

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EVANDRO GIUSEPPE BETINI

**DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CERÂMICAS
AVANÇADAS DOPADAS COM O ÍON TERRA RARA Ce^{4+}**

**VITÓRIA
2013**

EVANDRO GIUSEPPE BETINI

**DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CERÂMICAS
AVANÇADAS DOPADAS COM O ÍON TERRA RARA Ce^{4+}**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção de Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Marcos Tadeu
D' Azevedo Orlando

**VITÓRIA
2013**

EVANDRO GIUSEPPE BETINI

**DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE CERÂMICAS
AVANÇADAS DOPADAS COM O ÍON TERRA RARA Ce^{4+}**

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azevedo Orlando (Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Humberto Belich Jr. (Co-orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Janaina Bastos Depianti
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Universidade Federal de Santa Catarina

VITÓRIA

2013

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e por me dar força em todos os momentos.

À meus pais, Genecir e Paula, pelo amor e o esforço para que eu e meus irmãos tivéssemos uma educação de qualidade. E aos meus irmãos, Alam e João pela amizade e companheirismo.

Agradeço à Mariana Zanoteli. Seu apoio, paciência e sugestões foram fundamentais para mim.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu, pela orientação, pelos ensinamentos e por ter sempre me incentivado em todos os momentos desde a iniciação científica. Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Humberto Belich Jr., pelas sugestões e amizade. À Prof^a. Dr^a. Janaina B. Depianti, pela avaliação e correções decisivas nesta dissertação. E ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima por ter aceitado avaliar este trabalho.

Agradeço aos amigos Alan J. Romanel, Anderson Rouver, Juliana Nunes, Lucas Corrêa, Arthur Sant'ana e ao Leandro "Soneca" Amorim pelo companheirismo e ajuda significativa neste trabalho. Aos amigos do curso de física Wendel S. Paz, Cássio "Mãozinha", Fernandinho, Fábio Arthur, Thierry Ramos, Leo Aguiar, e Tulio P. Rogério aos colegas que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos alunos do mestrado em engenharia mecânica dos quais não posso deixar de citar, Igor Belisario, Marcio Martins, Lionel Limol, Karla Dubberstein, Hércules Barcelos, Luiz Rafael Silva, Erick Lima, Leandro Rodrigues e Marcelo Aiolfi pelos inúmeros momentos de cafezinhos nestes dois anos.

Agradeço à Universidade Federal do Espírito Santo, ao Centro Tecnológico da UFES. E aos professores e funcionários do PPGEM.

À CAPES, pelos 2 anos de bolsa, ao CNPq, à FAPES pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

*“O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário.”*

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho visa investigar algumas propriedades térmicas de cerâmicas com estrutura perovskita dupla do tipo $A_2BB'O_6$, relacionando essas propriedades com suas características microestruturais. Os resultados obtidos definem parâmetros importantes sobre a durabilidade em altas temperaturas, resistência à fluência e maior compreensão do transporte de calor em meios porosos. As amostras, Ca_2MnReO_6 e $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$, preparadas através da técnica de reação no estado sólido, foram estudadas aqui. São descritos os métodos utilizados pelo grupo de pesquisa para sintetizar a estrutura cristalina, que foram comprovadas pelas análises de padrões de raios X. Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitaram avaliar o tamanho médio de junções entre grãos. Para avaliar esse tamanho médio das partículas realizou-se um levantamento estatístico do tamanho das junções entre grãos. Tomando os histogramas produzidos, ajustou-se uma curva estatística de uma densidade de distribuição gama. Informações sobre as concentrações atômicas nas regiões de interior e contorno do grão foram obtidas através das análises dos espectros de energia dispersiva (EDS). Observamos que a amostra não dopada apresentou maior tamanho médio de junções e uma maior concentração do átomos de rênio no contorno de grão diferentemente da amostra dopada na qual não foram observadas grandes mudanças de concentrações nas regiões estudadas. Usamos o método Flash Laser para realizar um estudo da difusividade térmica. Esse método tem como vantagem a determinação simultânea de importantes parâmetros termodinâmicos em um intervalo de tempo muito curto. Foi observado um baixo valor de difusividade térmica igual a $(0,27 \pm 0,09) \cdot 10^{-7} (m^2/s)$ para amostra não dopada e para a amostra dopada com cério um valor 5 vezes maior. Essa diferença foi associada a alta porosidade e a um maior tamanho médio de junção para a amostra Ca_2MnReO_6 .

