pressão de compactação.

O comportamento das cerâmicas LSMO foi similar ao apresentado pelas cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio, pois apresentou uma maior retração linear para a amostra submetida a mais alta temperatura de sinterização e, quando a temperatura foi mantida constante, um maior tempo de sinterização também ocasionou em uma maior retração.

Comparando as cerâmicas dopadas com estrôncio e as dopadas com cálcio, as LSMO apresentaram uma menor retração linear. Isso é confirmado pelos resultados da

densidade das cerâmicas LCMO e LSMO, visto que as cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio apresentaram uma maior densidade em relação as dopadas com estrôncio e uma maior retração contribui para o alcance de uma maior densidade.

4.5 Microestrutura das cerâmicas após sinterização

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

4.5.1 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio

As imagens de superfície de fratura das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio estão dispostas na Figura 13. De acordo com as imagens pode-se observar o efeito da pressão sobre as microestruturas obtidas. Comparando-se a amostra 1 compactada com uma pressão de 160 MPa e a amostra 4 compactada a uma pressão de 315 MPa, sendo ambas sinterizadas em 1350 °C durante o tempo de 4 h, nota-se pela imagem uma diminuição dos poros na amostra 4 devido à maior pressão de compactação utilizada.

Este fato é ainda confirmado comparando-se as imagens da amostra 2 e 5 e, por último da amostra 3 com a 6, em que as condições de temperatura e de tempo sinterização foram mantidas iguais para ambas e a pressão de compactação também é o fator desigual. Em ambos os casos, as amostras 5 e 6 compactadas com a maior pressão de 315 MPa apresentaram menor porosidade.

Quando comparado o efeito do aumento da temperatura, analisando as amostras 1 e 3, compactadas a uma mesma pressão de 160 MPa e mantidas por um mesmo tempo de 4 h, também observamos diminuição dos poros da cerâmica, indicando que o aumento de temperatura favorece a sua densificação.

