



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**MATERIAIS CERÂMICOS COM EMISSIVIDADE VARIÁVEL PARA USO  
EM SISTEMAS TÉRMICOS DE SATÉLITES**

Bianca de Moraes Braz

Relatório Final de Iniciação científica do  
Programa PIBIC, orientada pelo  
Dr. José Eduardo May e  
Dr. Sergio Luiz Mineiro

URL do documento original:

INPE  
São José dos Campos  
2022



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**MATERIAIS CERÂMICOS COM EMISSIVIDADE VARIÁVEL PARA USO  
EM SISTEMAS TÉRMICOS DE SATÉLITES**

Bianca de Moraes Braz

Relatório Final de Iniciação científica do  
Programa PIBIC, orientada pelo  
Dr. José Eduardo May e  
Dr. Sergio Luiz Mineiro

URL do documento original:

INPE  
São José dos Campos  
2022

Em branco

## RESUMO

As cerâmicas dos tipos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) apresentam a propriedade de emitância variável com a temperatura, o que tem motivado a sua utilização em dispositivos inteligentes de radiação (*smart radiation device – SRD*). Este material, com estrutura cristalina do tipo perovskita, apresenta uma temperatura de transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante em torno de 17 °C (290 K), que é temperatura média da faixa operacional de -10 a +45 C da maioria dos equipamentos eletrônicos de satélites Brasileiros. Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de cerâmicas sinterizadas na forma de pastilhas e suas caracterizações quanto à emitância em função da temperatura. Este material virá substituir outros elementos de controle térmico, como as pinturas dos equipamentos eletrônicos. Assim, o uso do material de emissividade variável permitirá limitar a variação de temperatura, contribuindo para prorrogação da vida útil de equipamentos e economia de energia elétrica do satélite. Este primeiro relatório, referente a 2 meses de trabalho, explora e reproduz a metodologia desenvolvida Grupo de Pesquisa MAPA – Materiais Avançados e Pesquisas Aeroespaciais do COPDT/INPE na fabricação do LSMO de maneira a produzir amostras para a avaliação de propriedades térmicas em etapa posterior.

Palavras-chave: Manganita de Lantânio. Emissividade Variável. Sistemas Térmicos. Satélite. Cerâmica.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do LSM, perovskita cúbica ideal. ....	1
Figura 2: Estrutura de simetria romboédrica (a) e ortorrômbica (b). ....	2
Figura 3: Diagrama de fases eletrônicas e magnéticas para o composto $\text{La}(1-x)\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ em função da concentração de Sr. As regiões formadas são denominadas antiferromagnética “canted” (CI), paramagnética isolante (PI), ferromagnética isolante (FI), ferromagnética metálica (FM), paramagnética metálica (PM) e antiferromagnética metálica (AFM), e as temperaturas marcadas, temperatura de Néel (TN), temperatura crítica (TC). ....	3
Figura 4: Curva de DSC/TG para mistura de $\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}_2$ (La/Mn=0,95). ....	4
Figura 5: Curva de DSC/TG para mistura de $\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}_2$ (La/Mn=0,95). ....	5
Figura 6 - Transição de emitância para filmes óxido de vanádio ( $\text{VO}_2$ ) dopado com W. ....	5
Figura 7 - Emissividade em função da pressão parcial em filmes depositados por plasma. ....	6
Figura 8 - Emissividade térmica para filmes finos de LSMO. ....	6
Figura 9 - Dependência da dopagem de Sr na emissividade da LSMO. ....	7
Figura 10 - Propriedades térmicas e de magnéticas para a LSMO em diferentes temperaturas. ....	7
Figura 11 - Estrutura obtida por rota de fabricação por sol-gel. ....	8
Figura 12 - Difratograma de raios X do LSMO após sinterização a $1.300^\circ\text{C}$ por 3h .....	9
Figura 13 - Variação de susceptibilidade magnética em campo de 100Oe .....	9
Figura 14 - Resistência em função da temperatura para amostras de a) $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ e b) $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ sinterizadas a $1.300^\circ\text{C}$ por 2 (1) e 16h (2)..	10
Figura 15 - Características térmicas após exposição a radiações simuladas por 10 anos	10
Figura 16 - a) Peça de LSMO; b) satélite Hayabusa e retângulo negro ao centro contendo as peças coladas ..... 11	11
Figura 17 - a) OSR PEI/Ag vs LSMO; b) variação de temperatura ..... 11	11
Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas a) elétrons secundários, b) elétrons retro espalhados e c) superfície de fratura. .... 13	13
Figura 19 - Etapas de fabricação de pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) ..... 14	14
Figura 20 - Moinho de bolas ..... 14	14
Figura 21 - Estufa para secagem do pó misturado..... 15	15
Figura 22 - a) Mufla EDG 1800 utilizada para a calcinação; b) pó após calcinação ..... 15	15
Figura 23 – (a) Prensa e (b) molde utilizado para compactação do pó calcinado ..... 16	16
Figura 24 - Pastilhas do pó calcinado após a prensagem ..... 17	17
Figura 25 - Forno XXX utilizado para a sinterização em forno de resistência elétrica em atmosfera ambiente..... 17	17
Figura 26 - Pastilhas após a sinterização ..... 17	17



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas de calcinação da mistura e os compostos encontrados por raio-X. ....	4
Tabela 2 – Pós precursores.....	15
Tabela 3 - Resumo dos parâmetros utilizados em cada etapa do processo. ....	18
Tabela 4 - Massas após a pesagem inicial e após as 4 sucessivas calcinações. ....	19

Em branco

## SUMÁRIO

1	Objetivo.....	1
2	Introdução .....	1
3	Revisão Bibliográfica.....	3
4	Metodologia .....	13
5	Resultados e Discussões.....	19
6	Conclusões .....	19
7	Referências .....	20

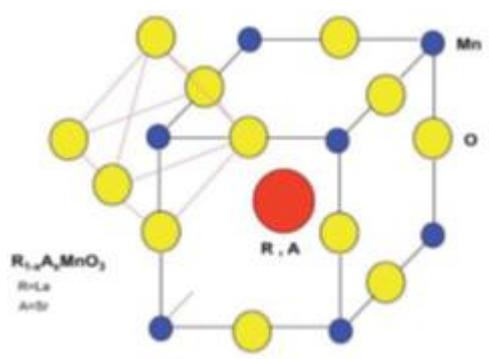
## 1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a produção de manganita de lantânio dopada com estrôncio, com a composição nominal  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ , visando a sua caracterização quanto a sua emissividade térmica para o uso em radiadores de emissividade variável de satélites.

