# UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

## **CENTRO TECNOLÓGICO**

# PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Lucas Corrêa de Almeida

Estudo da difusividade térmica em amostras cerâmicas de

 $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$  com x entre 0 e 0, 3

Vitória

2013

Lucas Corrêa de Almeida

#### Estudo da difusividade térmica em amostras cerâmicas de

## $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ com x entre 0 e 0, 3

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

Vitória

2013

# FICHA CATALOGRÁFICA

# FOLHA DE APROVAÇÃO

"A persistência é o menor caminho do êxito."

(Charles Chaplin)

# DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus, a minha esposa Caroline, aos meus Pais Alcino e Elizabeth, minha irmã Marcela e aos meus amigos que sempre torceram por mim.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me conceder o dom da vida e estar sempre ao meu lado.

A minha esposa Caroline, pela atenção, ajuda, carinho e paciência nos meus momentos de ausência.

Aos meus pais, Alcino e Elizabeth, por terem lutado para meu desenvolvimento como ser humano.

Aos meus avós, Antônio e Irady, por sempre desejarem o meu crescimento e pelas prosas nos momentos de descontração.

A toda minha família por me apoiar mesmo estando distante.

Em especial, ao meu amigo Gustavo, pela ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos que fiz durante este período, em especial Anderson, Evandro, Erick Juliana, Marcio e Marcelo.

Ao professor Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, meu orientador, por acreditar em mim.

Ao grupo de pesquisa do laboratório PRESLAB-UFES pelo apoio e aprendizado.

A Janaina Bastos Depianti pelo apoio durante o trabalho.

A Capes pela ajuda financeira.

#### RESUMO

Estudamos compostos cerâmicos com estrutura do tipo dupla perovsquitas ordenadas com ampla aplicabilidade em transdutores de pressão utilizando eletrônica de spins. Para tanto uma caracterização da microestrutura e das propriedades térmicas dessas cerâmicas, produzidas através da reação de estado sólido, foi detalhada. Análises de microscopia eletrônica de varredura nos forneceram detalhes e características sobre os contornos de grão e a distribuição dos tamanhos dos mesmos. A análise da difusividade térmica foi feita com uso do Método Flash Laser que tem como vantagem a determinação simultânea dos parâmetros termodinâmicos  $\alpha$ ,  $c_p e k$  em curto intervalo de tempo. Obtivemos aqui, pela primeira vez, valores sobre a difusividade térmica das cerâmicas duplas perovsquitas:  $Ca_2MnReO_6$  e dopadas com ítrio ( $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ ).

Palavras-chave: método flash, difusividade térmica, junção de grão.

### ABSTRACT

We studied compounds with ceramic structure of kind double perovskytes sorted with wide applicability in pressure transducers using electronic spins. A characterization of microstructure and thermal properties of these ceramics, produced by solid state reaction, was detailed. Analyzes of scattering electronic microscopy images provided us details and characteristics on the contours of grain and the distribution of the sizes of the same. The analysis of thermal diffusivity was made with use of laser Flash method which has the advantage to simultaneous determination of thermodynamic parameters  $\alpha$ ,  $c_p$  and k in short time interval. For the best our knowledge, it was first time that, the thermal diffusivity estimative of double perovskyte ceramic:  $Ca_2MnReO_6$  doped with yttrium ( $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ ) was estimated.

Keywords: flash method. thermal diffusivity. grain junction.

# LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: proporção de composição da amostra $Ca_2MnReO_6$ (não dopada)	70
Tabela 5.2: Análise estequiométrica da amostra $Ca_2MnReO_6$ (não dopada)	70
Tabela 5.3: Proporção de composições da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A)	72
Tabela 5.4: Análise estequiométrica da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A)	72
Tabela 5.5: Proporção de composições da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (dopada B)	74
Tabela 5.6: Análise estequiométrica da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (dopada B)	74
Tabela 5.7: Parâmetros da distribuição gama ( $\lambda e \eta$ ), tamanho médio de junção (< d >), variância	( <i>σ</i> )
e a incerteza encontrada para cada amostra	77
Tabela 5.8: Média do número de medidas	78
Tabela 5.9: Dimensões das amostras estudadas	78
Tabela 5.10: Medidas de difusividade e incerteza para cada amostra estudada	82

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Interação de dupla troca proposto por Zener
Figura 4.1: Rampa de aquecimento dos dois primeiros tratamentos térmicos da amostra $Ca_2MnReO_6$
(não dopada)
Figura 4.2: Rampa de aquecimento realizada para eliminação das fases residuais da amostra
$Ca_2$ MnRe $O_6$ (não dopada)
Figura 4.3: Resultado da difraçã obtido por Depianti (2013) para estrutura $Ca_2MnReO_6$ (não dopada).
Figura 4.4: Rampa de aquecimento dos dois primeiros tratamentos térmicos da amostra
$Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_{6}$ (dopada A)
Figura 4.5: Padrão de difração para a amostra considerando os dois primeiros tratamentos térmicos
da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A) (Depianti 2013)
Figura 4.7: Resultado final da difração de raios-X obtido por Depianti (2013) para estrutura
<i>Ca</i> <sub>1,9</sub> <i>Y</i> <sub>0,1</sub> <i>MnReO</i> <sub>6</sub> (dopada A)
Figura 4.6: Rampa de aquecimento realizada para eliminação das fases residuais da amostra
<i>Ca</i> <sub>1,9</sub> <i>Y</i> <sub>0,1</sub> <i>MnReO</i> <sub>6</sub> (dopada A)
Figura 4.8: Rampa de aquecimento dos dois primeiros tratamentos térmicos da amostra
<i>Ca</i> <sub>1,7</sub> <i>Y</i> <sub>0,3</sub> <i>MnReO</i> <sub>6</sub> (dopada B)
Figura 4.9: Padrão de difração para a amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (dopada B) após os tratamentos
térmicos (Depianti 2013) 40
Figura 4.10: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura
(Maliska)
Figura 4.11: Incidência e espalhamento dos elétrons e espalhamento dos fótons na amostra (Carl
Zeiss)
Figura 4.12: Interação do feixe de elétrons incidente na amostra
Figura 4.13: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)
Figura 4.14: Condições de contorno para o desenvolvimento do método flash do pulso de energia 47
Figura 4.15: Medida de difusividade térmica, de acordo com Parker et al. (1961)
Figura 4.16: curvas de transiente de temperatura na face oposta do material para pulsos quadrados e
diferentes valores de $ au$
Figura 4.17: Curvas adimensionalizadas e normalizadas do transiente de temperatura para pulsos
quadrados e diferentes valores de $ au$
Figura 4.18: Simulações apresentando curvas das respostas na face oposta da amostra considerando
valores crescentes de perdas de calor. (Grossi 2002)58
Figura 4.19: Curvas adimensionalizadas e normalizadas do transiente de temperatura na face oposta
da amostra considerando valores crescentes de perdas de calor. (Grossi 2002)

Figura 4.20: Esquema da bancada de medição para determinação de propriedades termofísica
através do método Flash de laser do PRESLAB – UFES60
Figura 4.21: Esquema de aquecimento da parte superior traseira ou inversa desconsiderando os
efeitos de perda de energia e pulso finito61
Figura 4.22: Formato da amostra a ser medida
Figura 5.1: Imagem micrográfica do composto $Ca_2MnReO_6$ (não dopada), com ampliação 2,00 Kx 68
Figura 5.2: Imagem micrográfica do composto $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A), com ampliação 4,00 Kx.
Figura 5.3: Imagem micrográfica do composto $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (dopada B), com ampliação 5,00 Kx.68
Figura 5.4: MEV do composto $Ca_2MnReO_6$ (não dopada) no topo e imagem do MEV e abaixo a
composição de cada região demarcada69
Figura 5.5: MEV do composto $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A) no topo e abaixo a composição de cada
região demarcada71
Figura 5.6: MEV do composto $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (dopada B) no topo e imagem do MEV e abaixo a
composição de cada região demarcada73
Figura 5.7: Medidas das junções de grão realizadas na amostra de $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A)
através do programa Corel DRAW X6 na imagem micrográfica
Figura 5.8 Histograma do tamanho médio de junção e distribuição gama feita para determinação
estatística dos tamanhos de junções da amostra $Ca_2MnReO_6$ (não dopada)
Figura 5.9 Histograma do tamanho médio de junção e distribuição gama feita para determinação
estatística dos tamanhos de junções da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (dopada A)
Figura 5.10 Histograma do tamanho médio de junção e distribuição gama feita para determinação
estatística dos tamanhos de junções da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (dopada B)77
Figura 5.11: Transiente experimental com os erros de temperatura da amostra $Ca_2MnReO_6$ (não
dopada)
Figura 5.12: Difusividade térmica obtida através do método flash para a amostra $Ca_2MnReO_6$ (não
dopada)
Figura 5.13: Transiente experimental com os erros de temperatura da amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$
(dopada A) 80
Figura 5.14: Difusividade térmica obtida através do método flash para a amostra $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$
(dopada A) 80
Figura 5.16: Transiente experimental com os erros de temperatura da amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$
(dopada B)
Figura 5.16: Difusividade térmica obtida através do método flash para a amostra $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$
(dopada B)

# SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA	III
FOLHA DE APROVAÇÃO	IV
DEDICATÓRIA	VI
AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
SUMÁRIO	XIII
1 - INTRODUÇÃO	15
1.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS	
1.2 – PEROVSQUITAS	
2 - DUPLAS PEROVSQUITAS ORDENADAS	19
3 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DA MATÉRIA	23
3.1 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	23
3.2 - EQUAÇÃO DE CONDUÇÃO DE CALOR EM SÓLIDOS	25
3.3 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA	
4- MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 - PREPARAÇÃO E SINTESE DAS AMOSTRAS	
4.1.1 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA $ m Ca_2MnReO_6$ (Não Dopada)	33
4.1.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ (DOPADAS)	35
4.2 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS	40
4.2.1 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	40
4.2.2 – MÉTODO FLASH OU MÉTODO DO FLUXO DE ENERGIA – LFA (LASER FLASH ANALYSIS)	
4.2.3 ARRANJO EXPERIMENTAL	59
4.3 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA E TAMANHO MÉDIO DAS JUNÇÕES	63
4.3.1 - AVALIAÇÃO E EXPRESSÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO	63
4.3.2 FUNÇÃO E DISTRIBUIÇÃO GAMA	65
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	67
5.2 - RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRONICA (MEV)	67
5.3 RESULTADO DA ESTATÍSTICA DAS JUNÇÕES ENTRE OS GRÃOS	74

5.4 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA	78
6 - CONCLUSÕES	83
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICE A	90

# 1 – INTRODUÇÃO

#### **1.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS**

As propriedades térmicas: condutividade térmica, a difusividade térmica e calor específico são as três propriedades físicas mais importantes de um material na forma algébrica. Estas relatam o comportamento do material à gradientes de temperatura e propagação do calor.

No que se refere à difusividade térmica, esta propriedade é a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la e a condutividade térmica fornece uma indicação da taxa segundo a qual a energia é transferida pelo processo de difusão (INCROPERA, 2008).

O fluxo de calor em sólidos eletricamente condutores é devido quase que exclusivamente aos elétrons. Porém, em materiais onde a movimentação dos elétrons é praticamente nula, como os cerâmicos, a propagação ocorre somente através da vibração da rede cristalina (fônons).

Recentemente, os métodos transientes de troca de calor têm sido os métodos mais utilizados na determinação das propriedades térmicas de materiais. Neste trabalho foi usado um método conhecido como método *flash* ou método do fluxo de energia que consiste na análise da difusão de calor.

As vantagens deste método são:

- curto tempo para a realização da medição, em torno de 6 segundos;
- amostras de pequena massa (aproximadamente 1g);
- processo de aquecimento sem contato;
- sistema de medição de temperatura sem contato da fonte térmica com a amostra;

- efeito relativamente pequeno das perdas de calor na amostra;
- medições em metais, ligas, cerâmicos, semicondutores, filmes, líquidos, compósitos dispersos e altamente heterogêneos, compósitos em camadas, resistência de contato térmico entre camadas e materiais nucleares (TAYLOR, 1978);
- medições de propriedades próximo à região de transição de fase do material;
- limitação das variações de temperatura da amostra a 1 *K*;
- elevada exatidão, com erros menores que 0,5% (TAYLOR, 1978);
- ampla faixa de medição de valores de Difusividade Térmica (entre 1 x 10<sup>-7</sup> a 1 x 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>/s), abrangendo assim desde materiais altamente condutores a materiais altamente isolantes térmicos;
- medições de propriedades em uma grande faixa de temperaturas de 80 K a 2.500 K;
- medições de propriedades de materiais anisotrópicos (extensão da análise para fluxo bidimensional e tridimensional);
- possibilidade de medição simultânea da Difusividade Térmica (α), da Capacidade Calorífica Volumétrica (ρ c<sub>p</sub>) e da Condutividade Térmica (k).

Mesmo com inúmeras vantagens existem barreiras experimentais para este método. Algumas correções foram propostas, sendo as principais:

- influência da forma do pulso de energia emitido pelo laser, (PARKER *et al.*, 1961; HECKMAN, 1972);
- efeito do tempo de pulso finito do laser, que teoricamente deve ser infinitesimal, em relação ao transiente de temperatura na face oposta da amostra, (CAPE e LEHMAN, 1963; TAYLOR e CAPE, 1964; HECKMAN, 1972; TAKAHASHI e MURABAYASHI, 1975);

- efeito do aquecimento não uniforme da amostra, (TAKAHASHI e MURABAYASHI, 1975);
- incerteza na medição da variação de temperatura na face oposta, (TAYLOR, 1978);
- o efeito das trocas térmicas entre a amostra e o ambiente durante o experimento, (PARKER e JENKINS, 1962; COWAN, 1963; CAPE e LEHMAN, 1963; WATT, 1966; HECKMAN, 1973);
- determinação simultânea das propriedades termofísicas, da Difusividade Térmica (α), da Capacidade Calorifica Volumétrica (ρ c<sub>p</sub>) e da Condutividade Térmica (k); (GROSSI, 2003).