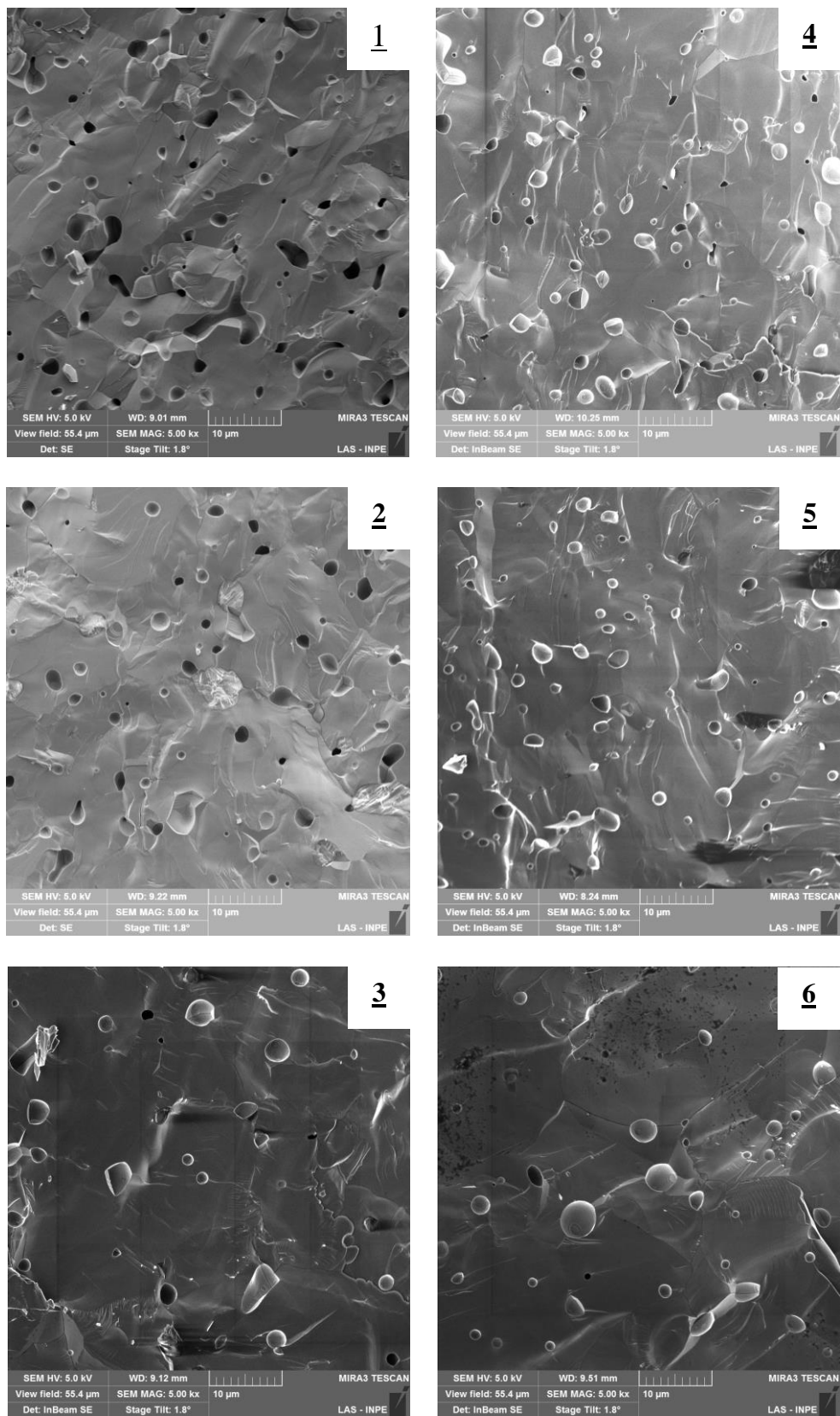


Figura 13: Micrografias da superfície de fratura das cerâmicas LCMO sinterizadas em: 1350 °C/4 h (1 e 4), 1350 °C/6 h (2 e 5) e 1450 °C/4 h (3 e 6).

Observando o tempo de sinterização, fator que se altera para as amostras 1 e 2, sinterizadas a uma mesma temperatura e previamente compactadas a uma mesma pressão, o efeito sobre a porosidade é o mesmo, confirmando que o tempo de permanência superior favoreceu a diminuição dos poros e também a sua densificação. Quando é comparado o efeito das diferentes temperaturas e tempos de sinterização adotados, as amostras compactadas com a pressão de 160 MPa (amostras 1, 2 e 3), a amostra 3 apresenta uma microestrutura mais densa do que a 2, e a amostra 2 apresenta uma microestrutura mais densa que a 1, ou seja, a porosidade é diminuída com o aumento tanto do tempo (quando comparamos somente as microestruturas das amostras 1 e 2 sinterizadas em 1350 °C) quanto da temperatura de sinterização (quando comparamos somente as amostras 1 e 3 sinterizadas no mesmo tempo de permanência). O mesmo ocorreu para as amostras 4, 5 e 6, possivelmente indicando que um aumento na temperatura de sinterização contribuiu mais efetivamente para a densificação da microestrutura das cerâmicas estudadas que o aumento no tempo de sinterização adotado.

As imagens geradas pela microscopia da superfície das cerâmicas LCMO no estado pós-sinterização estão mostradas na Figura 14. Os grãos cristalinos e os contornos de grãos ficaram visíveis, apesar de que pequenos particulados do pó (do mesmo material das amostras) na qual foram envolvidas as amostras ficaram aderidos em suas superfícies. A amostra 1 sinterizada em 1350 °C/4 h e compactada na pressão de 160 MPa apresentou uma granulometria bem definida, com tamanhos de grãos da ordem de até 17 µm. A amostra 4, tratada termicamente na mesma temperatura e tempo de sinterização mas com uma maior pressão de compactação (315 MPa), apresentou uma superfície com tamanhos de grãos semelhantes a amostra 1. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras sinterizadas em temperaturas e tempos iguais com diferentes pressões de compactação. Portanto, a pressão de compactação não teve efeito sobre o tamanho dos grãos formados durante a etapa de sinterização, porém, influenciou na porosidade observada na microestrutura destas amostras (Figura 13), em que a maior pressão de compactação tende a diminuir a quantidade de poros.