## 2 Introdução

A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é um composto baseado em óxido de manganês (manganitas) com a fórmula  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , onde o R equivale ao metal de terras raras – lantânio e o A é substituído por estrôncio, que se classifica como um metal alcalino terroso divalente, Figura 1.

Figura 1: Estrutura cristalina do LSM, perovskita cúbica ideal.

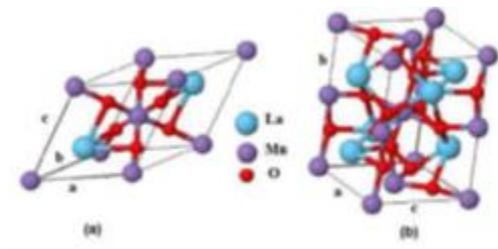


Fonte: Paulo (2014).

O composto precursor do LSM tem fórmula  $\text{ABO}_3$  ( $\text{LaMnO}_3$ ) e são chamadas manganitas perovskitas, com o lantânio ocupando o sítio A e o manganês, o sítio B. Mesmo com a nomenclatura perovskita, poucos tem precisamente a simetria cúbica apresentada na Figura 1 acima, os deslocamentos dos átomos das suas posições ideais ocasionados por distorções na rede cristalina resultam em uma estrutura ortorrômbica à

temperatura ambiente e propriedades antiferromagnéticas. A partir da introdução de um segundo cátion (dopagem) no sítio A ou B, essa configuração pode sofrer modificações e afetar as propriedades elétricas e magnéticas do material (PAULO, 2014), Figura 2.

Figura 2: Estrutura de simetria romboédrica (a) e ortorrômbica (b).

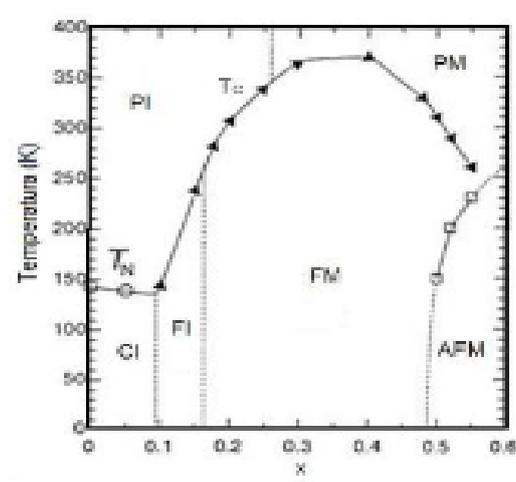


Fonte: Tokura (2006).

Cátions com raio iônico maior, como o Ca e Sr, substituem preferencialmente os sítios A. A substituição parcial do  $\text{La}^{3+}$  (íon trivalente) por  $\text{Sr}^{2+}$  (íon divalente) leva a transição de valência de parte dos íons manganês de  $\text{Mn}^{3+}$  para  $\text{Mn}^{4+}$ , uma vez que estes cátions de manganês ocupam posições iguais na rede cristalina, uma transferência de elétrons ocorre através de orbitais 2p do ânion  $\text{O}^{2-}$  a partir do cátion  $\text{Mn}^{3+}$  para  $\text{Mn}^{4+}$ . Este mecanismo de dupla troca fornece a composição  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  propriedades ferromagnéticas (PAULO, 2014; SHLAPA, 2016).

De acordo com o diagrama de fases eletrônicas e magnéticas do  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  é possível visualizar a relação entre as propriedades magnéticas e de transporte com a temperatura e a concentração de Sr, Figura 3, no qual destaca-se o composto  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  que possui características ferromagnéticas e temperatura de Curie- $T_c \approx 310\text{K}$  (MARKS, 2007; SHLAPA, 2016).

Figura 3: Diagrama de fases eletrônicas e magnéticas para o composto  $\text{La}(1-x)\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  em função da concentração de Sr. As regiões formadas são denominadas antiferromagnética “canted” (CI), paramagnética isolante (PI), ferromagnética isolante (FI), ferromagnética metálica (FM), paramagnética metálica (PM) e antiferromagnética metálica (AFM), e as temperaturas marcadas, temperatura de Néel ( $T_N$ ), temperatura crítica (TC).

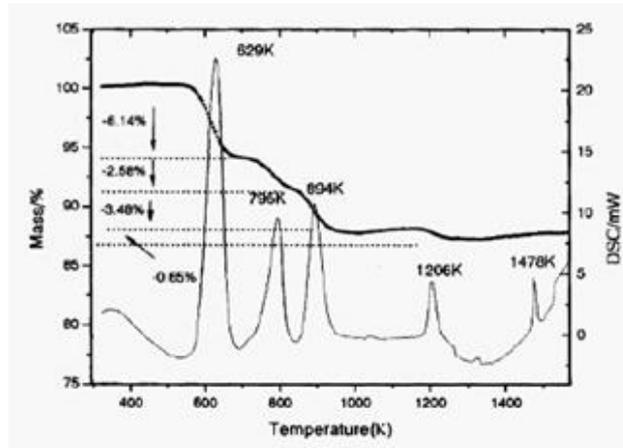


Fonte: Fujishiro et al., (1998).