#### 1.2 - PEROVSQUITAS

Descritas pela primeira vez por Gustav Rose (1830) as perovsquitas são óxidos de metais de transição com estrutura semelhantes ao titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ) e foram assim denominadas em homenagem ao mineralogista russo A. Von Perovskji. A perovsquita desperta grande interesse científico e tecnológico devido sua capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo diferentes dopagens ou substituição de átomos em seus sítios.

De fórmula química  $ABX_3$ , onde  $A \in B$  podem ser cátions bivalentes ou trivalentes com um sistema cristalino cúbico (perovsquitas), são geralmente materiais cerâmicos combinando elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio e possuem arranjo atômico particular.

A estabilidade das estruturas tipo perovsquita  $ABX_3$  é dada pela primeira derivada da energia eletrostática (energia de Madelung) atingida se os cátions ocupam as posições de octaedros unidos pelos vértices; assim o primeiro pré-requisito para uma perovsquita  $ABX_3$ ser estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais (PEREZ, 2000). Para que haja estabilidade numa perovsquita  $ABX_3$ , esta deve atender às seguintes condições:

- O cátion *B* deverá ter preferência pela coordenação octaédrica e que se tenha uma carga efetiva sobre este cátion.
- O cátion *A* deverá ter o tamanho adequado para que o mesmo ocupe o interstício aniônico criado pelos octaedros de vértices compartilhados.

Quando *A* for grande demais, o comprimento da ligação B - X não pode ser otimizado e um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas aparece como arranjo competitivo. Quando muito pequeno, as ligações A - X estabilizam em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion *A*.

Mesmo que se tenha um grande número de perovsquitas simples,  $ABX_3$ , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo numeroso de compostos conhecidos como perovsquitas duplas ordenadas,  $A_2BB'X_6$ ; onde A é ocupado por um íon alcalino-terroso ou terra-rara e os sítios B são ocupados alternadamente por íons de algum metal de transição.

O restante desta dissertação está organizada da seguinte forma

O capítulo 2 faz uma breve revisão histórica das duplas perovsquitas e sua organização estrutural.

O capítulo 3 contém uma breve revisão teórica sobre as propriedades térmicas da matéria, sendo estas a condutividade e difusividade térmica.

O capítulo 4 apresenta os materiais estudados e as técnicas de preparo bem como os aspectos teóricos associados com a técnica utilizada para análise destes materiais.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos nestes trabalhos.

O capítulo 6, finalmente, apresenta as conclusões e as propostas futuras.

### 2 - DUPLAS PEROVSQUITAS ORDENADAS

As perovsquitas foram determinadas experimentalmente pela primeira vez pelos físicos holandeses Jonker e Van Santem (1950). Ao estudarem manganitas  $AMnO_3$  (com *A* sendo um íon bivalente ou trivalente) conseguiram uma correlação da temperatura de Curie ( $T_c$ ), a resistividade elétrica  $\rho$  e a magnetização de saturação  $M_s$ .

As manganitas de valência mista  $R_{1-x}A_xMnO_{3+d}$  (R – terras raras, A – metais bivalentes), inicialmente foram estudadas para desenvolvimento de ferromagnetos isolantes com grandes magnetizações para utilização em altas frequências. Descobriu-se complexos diagramas de fases para estes compostos, que podem apresentar diversas propriedades como as de metais e isolantes, cristais iônicos e covalentes, ordenamentos magnéticos, orbital e de carga e, entre outros, transições de fase induzidas por pressão química ou campo magnético externo.

Zener (1951) propôs um tipo de interação que explica a correlação entre o ferromagnetismo e a condutividade metálica nas manganitas que apresentavam valência mista, bem como comportamento ferromagnético encontrado nos trabalhos de Jonker e Van Santem (1950). Zener nomeou esta interação de dupla troca, pois imaginou que a transferência de um elétron de um íon Mn para outro Mn adjacente ocorria com o auxílio do oxigênio localizado entre eles. Este mecanismo descreve uma transferência instantânea de um elétron do íon  $Mn^{+3}$  para o oxigênio  $0^{-2}$  vizinho, e no mesmo instante, um elétron se transfere do íon  $0^{-2}$  para o manganês  $Mn^{+4}$  vizinho. Por fim Zener calculou e definiu que no estado mais favoravelmente energético entre os elétrons dos dois átomos  $Mn^{+3}$  e  $Mn^{+4}$  os elétrons de valência têm spins paralelos. Um esquema desta interação está representado na Figura 2.1.



Figura 2.1: Interação de dupla troca proposto por Zener.

Os íons  $Mn^{3+}$  transferem um elétron para o átomo de oxigênio e este por sua vez o transfere ao íons  $Mn^{4+}$  (Figura 2.1(a)). O primeiro muda seu estado de oxidação para 4 + e o último para 3 + (Figura 2.1 (b)).

J. Longo e R. Ward (1961) publicaram o primeiro trabalho envolvendo duplas perovsquitas com comportamento ferrimagnético acima da temperatura ambiente, onde sintetizaram duplas perovsquitas a base de rênio,  $A_2BReO_6$ , com o sítio *B'* sendo ocupado por um átomo de rênio e o sítio *B* por outro metal de transição. Salienta-se nesta publicação uma especulação entre a relação estrutural e a propriedade magnética. Discutiu-se também uma divergência entre as teorias conhecidas de magnetismo e a explicação da interação magnética entre os átomos do sítio B.

Posteriormente, Ward e Sleight (1962), estudaram propriedades elétricas e magnéticas nesses materiais. Encontraram barreiras para produzir amostras monofásicas ou livres de impurezas, nas amostras de 1961, com relação à magnetização dos compostos. Além disso, descreveram a divergência das medidas dos momentos magnéticos efetivos das duplas perovsquitas (com base de rênio ou ósmio) com o valor para esses momentos calculados. A discussão foi em termos do estado de oxidação dos átomos de  $R_e$  ou  $O_s$  e no fato da possibilidade de a estrutura não ser totalmente ordenada, isto é, quando não há uma sequência perfeita e alternada entre os elementos do sítio B e B'.

Petterson e Moeller (1963) fizeram um estudo com variações de elementos na posição do sítio B', onde estudaram duplas perovsquitas a base de molibdênio e

tungstênio. Obtiveram resultados que demostravam o comportamento ferromagnético em condições de temperatura acima da temperatura ambiente. Este resultado deu início a estudos diferenciados, pois as regras da supertroca não respondiam o ordenamento ferrimagnético dos sítios  $B \ e B'$ . Inesperadamente, descobriram comportamentos altamente condutores nos compostos  $A_2FeMoO_6$  e  $A_2FeReO_6$ .

Nas três décadas seguintes, pouco foi alterado neste campo. Kobayashi *et al.* (1998) publicaram estudos sobre as propriedades semi-metálicas do  $Sr_2FeMoO_6$ , e mostrou sua aplicação no campo da eletrônica de spin.

Sintetizadas por Depianti (2013), as duplas perovsquitas, estudadas neste trabalho, de composição  $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ , com x = 0,1 e 0,3 possuem as relações estequiométricas:

$$1,9CaO + 0,05Y_2O_3 + MnO_2 + ReO_2 \rightarrow Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6 + 0,025O_2$$
(4.3)

para x = 0,1, e

$$1,7CaO + 0,015Y_2O_3 + MnO_2 + ReO_2 \rightarrow Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6 + 0,075O_2$$
(4.4)

para x = 0,3

Investigando a influência do aumento de pressão hidrostática e química na temperatura de frustação magnética, Depianti (2013) concluiu que a dopagem com ítrio revelou uma expansão da célula unitária e também um aumento do sinal magnético devido à aproximação dos íons de manganês. A influência das pressões foi significativa para o aumento do sinal magnético. Por fim concluiu que a pressão química não influencia da mesma forma que a pressão hidrostática no material.

Este trabalho tem como objetivo determinar empiricamente a difusividade térmica das duplas perovsquitas dopadas com variações de ítrio (Y), com o sítio B ocupado pelo magnésio (Mn) e o B' com rênio (Re), e estabelecer uma relação com o tamanho das junções entre os grãos.

Para tanto utilizamos um laser de dióxido de carbono  $(CO_2)$  que possui um pulso de energia de comprimento de onda  $10^{-6} m$ , e se encontra no laboratório de Altas pressões – PRESLAB pertencente ao Centro de Ciências Exatas do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo.

Como objetivo desta dissertação temos a determinação da difusividade térmica de forma empírica das duplas perovsquitas  $Ca_2MnReO_6$ ,  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  e  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  e correlaciona-las perante o tamanho médio das junções entre os grãos suas junções.

# **3 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DA MATÉRIA**

A metrologia térmica dos materiais tem dois interesses fundamentais: o primeiro, permitir uma melhor compreensão física dos materiais, e o segundo contribuir na elaboração de projetos de engenharia que envolva adição e remoção de energia térmica. Neste contexto, este capítulo tem como objetivo situar o problema a ser estudado, apresentando algumas técnicas e o método de determinação da condutividade térmica, e, por conseguinte a difusividade térmica, através da equação de condução de calor.

## 3.1 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise térmica tem sido empregada historicamente nas áreas de pesquisa Entretanto, recentemente tem sido utilizada também em aplicações práticas, tais como controle de qualidade de produção, controle de processo e inspeção de materiais de todas as áreas.

A análise térmica engloba um conjunto de técnicas de investigação e controle de qualidade que possibilita a caracterização térmica dos materiais e a simulação em laboratórios de processos térmicos. Com o uso de equipamentos de análise térmica submete-se as amostras a determinadas condições de temperatura, de atmosfera e mecânicas. Estas técnicas aplicam-se principalmente em amostras poliméricas, orgânicas, cerâmicas, de vidro, metálicas e inorgânicas.

As técnicas mais largamente empregadas são:

 Termogravimetria (TG): A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura (T) ou tempo (t), enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar nos materiais, estabelecer a faixa de temperatura que adquirem composição química fixa, definida e constante, determinar a temperatura em que os materiais começam a se decompor e acompanha o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (MACHADO, 2008).

- Análise Térmica Diferencial (DTA): É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, faz esse método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase. (MACHADO, 2008).
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de detectar facilmente, pequenas variações de temperatura em dado material, e ainda, medir com precisão e exatidão o valor da entalpia (ΔH) (considerado um método quantitativo quanto à medição de calor) envolvido em eventos térmicos que ocorrem, quanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (aquecimento ou resfriamento) (MOREIRA *et al.* 2010)
- Análise Termomecânica (TMA): A análise Termomecânica consiste em medir as propriedades físicas ou químicas de um material em função da temperatura, do tempo e da atmosfera. Ela mede de forma precisa as alterações dimensionais de uma amostra em função da temperatura, do tempo e da força constante aplicada. Isso permite detectar eventuais transições de uma substância. Ela mede, por exemplo, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de escoamento ( $T_m$ ) e o coeficiente de expansão térmica linear. (IONASHIRO e GIOLITO)

- Análise Dilatométrica (DIL): A Análise Dilatométrica é uma técnica de análise cujo princípio de medição consiste na quantificação das variações dimensionais que sofre um corpo de prova quando submetido a um ciclo de aquecimento definido. Suas principais aplicações são: coeficientes de expansão térmica, densidades, diagramas de fase, expansão térmica linear, expansão térmica volumétrica (LUZ. 2008)
- Análise Dinamo-Mecânica (DMA): É um método termo-analítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material quando este é submetido a forças dinâmicas (frequência – carga oscilante) a um programa controlado de temperatura. Propriedades viscoelásticas de líquidos, comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros, transições vítreas, transições de segunda ordem em geral e caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas podem ser caracterizadas por este método termo-analítico (HATAKEYAMA, 1994).
- TPP (Laser/Light Flash Analysis LFA): é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da difusividade térmica para uma enorme gama de materiais, incluindo materiais líquidos e pastosos. (HOHENAUBER)

## 3.2 - EQUAÇÃO DE CONDUÇÃO DE CALOR EM SÓLIDOS

A condução térmica é o fenômeno pelo qual calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura de um material. A propriedade que caracteriza a capacidade de um material para transferir calor é a *condutividade térmica (INCROPERA, 2008)*.

Para definição e cálculo da condutividade térmica deve-se considerar uma barra metálica na qual a temperatura varia lentamente em toda sua extensão. Considerando que o calor na barra se dissipe numa direção unidimensional, há um gradiente de temperatura onde o calor se propaga da região de maior temperatura

para de menor temperatura, isto significa que a energia térmica fluiria no sentido oposto ao gradiente de temperatura. Se a quantidade de calor fornecida ao corpo for a mesma que sai na outra extremidade, há um sistema estabilizado no qual o gradiente de temperatura e o fluxo uniforme de energia estarão presentes.

O melhor método para determinação da condutividade é a lei de Fourier.

A lei de Fourier é a pedra fundamental da transferência de calor por condução... Ela não é uma expressão que possa ser derivada a partir de princípios fundamentais; caso contrário, ela é uma generalização baseada em evidências experimentais... é uma expressão vetorial, indicando que o fluxo térmico é normal a uma isoterma e no sentido da diminuição das temperaturas. (INCROPERA, 2008, p.39).