Nas amostras com prensagem de 160 MPa, com relação ao tempo de sinterização, comparando-se as microestruturas das amostras sinterizadas em 1350 °C, a amostra 2,

que permaneceu por 6 horas no patamar de temperatura resultou em uma granulometria maior do que a amostra 1, com tempo de permanência de 4 horas, com tamanhos de grãos em torno de 22 μm . Comparando-se a temperatura de sinterização, o aumento da temperatura teve influência na granulometria, pois a amostra 3, sinterizada em 1450 $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ resultou em uma microestrutura com tamanhos de grãos de até 28 μm . Portanto, o aumento da temperatura e do tempo de sinterização das amostras LCMO causou o aumento dos tamanhos de grãos nas microestruturas. O mesmo comportamento ocorreu nas amostras compactadas em 315 MPa.

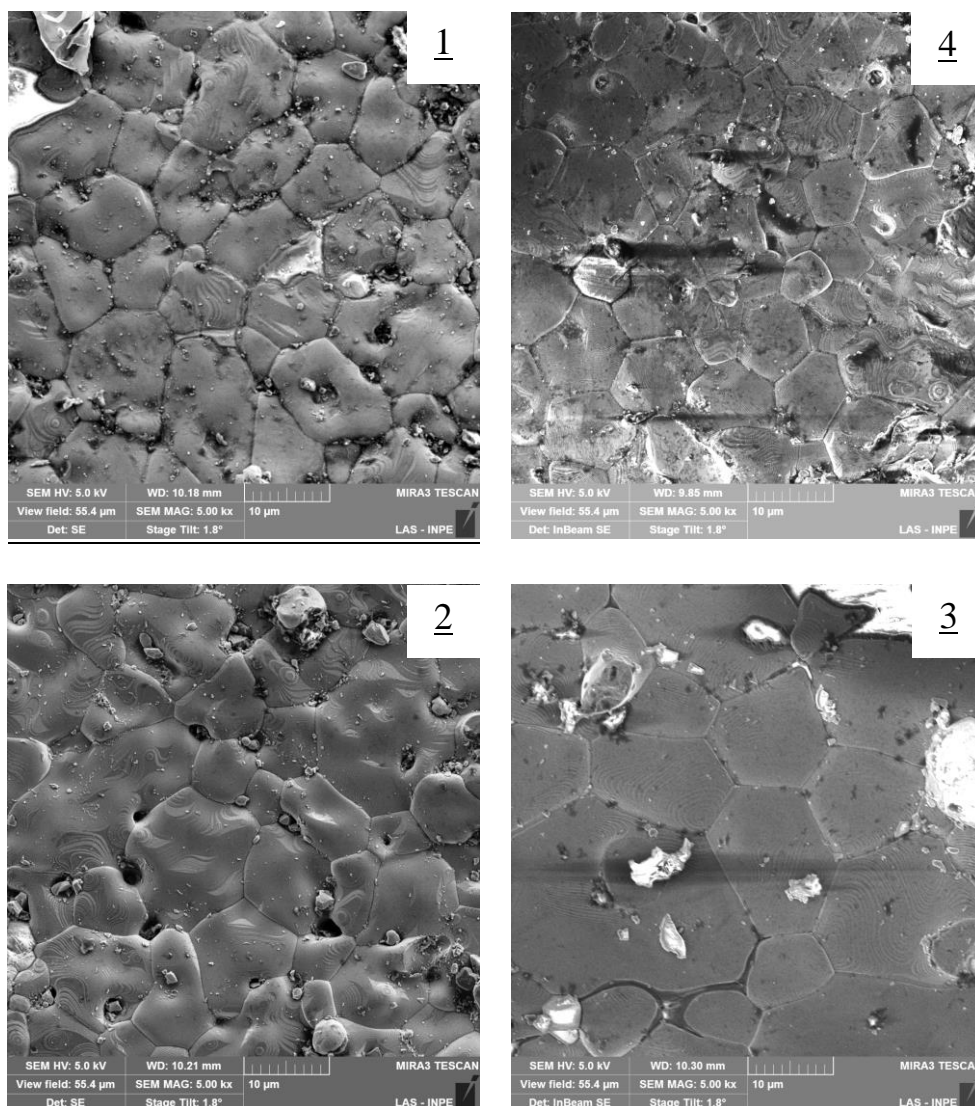


Figura 14: Micrografias das superfícies das cerâmicas LCMO sinterizadas em: 1350 $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ (1 e 4), 1350 $^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ (2) e 1450 $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ (3).

4.5.2 Cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio

As microestruturas da superfície de fratura das amostras LSMO são mostradas na Figura 15. Comparando-se as microestruturas das amostras compactadas com a prensagem de 160 MPa, ou seja, amostras 7, 8 e 9, pode ser observado que as microestruturas apresentam-se densificadas, mas também pode ser notado que ocorreu a formação de poros que estão distribuídos homogeneamente na