



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
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 pelos
Dr. José Eduardo May e
Dr. Sergio Luiz Mineiro

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2023



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
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 pelos
Dr. José Eduardo May e
Dr. Sergio Luiz Mineiro

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2023

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 a 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 segundo relatório, referente a 12 meses de trabalho, traz a metodologia utilizada na produção de amostras sinterizadas do LSMO, a caracterização estrutural do material sinterizado, a construção de dispositivos para a avaliação de propriedades térmicas e imagens obtidas por câmeras térmicas das amostras em diferentes temperaturas. Os resultados das análises físicas mostram uma coerência com os resultados observados anteriormente pelo LAS. Os resultados das avaliações térmicas ainda carecem de ser analisados por software específico de maneira a determinar a emissividade em função da temperatura.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Dependência da dopagem de Sr na emissividade da LSMO.	1
Figura 2- Difratoograma de raios X do LSMO após sinterização a 1.300°C por 3h.	2
Figura 3- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas a) elétrons secundários, b) elétrons retro espalhados e c) superfície de fratura.	3
Figura 4- a) Imagem por MEV realizada por Ferreira (2018) do pó calcinado a 1100°C b) Imagem por MEV realizada por Ferreira (2018 e 2022) sinterizado a 1300°C (2018).....	3
Figura 5- Etapas de fabricação de pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM).	4
Figura 6- Pastilhas após a sinterização.....	5
Figura 7- Teste de densidade aparente de Arquimedes.	6
Figura 8- Amostras anodizadas de Alumínio 6061.	7
Figura 9- a) b) Adição da graxa térmica c) Câmera térmica filmando o ensaio d) Equipamentos utilizados.	8
Figura 10- Ensaio termográfico com as amostras de Alumínio 6061	9
Figura 11- Imagem por MEV do pó precursor.....	10
Figura 12- Imagem por MEV, superfície de fratura da amostra sinterizada.	10
Figura 13- Difração de raio-X da amostra sinterizada.	12
Figura 14- Imagens da câmera térmica a) 22°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 50°C, e) 60°C, f) 70°C ..	13

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Pós percursos.	5
Tabela 2- Resumo dos parâmetros utilizados em cada etapa do processo.	6

SUMÁRIO

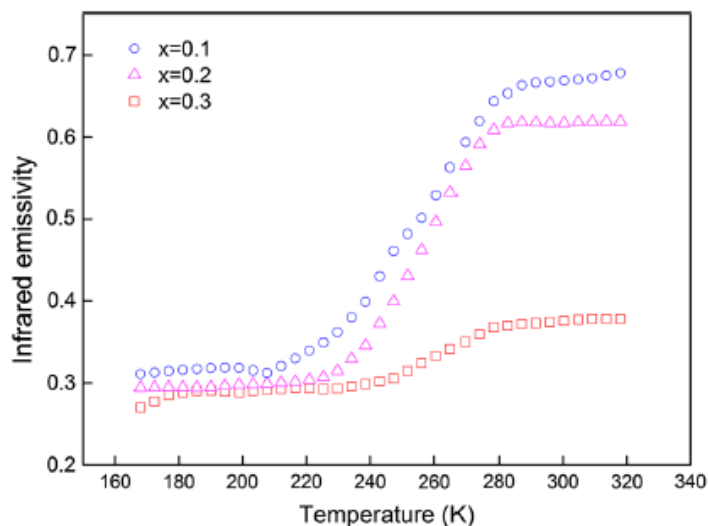
1. Introdução	1
2. Metodologia	4
2.1. Fabricação das amostras de LSMO	4
2.1.1. Avaliação de Densidade Aparente	6
2.1.2. Avaliação por Difração de Raio-X	7
2.1.3. Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura	7
2.2. Fabricação das amostras de Alumínio 6061	7
3. Imageamento térmico	7
3.1. Amostras de LSMO	7
3.2. Amostras de Alumínio 6061	9
4. Resultados e Discussões	9
4.1. Densidade Aparente e Densidade Relativa	9
4.3. Difração de Raio-X	12
4.4. Imageamento térmico	12
5. Conclusões	14
6. Referências	14

1.Introdução

Em trabalho anterior uma revisão bibliográfica foi realizada de maneira a prover critérios de comparação para os produtos deste trabalho. Assim, visando manter esta comparação, são reproduzidos na sequencia os resultados encontrados na literatura que servirão de subsídios nesta comparação.