Sendo densidade de corrente térmica *J* é definida como um vetor paralelo à direção do fluxo de calor, onde a magnitude fornece a energia térmica por unidade de tempo cruzando uma unidade de área perpendicular ao fluxo. Para gradientes de temperatura pequenos, observa-se que a corrente térmica é proporcional a  $\nabla T$ , podemos usar a lei de Fourier.

$$J = -k\nabla T, \tag{3.1}$$

onde a constante k é conhecida como condutividade térmica e é positiva, desde que a corrente térmica flua em direção oposta à direção do gradiente de temperatura.

Supondo, que a substância difundida não é absorvida nem emitida pelo meio, a equação de continuidade será:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla j = 0. \tag{3.2}$$

Em condições adiabáticas, não havendo variação nem consumo interno de energia, considerando sólidos isotrópicos e que as variáveis independem da temperatura, podemos reescrever a equação 3.2 na seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - k. \nabla^2 \mathbf{T} = 0, \tag{3.3}$$

onde esta equação é conhecida como equação de difusão. Isolando o laplaciano da temperatura, obteremos:

$$\nabla^2 T = \frac{\rho \, c_p}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t},\tag{3.4}$$

onde

$$\alpha = \frac{k}{\rho \, c_p},\tag{3.5}$$

denominada difusividade térmica, dada em  $[cm^2/s]$ 

De forma análoga a equação de condução de calor obedece à equação linear do fluxo de calor:

$$q = -k\nabla u,\tag{3.6}$$

onde q é a densidade da corrente de calor  $(cal/cm^2.s)$ ,  $\nabla u$  é o gradiente de temperatura e k é a condutividade térmica  $(cal/cm.s.^{\circ}C)$ . O influxo de calor por unidade de tempo é  $- \oiint (q.dx dy)$  (o sinal negativo deve-se à definição convencional da direção da normal externa dS). Assim a quantidade de calor fica definida como:

$$Q = \left[ - \oint (q.\,dx\,\,dy) \right] \Delta t. \tag{3.7}$$

De acordo com a fórmula básica da calorimetria, esta quantidade de calor elevará a temperatura em V de uma quantidade  $\Delta u$ , de maneira que:

$$Q = \iiint c \ \rho \ \Delta u \ dx \ dy \ dz, \tag{3.8}$$

onde  $\rho$  é a densidade de massa ( $g/cm^3$ ), c a capacidade calorífica ( $cal/g.^{\circ}C$ ). Considerando V muito pequeno e que a temperatura u será a mesma em todos os pontos do volume podemos afirmar que:

$$\iiint \left[ c\rho \frac{\Delta u}{\Delta t} \right] dx \, dy \, dz = - \oiint (q. \, dx \, dy). \tag{3.9}$$

Como  $\Delta t$  é muito pequeno, e aplicando o teorema da divergência, deduzimos que:

$$-\nabla \cdot q = c\rho \frac{\partial u}{\partial t}.$$
(3.10)

Unindo com a equação do fluxo de calor, temos:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \nabla^2 u, \tag{3.11}$$

denominada equação de condução e calor. Onde é  $\alpha$  é difusividade térmica, descrita na equação 3.5.

A difusividade térmica mede a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la. Seu movimento orienta-se das zonas de maior temperatura para as de menor temperatura.

## 3.3 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA.

Caracterizada pela propriedade de um material transportar calor, a condução térmica é o fenômeno pelo qual o calor é transportando das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura.

Considerando um fluxo estacionário de calor, Eq. 3.1, onde *J* é fluxo de energia, *k* a condutividade térmica e  $\nabla T$  o gradiente de temperatura, podemos observar uma similaridade desta com a lei de Fick:

$$J = -D \ \frac{dC}{dx'},\tag{3.12}$$

onde *D* é o coeficiente de difusão  $(cm^2/s)$ , que depende das propriedades do meio e *C* a concentração  $(g/cm^3)$ . Onde a equação (3.6) representa o transporte de calor e a equação (3.12) o transporte de massa.

E situações de transitórias, temos:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^{2'}}$$
 (3.13)

com D sendo a difusão térmica.

O calor é transportado nos sólidos de duas maneiras: por vibrações quantizadas da rede (fônons) e pela movimentação de elétrons livres. A condutividade térmica total (*k*) é a soma das duas contribuições:

$$k = k_f + k_e, \tag{3.14}$$

onde  $k_f$  é a condutividade térmica devida aos fônons e  $k_e$  Condutividade térmica devida a transferência de energia cinética dos elétrons livres para os átomos como consequência de colisões (PADILHA, 2000).

#### Condutividade Térmica em Metais

A condução de calor pode ocorrer de duas maneiras como dito anteriormente, nos metais de alta pureza é mais eficiente ocorrer através de elétrons livres, pois os mesmos têm maior velocidade e não são tão facilmente espalhados por defeitos como os fônons. Como nos metais, os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica como pela condução térmica e existem tratamentos teóricos relacionando as duas condutividades. A mais conhecida destas relações é a lei de Wiedemann-Franz, proposta em 1853, onde há relação:

$$L = \frac{k}{\sigma T},$$

onde k é a condutividade térmica,  $\sigma$  a condutividade elétrica e T a temperatura.

O valor teórico da constante L é 2,44 x 10<sup>-8</sup> $\Omega W/K^2$ . Supondo que a condução térmica ocorresse exclusivamente por elétrons livres, a constante de Wiedemann-Franz (L) deveria ser idêntica para todos os metais. Para a maioria dos metais, o valor da constante L é maior que o valor previsto teoricamente.

Esta diferença de valores referente a constante de Wiedemann-Franz nos mostra que outro fator importante é considerado na transmissão de calor, a condução por fônons.

Elementos de liga e impurezas, principalmente em solução sólida, diminuem a condutividade térmica, pois constituem centros de espalhamento, que pioram a eficiência do transporte eletrônico (Padilha 2000).

#### Condutividade Térmica em Cerâmicas

Nas cerâmicas, os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor. Por serem facilmente espalhados pelos defeitos cristalinos, materiais cerâmicos são maus condutores de calor em relação aos metais.

Alguns cristais não metálicos muito puros e contendo baixa densidade de defeitos cristalinos apresentam, em algumas faixas de temperaturas, condutividade térmica comparável ou até melhor que alguns materiais metálicos. Por exemplo, o diamante é melhor condutor térmico que a prata entre 30 K e a temperatura ambiente. A safira (cristal de alumina) também é um excelente condutor térmico entre 25 K e 90 K.

Materiais cerâmicos compostos de elementos com pesos atômicos e tamanhos similares, tais como *BeO*, *SiC* e *BeC* apresentam condutividade térmica relativamente alta, pois as vibrações da rede (fônons) podem propagar-se com pequena interferência através do material. Por outro lado, materiais cerâmicos compostos por

(3.15)

átomos muito diferentes, tais como  $UO_2$  e  $ThO_2$ , apresentam condutividade térmica na razão de 1/10.

A presença de íons em solução sólida nos materiais cerâmicos reduz acentuadamente a condutividade térmica. Fases amorfas ou vítreas são piores condutoras que as fases cristalinas de mesma composição química.

A presença de poros diminui consideravelmente a condutividade térmica dos materiais cerâmicos. A difusividade térmica para tais materiais pode ser determinada conforme a equação:

$$k_p = k \frac{1-p}{1-0.5p} \approx k(1-p), \tag{3.16}$$

onde  $k_p$  é a condutividade térmica do material contendo poros e p é a fração volumétrica de poros.

### 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - PREPARAÇÃO E SINTESE DAS AMOSTRAS

#### Métodos de preparação e confecção para produção das amostras

As amostras de  $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$  são amostras dopadas de  $Ca_2MnReO_6$ , e foram preparadas por reação de estado sólido, ou seja, quantidades estequiométricas de  $Ca, MnO_2, ReO_2 e Y_2O_3$ , em forma de pó e misturadas. A reação foi feita num forno de altas temperaturas. O óxido de cálcio CaO foi obtido através da decomposição do  $CaCO_3$  (reagente Alfa Aesa, 99,9965%) em um sistema de vácuo dinâmico através da reação a seguir:

$$CaCo_3(s) + O_2(g) \to CaO(s) + CO_2(g) + O_2(g).$$
 (4.1)

Em seguida, foi aquecido a uma temperatura de  $950^{\circ}C$  por 24h e, então, a uma temperatura de  $1100^{\circ}C$  por um período de 3h sob fluxo de oxigênio. Após esse procedimento o reagente obtido (*CaO*) foi imediatamente guardado em um recipiente livre de umidade.

Os demais materiais foram utilizados como adquiridos: óxido de manganês ( $MnO_2$  - Alfa Aesa, puratronic, 99,999%), óxido de rênio ( $ReO_2$  - Aldrich, 99,9%), e por último o óxido de ítrio ( $Y_2O_3$  - Sigma Aldrich 99,995%).

Os tratamentos térmicos foram feitos da seguinte maneira: Inicialmente os reagentes foram aquecidos em uma mufla a  $200^{\circ}C$  durante 6 horas para a retirada da umidade. Em seguida, foram pesados em uma balança analítica da marca Sartorius com precisão de  $10^{-4}$  gramas. A mistura dos reagentes foi realizada em almofariz e pistilo de ágata dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera de argônio (99%).

Após, a mistura foi compactada a uma pressão uniaxial de aproximadamente 0,5 *GPa*.

O material foi pastilhado para obter um diâmetro de 8 mm de espessura, exceto para os tratamentos iguais ou superiores a  $1000 \,^{\circ}C$ , onde as amostras foram repastilhadas com diâmetro de 5 mm. As pastilhas foram embrulhadas em uma folha de outro (Alfa Aesa, Puratronic 99,999%) para evitar o contato direto com o tubo de quartzo e para tratamentos superiores ou acima de  $1000^{\circ}C$  postas num cadinho de alumina. O tamanho do tubo foi escolhido de maneira a satisfazer um fator de preenchimento *f* de ~ $0.1g/cm^3$ . Sendo este valor de extrema importância para evitar o surgimento de trincas devido à pressão de oxigênio dentro do tubo a temperaturas elevadas

As fases presentes no material foram analisadas através do banco de dados do (*International Center for Diffraction Data - ICDD*) PDF-2 juntamente com o programa *Search Match*. Entre cada tratamento térmico foi realizada uma moagem para homogeneizar os grãos e facilitar a difusão dos íons durante a síntese. Segue abaixo as sínteses de cada amostra trabalhada por Depianti (2013).

#### 4.1.1 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> (Não Dopada)

A amostra base para a dopagem  $Ca_2$ MnReO<sub>6</sub>, foi obtida através da relação estequiométrica:

$$2CaO + MnO_2 + ReO_2 \rightarrow Ca_2MnReO_6. \tag{4.2}$$

O tratamento térmico detalhado para determinação do material encontra-se disposto na Figura 4.1 que segue:



Figura 4.1: Rampa de aquecimento dos dois primeiros tratamentos térmicos da amostra  $Ca_2$ MnReO<sub>6</sub> (não dopada)

Postos numa mufla, pré-aquecida a 200 °*C*, no primeiro tratamento, o material passou por um aquecimento de 100 °C por hora até atingir uma temperatura de 900 °C, ficando nesta por 24 *h*. Em seguida passou por um resfriamento de 100 °C por hora até sua temperatura reduzir para 200 °*C* e em seguida retirada da mufla.

O segundo tratamento, realizado de forma semelhante ao primeiro, variou em relação à temperatura máxima atingida pela amostra, 960 °*C*, e o tempo de permanência na mesma, passando a ser 48 h.

O padrão de raios-X encontrado por Depianti (2013) demonstrou presença de fases residuais como óxido de cálcio (*CaO*), carbonato de cálcio (*CaCO*<sub>3</sub>), dióxido de manganês (*MnO*<sub>2</sub>) e dióxido de rênio (*ReO*<sub>2</sub>).

Um terceiro tratamento térmico (Figura 4.2) foi realizado seguindo os mesmos procedimentos de elevação e redução de temperaturas, variando somente na temperatura máxima em relação ao primeiro tratamento, sendo 1200 °C. Este foi realizado para suprimir fases residuais. Após o tratamento o objetivo foi alcançado.



Figura 4.2: Rampa de aquecimento realizada para eliminação das fases residuais da amostra *Ca*<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> (não dopada)

A Figura 4.3 mostra o padrão de raios-x final sem a presença de fases residuais.



Figura 4.3: Resultado da difraçã obtido por Depianti (2013) para estrutura  $Ca_2MnReO_6$  (não dopada).

# 4.1.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ (DOPADAS).

Caracterizada pela primeira e única vez por Depianti. (2013), segue abaixo as relações estequiométricas, seguido das rampas de aquecimento e o resultado das difrações de raios-x para cada amostra.

#### Amostra dopada (A): $Ca_{1.9}Y_{0.1}MnReO_6$ .

O processo de produção da amostra segue a relação estequiométrica:

$$1,9CaO + 0,05Y_2O_3 + MnO_2 + ReO_2 \to Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6 + 0,025O_2.$$
(4.3)

Dois tratamentos térmicos para produção da amostra foram realizados. A Figura 4.4 descreve os processos de variação de temperatura com o tempo.



Figura 4.4: Rampa de aquecimento dos dois primeiros tratamentos térmicos da amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A).

Postos numa mufla, pré-aquecida a 200 °*C*, no primeiro tratamento, o material passou por um aquecimento de 100 °C por hora até atingir uma temperatura de 860 °C, ficando nesta por 24 *h*. Em seguida passou por um resfriamento de 100 °C por hora até sua temperatura reduzir para 200 °*C* e em seguida retirada da mufla.

O segundo tratamento, realizado de forma semelhante ao primeiro, variou em relação à temperatura máxima atingida pela amostra,  $920 \,^{\circ}C$ , e o tempo de permanência na mesma, passando a ser 57 *h*.

Após o tratamento, a amostra dopada A foi submetida à difração de raios-x para se contabilizar as fases do composto.