microestrutura. O mesmo pode ser observado para as amostras 10, 11 e 12 com prensagem de 315 MPa, em que o aumento no tempo e na temperatura de sinterização resultou em microestruturas bem parecidas em densificação e porosidade com as amostras compactadas em 160 MPa.

As amostras com adição de óxido de cálcio (LCMO) apresentaram uma microestrutura mais sensível ao aumento da pressão de compactação, e ao aumento do tempo e da temperatura de sinterização, apresentando menor porosidade com o aumento destes parâmetros, o que não foi observado para as amostras LSMO, que ainda apresentaram uma alta quantidade de poros em todas as sinterizações adotadas. A análise microestrutural para ambas as composições é coerente com os valores calculados de densidade relativa, mostrados nos gráficos das Figuras 9 e 10, em que os maiores valores de densidade, acima de 95 %, foram obtidos para as amostras LCMO, enquanto que as cerâmicas LSMO obtiveram valores abaixo de 90 %.

Na Figura 16 são mostradas as microestruturas das superfícies das amostras LSMO após a sinterização. Em comum, as amostras apresentaram uma microestrutura com distribuição homogênea de tamanhos de grãos. A granulometria observada nas imagens apresentou grãos menores que 5 μm . Analisando as amostras pela pressão de compactação pode ser visto que as amostras compactadas em 160 MPa (amostras 7, 8 e 9) resultam em uma estrutura de grãos com os contornos mais definidos com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização. As amostras compactadas em 315 MPa apresentaram uma microestrutura com o mesmo comportamento.