De acordo Wang (2015) há uma dependência da dopagem de Sr na emissividade, Figura 1. Observa-se que dopagens entre 10 e 20% de Sr resultam em uma variação brusca da emissividade próximo temperatura ambiente. Em dopagem com 30% de Sr esta característica não é mais observada.

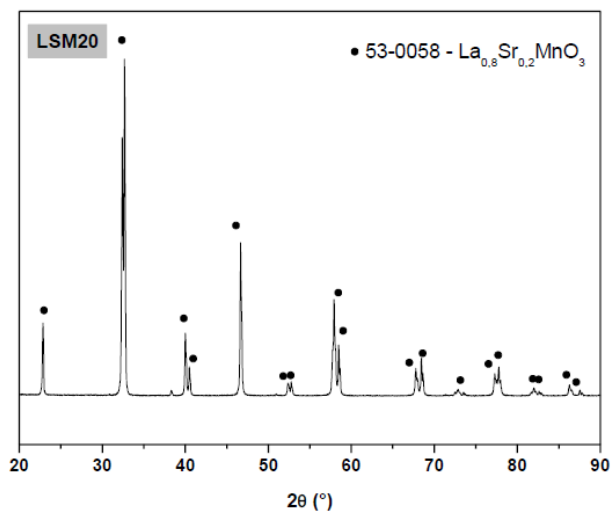
Figura 1- Dependência da dopagem de Sr na emissividade da LSMO.



Fonte: Wang (2015).

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° por 24h, uma pré calcinação do La₂O₃ 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 2 traz o difratograma de raios X do LSMO obtido.

Figura 2- Difratoograma de raios X do LSMO após sinterização a 1.300°C por 3h.



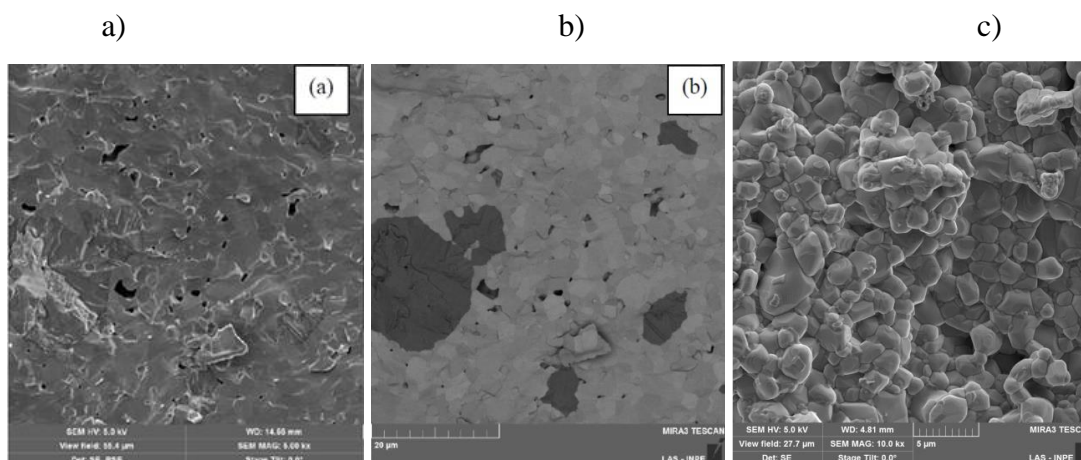
Fonte: Santana (2020).

Para este LSMO, Santana (2020) obteve uma temperatura de Curie de cerca de 32°C.

Já com relação à densidade aparente, foi encontrada por Ferreira (2016) uma densidade de 90,5%.