A análise de raios-X (Figura 4.5) demonstrou impurezas de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), uma fase de óxido de lantânio e molibdênio ( $La_6Mo_2O_{14}$ ) que pode ter o equivalente com *Ca* no sítio do *La* e *Re* no sítio do *Mo*, porém não tem estrutura conhecida e o banco
de dados de ficha cristalográfica pode ser duvidosa. Foi encontrada a presença de uma terceira fase que não foi determinada (Depianti 2013)



Figura 4.5: Padrão de difração para a amostra considerando os dois primeiros tratamentos térmicos da amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A) (Depianti 2013).

Um novo processo de terceiro tratamento térmico (Figura 4.6) foi realizado seguindo os mesmos procedimentos de elevação e redução de temperaturas, variando a temperatura máxima em relação aos dois primeiros tratamentos, passando para 960 °*C*, e o tempo de exposição da amostra para 33 *h*. Após o tratamento foi feito uma análise de raios-x e o padrão mostrou a apenas a presença da dupla perovsquita desejada.



Figura 4.6: Rampa de aquecimento realizada para eliminação das fases residuais da amostra *Ca*<sub>1,9</sub>Y<sub>0,1</sub>MnReO<sub>6</sub> (dopada A)



Figura 4.7: Resultado final da difração de raios-X obtido por Depianti (2013) para estrutura  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A).

Novamente a amostra foi submetida a difração de raios-x. E o resultado demonstrou a presença apenas da dupla perovsquita desejada.



Figura 4.8: Rampa de aquecimento dos dois primeiros tratamentos térmicos da amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B)

### Amostra dopada (B): $Ca_{1,7}Y_{03}MnReO_6$

Para se preparar a amostra dopada *B*, seguiu-se a relação estequiométrica:

$$1,7CaO + 0,015Y_2O_3 + MnO_2 + ReO_2 \rightarrow Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6 + 0,075O_2.$$
(4.4)

Quatro tratamentos térmicos para produção da amostra foram realizados. A Figura 4.8 demonstra os processos de variação de temperatura com o tempo.

Postos numa mufla, pré-aquecida a 200 °*C*, no primeiro tratamento, o material passou por um aquecimento de 100 °C por hora até atingir uma temperatura de 890 °*C*, ficando nesta por 24 *h*. Em seguida passou por um resfriamento de 100 °C por hora até sua temperatura reduzir para 200 °*C* e em seguida retirada da mufla.

O segundo, terceiro e quarto tratamentos, realizados de forma semelhante ao primeiro, variaram em relação à temperatura máxima atingida pela amostra, sendo

980 °*C*, 980 °*C* e 1000 °*C*, respectivamente os tempos de permanência nas mesmas, passando a ser 60 *h*, 36 *h* e 30 *h*, respectivamente.



Após análise de espectro de raios-x, concluiu-se que esta amostra é monofásica.

Figura 4.9: Padrão de difração para a amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}$ MnReO<sub>6</sub> (dopada B) após os tratamentos térmicos (Depianti 2013).

## 4.2 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

## 4.2.1 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Originado de duas palavras gregas, micros = pequeno; scopein = observar, o microscópio tem por utilização a observação de objetos e seres muito pequenos a visão humana.

Primeiramente construído por Zacarias Janssen em 1590 através da associação de lentes, o microscópio sofreu muitas alterações com o passar do tempo, outros

modelos de diferentes ampliações e configurações foram construídos. Com uso em diversas áreas, tais como, a biologia, a química e física, o microscópio é de suma importância para o conhecimento e avanço científico.



Figura 4.10: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (Maliska)

Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada (DEDAVID 2007).

Como solução para ampliação de imagens, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que utiliza um feixe de elétrons, diferente de um microscópio ótico que utiliza de fótons, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado à fonte de luz branca.

Criado pelo físico alemão Ernest Ruska, no início dos anos 30, o microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente de um canhão de elétrons, um sistema



Figura 4.11: Incidência e espalhamento dos elétrons e espalhamento dos fótons na amostra (Carl Zeiss).

de demagnificação<sup>1</sup>, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização de imagens.

A obtenção de imagens nos microscópios eletrônicos de varredura se dá através da captação da informação gerada pela reflexão do feixe eletrônico que incide sobre a amostra. O feixe eletrônico é gerado a partir do filamento, no qual se aplica alta tensão e corrente elétrica de saturação. A qualidade da imagem depende de diversos fatores, como engenharia da coluna, nível de vácuo, parâmetros do feixe, isolamento magnético, sísmico e acústico da sala.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores (geralmente de 1 a 50 kv). Este feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

Em amostras não condutoras, a superfície deve ser coberta por uma camada, geralmente de ouro ou carbono, para que haja a dissipação da carga elétrica e do calor introduzido pelo feixe de elétrons. Além disso, a amostra deve ser fixada no porta amostras com uma fita condutora para que as cargas fluam para fora dela. O ponto focal do feixe e a resolução espacial do microscópio dependem da voltagem de aceleração, da corrente  $(10^{12} - 10^{-6}A)$  e da distância de trabalho.

No modo de varredura, o feixe de elétrons é movido através da amostra por um conjunto de lentes eletromagnéticas. Este feixe pode penetrar poucos micrometros na amostra dependendo da sua voltagem e da composição da amostra. Os elétrons incidentes podem interagir de diversas formas com amostra, como mostra a Figura 4.12 para medir cada tipo de interação devemos utilizar um detector específico.



Figura 4.12: Interação do feixe de elétrons incidente na amostra.

## Elétrons secundários ("secondary electron" - SE)

Os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com os elétrons fracamente ligados da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (< 50eV), e formam imagens com alta resolução (3 - 5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2,0 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

## Elétrons Retroespalhados ("Backscattering electron" – BSE)

Os elétrons retroespalhados (BSE) são aqueles que sofreram espalhamento elástico. A quantidade e direção destes elétrons dependem da composição, do relevo da superfície, da cristalinidade e magnetismo da amostra. O sinal destes elétrons é de bastante utilidade, pois o contraste produzido depende do número atômico. Em geral, a imagem gerada por estes elétrons possui uma resolução espacial pior do que a dos elétrons secundários, pois o volume de interação destes elétrons com a amostra é maior (Newbury, 1992)

Por definição possuem energia entre 50*eV* até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por estes elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra. Elétrons transmitidos sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão).

- Elétrons absorvidos perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta-amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma.
- Elétrons Auger: são os elétrons cuja energia (em torno de 1500 eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS).

As análises estruturais de microscopia eletrônica de varredura foram feitas no Laboratório de Caracterização de Superfície de materiais (LCSM), que fica no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) do Centro tecnológico (CT) da Universidade Federal do Espírito Santo utilizando um microscópio marca Zeiss, (Figura 4.13) modelo EVO 40, voltagem de 20 kV. Todas as amostras precisaram ser metalizadas com uma camada de Au - Pt e fixadas no porta amostras com uma fita de carbono para dissipar a carga elétrica.



Figura 4.13: Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

# 4.2.2 – MÉTODO FLASH OU MÉTODO DO FLUXO DE ENERGIA – LFA (LASER FLASH ANALYSIS)

Introduzido por W. J. Parker *et al.* em 1961 este método consiste numa solução analítica da difusão de calor unidimensional. É muito utilizada para a caracterização da difusividade térmica para uma enorme gama de materiais, incluindo materiais líquidos e pastosos.

Considere um disco, onde a análise de temperatura em suas faces é feita em função do espaço e do tempo, T(x,t), que após receber o pulso do laser está sobre uma diferença de temperatura entre suas faces:



Figura 4.14: Condições de contorno para o desenvolvimento do método flash do pulso de energia.

Como há uma diferença de temperatura entre as faces e o sistema é unidimensional, podemos utilizar a série de Fourier para resolução do problema:

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right].$$
 (4.5)

Supondo T(x,t) arbitrário (não necessariamente par nem ímpar), e se calcularmos as "integrais sobre a metade do domínio", definimos:

$$a_n = \frac{2}{L} \int_0^L T(x, t) \cos \frac{n\pi x}{L},$$
 (4.6)

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n \cos \frac{n\pi x}{L} \right).$$
(4.7)

Então esta série representará a função

$$T(x,t) \begin{cases} T(x,t) & (0 < x < L), \\ T(-x,t) & (-L < x < 0). \end{cases}$$
(4.8)

Que poderá ser chamada de extensão simétrica de T(x,t) no intervalo (-L,0). Assim podemos desenvolver T(x,t) em uma série de Fourier em cossenos no intervalo de (0,L).

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ a_n(t) \cos \frac{n\pi x}{L} \right],$$
(4.9)

Com

$$a_n = \frac{2}{L} \int_0^L T(x,t) \cos \frac{n\pi x}{L} dx, \qquad (4.10)$$

е

$$a_0 = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, t) \, dx. \tag{4.11}$$

Utilizando a equação 3.13, referente ao transporte de calor:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \alpha^2 \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}.$$
(4.12)

Substituindo a equação 4.9 em cada termo da 4.12, temos:

$$\alpha^{2} \frac{\partial^{2} T(x,t)}{\partial x^{2}} = \alpha^{2} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} a_{0}}{\partial x^{2}} - \sum_{n=1}^{\infty} a_{n}(t) \frac{n^{2} \pi^{2}}{L} \cos \frac{n \pi x}{L} \right] = -\alpha^{2} \sum_{n=1}^{\infty} a_{n}(t) \frac{n^{2} \pi^{2}}{L} \cos \frac{n \pi x}{L}, \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{da_n(t)}{dt} \cos \frac{n\pi x}{L}.$$
(4.14)

Substituindo as equações 4.13 e 4.14 na equação 4.12, integrando e utilizando a regra da ortogonalidade:

$$\frac{2}{L}\int_{0}^{L}\cos\frac{m\pi x}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\left(a_{n}(t)\frac{n^{2}\pi^{2}a}{L^{2}}+\frac{da_{n}(t)}{dt}\right)\cos\frac{n\pi x}{L}dx=0.$$
(4.15)

Reorganizando os termos semelhantes

$$\frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n(t) \frac{n^2 \pi^2 a}{L^2} + \frac{da_n(t)}{dt} \right) \underbrace{\int_{0}^{L} \cos \frac{m \pi x}{L} \cdot \cos \frac{n \pi x}{L} dx}_{\delta_{mn} \ para \ m=n} = 0.$$
(4.16)

Multiplicando por  $\frac{L}{2}$ , teremos:

$$a_n(t)\frac{n^2\pi^2 a}{L^2} + \frac{da_n(t)}{dt} = 0.$$
(4.17)

Integrando:

$$\int_{0}^{t} \frac{1}{a_n(t)} \, da_n(t) = -\frac{n^2 \pi^2 a}{L^2} \int_{0}^{t} dt.$$
(4.18)
(4.19)

$$\ln a_n(t) - \ln a_n(0) = -\frac{n^2 \pi^2 a}{L^2} t.$$

$$a_n(t) = a_n(0)exp\left(-\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}t\right).$$
(4.20)

Substituindo a equação 4.20 na equação 4.10 e na 4.11 temos:

$$\int a_n(0) = \frac{2}{L} \int_{0}^{L} T(x, o) \cos \frac{n\pi x}{L} dx$$
(4.21)

$$\int_{0}^{0} a_{n}(0) = \frac{2}{L} \int_{0}^{L} T(x, o) \cos \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{2}{L} \int_{0}^{L} T(x, o)$$
(4.22)

Substituindo na equação 4.9, teremos:

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^\infty \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 a}{L^2}\right) \cdot \cos\frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos\frac{n\pi x}{L} dx, \quad (4.23)$$

onde  $\alpha$  é a difusividade térmica.

Considera-se que um pulso de energia Q é instantaneamente e uniformemente absorvido (largura do pulso nula) em uma camada fina (g) do corpo de prova em x =0, e que as propriedades termofísicas são constantes com o pequeno aumento de temperatura. Além disto, também assume-se que a condução de calor no corpo de prova é unidimensional, e que as perdas de calor podem ser desprezadas. Sob estas condições, a distribuição inicial de temperatura pode ser dada por:

$$T(x,0) = \begin{cases} \frac{Q}{Dcg}, & 0 < x < g, \\ 0 & x < x < q, \end{cases}$$
(4.24)

$$(0, g < x < L.$$

$$(4.25)$$

Com esta condição inicial, a temperatura na face oposta (x = L) do sólido para qualquer instante de tempo pode ser descrita como segue:

$$T(x,t) = \frac{Q}{DcL} \left( 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos\frac{n\pi x}{L} \cdot \frac{\sin n\pi g/L}{n\pi g/L} exp\left(-\frac{n^2\pi^2 a}{L^2}t\right) \right).$$
(4.26)

A série da equação Q converge rapidamente. Assim sendo, poucos termos desta série são considerados na prática, e desde que g é muito pequena para materiais opacos, a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\sin n\pi g/L \approx n\pi g/L. \tag{4.27}$$

Assim:

$$T(L,t) = \frac{Q}{DcL} \left( 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t\right) \right).$$
(4.28)

Definindo os parâmetros adimensionais:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t) - T_o}{T_M - T_o} = \frac{\Delta T(L,t)}{\Delta T_m},$$
(4.29)

е

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2}.\tag{4.30}$$

Onde  $V = \Delta T(L, t)/\Delta T_m$  é o acréscimo adimensional de temperatura na face posterior da amostra e  $\omega$  um parâmetro adimensional. Assim a equação 4.29 pode ser escrita como:

$$V(L,t) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega).$$

Baseado na equação acima, Parker plotou o gráfico:



Figura 4.15: Medida de difusividade térmica, de acordo com Parker et al. (1961).