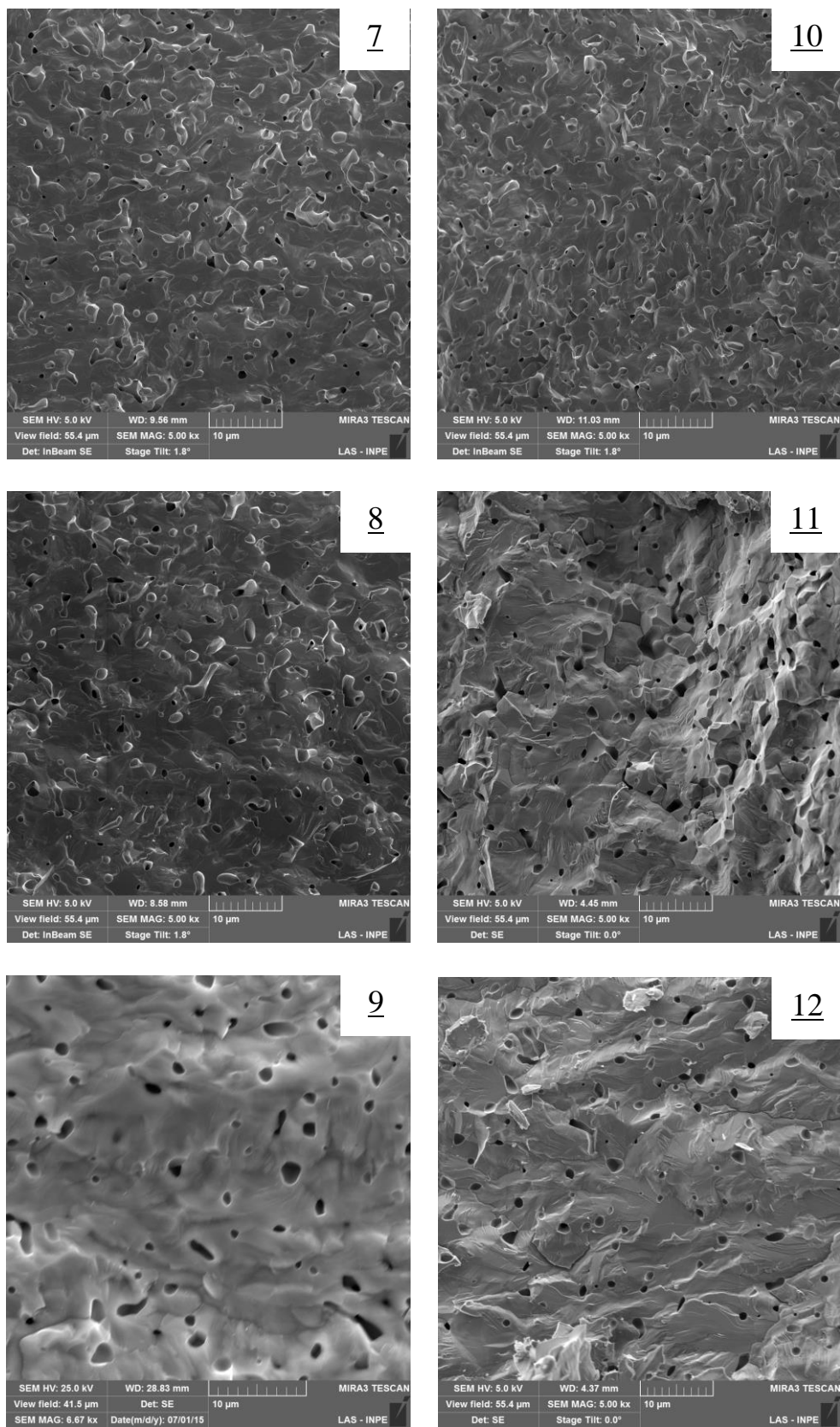


Figura 15 - Micrografias das superfícies de fratura das cerâmicas LSMO sinterizadas em: 1350 °C/4 h (7 e 10), 1350 °C/6 h (8 e 11) e 1450 °C/4 h (9 e 12).

Em relação às amostras LCMO, as amostras LSMO apresentaram a superfície pós-sinterizada com granulometria menor em todas as temperaturas e tempos de sinterização estudados, o que indica que o óxido de cálcio tem o efeito de favorecer o crescimento dos grãos cristalinos na microestrutura.