### 3 Revisão Bibliográfica

De acordo com Shu (2005), a perda de massa por conta de água estrutural e decomposição de óxidos pode chegar a 12%. A Figura 4 mostra uma análise termogravimétrica de uma mistura de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ . A água estrutural, presente na forma de hidróxidos como  $\text{La}(\text{OH})_3$  e a decomposição do  $\text{MnO}_2$  em  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ocorrem a temperaturas de até  $1.000^\circ\text{C}$ . A Tabela 1 traz as temperaturas de calcinação da mistura e os compostos encontrados por raio-X.

Figura 4: Curva de DSC/TG para mistura de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> (La/Mn=0,95).



Fonte: Shu (2005).

Tabela 1 – Temperaturas de calcinação da mistura e os compostos encontrados por raio-X.

Temperature/K	Phases
RT, 633	La(OH) <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>
773	LaOOH, MnO <sub>2</sub>
883	LaOOH, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>
1083, 1193	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1273	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub>

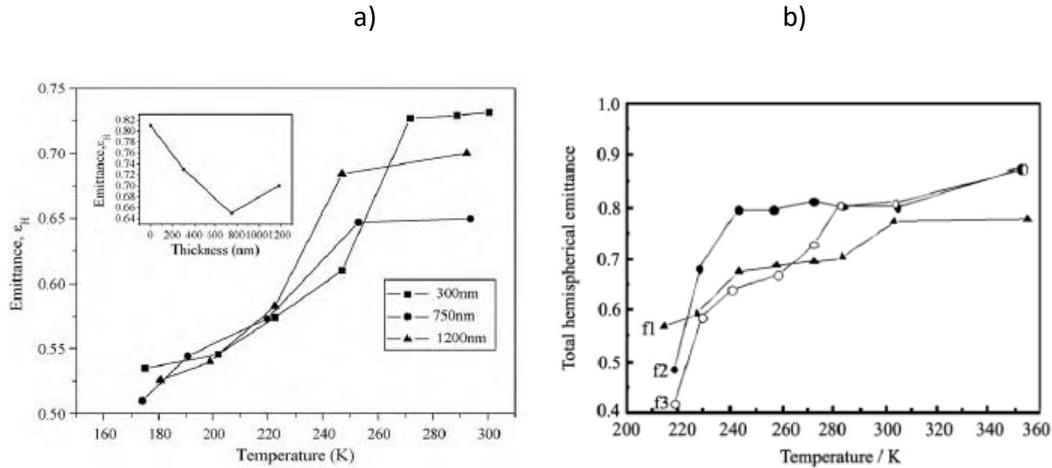
Fonte: Shu (2005).

O efeito de segregação do Sr em perovskitas é conhecido na literatura. Koo (2018), traz uma revisão acerca destes estudos, contudo não há consenso sobre os motivos pelos quais o Sr segrega-se. Acredita-se que as superfícies de maneira geral, dada a sua energia livre, seja a força motriz para a segregação, associado ao fato de que a estrutura da perovskita é inerentemente polarizada em termos de cargas e tensões. A adição de elementos que reduzam esta polarização poderia resultar em redução desta segregação.

Wu (2010) estudou manganita de estrôncio La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) crescido por deposição por plasma (sputtering magnético) sobre vidros de quartzo a temperatura ambiente com Ar/O<sub>2</sub> e tratados termicamente a 700°C. De acordo com os resultados obtidos para filmes com 300 a 1200nm a transição brusca de emitância ocorre bem abaixo da temperatura ambiente, em cerca de -50°C. Resultado semelhante foi

encontrado por Shaoqun (2011) para filmes depositado por plasma sobre filme de Si(100) a temperatura ambiente com Ar/O<sub>2</sub> e tratados termicamente a 700°C.

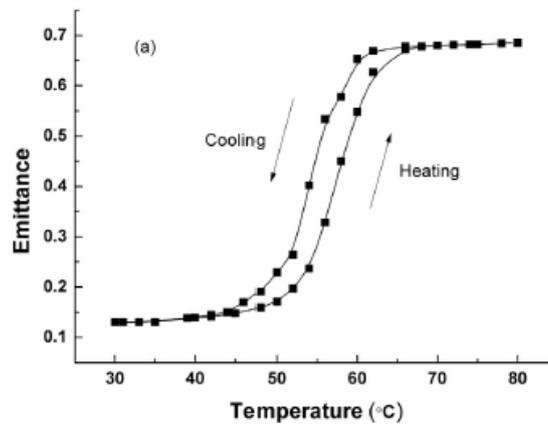
Figura 5: Curva de DSC/TG para mistura de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> (La/Mn=0,95).



Fonte: a) Wu (2010); b) Shaoqun (2011).

A deposição por plasma de óxido de vanádio (VO<sub>2</sub>) dopado com W sobre superfícies de HfO<sub>2</sub> e Ag (Wang 2015), sobre vidros de quartzo a temperatura de 460°C em ambiente de Ar/O<sub>2</sub>, também mostra esta característica de variação brusca de emitância a temperaturas próximas da ambiente, Figura 6.

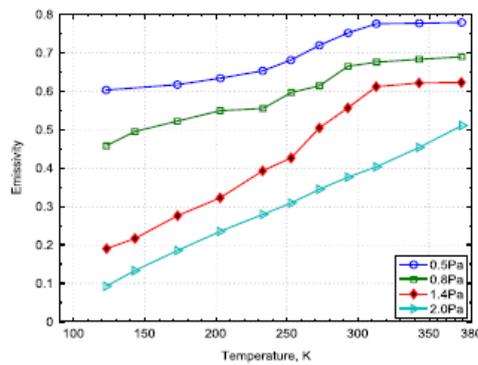
Figura 6 - Transição de emitância para filmes óxido de vanádio (VO<sub>2</sub>) dopado com W.



Fonte: Wang (2015).

Fan (2016) depositou LSMO por plasma, sputtering magnético, filmes finos com diferentes pressões de uma mistura de Ar e O<sub>2</sub> (20%). O substrato foi mantido em temperatura ambiente e o filme foi tratado a 700°C por 2h. O autor observou que pressões de cerca de 1.4Pa foram as melhores para as características de emissividade desejadas, Figura 7.