Parker (1961) sugeriu duas maneiras distintas para determinação da difusividade térmica: Tomando-se a equação 4.31, quando *V* é igual a 0,5,  $\omega$  é igual a 1,38. Assim, da equação 4.30 obtém-se:

$$\alpha = 1,38 \, L^2 / \pi^2 t_{\frac{1}{2}},\tag{4.32}$$

onde  $t_{1/2}$  é o tempo necessário para que o aumento de temperatura na face posterior da amostra atinja a metade do seu valor máximo, ou seja, o tempo para o qual  $\Delta T(L, t) = \Delta T_M/2$ .

A outra relação útil pode ser obtida de acordo com a segunda sugestão dada por Parker. Quando o prolongamento da porção linear da curva do Gráfico 1 intercepta o eixo  $\omega$  tem-se que  $\omega_x$  é igual a 0,48 e a partir da equação 4.26 obtém-se

$$\alpha = 0.48 \, L^2 / \pi^2 t_{\frac{1}{2}} \,, \tag{4.33}$$

onde  $t_{1/2}$  é o tempo correspondente à interseção do prolongamento da porção linear da curva da com o eixo  $\omega$ .

A condutividade térmica do material é então calculada a partir da difusividade térmica medida experimentalmente com o auxilio da equação 3.5. Neste caso, o calor específico e a densidade da amostra devem ser previamente conhecidos.

De forma geral, pode-se usar qualquer percentual de temperatura para cálculo da difusividade:

$$\alpha = \frac{C_x L^2}{\pi^2 t_{1/2}},\tag{4.34}$$

onde  $C_x$  são constantes (norma ASTM 1461-92) correspondentes a valores de elevação percentual *x* %.

Entretanto a condutividade térmica pode ser determinada sem o conhecimento prévio do calor específico e da densidade da amostra. Lembrando que  $T_m = Q/c \rho L$ , a energia Q incidente na face frontal de uma amostra padrão pode ser calculada medindo-se a espessura e o aumento de temperatura na face posterior dessa amostra padrão, cujo calor específico e densidade devem ser conhecidos neste caso. Se as condições experimentais são mantidas, isto é, se a energia da fonte térmica e a quantidade de energia que atinge a face frontal da amostra são as mesmas, a quantidade de energia Q absorvida por qualquer face frontal é constante. Combinando-se então essa equação com a equação 3.5, obtêm-se:

$$k = \frac{aQ}{L\Delta T_m},\tag{4.35}$$

por meio da qual é possível determinar a condutividade térmica de uma amostra, sem o conhecimento do calor específico e da densidade da amostra (Santos 2005).

Se mantivermos as condições experimentais, podemos determinar simultaneamente o calor específico e a condutividade térmica, através das equações:

$$c = \frac{Q}{\rho \, L \, T_m},\tag{4.36}$$

$$k = \alpha \,.\, \rho \,.\, c. \tag{4.37}$$

Com  $T_m$  sendo a temperatura máxima da amostra durante a medida.

O método de ParKer *et al.* (1961) é muito utilizando por pesquisadores, mas alguns resultados são discutidos, pois não coincidem com a teoria, portando, os próximos tópicos exibem alguns procedimentos que devem ser feitos para corrigoir o resultado.

## Efeitos do Tempo de Pulso Finito e de Forma de Pulso

Quando não há uma razão muito pequena, aproximadamente 1/50, entre o tempo característico  $t_c$  de duração do transiente de temperatura e de aplicação do pulso do laser, é observado o efeito do pulso finito, que experimentalmente significa um pulso do laser suficientemente longo, podendo ser considerando como uma fonte contínua de calor.

O efeito do tempo de pulso finito é facilmente detectado ao fazer uma comparação da curva encontrada teoricamente (Norma ASTM E 1461-92) e a experimental. A análise a ser feita deve considerar:

- a curva experimental se atrasa em relação à curva teórica a partir de 5 até 50% do percentual de elevação (exceto para tempo de duração de pulso relativamente grandes, pois, nestes casos, a curva experimental tende a liderar a curva teórica);
- ii. a curva experimental passa a liderar a curva teórica após 50% até aproximadamente 98% da elevação;
- iii. pode-se observar um longo patamar máximo.

Por receber a mesma quantidade de energia térmica em um tempo maior, o transiente de temperatura é retardado, fazendo com que o valor de  $t_{1/2}$  aumente. Assim o valor da difusividade térmica final se torna menor devido ao tempo de pulso finito.

Para corrigir o problema do tempo de pulso finito, Cape e Lehman (1963) desenvolveram um modelo matemático de correção. O resultado foi obtido de forma analítica, porém muito complexa, para a variação de temperatura na face oposta da amostra (em x = L), considerando a forma do pulso como uma onda quadrada com duração finita ( $\tau$ ). Em uma abordagem mais realista, aproximou um pulso de energia emitido por uma lâmpada flash por um pulso triangular decrescente, conseguindo uma boa adequabilidade com a seguinte função para o pulso de energia.

$$Q(t) = Q_{abs} \left[ \frac{\tau - t}{t^2} \right], \qquad \qquad 0 \le t \le \tau, \tag{4.38}$$

$$Q(t) = 0$$
  $t > \tau$ . (4.39)

onde  $Q_{abs}$  é a energia absorvida por unidade de área na face frontal da amostra  $[J/m^2]$ .

Em 1964 Taylor e Cape investigaram amostras de ferro Armco (material geralmente utilizado para medição de difusividade) e concluíram que os resultados são considerados exatos, quando temos uma relação de tempo de pulso do laser com o tempo transiente em um fator de 50.

$$t_c > 50\tau \tag{4.40}$$

onde o transiente,  $t_c$ , depende das características da amostra, sendo:

$$t_c = \frac{L^2}{\pi^2 \alpha} = \frac{t_{1/2}}{1,38} \tag{4.41}$$

O modelo de Parker *et al.* (1961) é bem aceito, mas pode gerar erros consideráveis, podendo ser superior 50%, se o tempo de pulso for relativamente grande (>1/50), pois as perdas de calor são consideráveis.

Cape e Lehman (1963), Taylor e Cape (1964) e Heckman (1973) trabalharam na resolução das perdas de calor, através de diferentes formas de pulso, para diferentes tempos característicos.

Grossi *et al.* (2002) simularam a difusividade para ondas de pulso quadrado de diferentes  $\tau$ , e  $t_c$  em função de  $t_{1/2}$ . A Figura 4.16 mostra o resultado obtido.



Figura 4.16: curvas de transiente de temperatura na face oposta do material para pulsos quadrados e diferentes valores de  $\tau$ .

A Figura 4.17 mostra os mesmos resultados da Figura 4.16, porém, a variável tempo para cada curva é adimensionalizada em relação ao  $t_{1/2}$ .



Figura 4.17: Curvas adimensionalizadas e normalizadas do transiente de temperatura para pulsos quadrados e diferentes valores de  $\tau$ .

Observa-se, então que a o tempo de pulso e sua forma é de grande importância para um valor final de difusividade. Heckman (1973) propôs uma forma de correção de  $\alpha$  para pulsos triangulares e considerou este tipo de aproximação bastante adequada. Para pulsos triangulares, de acordo com a norma (ASTM E 1461 – 92), a correção do valor de  $\alpha$  pode ser realizada usando a equação:

$$\alpha = \frac{K_1 L^2}{K_2 t_{1/2} - \tau}.$$
(4.42)

Com K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> constantes de correção cujos valores estão tabelados na norma.

Os efeitos de tempo finito e forma do pulso são problemas relevantes do Método Flash Laser. Os métodos de correção desses efeitos apresentados na literatura (Cape e Lehman, 1963; Taylor e Cape, 1964; Heckman, 1972; Takahashi e Murabayashi, 1975; Norma ASTM E 1461 - 92) tratam de ajustes posteriores, requerendo um certo tempo de processamento e são passíveis de implementação somente quando os efeitos são considerados de maneira isolada. Sendo assim, não se tem notado uma efetiva melhoria na teoria do Método Flash Laser.

#### Efeitos de trocas térmicas

Estes efeitos ocorrem durante o procedimento de aferição da difusividade não se consegue condições adiabáticas. Deste modo correções devem ser feitas (Parker e Jenkins, 1961; Watt, 1966). Na sequência são apresentados alguns conceitos sobre como deve ser a abordagem, a preparação e a correção do efeito de trocas térmicas.

A condução de calor do porta amostra para a amostra deve ser atenuada através de contatos com a menor área possível

Ao utilizar o termopar como sensor de temperatura, este também deve possuir fios muito finos, para que o mesmo evite as perdas de calor. (Takahashi, 1974; Michalski, Eckersdorf e McGhee, 1991). As trocas térmicas por convecção devem

ser minimizadas, colocando a amostra numa câmara onde o vácuo é estabelecido, como ParKer *et al.* (1961) e outros sugiram.

Nas trocas térmicas por irradiação a perda de energia aumenta com o aumento da temperatura da amostra, lembrando que energia perdida por irradiação é proporcional à temperatura da superfície à quarta potência. Para estas perdas (Cowan, 1963; Cape e Lehman, 1963; Watt, 1966; Heckman, 1973; Clarck e Taylor, 1975) analisaram e criaram metodologias para atenuá-las. Estes cientistas demonstraram que algumas particularidades são vistas, quando se compara as curvas experimentais da curva teórica:

- Como mostra a Figura 4.18 (Grossi 2002) a curva experimental lidera a curva teórica durante todo o período de elevação de temperatura na face oposta;
- Observando a Figura 4.17 (Grossi 2002) a amplitude do transiente experimental é menor que a do transiente teórico;
- Após atingir o valor máximo, inicia-se uma queda no perfil de temperatura (no caso de perdas de calor) ou uma elevação de temperatura (no caso de absorção de calor).

Grossi (2002) mostrou no gráfico abaixo os resultados de simulações numéricas da equação de difusão quando se considera o efeito de perdas de calor. Foram considerados pulsos quadrados de energia, com duração infinitesimal onde são apresentadas curvas com valores de trocas térmicas globais,  $h_g [w/(m^2.K)]$ , crescentes.



Figura 4.18: Simulações apresentando curvas das respostas na face oposta da amostra considerando valores crescentes de perdas de calor. (Grossi 2002).

Já no gráfico abaixo Grossi (2002) adimensionalizou e normalizou as curvas, onde os parâmetros adimensionais  $t_{1/2}$  e  $\Delta T_M$ , são constantes e diferentes para cada simulação.



Figura 4.19: Curvas adimensionalizadas e normalizadas do transiente de temperatura na face oposta da amostra considerando valores crescentes de perdas de calor. (Grossi 2002).

Considerando um pulso quadrado de energia Cowan (1963) apresentou curvas adimensionais da solução de problemas de difusão de calor unidimensional para

vários valores de perdas de calor, estabelecendo relações entre o parâmetro adimensional  $\omega = (\pi^2 at)/L^2$  e razões de decaimento do perfil de temperatura na face oposta. A razão  $V(5 t_{1/2})/V(t_{1/2})$  é aplicada para grandes perdas de calor e a razão  $V(10 \cdot t_{1/2})/V(t_{1/2})$  é usada para pequenas perdas de calor. A norma ASTM E 1461 – 92 apresenta um método de correção com base na curva experimental de elevação (Clark e Taylor, 1975) e curva de resfriamento, observada após o ponto de máximo (Cowan, 1963).

## 4.2.3 ARRANJO EXPERIMENTAL

Será descrito neste tópico, as especificações do laser e a forma como deve ser preparada a amostra para realização da medida de difusão térmica através do método flash.

#### Bancada Experimental

- *Laser:* feito de dióxido de carbono (*CO*<sub>2</sub>) e perfil gaussiano. É responsável pela emissão do pulso de energia sobre a superfície da amostra. Possui comprimento de onda igual a  $10^{-6} m$  de intensidade  $10\sqrt{2} w/m^2$  e diâmetro igual 2 *mm*.
- Termopar: responsável por realizar a análise da variação de temperatura, é do tipo J, com detecções de 0 °C a 480 °C.
- Placa amplificadora: responsável por amplificar o sinal vindo do termopar e enviá-lo ao computador. Modelo BD T422. Possui relação de amplificação 1/1000. O sinal é convertido por um conversor modelo PCI 711 AD 8 bits que trabalha com uma variação de tensão de ±5V.
- Computador: da marca IBM, é responsável pela aquisição dos dados e confecção do gráfico: diferença de potencial x tempo. O programa utilizado é o DIFU 3A, produzido pelo Laboratório de altas pressões – PRESLAB, da

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. A descrição do programa e seu modo de programação encontram-se no Apêndice A

A figura 4.20, resume o esquema da bancada.



Figura 4.20: Esquema da bancada de medição para determinação de propriedades termofísica através do método Flash de laser do PRESLAB – UFES.

### Preparação da amostra

Neste método, a face frontal de uma amostra em formato de disco é levemente aquecida por um pequeno pulso de laser ou luz de alta intensidade energética. A fonte de energia é um feixe de laser.

Todo o experimento foi realizado a uma temperatura fixa e controlada, onde a amostra foi posta em um suporte isolante e nela fixada o termopar, que monitora a elevação de temperatura de uma face em relação à outra. A radiação emitida pela face oposta da amostra é coletada pelo termopar e transmitida para um amplificador, logo para um conversor de sinal e para o computador que processa os dados em volts por tempo.

O aumento da temperatura na face frontal de incidência das amostras criado pelo feixe de laser ou pelo feixe de luz difunde através da amostra resultando num aumento da temperatura na face superior traseira.



Figura 4.21: Esquema de aquecimento da parte superior traseira ou inversa desconsiderando os efeitos de perda de energia e pulso finito.

A amostra deve obedecer a um padrão mínimo de dimensões para que haja pouca difusão de calor, a não ser pela direção desejada.