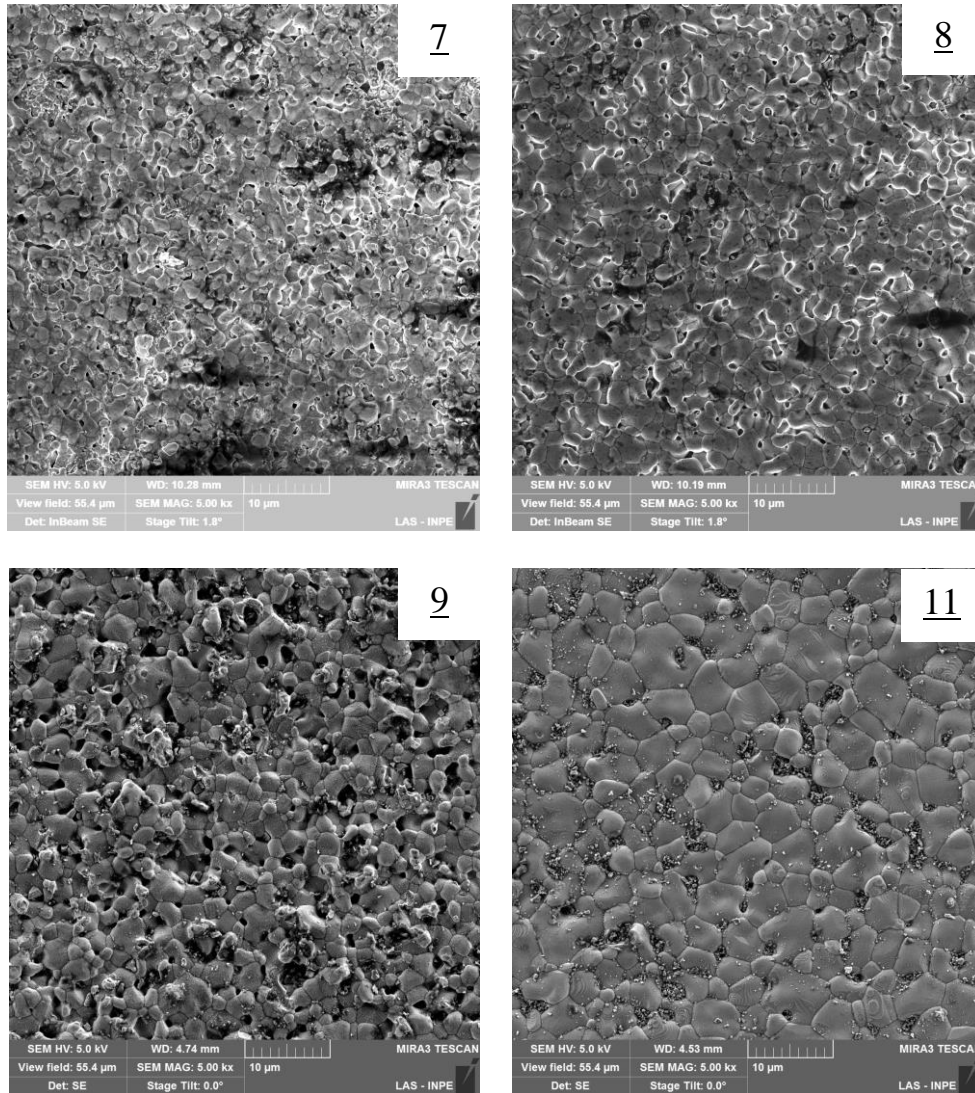


Figura 16: Micrografias das superfícies das cerâmicas LSMO sinterizadas em: 1350 $^\circ\text{C}/4$ h (7), 1350 $^\circ\text{C}/6$ h (8 e 11) e 1450 $^\circ\text{C}/4$ h (9).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as mudanças na microestrutura das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio ou estrôncio, de acordo com a mudança de pressão de compactação, e da temperatura e tempo de sinterização. A técnica de difração de raios X possibilitou a identificação da fase perovsquita pretendida desde os ciclos de calcinação dos pós e nas cerâmicas pós-sinterizadas LCMO e LSMO, demonstrando que as três condições de sinterização adotadas foram efetivas. A análise semi-quantitativa por EDX dos elementos químicos das amostras foi realizada e, para todas as sinterizações estudadas com exceção do elemento oxigênio que ficou abaixo do valor estequiometricamente esperado, as medidas analisadas por EDX ficaram bem próximas dos valores teóricos. Quanto à análise de densidade, verificou-se que uma maior temperatura de sinterização levou a obtenção de uma maior densificação da amostra. A retração linear das cerâmicas de manganita de lantânio foi superior para a maior temperatura e também para o maior tempo de sinterização utilizado e, comparando-se as cerâmicas dopadas com estrôncio e as dopadas com cálcio, as LSMO apresentaram uma menor retração linear. Isso é confirmado pelos resultados da densidade das cerâmicas LCMO e LSMO, visto que as cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio apresentaram uma maior densidade em relação às dopadas com estrôncio e uma maior retração contribuiu para o alcance de uma maior densidade. De acordo com as imagens geradas pelo MEV pôde-se observar que o aumento da pressão de compactação, o aumento da temperatura de sinterização e o aumento do tempo de sinterização contribuem para uma microestrutura mais densa, com poros menores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Liu, Y.; Pan, X.X.; Li, G.H.; Liu.; Jiang, L. X. Investigations on temperature distribution of satellite surfaces affected by solar absorptivity. *Advances in space research*, v. 46, p. 593-603, 2010.
- [2] 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.
- [3] Vlassov, V.V.; Cuco, A. P. C.; Sousa, F. L.; Neto, A. J. S. New concept of space radiator with variable emittance. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng*, v. 32, n. 4, Dec.2010.
- [4] 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.*