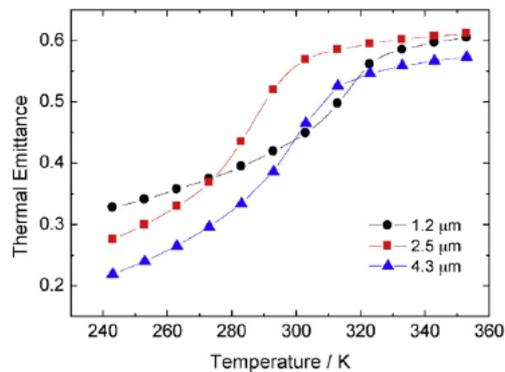
Figura 7 - Emissividade em função da pressão parcial em filmes depositados por plasma.



Fonte: Fan (2016).

Shiota (2015) produziu filmes finos de LSMO por laser pulsado usando um alvo de La<sub>0,825</sub>Sr<sub>0,175</sub>MnO<sub>3</sub>, obtendo T<sub>c</sub> da ordem de 30°C (~300k).

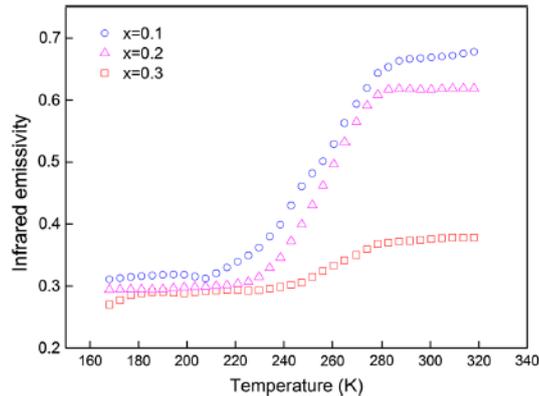
Figura 8 - Emissividade térmica para filmes finos de LSMO.



Fonte: Shiota (2015).

Wang (2015) mostra uma dependência da dopagem de Sr na emissividade, Figura 9. Observa-se que dopagens entre 10 e 20% de Sr ( $x=0.1$  e  $0.2$ ) resultam em uma variação brusca da emissividade próximo temperatura ambiente ( $\sim 300\text{K}$ ). Em dopagem com 30% de Sr ( $x=0.3$ ) esta característica não é mais observada.

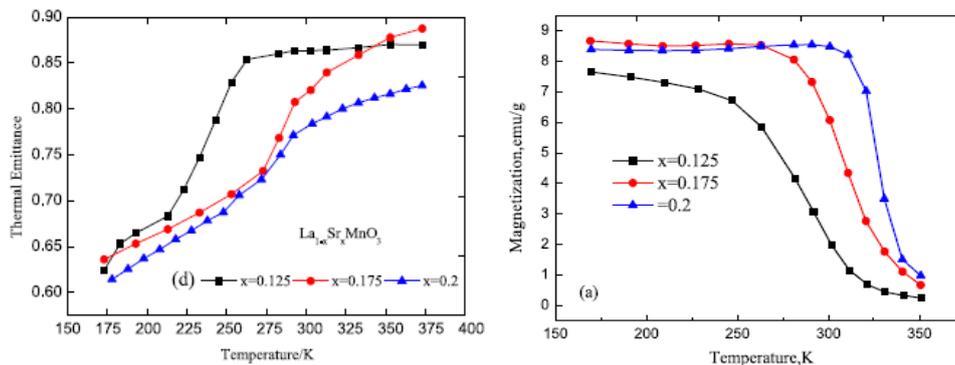
Figura 9 - Dependência da dopagem de Sr na emissividade da LSMO.



Fonte: Wang (2015).

Guo (2016) estudou LSMO  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  com diferentes porcentagens de dopante Sr ( $x=0.125, 0.175$  e  $0.2$ ). O autor observou que a composição dopada com 17,5% de Sr foi a que apresentou melhor desempenho quanto a emitância térmica, Figura 10. Para efeito de comparação, observa-se também a variação de magnetização.

Figura 10 - Propriedades térmicas e de magnéticas para a LSMO em diferentes temperaturas.

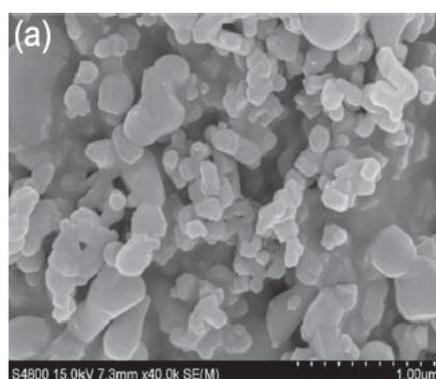


Fonte: Guo (2016).

Adicionalmente, observa-se a estrutura obtida por Guo (2016), Figura 11, em uma rota de fabricação por sol-gel, com precursores de nitrato hexahidratado, nitrato de estrôncio

e nitrato de manganês (sol. 50%). Os precursores foram dissolvidos em ácido nítrico, misturados por 2h a 65°C. Uma certa quantidade de ácido cítrico e agente aglomerante (gelatina) foi misturada por 3h quando etileno glicol foi adicionado como agente de polimerização e misturado até que um gel marrom tenha se formado. O gel foi aquecido a 430°C por 3h até que houvesse a formação de um pó. O pó foi calcinado por 5h a 900°C. O pó de nanopartículas dispersas foi misturado a uma solução de terpineol e etil celulose e pulverizado sobre uma placa de zircônia (YSZ). Este recobrimento de cerca de 10 a 50µm foi então sinterizado a 1.000°C por 2h.

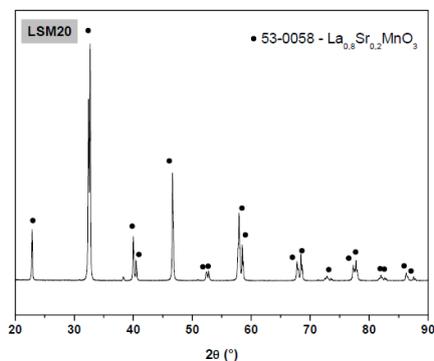
Figura 11 - Estrutura obtida por rota de fabricação por sol-gel.