Os trabalhos de Ferreira (2016; 2018), realizado no próprio INPE, estudou a rota de fabricação por sinterização dos precursores La₂O₃, MnO₂ e SrCO₃ misturados, moídos, calcinados e sinterizados em uma proporção de La_{0,825}Sr_{0,175}MnO₃. Neste trabalho, observou-se que a temperatura de 1.300°C por 6h foi a que obteve melhores resultados quanto a formação do LSMO, em comparação as estruturas sinterizadas a 1250°C e 1.350°C. A 1.350°C houve a formação de fases secundárias e a 1.250°C a sinterização resultou em uma estrutura menos densa. A Figura 3 mostra as estruturas observadas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e de fratura.

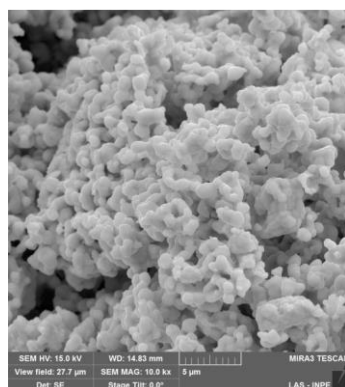
Figura 3- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas a) elétrons secundários, b) elétrons retro espalhados e c) superfície de fratura.



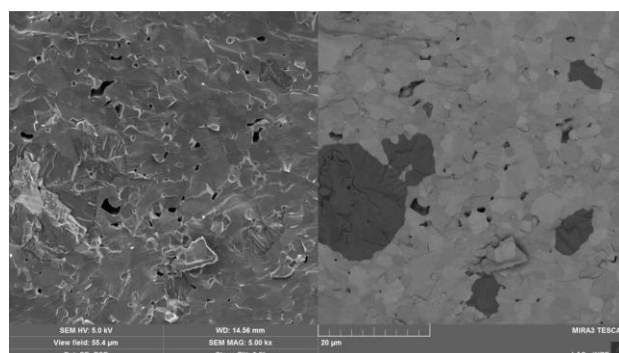
Fonte: Ferreira (2016).

Figura 4- a) Imagem por MEV realizada por Ferreira (2018) do pó calcinado a 1100°C b) Imagem por MEV realizada por Ferreira (2018) sinterizado a 1300°C

2018



Pó calcinado 1100°C



Sinterizado a 1300°C

Fonte: Ferreira (2018)

2. Metodologia

2.1. Fabricação das amostras de LSMO

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. Esta composição também foi a estudada anteriormente por Ferreira (2016; 2018).

As etapas de preparação e sinterização das amostras foram detalhadas no primeiro relatório.

A Figura 5 mostra as etapas de processos utilizados na produção das pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO).

Figura 5- Etapas de fabricação de pastilhas cerâmicas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM).



Fonte: Autor (2022).

Cerca de 10g dos pós precursores de La_2O_3 , MnO_2 e SrCO_3 , pesados em uma proporção de acordo com a Tabela 1, foram misturados em um moinho de bolas de alumina com

cerca de 5mm e peso total de 10g. Após cada mistura o pó foi seco, em estufa a 110°C, e desaglomerado em peneira mesh #100 e em seguida calcinado.

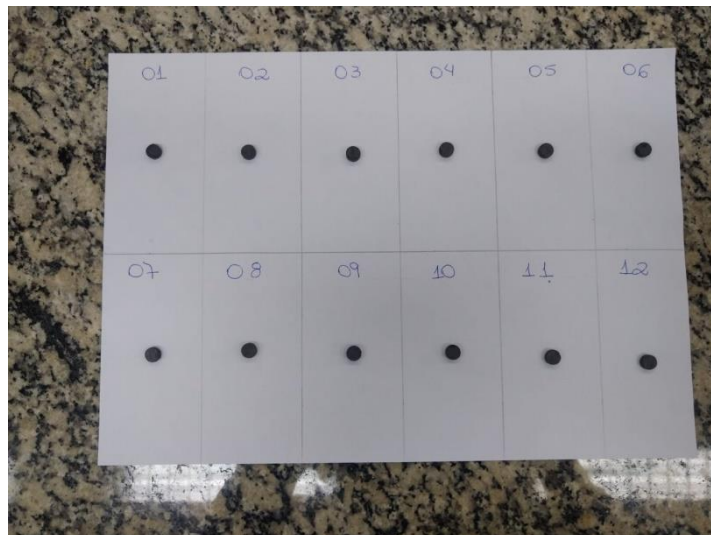
Tabela 1- Pós precursores.