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] van Roosmalen, J. A. M.; van Vlaanderen, P.; Cordfunke, E. H. P. Phases in the perovskite-type LaMnO₃+ δ solid solution and the La₂O₃-Mn₂O₃ phase diagram. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 114, p. 516-523, 1995.
- [10] 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.
- [11] Chiang, Y. M.; Birnie, D. P.; Kingery, W. D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley & Sons, New York, 1996.
- [12] Dagotto, E. et al. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, p. 1-153, 2001.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Subhash, G.; Nemat-Nasser, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- [20] Gomes, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993.
- [21] 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.
- [22] Baklouti, S.; Bouaziz, J.; Chartier, T.; Baumard, J. F. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry pressed ceramics containing poly (vinyl alcohol). *J.Euro. Ceram. Soc.*, v. 21, n. 8, p. 1087-1092, 2001.
- [23] Potoczek, M.; Heneczowski, M.; Oleksy, M. A new polyurethane binder providing high green strength of dry pressed alumina. *Ceramics International*, v. 29, n.3, p. 259-264, 2003.
- [24] 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, 2011.

- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Kang, S. L. Sintering. Densification, grain growth, and microstructure. 1st ed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [28] Mazali, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes - Vivência LQES. Métodos, processos e técnicas. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em 11 jun. 2013.
- [29] 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.
- [30] Zhang, W.; Boyd, I. W.; Cohen, N. S.; Bui, Q., Pankhurst, Q. A. Giant magnetoresistance behaviour in in-situ La_{0.60}Sr_{0.40}MnO₃ films grown on Si substrates by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, v. 109/110, p. 350–353, 1997.
- [31] Victor, R. A. Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória, 2005.
- [32] Woolfson, M. M. An introduction to X-ray crystallography. 2a edição, Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Melchiades, F.G. et. al. Controle dimensional e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte I: Dimensões. *Revista Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.6, n.5, p.27-33, set./out. 2001.
- [36] Asociación de investigación de las industria cerámicas (aice) e instituto de tecnologia cerámica (ITC). Manual para el Control de la Calidad de Materias primas Arcillosas. Valência. Espanha, 1992.