Fonte: Guo (2016).

O trabalho de Santana (2020) com LSMO obteve uma densidade relativa de cerca de 95%, sendo preparado com etapas de secagem do pó a 120°C por 24h, uma pré calcinação do  $\text{La}_2\text{O}_3$  a 1.000°C por 10h, moagem do pó com bolas de 10mm (relação de 1:3) com álcool isopropílico por 60min a 350rpm, desaglomeração do pó com almofariz e pistilo, prensagem uniaxial com álcool isopropílico em pastilhas de 10mm e ácido oleico como desmoldante a 196MPa e sinterização a 1.300°C por 3h com taxa de aquecimento de 10°C/min. A Figura 12 traz o difratograma de raios X do LSMO obtido contendo a fase perovskita.

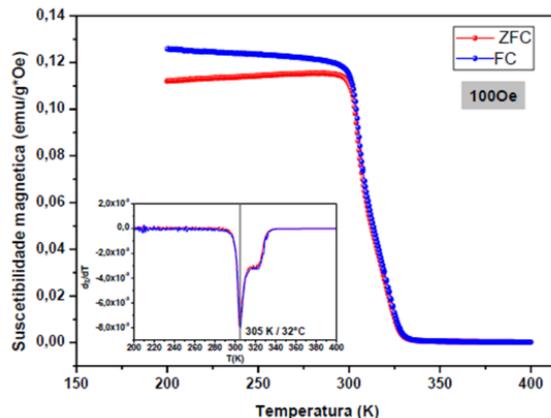
Figura 12 - Difratoograma de raios X do LSMO após sinterização a 1.300°C por 3h



Fonte: Santana (2020).

Para este LSMO, Santana (2020) obteve uma temperatura de Curie de cerca de 32°C. A Figura 13 mostra a variação de susceptibilidade magnética obtida em campo de 100Oe.

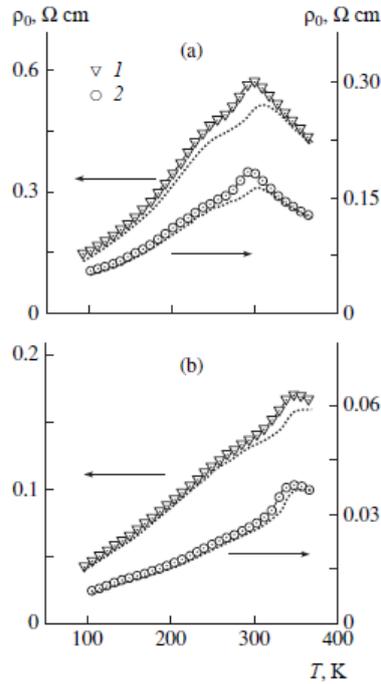
Figura 13 - Variação de susceptibilidade magnética em campo de 100Oe



Fonte: Santana (2020).

O trabalho de Belous (2003) mostra a dependência da resistência em função da temperatura para amostras de La<sub>0,825</sub>Sr<sub>0,175</sub>MnO<sub>3</sub> e La<sub>0,775</sub>Sr<sub>0,225</sub>MnO<sub>3</sub> sinterizadas a 1.300°C por 2 e 16h. Observa-se que as resistências de ambas as amostras caem com o tempo de tratamento térmico.

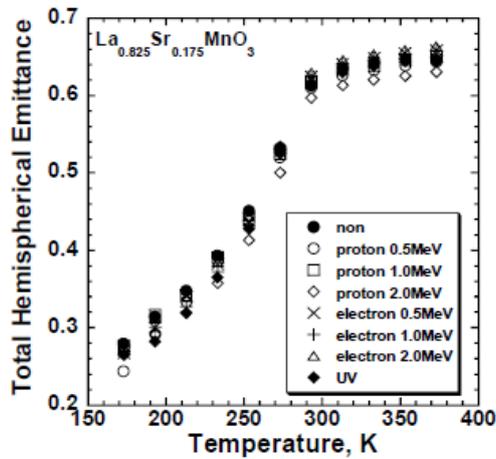
Figura 14 - Resistência em função da temperatura para amostras de a)  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  e b)  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$  sinterizadas a  $1.300^\circ\text{C}$  por 2 (a) e 16h (b).



Fonte: Belous (2003).

Tachikawa (2003) projetou e testou em solo LSMO de proporções  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  em diferentes condições de radiação que simularam uma exposição de cerca de 10 anos em órbita geostacionária. A Figura 15 mostra estes resultados experimentais. Observou-se que após a exposição não houve degradação das propriedades térmicas.

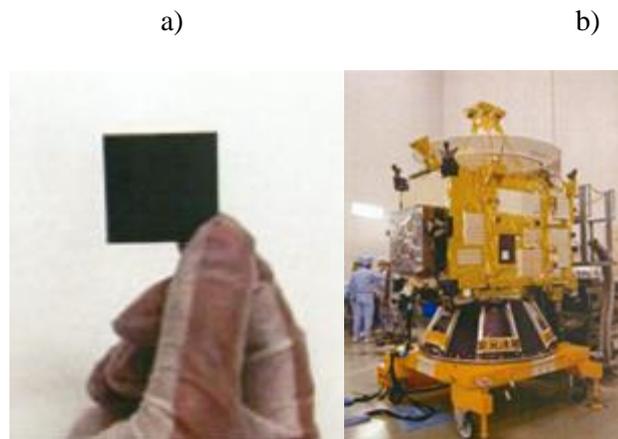
Figura 15 - Características térmicas após exposição a radiações simuladas por 10 anos



Fonte: Tachikawa (2003).