Figura 4.22: Formato da amostra a ser medida.

A espessura da amostra deve satisfazer a três requisitos básicos:

1. Ser representativa do material que está sendo ensaiado;

2. Ter espessura suficiente tal que o valor de  $t_{1/2}$  da equação 4.32 seja > 50 vezes a largura do pulso do laser, reduzindo assim o efeito de pulso finito;

3. Ser suficientemente fina para minimizar as perdas de calor pela sua superfície.

Caso a superfície do material a ser estudada seja refletora ao laser, costuma-se utilizar duas técnicas: disco absorvedor, segundo Takahashi (1974) ou revesti-lo com spray de carbono, onde a espessura desse revestimento tem valor aproximado de  $50\mu m$ . Segundo Deguelre *et al.* (1997) o carbono é usado, pois a ele confere uma alta taxa de difusividade térmica, isso faz com que a interferência dele na análise da difusividade seja desprezível.

Neste caso, a cerâmica investigada não possui uma superfície refletora, portanto, não foi necessário utilizar nenhuma das técnicas citadas.

# 4.3 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA E TAMANHO MÉDIO DAS JUNÇÕES

## 4.3.1 - AVALIAÇÃO E EXPRESSÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Uma modelagem matemática foi realizada para auxiliar a análise dos dados experimentais. A análise dos dados e os modelos aplicados foram embasados no Guia para Expressão de Incerteza de Medição (ISO GUM 2008), analisando-se também os resíduos e os coeficientes de determinação das curvas de ajuste para determinação das incertezas e sensibilidades.

O procedimento para avaliação e expressão da incerteza da grandeza medida pode ser resumido através dos seguintes passos: 1) definição do mensurando; 2) diagrama causa-efeito; 3) avaliação da incerteza - padrão; 4) cálculo dos coeficientes de sensibilidade; 5) componentes de incerteza; 6) cálculo da incerteza-padrão combinada. Neste caso, demonstraremos os componentes de incerteza e o cálculo da incerteza-padrão combinada. A avaliação e interpretação dos valores gerados será discutidos nas secções 5.3 e 5.4.

#### Componentes de incerteza

Para fonte térmica, os componentes de incerteza podem ser calculados através da incerteza-padrão da fonte com seus respectivos coeficientes de sensibilidade, de acordo com a equação:

$$u_{x_i}(y) = \frac{\partial y}{\partial_{x_i}} u(x_i) = C_{x_i} u(x_i), \tag{4.43}$$

onde  $u_{x_i}(y)$  é a componente de incerteza na unidade do mensurado referente à fonte  $x_i$ ,  $c_{x_i}$  o coeficiente de sensibilidade referente à fonte  $x_i$  e  $u(x_i)$  a incerteza referente a fonte  $x_i$ .

Pode-se assim, avaliar o impacto da incerteza de cada grandeza de entrada na incerteza combinada do mensurando, sendo esta uma ferramenta de peso para a sua avaliação. Através desta análise considera-se as ações a serem tomadas para minimizar a incerteza do mensurando de maneira mais efetiva.

#### Cálculo da incerteza-padrão combinada

A incerteza do mensurando y é o resultado da combinação das incertezas de todas as grandezas de entrada  $x_1, x_2, ..., x_n$ . Esta incerteza combinada da estimativa y é representada por  $u_c(y)$  e calculada considerando-se na relação entre as grandezas de entradas se elas são independentes (não correlacionadas) ou dependentes (correlacionadas) umas com as outras.

A incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$  é um desvio-padrão estimado, caracterizando a dispersão dos valores que poderiam, razoavelmente, ser atribuídos ao mensurando y (ISO GUM 2008).

### Incerteza combinada de fontes de entrada não correlacionadas

A Equação 4.44 define a incerteza combinada quando todas as fontes de entrada são independentes entre si. Assim, tem-se uma combinação apropriada de todas as incertezas-padrão das grandezas de entrada.

Nesta dissertação, a incerteza das medidas consideram as incertezas das medidas comprimento da amostra, tempo de excursão e tempo de pulso, que não são correlacionadas, sendo então definida pela Equação 4.44.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i)\right]^2},$$
(4.44)

onde  $u(x_i)$  é a incerteza padrão associada com a grandeza de entrada  $x_i$ . As derivadas parciais  $\partial f/(\partial x_i)$  calculadas no ponto  $x_i$  são denominadas coeficientes de sensibilidade, pois descrevem como a estimativa de y varia com pequenas mudanças nos valores das estimativas das grandezas de entrada  $x_1, x_2, ..., x_n$ .

# 4.3.2 FUNÇÃO E DISTRIBUIÇÃO GAMA

#### Função Gama

Para analisar o tamanho de grão determinados pelas imagens de MEV, é necessário usar algum tipo de função que descreva os dados obtidos. Nesta dissertação foi usado a função de densidade de distribuição Gama. Esta subseção traz uma revisão sobre esta função.

Para compreender melhor a função densidade de distribuição Gama, a seguir está descrito primeiro a função Gama e por ultimo a densidade de distribuição Gama.

Denotada por  $\Gamma(x)$  e frequentemente utilizada na estatística para definir algumas funções densidades. É expressa pela equação: (Montgomery, 2013)

$$\Gamma(r) = \int_{0}^{\infty} x^{r-1} e^{-x} dx, para r > 0.$$
(4.45)

Se a integrarmos por partes:

 $dv = e^x dx$  e  $u = x^{\alpha - 1}$ , tem-se:

$$\Gamma(r) = \int_{0}^{\infty} x^{r-1} e^{-x} dx,$$
(4.46)

$$= -x^{r-1} e^{-x} \bigg|_{0}^{\infty} + (r-1) \int_{0}^{\infty} x^{r-1} e^{-x} dx,$$
(4.47)

$$= (r-1)\Gamma(r-1).$$
(4.48)

Assim, para r sendo um número inteiro:

$$\Gamma(r+1) = r\Gamma(r). \tag{4.49}$$

Se considerarmos r como um número inteiro  $\eta$  qualquer número real, pode-se escrever:

$$\Gamma(\eta+1) = \eta!. \tag{4.50}$$

#### Distribuição gama

Pode ser descrita como:

$$f_{x}(x) = \begin{cases} \frac{\lambda^{\eta}}{\Gamma(\eta)} x^{\eta-1} e^{-\lambda x}, & x \ge 0, \\ 0, & caso \ contrário. \end{cases}$$
(4.51)

Há dois parâmetros associados à função de densidade de distribuição gama são  $\lambda$  e  $\eta$ , e supõem-se ambos positivos. Como a distribuição gama é unilateral, serve frequentemente de modelo para quantidades físicas que só tomam valores positivos. Além disso  $\lambda$  determina a escala de distribuição e  $\eta$  determina a forma da distribuição. Portanto, a função de distribuição gama é adequada para determinar as dimensões médias das junções entre grãos, pois estas só existem se possuírem um valor inicial real positivo e diferente de zero.

# **5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados e discussões apresentados a seguir são relativos à análise dos assuntos e aplicação de técnicas, apresentadas nos Capítulos 2, 3 e 4 desta dissertação, com relação influência do tamanho das junções entre grãos na difusividade térmica através do Método Flash de Laser.

## 5.1 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras foram completamente caracterizadas através da difração de raios X na tese de doutorado de Depianti (2013). A caracterização mostrou que as amostras são monofásicas sob o ponto de vista estrutural e químico.

## 5.2 - RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRONICA (MEV)

Utilizou-se a técnica de espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) para a obtenção de informações sobre a composição elementar local em alguns pontos escolhidos nas amostras analisadas.

Com base nas análises foi possível comparar as composições nominais iniciais com o cálculo estequiométrico realizado para produção da amostra. Nessas amostras foram analisados o centro de grão, as pequenas singularidades presente no grão e uma média global de uma área delimitada do material.

As próximas figuras demonstram as imagens das amostras analisadas



5.2: Figura 5.1: Imagem micrográfica do composto Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> Figura Imagem micrográfica  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A), com ampliação (não dopada), com ampliação 2,00 Kx. 4,00 Kx.



Figura 5.3: Imagem micrográfica do composto Ca1,7Y0,3MnReO<sub>6</sub> (dopada B), com ampliação 5,00 Kx.

Podemos observar que as amostras apresentaram microestruturas homogênea no que se refere à forma e tamanho de grãos. Vemos que as amostras são porosas. Para aumentar a densidade destas amostras, sugere-se fazer mais tratamentos térmicos a temperaturas próximas do ponto de fusão.

do



As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram os resultados de análises nas amostras estudadas.

Figura 5.4: MEV do composto  $Ca_2MnReO_6$  (não dopada) no topo e imagem do MEV e abaixo a composição de cada região demarcada.

Com base nas análises de espectrometria de dispersão de energia (EDS) foi possível comparar as composições nominais iniciais com as obtidas nos cristais para as diferentes quantidades de oxigênio em cada amostra.

As composições das regiões demarcadas encontram-se resumidas na Tabela 5.1.

	Composição (%)				
	Са	Mn	Re	0	
Ponto 1	20,5	12,1	49,1	18,4	
Ponto 2	21,4	11,8	39,5	27,3	
Setor 3	13,3	9,3	65,3	12,1	

Tabela 5.1: proporção de composição da amostra  $Ca_2MnREO_6$  (não dopada)

Tabela 5.2: Análise estequiométrica da amostra Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> (não dopada)

	Estequiometria
Ponto 1	$Ca_{2,0}Re_{1,0}Mn_{0,8}O_{4,6}$
Ponto 2	$Ca_{2,0}Re_{0,8}Mn_{0,8}O_{6,0}$
Setor 3	$Ca_{2,0}Re_{2,0}Mn_{1,0}O_{4,6}$

Observa-se que a região 1, na borda do grão, e na região 2, no interior do grão, que a composição estequiométrica encontrada apresentou uma composição homogênea, em relação a estequiometria original. Ao analisar o setor 3, interior do grão, pode-se observar uma dopagem maior de rênio em relação a estequiometria original. Isto sugere que houve precipitação de rênio, uma vez que aquele grão apresenta estrutura laminar sobreposta uma a outra.



Figura 5.5: MEV do composto  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A) no topo e abaixo a composição de cada região demarcada.

Com base nas análises de espectrometria de dispersão de energia (EDS) foi possível comparar as composições nominais iniciais com as obtidas nos cristais para as diferentes quantidades de oxigênio em cada amostra.

As composições das regiões demarcadas na dopada A encontram-se na Tabela 5.3.

	Composição (%)				
	Са	Y	Mn	Re	0
Ponto 1	1,9	4,3	11,1	46,3	19,3
Ponto 2	_	1,0	68,8	4,8	25,4
Setor 3	21,4	11,5	9,1	37,3	20,7

Tabela 5.3: Proporção de composições da amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A)

Tabela 5.4: Análise estequiométrica da amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A)

	Estequiometria
Ponto 1	$Ca_2Y_{0,2}MnReO_5$ (centro do grão)
Ponto 2	MnO (centro do grão)
Setor 3	$Ca_{2}Y_{0,3}MnRe_{0,9}O_{4,7}$

Podemos ver que a região 1, no centro do grão, apresentou uma composição maior de ítrio, em relação a estequiometria original. Ao analisarmos a região 2, podemos observar que o grão é uma precipitação de óxido de manganês. E finalmente quando analisamos setor 3 podemos observar uma dopagem maior de ítrio e uma perda do rênio em relação a estequiometria original e ao ponto 1.


Figura 5.6: MEV do composto  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B) no topo e imagem do MEV e abaixo a composição de cada região demarcada.

Com base nas análises de espectrometria de dispersão de energia (EDS) foi possível comparar as composições nominais iniciais com as obtidas nos cristais para as diferentes quantidades de oxigênio em cada amostra.

As composições das regiões demarcadas encontram-se na Tabela 5.5.

	Composição (%)				
	Са	Y	Mn	Re	0
Ponto 1	12,0	4,1	7,4	30,8	2,3
Ponto 2	8,8	6,6	7,8	26,3	3,1
Ponto 3	8,9	2,2	8,3	39,5	1,7

Tabela 5.5: Proporção de composições da amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B).

Tabela 5.6: Análise estequiométrica da amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B).

	Estequiometria
Ponto 1	$Ca_{2}Y_{0,3}Mn_{0,9}ReO_{1}$
Ponto 2	$Ca_2Y_{0,6}Mn_{1,2}Re_{1,2}O_{1,8}$
Ponto 3	$Ca_{2}Y_{0,2}Mn_{1,4}Re_{2}O_{1}$

A região 1, no interior do grão, apresentou a mesma composição de ítrio, em relação a estequiometria original, mas com uma queda no manganês. Na região 2, pode-se observar que a composição de ítrio, manganês e rênio aumentaram

# 5.3 RESULTADO DA ESTATÍSTICA DAS JUNÇÕES ENTRE OS GRÃOS

As análises sobre os tamanhos médios das junções dos grãos foram realizadas, para cada uma das amostras, a partir das imagens de MEV. Comparando os tamanhos médios destas junções, poderemos compreender melhor o resultado encontrado da medida de difusividade térmica que será discutida na seção 5.4.

As medidas das junções do grão foram realizadas por inspeção visual em computador através do programa CorelDRAW(R) Graphics Suite X6. Como exemplo, a Figura 5.7 mostra parte das medidas feitas na amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (*dopada* (*A*)) realizadas através do programa.



Figura 5.7: Medidas das junções de grão realizadas na amostra de  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A) através do programa Corel DRAW X6 na imagem micrográfica.

As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 estão dispostos os resultados para os tamanhos de junções de cada uma das amostras. Além disto, foi plotado com os histogramas a função da densidade de distribuição Gama, onde se encontra os parâmetros de  $\lambda$  e  $\eta$ .