Precursores	Marca	Pureza (%)	La _{0,825} Sr _{0,175} MnO ₃ (g)
La ₂ O ₃	Vetec	99,9	5,771
MnO ₂	Aldrich	99,0	3,733
SrCO ₃	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° por 6h. Foram realizadas 4 calcinações. Após a 4° 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. Após a prensagem as pastilhas foram sinterizadas em forno de resistência elétrica (Fortelab) a 1.300°C por 6h em atmosfera ambiente.

Figura 6- Pastilhas após a sinterização.



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 2 mostra um resumo dos parâmetros utilizados em cada etapa do processo.

Tabela 2- Resumo dos parâmetros utilizados em cada etapa do processo.

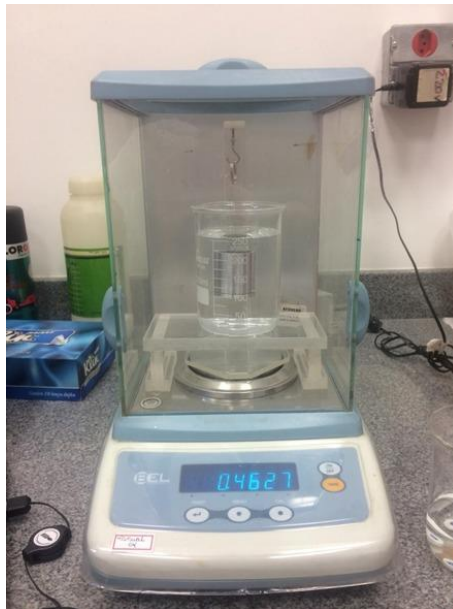
Atividade	Parâmetros
Secagem Estufa: MnO ₂ e o SrCO ₃	250°C por 3h
Secagem Estufa: La ₂ O ₃	900°C por 2h
Mistura Moinho	200rpm por 60min álcool isopropílico
Secagem Estufa Qumis	100°C por 1h
Desaglomeração Peneira	100 mesh
Calcinação Mulfla EDG 1800	4 vezes; 1.100°C; 10°C/min; 6h
Compactação Prensa Tecmar	Matriz Ø9mm; 160Mpa uniaxial; 5% PVA; estearina
Sinterização Forno	1300°C 10°C/min; 6h para densidade 95%

Fonte: Autor (2022).

2.1.1. Avaliação de Densidade Aparente

Amostras de LSMO foram avaliadas quanto a sua densidade aparente por Arquimedes.

Figura 7- Teste de densidade aparente de Arquimedes.



Fonte: Autor (2023)

2.1.2. Avaliação por Difração de Raio-X

Amostras de LSMO foram avaliadas por difração de raio X, em um equipamento Panalytical do LAS/INPE, com radiação $\text{CuK}\alpha$ em 40kV e 35mA, na faixa de $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ e varredura com passo angular de $0,05^\circ$.

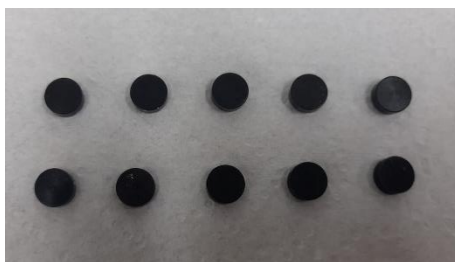
2.1.3. Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras de LSMO na forma de pó precursor e do sólido sinterizado foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio de emissão de campo (FEG) da marca Tescan modelo Mira3 acoplado a uma estação de trabalho, alocado no LAS/INPE.

2.2. Fabricação das amostras de Alumínio 6061

Amostras de Alumínio 6061, material inicialmente utilizado na aplicação desejada, foram anodizados a temperatura ambiente, com tensão aproximada de 18V e corrente aplicada de 2,1 A, durante 40 min, sendo as concentrações de ácido sulfúrico e o alumínio dissolvido respectivamente 90g/l e 4g/l, e feito a coloração no banho de 3,5L com 63g de sulfato, 35ml de ácido, e 35g de anodal, o processo foi realizado 2 vezes, com 5 amostras cada.