Tachikawa (2007) qualificou o material com um experimento em voo no pequeno satélite de orbital LEO chamado REIMEI. De acordo com o autor o dispositivo foi capaz de suprimir a queda de temperatura durante a fase de eclipse. Pequenas peças sinterizadas em um bloco grande foram cortadas e polidas até a espessura de  $70\mu\text{m}$ , visando a redução de peso, contudo mantendo uma espessura mínima para que haja condução térmica. De acordo com os resultados obtidos por ele, a espessura mínima deve ser de  $8\mu\text{m}$ . Em um novo experimento 31 peças de  $40\times 40\times 70\mu\text{m}$  foram instaladas, na superfície externa do painel em alumínio com colmeias de alumínio, no satélite explorador de asteroides Hayabusa, próximo ao um módulo de potência, Figura 16. Foi utilizada a resina RTV-S691 para a colagem e acoplamento térmico das peças. A colagem foi validada em ensaios de ciclos e choques térmicos. Os resultados de variação de temperatura em função irradiação solar foram comparados a outro OSR (Optical Solar Reflectors) durante os 800 dias de experimento.

Figura 16 - a) Peça de LSMO; b) satélite Hayabusa e retângulo negro ao centro contendo as peças coladas

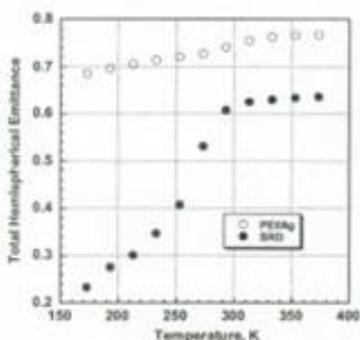


Fonte: Tachikawa (2007).

De acordo com Tachikawa (2007), a potência salva chega a 5W comparando os períodos em que foi necessário ligar os heaters no OSR PEI/Ag, enquanto que em momento algum foi necessário o uso de heaters de LSMO.

Figura 17 - a) OSR PEI/Ag vs LSMO; b) variação de temperatura

a)



b)

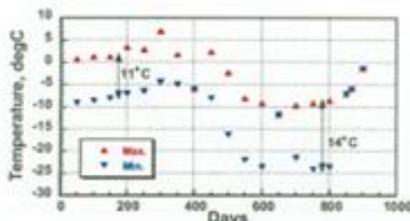


Fig. 8 Long term temperature history of XPA-PSU with SRD

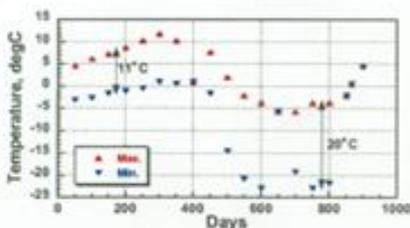


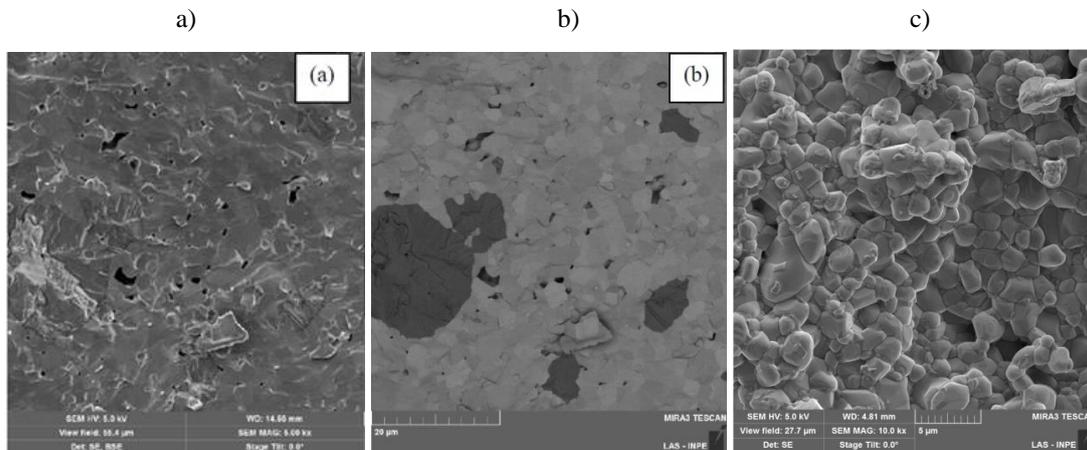
Fig. 9 Long term temperature history of XTX with PEI/Ag radiator

Fonte: Tachikawa (2007).

Tachikawa (2022) traz uma extensa revisão acerca dos recentes desenvolvimentos de OSR a partir de LSMO por diferentes rotas como sol gel, deposição por plasma, etc, bem como o uso de equipamentos mecânicos com o uso de ligas bimetálicas (também apresentados por Evans (2019) e com memória de forma (também apresentados por N Athanasopoulos (2018)). A patente US 8.712.736 B2 [2014] traz algumas destas soluções.

Os trabalhos de Ferreira (2016; 2018), realizado no próprio INPE, estudou a rota de fabricação por sinterização dos precursores  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{SrCO}_3$  misturados, moídos, calcinados e sinterizados em uma proporção de  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ . Neste trabalho, observou-se que a temperatura de  $1.300^\circ\text{C}$  por 6h foi a que obteve melhores resultados quanto a formação do LSMO, em comparação as estruturas sinterizadas a  $1250^\circ\text{C}$  e  $1.350^\circ\text{C}$ . A  $1.350^\circ\text{C}$  houve a formação de fases secundárias e a  $1.250^\circ\text{C}$  a sinterização resultou em uma estrutura menos densa. A Figura 18 mostra as estruturas observadas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e de fratura.

Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas a) elétrons secundários, b) elétrons retro espalhados e c) superfície de fratura.



Fonte: Ferreira (2016).

#### 4 Metodologia

Foi escolhida a composição de lantânio dopada com estrôncio (LSMO)  $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$  para a fabricação das pastilhas a serem testadas quanto a suas propriedades térmicas. De acordo com Santana (2020); Wang (2015); Wu (2010); Fujishiro et al., (1998), esta composição de dopagem com cerca de 20% de Sr apresenta as características térmicas desejadas de variação da emissividade em função da temperatura. Esta composição também foi a estudada anteriormente por Ferreira (2016; 2018).