Figura 5.8 Histograma do tamanho médio de junção e distribuição gama feita para determinação estatística dos tamanhos de junções da amostra  $Ca_2MnReO_6$  (não dopada).



Figura 5.9 Histograma do tamanho médio de junção e distribuição gama feita para determinação estatística dos tamanhos de junções da amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A).



Figura 5.10 Histograma do tamanho médio de junção e distribuição gama feita para determinação estatística dos tamanhos de junções da amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B).

A distribuição gama fornece uma relação importante de dois parâmetros  $\lambda \in \eta$ . A razão destes ( $\eta / \lambda$ ) nos mostra o tamanho médio de junção ( $\langle d \rangle$ ).

A Tabela a seguir dispõe dados obtidos nas análises da distribuição gama, do tamanho médio de junções (< d >), da dispersão estatística ( $\sigma$ ) e o desvio padrão ( $\sigma^{1/2}$ ).

Tabela 5.7: Parâmetros da distribuição gama ( $\lambda e \eta$ ), tamanho médio de junção (< d >),variância ( $\sigma$ ) e a incerteza encontrada para cada amostra

Amostra	$\lambda (\mu m^{-1})$	η	< <i>d</i> >	σ	incerteza
$Ca_2MnReO_6$ (Não dopada)	2,40	4,00	1,67	069	<u>+</u> 0,02
$Ca_{1,9}Y_{0.1}MnReO_6$ (Dopada A)	5,60	7,30	1,30	0,23	<u>±0,01</u>
$Ca_{1,7}Y_{0.3}MnReO_6$ (Dopada B)	1,10	3,20	2,91	2,64	<u>+</u> 0,05

De posse dos dados acima, pode-se afirmar que o parâmetro  $\lambda$  possui menor valor para a amostra não dopada ( $Ca_2MnReO_6$ ), e aumenta de acordo com o aumento da

dopagem. Por representar um número de eventos, este parâmetro mostra que o número de ocorrências de junções diminui. Se compararmos as imagens do MEV (imagens 5.1, 5.2 e 5.3), podemos observar que o número de junções na amostra não dopada ( $Ca_2MnReO_6$ ) é menor que o das amostras dopadas ( $Ca_{1,9}Y_{0.1}MnReO_6$  e  $Ca_{1,7}Y_{0.3}MnReO_6$ ).

A Tabela 5.8 expõe a média das medidas feitas para cada amostra.

#### Tabela 5.8: Média do número de medidas

Amostra	Número médio de medidas de junções
$Ca_2MnReO_6$ (Não dopada)	437
$Ca_{1,9}Y_{0.1}MnReO_6$ (Dopada A)	619
$Ca_{1,7}Y_{0.3}MnReO_6$ (Dopada B)	496

#### 5.4 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA.

A obtenção dos dados foi realizada no laboratório PRESLAB/UFES com temperatura fixas e conhecidas, expressas nas Figuras 5.11 a 5.16. Os testes foram feitos nas cerâmicas descrita na seção 4.1.

A técnica desenvolvida nesse trabalho baseia-se na hipótese das propriedades térmicas,  $\alpha \in k$  não variarem com a temperatura. Assim, o calor retido na amostra deve ser suficientemente alto, para obtenção de um bom gradiente térmico e uma pequena variação da temperatura média, ( $\Delta T_{max} = 8 \, {}^{\circ}C$ ).

A Tabela 5.9 demostra as dimensões de cada material utilizado na medida de difusividade.

Amostra	Diâmetro (m)	Espessura (m)
$Ca_2MnReO_6$ (Não dopada)	5,0 . 10 <sup>-3</sup>	$1,30.10^{-3}$
$Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (Dopada A)	$5,0.10^{-3}$	$1,95.10^{-3}$
$Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (Dopada B)	5,0.10 <sup>-3</sup>	$1,70.10^{-3}$

#### Tabela 5.9: Dimensões das amostras estudadas

A difusividade térmica foi obtida utilizando o método flash de pulso de energia descrito por Parker *et al.* (1961). As Figuras 5.11, 5.13 e 5.15, mostram a medida de difusividade térmica obtida para cada amostra e as Figuras 5.12, 5.14 e 5.16 o erro da temperatura para cada medição.



Figura 5.11: Transiente experimental com os erros de temperatura da amostra  $Ca_2MnReO_6$  (não dopada)



Figura 5.12: Difusividade térmica obtida através do método flash para a amostra  $Ca_2MnReO_6$  (não dopada)



Figura 5.13: Transiente experimental com os erros de temperatura da amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A)



Figura 5.14: Difusividade térmica obtida através do método flash para a amostra  $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$  (dopada A)



Figura 5.16: Transiente experimental com os erros de temperatura da amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B)



Figura 5.16: Difusividade térmica obtida através do método flash para a amostra  $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$  (dopada B)

Os cálculos de difusividade térmica foram corrigidos com base na norma ASTM 1461-92 discutida na secção 4.2.2 onde foram utilizadas as equações de correção sugerida. Vale salientar que o parâmetro b do laser utilizado tem valor igual a 0,15 (ASTM, 2001).

Os cálculos de incerteza, discutidos na secção 4.3, foram utilizados para encontrar os erros experimentais do método, tais como: tempo de pulso, tempo de meia excursão, medida da amostra.

A Tabela abaixo demonstra o resultado desses cálculos e medidas.

Amostra	Difusividade térmica	Incerteza ( $10^{-7} \text{ m/s}^2$ )
$Ca_2MnReO_6$ (Não dopada)	0,28	<u>+</u> 0,09
$Ca_{1,9}Y_{0,1}MnReO_6$ (Dopada A)	1,5	<u>±0,4</u>
$Ca_{1,7}Y_{0,3}MnReO_6$ (Dopada B)	1,0	<u>+</u> 0,6

Tabela 5.10: Medidas de difusividade e incerteza para cada amostra estudada.

# 6 - CONCLUSÕES

Como resultado inédito, este trabalho teve como principal objetivo a análise da difusividade térmica das cerâmicas duplas perovsquitas:  $Ca_2MnReO_6$  e dopadas com ítrio ( $Ca_{2-x}Y_xMnReO_6$ ), com *x* entre 0 e 0,3.

Ao analisarmos as medidas de difusividade (Tabela 5.10), vimos que as amostras dopadas demonstraram um maior valor em relação a não dopada, este resultado, provavelmente está ligado ao número de junções, pois analisando o número de eventos ( $\lambda$ ) (Tabela 5.7), podemos observar um maior valor para as amostras dopadas.

Ao analisarmos a Tabela 5.7, que relaciona o tamanho médio das junções, com a Tabela 5.10, dos valores de difusividade térmica, vemos uma relação onde quanto menor o tamanho médio das junções maior a difusividade. Este fato provavelmente deve ser causado ao compararmos os tamanhos dos grão com os espaços vazios. Quanto menor os tamanhos de grão, menos espaços vazios o material terá, aumentando assim o número de junções.

Análises revelaram que o fator de maior contribuição no aumento da incerteza foi o tempo de duração do laser. Alguns trabalhos sugerem a utilização de pulso na ordem de  $1\mu s$  para se obter uma precisão de 1%.

Sugerimos que refaçam as medidas de difusividade, com tempos de pulso menor, façam testes em altas temperaturas com o intuído de relacionar a forma com que o calor se difunde ao variarmos a temperatura, e também testes de suscetibilidade magnética durante a aferição da difusividade térmica, para verificação da influência do magnetismo.

# 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do estado Sólido. São Paulo: Cengage Learning, v. 1, 2011.

BUTKOV, E. Física Matemática. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 1988.

CAPE, J. A.; LEHMAN, G. W., Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. **Journal of Applied Physics** v. 34, n.7, 1963.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARL ZEISS. Manual de operações – EVO. São Paulo: 34 p.

CLARK, L. M.; TAYLOR, R. E., Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity. **Journal of Applied Physics.**, v. 46, n.2, p.714-719, 1975.

COWAN, R. D. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures. **Journal of Applied Physics.**, v. 34, n.4, pt.1, p. 926-927, 1963.

CRYOSYSTEMS, OXFORD, Crystallographica Search-Match., Journal of Applied Crystallography, v. 32, n. 2, p. 379-380, 1999.

DEDAVID, Gomes, Machado. **Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras**. 2007. Disponível em: < http://bibliodigital.unijui.edu.br:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1447/Microsc opia%20eletr%C3%B4nica%20de%20varredura.pdf?sequence=1>. Acesso em: 20 Jan. 2013.

DEGUELDRE, C., *et al.* Energy transfer and thermal condutivity through inert matrix and nuclear fuel analogous materials. Ibaraki-Ken: JAERI, p.1-19. (JAERI-Resarch 97-087), 1997. DEPIANTI, j. Estudos das propriedades estrutural e magnética da cerâmica  $Ca_{2-x}A_xMnReO6$ , com A = Ce, Y. 2013. 122 f. Tese (doutorado em física) - Centro de ciências exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo. 2013.

GROSSI, P. A., ANDRADE, R. M., FERREIRA, A. N., ZIVIANI, M. Solução da equação de difusão térmica, utilizando a técnica de volumes finitos, para otimização do método flash laser, In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2, 2002, Paraíba. **Anais...** João Pessoa, 2002.

GROSSI, Pablo Andrade. Modelagem físico-matemática de sistemas de determinação de propriedades termofísicas com aplicação ao método flash laser.2003. 127 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais -UFMG, 2003.

GROSSI, Pablo Andrade. **Metodologia para Avaliação de Incerteza na Medição de Propriedades Termofísicas pelo Método Flash Laser:** Método de Monte Carlo aplicado a modelos dinâmicos de saída multivariável. 2008. 205 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2008.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis:** findamentals and applications to polymer science. Chichester: Wiley, 1994. 158p.

HECKMAN, R. C., Finite pulse-time and heat-loss effects in pulse thermal diffusivity measurements. **Journal of Applied Physics.** v. 44, n. 4, p.1455-1460, 1973.

HOHENAUBER, Wolfgang. Laser dlash dethod to determine thermal conductivity. PHOX.

.INCROPERA, Frank P.; WITT, David P. Fundamentos de Transferência de Calor e Massa, LTC, Rio de Janeiro, 2008. 664 p.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. São Paulo.

ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, and OIML. Guia para a expressão da incerteza de medição. ABNT, INMETRO, Rio de Janeiro. 2008.

JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 16, n. 3, p. 337 – 349, Mar 1950.

KOBAYASHI, K. I.; KIMURA, T.; SAWADA, H; TERAKURA, T. TOKURA, Y. Roomtemperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered doubleperovskite structure. **Nature**, v. 395, p. 677 – 680, Out 1998.

LONGO, J. WARD, R. Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure. **Journal of the American Chemical Society**, 83: 2816, 1961.

LEE. J. Química Inorgânica não tão Concisa. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LUZ, Jota Carlos. Desenvolvimento de formulações para produção de gré porcelanato a partir de matérias-primas a região da bacia do Parnaíba. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de pós graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

MACHADO. Mary. Análise térmica diferencial e termogravimétrica. 2008.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura**. Disponível em: <a href="http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\_Apostila.pdf">http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\_Apostila.pdf</a>>. Acesso em: 05 Fev. 2013.

MICHALIK, D. Jan Michalik. Structural, magnetic and eletronic properties of Rebased double perovskites. 2008. PhD tesis (doutorado em Ciências Físicas). Departamento de Física de la Materia Condensada Facultad de Ciencias Universidad de Zaragoza, 2008. MICHALSKI, L.; ECKERSDORF, K.; MCGHEE, J., Temperature measurement . New York: **journais Willey**, p 152-349, 1991.

MONTGOMERY, D. C. RUNGER, G. C. **Estatística aplicada para engenheiros.** Tradução e revisão técnica Verônica Calado. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 523 p.

MOREIRA, G. F.; ACHETE, C. A.; BARIN, J. S.; WOLLINGER, W.; NOGUEIRA, R..; BITTENCOURT, C. F.; RODRIGUES, J. F. **Aplicação da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação da pureza de fármacos.** INMETRO, 2010.

NEWBURY, J. ECHIL, P. JOY, D. ROMIG, A. LYMAN, C. FIORI, C. LIFSHIN, E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: **Plenum Press**, 1992.

ORLANDO, M. T. PASSOS, J. PASSAMAI , J. MEDEIROS, E. ORLANDO, C., SAMPAIO, R. CORRÊA H. MELO. F. MARTINEZ, L. ROSSI, J Distortion of  $ReO_6$ octahedron in the  $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_8 + \delta$ . **Physica C**, 434: 53, 2005.

PASSOS, C. A. C. Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo:  $Hg_{0,82}Re_{18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ . 2001. 77 f. Dissertação (mestrado em física), Centro de ciências exatas - Universidade Federal do Espírito Santo. 2001.

PADILHA, A. Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2000. 349 p.

PARKER, W., JENKINS, R., BUTLER, et al., 1961. "Flash Method of Detemining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity", **Journal of Applied Physics.**, vol. 32, 9, pp. 1679-1684.

PARKER, W. J.; JENKINS, R. J.; BUTLER, C. P.; ABBOTTt, G. L. flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics.**, v..32, n. 9, p. 1679 - 84, 1961.

PARKER, W. J.; JENKINS, R. J., Thermal conductivity measurements on bismuth telluride in the presence of a 2 Mev Electron Bean. **Advanced Energy Conversion**, v.2, p. 87-103, 1962.

P. D. File, ""PDF-2 Database Release 1998, Announcement of New Database Release."," International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1998.

PÉREZ, O. A. G.; Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

PETTERSON, F. K.; MOELLER, C. W.; WARD, R. Magnetic Oxides of Molybdenum (V) and Tungsten (V) with Ordered Perovskite Structure. **Inorganic Chemistry**, v. 2, p.196-198, 1963.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina.