Figura 8- Amostras anodizadas de Alumínio 6061.



Fonte: Autor (2023)

3. Imageamento térmico

3.1. Amostras de LSMO

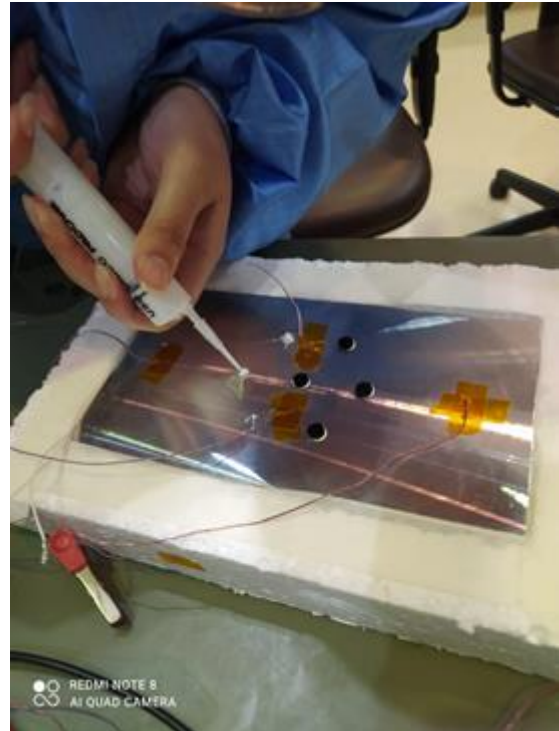
Amostras de LSMO foram avaliadas termicamente por meio de imageamento com o uso de uma câmera térmica marca Flir, modelo SC 660. A Figura 9 mostra o dispositivo construído para a aquisição das imagens. Nas Figuras 9a) e 9b) observa-se a adição de

graxa térmica onde foram inseridas as amostras de LSMO. A Figura 9c) mostra a câmera térmica usada no teste enquanto a Figura 9d) mostra os equipamentos utilizados para realizar o teste, sendo eles, um Datalogger da marca Agilent modelo 34970a e uma fonte da marca Agilent modelo e3634a.

Figura 9- a) b) Adição da graxa térmica c) Câmera térmica filmando o ensaio d) Equipamentos utilizados.



a)



b)



c)



d)

Fonte: Autor (2023)

3.2. Amostras de Alumínio 6061

Amostras de Alumínio 6061 anodizadas de acordo com a norma ECSS-Q-ST-70-03C *Black-anodizing of metals with inorganic dyes* foram produzidas e avaliadas termicamente da mesma maneira que as amostras de LSMO. As amostras de alumínio anodizado servirão como comparação quanto a emissividade, quando comparadas às amostras de LSMO, dado que sua emissividade é mencionada na norma. Na Figura 10 observam-se as amostras sendo analisadas e a câmera termográfica gravando o ensaio.

Figura 10- Ensaio termográfico com as amostras de Alumínio 6061



Fonte: Autor (2023)