Palavras-chave: cerâmica, perovskitas duplas, método Flash Laser, propriedades térmicas, terras raras, cério.

ABSTRACT

This work is based on the study some thermal properties of double perovskite ceramics $A_2BB'O_6$, relating these properties with their microstructural characteristics. The results define key parameters on the durability at high temperatures, creep resistance and better understanding of the heat transport in porous media. The samples Ca_2MnReO_6 and $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ which were prepared using the technique of solid state reaction were studied here. It was described the procedure used by the research group for synthesizing the crystalline structure, which was verified by X-ray patterns analysis. The scanning electron microscope images allowed assessing the average size of grain junctions between. In order to evaluate this average particle size, it was carried out a statistical size measurement of the junctions between grains. Taking the histograms produced, it was fitted a curve of a statistical gamma distribution density range. Information about the atomic concentrations in the inner grain regions and the grain boundary were obtained by analyzing the spectra of *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS). We observed that the undoped sample showed higher average size of junctions and a greater concentration of rhenium atoms in grain boundary unlike doped sample in which there were no major changes in the concentrations of the studied regions. We use the Laser Flash method to develop a study of the thermal diffusivity. This method has the advantage of simultaneous determination of important thermodynamic parameters in a very short time interval. A low value of thermal diffusivity around $(0,27 \pm 0,09) \cdot 10^{-7} (m^2/s)$ was observed for undoped sample, unlike doped with cerium which showed 5-fold higher values. This difference was associated with high porosity observed in the sample Ca_2MnReO_6 .

Keywords: ceramic, double perovskite, laser-flash method, thermal properties, rare earth, cerium.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	AS PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS	19
3	PROPRIEDADES TÉRMICAS DA MATÉRIA	26
3.1	Equação de Condução de Calor	27
3.2	Equação de Difusão de Calor	29
3.3	Fônons	31
3.4	Condutividade Térmica	31
3.4.1	Condutividade Térmica em Metais	32
3.4.2	Condutividade Térmica em Cerâmicas	33
3.5	A difusividade Térmica	34
3.5.1	Determinação da Difusividade Térmica	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Síntese das Amostras	36
4.1.1	Ca_2MnReO_6	37
4.1.2	$Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$	38
4.2	Caracterização das Amostras	40
4.2.1	Difração de Raios X	40
4.2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	42
4.2.3	Método do Pulso de Energia (Método Flash)	49
4.2.4	Correções para o método flash	56

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1	Resultados da difração de raios X	62
5.1.1	Ca_2MnReO_6	62
5.1.2	$Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$	63
5.2	Resultados das Medidas de Microscopia (MEV)	65
5.2.1	EDS	67
5.2.2	Tamanho médio das junções	68
5.3	Massa Específica Real e Porosidade Aparente	72
5.4	Resultados do Método Flash Laser	74
5.4.1	Difusividade Térmica	74
5.4.2	Condutividade Térmica	77
5.4.3	Calor específico	77
6	CONCLUSÕES	79
	Referências Bibliográficas	81
A	DIFU3A	89

Lista de Figuras

2.1	Esquema de interação de dupla traca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via um íon não magnético.	20
2.2	Estrutura cristalina da dupla perovskita mostrando os octaedros compartilhados.	24
4.1	Padrão de difração para amostra Ca_2MnReO_6 tomado para conhecimento de fase durante processo de síntese.	38
4.2	Padrão de difração para amostra Ca_2MnReO tomado para o reconhecimento da fase durante o processo de síntese.	39
4.3	Padrão de difração para amostra $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.	40
4.4	Padrão de difração para amostra $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ para o reconhecimento do processo de síntese.	41
4.5	Difratômetro de raios X pertencente ao centro tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.	42
4.6	Esquema para a comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	43
4.7	Interação do feixe de elétrons incidente com a amostra.	44
4.8	Detector de raios X usando para espectroscopia por dispersão de energia (EDS).	46
4.9	Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Análise de Superfície de Materiais (LCSM) do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.	49
4.10	Aumento de temperatura na face oposta à aplicação do laser em função do tempo	54