A Figura 19 mostra as etapas de processos utilizados na produção das pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO).

Figura 19 - Etapas de fabricação de pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO)



Fonte: Autor (2022).

Observa-se que cerca de 10g dos pós precursores de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{SrCO}_3$ , pesados em uma proporção de acordo com a Tabela 2, foram misturados em um moinho de bolas, Figura 20, com jarro de nylon e esferas de alumina com cerca de 5mm e peso total de 10g. Após cada mistura o pó foi seco, em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , e desaglomerado em peneira mesh #100 e em seguida calcinado. A Figura 21 mostra a estufa de secagem.

Figura 20 - Moinho de bolas



Fonte: Autor (2022).

Figura 21 - Estufa para secagem do pó misturado.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 2 – Pós precursores

Precursores	Marca	Pureza (%)	La <sub>0,825</sub> Sr <sub>0,175</sub> MnO <sub>3</sub> (g)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vetec	99,9	5,771
MnO <sub>2</sub>	Aldrich	99,0	3,733
SrCO <sub>3</sub>	Vetec	97,0	1,109

Fonte: Autor (2022).

Para as etapas de calcinação, foi utilizada uma mufla EDG 1800 programada para o tratamento térmico a 1.100°C por 6h, Figura 22 (a). A Figura 22 (b) traz uma imagem do pó após calcinação. Foram realizadas 4 calcinações.

Figura 22 - a) Mufla EDG 1800 utilizada para a calcinação; b) pó após calcinação



Fonte: Autor (2022).

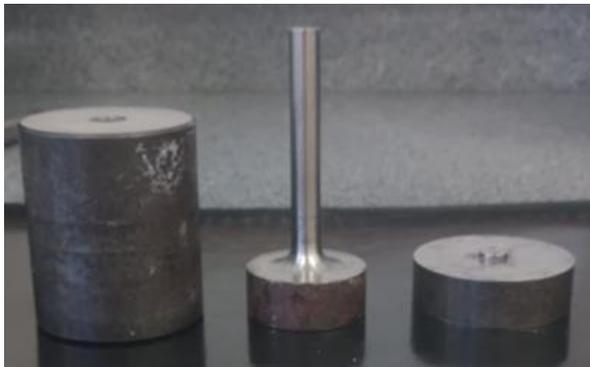
Após a 4<sup>o</sup> calcinação o pó foi compactado utilizando cerca de 1% de uma mistura de ácido polivinílico, visando dar mais fluidez ao pó durante a compactação axial. Uma mistura de estearina dissolvida em querosene foi utilizada como desmoldante.

Figura 23 – (a) Prensa e (b) molde utilizado para compactação do pó calcinado

a)



b)



Fonte: Autor (2022).

A Figura 24 traz as pastilhas do pó calcinado após a prensagem.

Figura 24 - Pastilhas do pó calcinado após a prensagem



Fonte: Autor (2022).

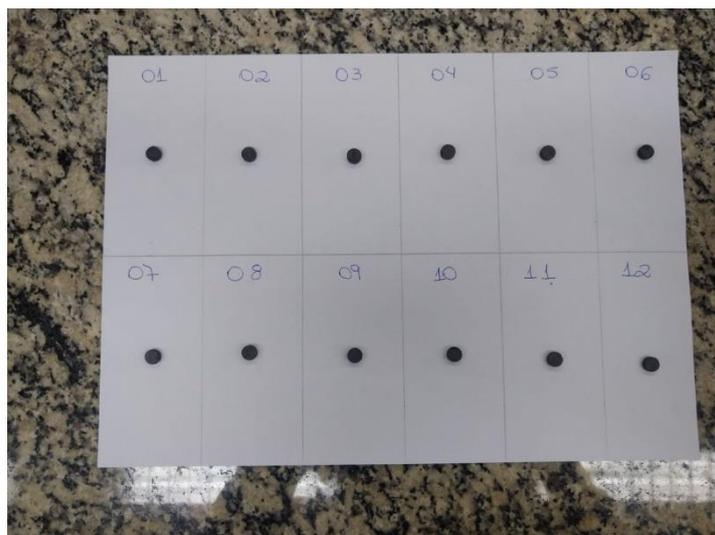
Após a prensagem as pastilhas foram sinterizadas em forno de resistência elétrica a 1.300°C por 6h em atmosfera ambiente, Figura 25.

Figura 25 - Forno Fortelab utilizado para a sinterização em forno de resistência elétrica em atmosfera ambiente



Fonte: Autor (2022).

Figura 26 - Pastilhas após a sinterização



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 4 mostra um resumo dos parâmetros utilizados em cada etapa do processo.

Tabela 3 - Resumo dos parâmetros utilizados em cada etapa do processo.

Atividade	Parâmetros
Secagem Estufa: MnO <sub>2</sub> e o SrCO <sub>3</sub>	250°C por 3h
Secagem Estufa: La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C por 2h
Mistura Moinho	200rpm por 60min álcool isopropílico
Secagem Estufa Quimis	110°C por 1h
Desaglomeração Peneira	100 mesh
Calcinação Mufla EDG 1800	4 vezes; 1.100°C; 10°C/min; 6h
Compactação Prensa Tecmar	Matriz Ø9mm; 160Mpa uniaxial; 5%PVA; estearina
Sinterização Forno	1.300°C 10°C/min; 6h para densidade 95%

Fonte: Autor (2022).

## 5 Resultados e Discussões

A Tabela 4 mostra as massas após a pesagem inicial e após as 4 sucessivas calcinações. A menos de pequenas perdas de processo durante a moagem e peneiramento, a maior porcentagem de massa perdida se deve a saída de água estrutural das cerâmicas precursoras. Observa-se que a perda de massa de aproximadamente 13% é condizente com o esperado de perda de massa observada por Q Shu[2005] por TGA/DSC de 12%.