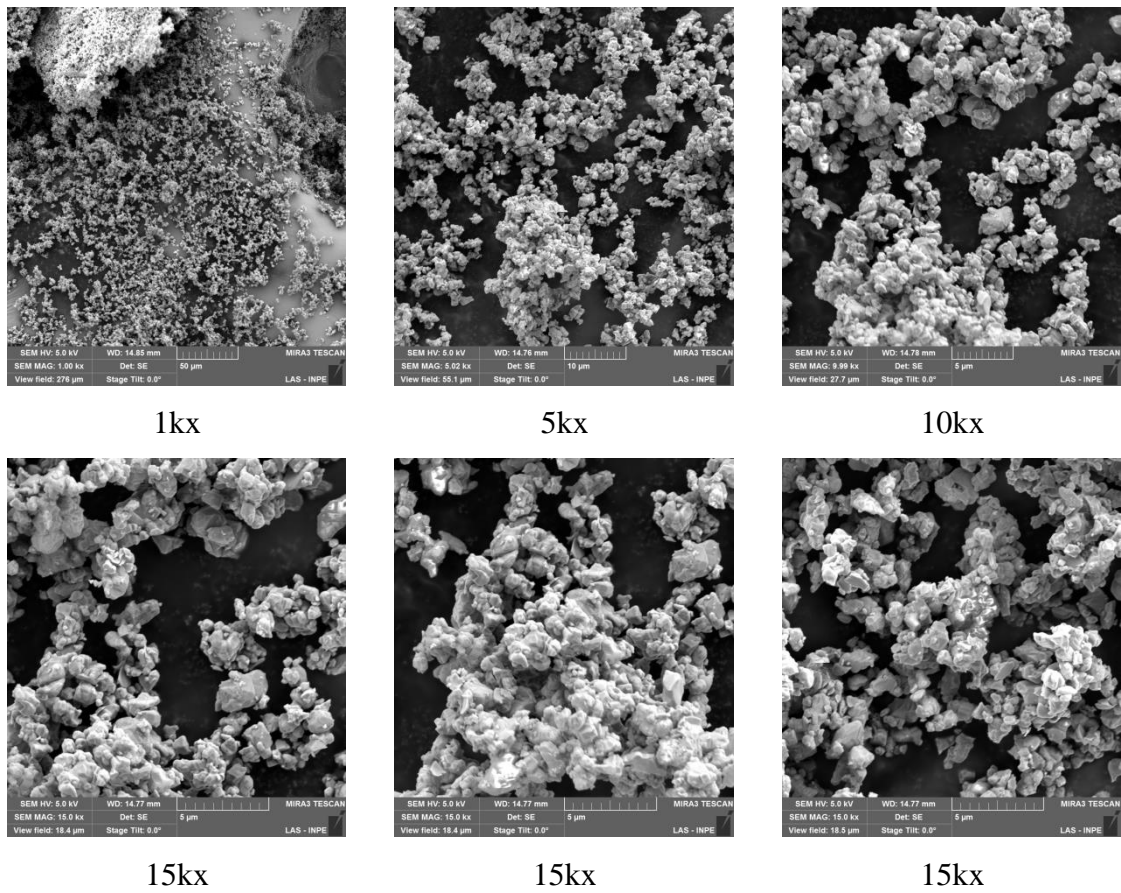
4. Resultados e Discussões

4.1. Densidade Aparente e Densidade Relativa

O resultado obtido para a densidade aparente foi de $5,59\text{g/cm}^3$. A densidade relativa (DR) foi calculada pela relação entre a densidade aparente e a densidade teórica da ficha padrão de difração de raios X do ICDD com valor de $6,51\text{g/cm}^3$ para o LSMP. A densidade aparente encontrada foi de 85,86%, valor similar ao obtido por Ferreira (2016), 90,5%. A diferença encontra-se no fato de que as amostras foram produzidas neste trabalho por prensagem uniaxial, enquanto que no de Ferreira (2016) foram obtidas por prensagem em duas etapas, prensagem uniaxial e posteriormente prensadas isostaticamente.

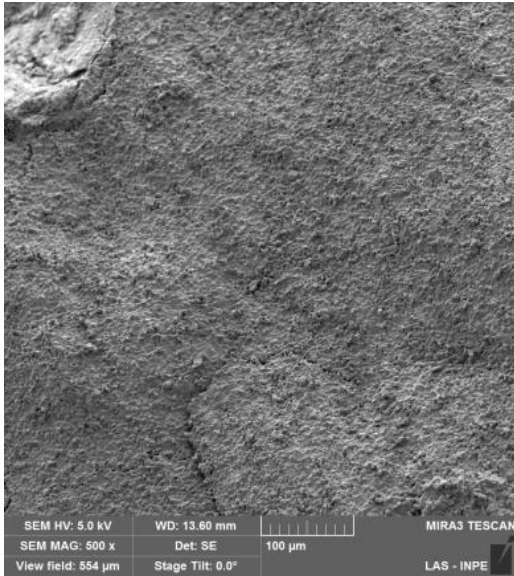
4.2. Microscopia Eletrônica

Figura 11- Imagem por MEV do pó precursor.