SANTOS, W. N; Métodos Transientes de troca de calor na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: I – método de pulso de energia, **Cerâmica.** V 51. P. 205-213, 2005.

SLEIGHT, A. W.; LONGO, J.; WARD, R.Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure, **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 245 – 250, May 1962.

SOONG, T.T. **Modelos probabilísticos em engenharia e ciências.** Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos, 1986. 238p.

SOUZA, D. Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética da Dupla **Provsquita Ca**<sub>2</sub>**MnReO**<sub>6</sub>, 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em física) – Centro de ciências exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.2009.

STANDARD TEST METHOD FOR TERMAL DIFFUSIVITY BY THE FLASH METHOD. **ASTM**, vol. 05. 2001.

TAYLOR, R. E.; CAPE, J. A. Finite pulse-time effects in the flash diffusivity technique. **Journal of Applied Physics.** Lett. v. 5, n. 10, p. 212-213, 1964.

TAYLOR, R. E. Heat pulse thermal diffusivity measurements. School of Mechanical Engineering, **Purdue University, West Lafayette**, Indiana - PRL 154, 1978. 60p.

TAKAHASHI, Y.; WESTRUM, E. F.;JR. Glassy carbon, low-temperature thermodynamic properties. **Journal of. Chemistry Thermodynamics.** v. 2, p. 847-54, 1970.

TAKAHASHI, Y. Heat capacity measurements of nuclear materials by laser flash method. **Journal of Nuclear Materials**. v. 51, p.17-23, 1974.

TAKAHASHI, Y.; MURABAYASHI, M. Measurement of thermal properties of nuclear materials by laser flash method. **Journal of Nuclear Science and Technology**. v. 12, n. 3, p. 133-144, 1975.

WATT, D. A., Theory of thermal diffusivity by pulse technique. Brit. **Journal of Applied Physics**, v.17, p. 231-39, 1966.

ZANGEROLAME, E. **Síntese e caracterização estrutural da dupla perovsquita Ca<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub>.** 2010. 95 f. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica) – Centro tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. 2010.

ZENER, C. Interaction between the d-shells in transition metals: II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physical Review.** 82: 403, 1951.

# APÊNDICE A

Descrição do programa de difusividade (DIFU3A)
/*
***********************
* Nome Programa: DIFU3A.C *
* Descricao : Programa de Difusividade Térmica, usando uma placa *
* Pcl-711 e um laser. *
* Autor : Marcos D'Azeredo, Jose, Anilton Garcia, Leonardo Nogueira * *
* Revisiao : 1.00 *
* Data inicio : 25/06/2000 UFES - CCE - Dpto. Fisica *
*************************
*/
/**/

/\* Inclusao de bibliotecas\*/

#include <stdio.h>

#include <conio.h>

#include <dos.h>

#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <graphics.h>
/\*------\*/
/\* Definicoes

#define DATA\_READY 0x100

/\*-----\*/

/\* Esta funcao le o valor de temperatura, enviando-o como um valor real\*/

extern pcl711(int, unsigned int \*);

unsigned int param[60]; /\* If two boards installed, need to declare

the second parameter array

\*/

unsigned int data[100]; /\* Conversion data buffer \*/

unsigned int far \* dat;

float pclread(void)

unsigned int ifuc;

{

#### float valor\_medido[5], valor\_previsto, DataBuf;

valor\_medido[0]=0;

valor\_medido[1]=0;

valor\_medido[2]=0;

valor\_medido[3]=0;

valor\_medido[4]=0;

valor\_medido[5]=0;

dat = data;

clrscr();

param[0] = 0; /\* numero do cartao \*/

param[1] = 0x220; /\* endereco de I/O (Input/Output) \*/

param[4] = 2; /\* nivel IRQ : IRQ2 \*/

param[5] = 50; /\* Pacer rate = 2M / (50 \* 100) = 400 Hz \*/

param[6] = 100;

param[7] = 0; /\* Trigger mode, 0 : pacer trigger \*/

param[8] = 0; /\* Nao-ciclico \*/

param[10] = FP\_OFF(dat); /\* Offset do buffer A de dados da A/D \*/

param[11] = FP\_SEG(dat); /\* Segmento do buffer A de dados da A/D \*/

param[12] = 0;	/* Data buffer B address, if not used	l, */
param[13] = 0;	/* deve ser colocado 0. */	1
param[14] = 2;	/* numero de conversoes A/D	*/
param[15] = 0;	/* canal inicial da conversao A/D	*/
param[16] = 2;	/* canal final da conversao A/D	*/
param[17] = 0;	/* Overall gain code, 0 : +/- 5V	*/

/\* -----

param[18] = FP\_OFF(gain\_array);

param[19] = FP\_SEG(gain\_array);

-----\*/

/\* -----

param[45] : Error code

param[46] : Return value 0

param[47] : Return value 1

-----\*/

pcl711(3, param); /\* Func 3 : inicializacao do Hardware \*/

if (param[45] != 0)

{

```
printf("\nFALHA NO DRIVE DE INICIALIZACAO !");
       exit(1);
}
pcl711(4, param); /* Func 4 : INICIALIZACAO DA A/D
                                                          */
if (param[45] != 0)
{
       printf("\nFALHA NA INCIALIZACAO DA A/D !");
       exit(1);
}
pcl711(9, param); /* Func 9 : Pacer trigger A/D conversion */
if (param[45] != 0)
                   /* with interrupt data transfer */
{
       printf("\nA/D PACER TRIGGER WITH INTERRUPT DATA TRANSFER FAILED !");
       exit(1);
}
do
{
       pcl711(10, param); /* Func 10 : Verifica o status da porta */
```

}

```
while((param[46] & 1) != 0); /* 0 : nao ativo, 1 : ativo */
```

```
for (ifuc = 0; ifuc < param[14]; ifuc++) /* Mostra os dados */
```

{

DataBuf = data[ifuc] & 0xFFF;

DataBuf =( (5 - (-5)) \* DataBuf / 4096) + (-5);

valor\_medido[ifuc] = DataBuf;

/\* -----Informacoes sobre a conversao-----

(5 - (-5)) : A/D input range (-5V to 5V)

4096 : Full scale 12 bit A/D data

DataBuf : A/D input data

(-5) : A/D input range "-5" V

-----\*/

}

```
/*-----*/
```

#### float pclread1(void)

{

unsigned int ifuc;

float valor\_medido[5], valor\_previsto, DataBuf;

#### valor\_medido[0]=0;

valor\_medido[1]=0;

valor\_medido[2]=0;

valor\_medido[3]=0;

valor\_medido[4]=0;

valor\_medido[5]=0;

dat = data;

clrscr();

param[0] = 0; /\* numero do cartao \*/

param[1] = 0x220; /\* endereco de I/O (Input/Output)

\*/

param[4] = 2;	/* nivel IRQ : IRQ2	*/		
param[5] = 50;	/* Pacer rate = 2M / (50 * 100	0) = 400 Hz */		
param[6] = 100;				
param[7] = 0;	/* Trigger mode, 0 : pacer trig	ger */		
param[8] = 0;	/* Nao-ciclico	*/		
param[10] = FP_OFF(dat); /* Offset do buffer A de dados da A/D */				
param[11] = FP_SEG(dat); /* Segmento do buffer A de dados da A/D				
param[12] = 0;	/* Data buffer B address, if no	ot used, */		
param[13] = 0;	/* deve ser colocado 0.	*/		
param[14] = 2;	/* numero de conversoes A/I	) */		
param[15] = 0;	/* canal inicial da conversao	4/D */		
param[16] = 2;	/* canal final da conversao A,	/D */		
param[17] = 0;	/* Overall gain code, 0 : +/- 5	V */		

/\* -----

param[18] = FP\_OFF(gain\_array);

param[19] = FP\_SEG(gain\_array);

-----\*/

/\* -----

param[45] : Error code

param[46] : Return value 0

\*/

-----\*/

```
pcl711(3, param); /* Func 3 : inicializacao do Hardware */
if (param[45] != 0)
{
       printf("\nFALHA NO DRIVE DE INICIALIZACAO !");
       exit(1);
}
pcl711(4, param); /* Func 4 : INICIALIZACAO DA A/D
                                                         */
if (param[45] != 0)
{
       printf("\nFALHA NA INCIALIZACAO DA A/D !");
       exit(1);
}
pcl711(9, param); /* Func 9 : Pacer trigger A/D conversion */
if (param[45] != 0) /* with interrupt data transfer */
{
       printf("\nA/D PACER TRIGGER WITH INTERRUPT DATA TRANSFER FAILED !");
```

```
exit(1);
}
do
{
        pcl711(10, param); /* Func 10 : Verifica o status da porta */
}
while((param[46] & 1) != 0); /* 0 : nao ativo, 1 : ativo */
 for (ifuc = 0; ifuc < param[14]; ifuc++) /* Mostra os dados</pre>
                                                                      */
 {
                DataBuf = data[ifuc] & 0xFFF;
                DataBuf =( (5 - (-5)) * DataBuf / 4096) + (-5);
                valor_medido[ifuc] = DataBuf;
```

/\* -----Informacoes sobre a conversao-----

(5 - (-5)) : A/D input range (-5V to 5V)
4096 : Full scale 12 bit A/D data
DataBuf : A/D input data
(-5) : A/D input range "-5" V

-----\*/ } return(valor\_medido[1]); } /\*-----\*/ /\*Programa principal\*/ void main(void) { /\*-----\*/ /\* Declaracao de variaveis \*/

double voltage[6200];

int ifuc;

int i,j,k;

int x,y;

int cont;

int DataBuf;

int inicio,final;

int errorcode,gdriver = DETECT,gmode;

int left,right,bottom,top;

/\*-----Execu‡ao da fun‡ao-----\*/

clrscr();

/\* initialize graphics and local variables \*/

initgraph(&gdriver, &gmode, "");

/\* read result of initialization \*/

errorcode = graphresult();

if (errorcode != grOk) /\* an error occurred \*/

{

```
printf("Graphics error: %s\n", grapherrormsg(errorcode));
```

```
printf("Press any key to halt:");
```

getch();

```
exit(1); /* terminate with an error code */
```

}

left = 1;

top = 1;

right = getmaxx();

bottom = getmaxy();

/\* draw a rectangle \*/

```
rectangle(left,top,right,bottom);
```

```
textbackground(BLUE);
```

```
textcolor(BLACK);
```

```
outtextxy(getmaxx()/2 -100,getmaxy()/2,"Programa de Difusividade T,rmica");
```

```
outtextxy(getmaxx()/2 -100,getmaxy()/2 +10,"UFES - Universidade Federal do Espirito Santo");
```

```
outtextxy(getmaxx()/2 -100,getmaxy()/2 +20,"Autores: Jose Anilton");
```

```
outtextxy(getmaxx()/2 -20,getmaxy()/2 +30,"Leonardo Pitanga");
```

outtextxy(getmaxx()/2 -20,getmaxy()/2 +40,"Marcos Tadeu");

outtextxy(getmaxx()/2 -100, getmaxy()-20,"Aperte alguma tecla para continuar;");

getch();

/\* clean up \*/

cleardevice();

j = 0;

voltage[i]=0;

```
while ( abs (voltage[i]) < .5 )
```

{

```
printf("\ncanal 1 [%3d] = % 1.3f V \n",i ,voltage[i]);
```

voltage[i]=pclread1();

}

```
voltage[i]=0;
```

while ( voltage[i] > -2 ) { i=j;

voltage[i]=pclread();

/\*printf("\ncanal 0 [%3d] = % 1.3f V \n",i ,voltage[i]);\*/

j = j + 1;

}

```
printf("Tecle enter para plotar os pontos:");
 getch();
 k=i;
 i=0;
/*----fazendo o grahfico-----*/
 cleardevice();
 line(49,getmaxy()-20,49,20); //eixo y pixel = 49;
 line(0,getmaxy()-20,getmaxx(),getmaxy()-20); //eixo x pixel = 20;
 setcolor(15);
                               //cor da escala
 outtextxy(40,getmaxy() - 10,"0");
 outtextxy(600,getmaxy()-15,"t(s)");
 outtextxy(15,20,"V(v)");
/*-----*/
for(cont=1;cont<11;cont++)</pre>
  {
 outtextxy(46,getmaxy()-20 -40*cont,"-");
 }
for(cont=1;cont<11;cont++)</pre>
```

{

```
outtextxy(45 + 40*cont,getmaxy() - 23,"|");
/*-----Fazendo as escalas-----*/
/* for(cont=1,num=divisao;cont<11;cont++,num+=divisao) //Escala em y
  itoa(num,text,10);
  outtextxy(0,getmaxy() - 20 - 40*cont,text);
```

```
outtextxy(46,getmaxy()- 20 - 40*cont,"-");
```

```
num = atoi(text);
```

}

}

{

#### //Escala em x:

```
for(cont=1,num=(escalax);cont<10;cont++,num+=(escalax))</pre>
```

### {

```
itoa(num,text,10);
```

```
outtextxy(40 + 40*(cont),getmaxy() - 10,text);
```

```
outtextxy(45 + 40*(cont),getmaxy() - 23,"|");
```

```
num = atoi(text);
```

#### }

outtextxy(500,getmaxy()-10,"s");

/\*-----\*/

```
while(i<k)
{
    x = 49 + (i);
    y = getmaxy() -20 - (voltage[i] * 10);
    putpixel(x, y, 12);
    i=i+1;
    }
    outtextxy(getmaxx()/2 -100, getmaxy()-10, "Programa terminado, tecle esc para sair:");
    getch();
    cleardevice();
    clrscr();
}</pre>
```

End.