Tabela 4 - Massas após a pesagem inicial e após as 4 sucessivas calcinações.

Étapas	Massa (g)	Perda (%)
Pesagem inicial	10,6130	0
1° calcinação	10,4328	2
2° calcinação	10,2254	4
3° calcinação	9,6552	10
4° calcinação	9,2483	13

Fonte: Autor (2022).

## 6 Conclusões

De acordo com o observado nas atividades relatadas, referentes a dois meses de trabalhos da bolsista, foi possível reproduzir os processos de fabricação de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) realizado anteriormente pelos Laboratórios Associados de Sensores e Materiais da COPDT - Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico, de maneira a fornecer pastilhas que possam ser estudadas termicamente pelo grupo de Engenharia do Produto em conjunto ao grupo de Controle Térmico, ambos da Divisão de Mecânica e Controle Espacial, em etapa posterior a este trabalho. Adicionalmente, pode-se evoluir na compreensão do processo de fabricação e do impacto nas propriedades do material por meio do aprofundamento da revisão bibliográfica.

## 7 Referências

PAULO, V.I.M. **Influência do Método de Preparação sobre as Propriedades Magnéticas de Manganitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$** . 2014. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

TOKURA, Y. **Critical features of colossal magnetoresistive manganites**, Prog. Phys. Rep. Prog. Phys, v. 69, p. 797–851, 2016.

MARKS, H.S.C. **Efeitos da Anisotropia do Hopping na Fase Ferromagnética em Manganitas Dopadas**. 2007. 96p. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SHLAPA, Y.; et al., **Iron-Doped (La,Sr)MnO<sub>3</sub> Manganites as Promising Mediators of Self-Controlled Magnetic Nanohyperthermia**, Nanoscale Res. Lett., v. 11, n. 24, p. 1-8, 2016.

FUJISHIRO, H.; IKEBE, M.; KONNO, Y. **Phase transition to antiferromagnetic state in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (x 0,5)**, Journal Phys. Soc. Japan, v. 67, n. 5, p. 1799–1800, 1998.

KOO, B.; et al., **Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists**. Joule, v. 2, n. 8, p. 1476–1499, 2018.

SHU, Q.; ZHANG J.; LIU, J.; Zhang, M. **Solid-state Reaction for Preparation of Lanthanum Manganite**. University of Science and Technology Beijing, v. 24, n. 3, p. 169-173, 2005.

WU, C.; et al., **Thermochromic property of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  thin-film material sputtered on quartz glass**. Journal of Alloys and Compounds, v. 506, n. 2, p. 22-24, 2010.

SHAOQUN, J.; et al., **Microstructure and variable emittance property of annealed La-Sr-Mn-O films**. Journal of rare earths, v. 29, n. 1, p.83-86, 2011.

WANG, X.; et al., **Fabrication of VO<sub>2</sub>-based multilayer structure with variable emittance**. Applied Surface Science, v. 344, n. 1, p. 230–235, 2015.

SANTANA, G. L. **Compósito magnético de matriz vítrea bioativa para hipertermia**. 2020. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

WANG, C.B.; SHEN, Y. J.; LI, L. **Temperature dependence of transport behavior and thermochromic property of spark plasma-sintered (La,Sr)MnO<sub>3</sub> bulk ceramics**. Mater Sci, v. 50, n. 1, p. 5593-5598, 2015.

SHIOTA, T.; et al., **Thermal radiative properties of (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3-δ</sub> thin films fabricated on yttria-stabilized zirconia single-crystal substrate by pulsed laser deposition**. Thin Solid Films, v. 593, n. 2015, p. 1–4, 2015.

FAN, D.; LI, Q.; Dai, P. **Temperature-dependent emissivity property in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> films**. Acta Astronautica, v. 121, n. 2016, p. 144–152, 2016.

GUO, L.; FAN, D.; LI, Q. **Variable emittance behavior of smart radiative coating**. Mater. Res. Express, v. 3, n. 2016, p. 1-10,2016.

FERREIRA, H. B. **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) – Instituto Nacional de Pesquisas, São José dos Campos, 2016.

FERREIRA, H. B. **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) – Instituto Nacional de Pesquisas, São José dos Campos, 2018.

TACHIKAWA, S.; et al., Smart radiation device based on a perovskite manganese oxide. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MATERIALS IN A SPACE ENVIRONMENT, 9., 2003, Noordwijk, The Netherlands. **Proceedings...** Noordwijk: ESA SP-540, 2003. p. 41-47.

BELOUS, A.G.; V'YUNOV, O.; YANCHEVSKII, O. Z. **Effects of Chemical Composition and Sintering Temperature on the Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm y}$  Solid Solutions**. Inorganic Materials, v. 39, n. 2, p. 161–170, 2003.

TACHIKAWA, S.; et al., **In-Orbit Thermal Performance of a Smart Radiation Device**. SAE Technical Papers, v. 14, n. 1, p. 1-5, 2007.

TACHIKAWA, S.; et al., **Advanced Passive Thermal Control Materials and Devices for Spacecraft: A Review**. International Journal of Thermophysics, v.43, n. 91, p. 1-37, 2022.

Ube Industries, Ltd., Yamaguchi (JP). Akira Ohnishi; Sumitaka Tachikawa. **Method for designing sunlight reflection and heat radiation multilayer film**. US 8,712,736 B2, 19 abr. 2010, 29 abr. 2014.

EVANS, A. Design and Testing of the CubeSat Form Factor Thermal Control Louvers. In: CONFERENCE ON SMALL SATELLITE, 33., 2019, Utah, United States. **Annual...** Utah: AIAA/USU, 2019. p. 1-9.

ATHANASOPOULOS, N.; SIAKAVELLAS, J.N. Variable emissivity through multilayer patterned surfaces for passive thermal control: preliminary thermal design of a nano-satellite. INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SYSTEMS, 48t., 2018. New Mexico, United States. **Proceedings...** New Mexico: ICES-2018-296 8-12, 2018. p. 1-14.