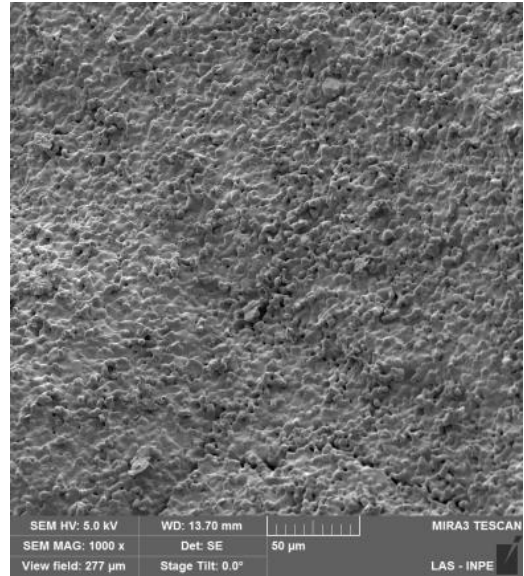


Fonte: Autor (2022)

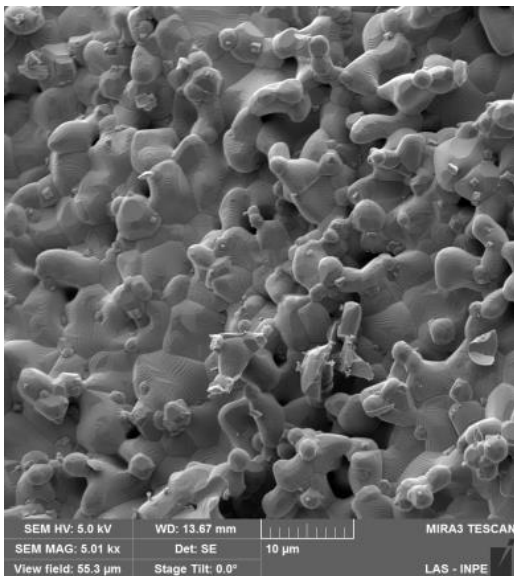
Figura 12- Imagem por MEV, superfície de fratura da amostra sinterizada.



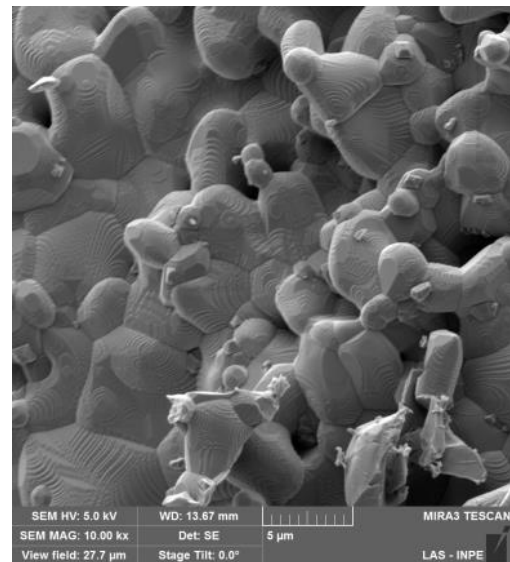
500x



1kx



5kx



10 kx

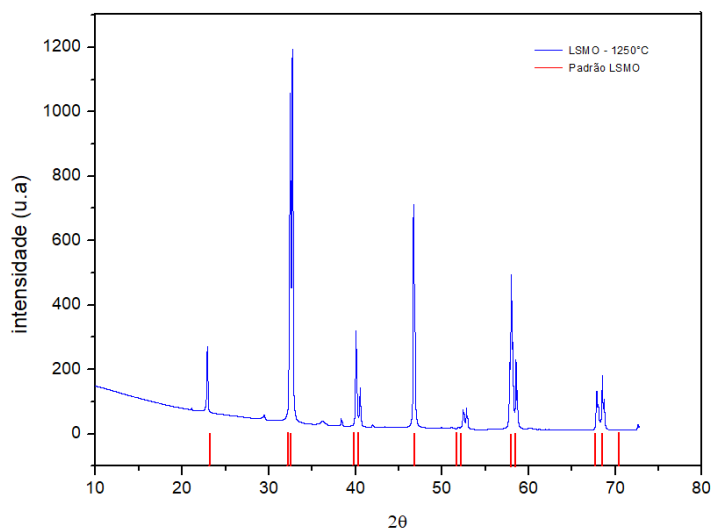
Fonte:

Observa-se que os pós obtidos, bem como as superfícies de fratura dos sólidos sinterizados são similares aos obtidos anteriormente por Ferreira (2018), Figura 3.

4.3. Difração de Raio-X

A Figura 13 mostra a difração de raio-X da amostra sinterizada. Observam-se os picos característicos da estrutura do LSMO, similar aos observados por Santana (2020), Figura 02.

Figura 13- Difração de raio-X da amostra sinterizada.



Fonte: Autor

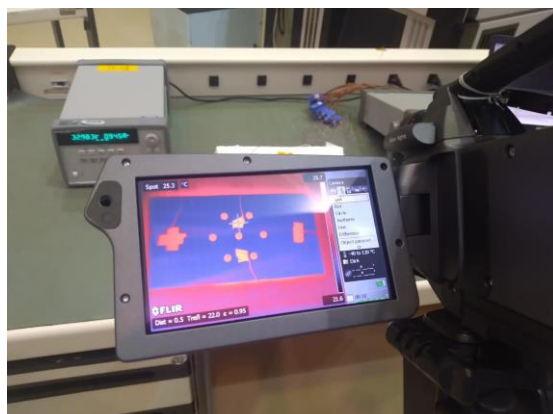
4.4. Imageamento térmico

A Figura 14 traz as imagens obtidas pela câmera térmica durante o ciclo de aquecimento das amostras.

Figura 14- Imagens da câmera térmica para as amostras de LSMO a) 22°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 50°C, e) 60°C, f) 70°C



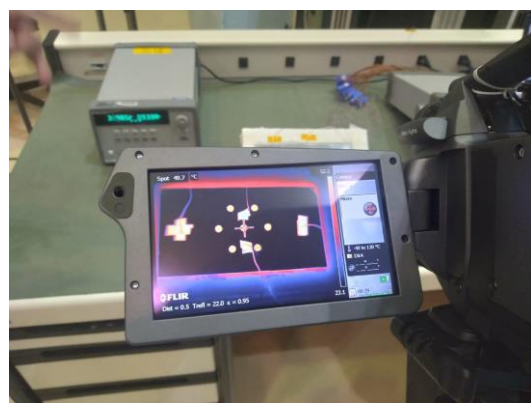
22°C



30°C



40°C



52°C



60°C



70°C

Fonte: Autor (2023)

Os resultados obtidos ainda estão sendo avaliados. Para tanto, um software específico será utilizado na obtenção da emissividade das amostras em diferentes temperaturas.

5. Conclusões

De acordo com o observado nas atividades relatadas, referentes aos doze meses de trabalho 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 (LAS) da Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT), de maneira a fornecer as amostras que puderam ser avaliadas fisicamente, por MEV, Raio-X, densidade e termicamente pelo grupo de Engenharia do Produto em conjunto ao grupo de Controle Térmico, ambos da Divisão de Mecânica e Controle Espacial. Os resultados das análises físicas mostram uma coerência com os resultados observados anteriormente pelo LAS. Os resultados das avaliações térmicas ainda carecem de ser analisados por software específico de maneira a determinar a emissividade em função da temperatura.

6. Referências

WANG, C.B.; SHEN, Y. J.; LI, L. **Temperature dependence of transport behavior and thermochromic property of spark plasma-sintered (La,Sr)MnO₃ bulk ceramics**. Mater Sci, v. 50, n. 1, p. 5593-5598, 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.

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.

BRAZ, B. M. Materiais cerâmicos com emissividade variável para uso em sistemas térmicos de satélites Relatório final de projeto de iniciação científica (PIBIC/CNPq/INPE) – Instituto Nacional de Pesquisas, São José dos Campos, 2022.