4.11	Pulso Triangular	59
4.12	Arranjo experimental utilizado na medida de difusividade das amostras.	60
5.1	Difratograma de Raio X da amostra não dopada	62
5.2	Estrutura da amostra Ca_2MnReO_6 . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c.	63
5.3	Padrão de difração de raios X da amostra dopada com cério.	64
5.4	Estrutura da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$. (a) A vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c	65
5.5	Micrografia da amostra Ca_2MnReO_6 tomada com o sinal dos elétrons secundários.	66
5.6	Micrografia da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ tomada com o sinal dos elétrons secundários.	66
5.7	Microscopia da amostra Ca_2MnReO_6 . Nos pontos 1, 2 e 3 temos as análises de composições nominais no centro dos grãos e na junção.	67
5.8	Esquema de uma partícula que contem um número médio de grãos	69
5.9	Imagem de MEV com suas respectivas medidas de tamanho junção.	70
5.10	Histograma do tamanho médio das junções da amostra Ca_2MnReO_6 juntamente com o ajuste da distribuição gama com parâmetros $\eta = 1,44$ e $\lambda = 0,52$	71
5.11	Histograma do tamanho médio das junções da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ juntamente com a ajuste da distribuição gama com parâmetros de $\eta = 2,21$ e $\lambda = 0,92$	71
5.12	Curva da difusividade da amostra Ca_2MnReO_6	75
5.13	Curva da difusividade da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	76

Lista de Tabelas

4.1	Etapas do tratamento térmico para amostra Ca_2MnReO_6	38
4.2	Etapas do tratamento térmico para amostra dopada $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$	40
4.3	Fatores de correção para a difusividade térmica α para tempo finito de pulso.	60
5.1	Dados estruturais da amostra Ca_2MnReO_6	63
5.2	Dados estruturais da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	65
5.3	Composição das amostras nas regiões intragrão e na junção entre os grãos.	68
5.4	O Valor do tamanho médio das junções $\langle d \rangle$ obtidos através da divisão de η por λ . Os parâmetros da distribuição gama são decorrentes dos dados dos histogramas.	72
5.5	Massa específica real das amostras.	72
5.6	Percentual de porosidade aparente (PA) das amostras.	74
5.7	Dimensões das amostras. A incerteza do instrumento usado foi de $0,05mm$	74
5.8	Difusividade térmica	76
5.9	Difusividade térmica com correção para o tempo de pulso.	76
5.10	Condutividade Térmica das amostras.	77
5.11	Aumento de temperatura T_m na face oposta das amostras.	77
5.12	Calor específico das amostras.	78
5.13	Algumas propriedades térmicas juntamente com o tamanho de junção ($\langle d \rangle$), percentual de porosidade aparente ($PA\%$) e a massa específica (ρ) das amostras estudadas.	78

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura perovskita fazem parte da família dos materiais cerâmicos, com o nome derivado do mineral (titânato de estrôncio) $SrTiO_3$, e possui uma simetria cubica ideal descrita pelo grupo espacial $Pm\bar{3}m$. O interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades térmicas, magnéticas, óticas e elétricas e sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisadores na decomposição e oxidação de CO , CO_2 e CH_4 [1].

A estabilidade das estruturas tipo perovskita 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 perovskita ABX_3 ser estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais [2]. Para que haja estabilidade numa perovskita 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 perovskitas simples ABX_3 , o número de compostos é aumentado consideravelmente quando um ou mais 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 perovskitas duplas ordenadas, $A_2BB'O_6$ [2].

O óxido perovskita dupla ordenada $A_2BB'O_6$, o sítio A é ocupado por um metal alcalino ou alcalino terroso (geralmente Ba, Sr ou Ca) e os sítios B e B' ocupados por metais de transição ou lantanídeos. O reconhecimento da grande contribuição das perovskitas duplas apresentou-se, principalmente, devido à descoberta da magnetorresistência à temperatura ambiente no composto Sr_2FeMoO_6 [3] e pelo fato de que algumas perovskitas de caráter metálico e ordenamento ferromagnético com T_c acima de 625 K possuem bandas que conduzem spin altamente polarizado.

Afim de compreender melhor estas estruturas faz-se necessário o estudo de suas propriedades termofísicas. A condutividade térmica, a difusividade térmica e o calor específico são as três propriedades mais importantes para a caracterização térmica de um material [4]. Segundo Incropera *et al.*[4] a condutividade térmica proporciona uma indicação da taxa de transferência de energia através do processo de difusão. O calor específico está relacionado à capacidade de um material armazenar energia térmica. A razão entre a condutividade térmica o calor específico e a densidade do material é chamada de difusividade térmica, que determina a taxa de propagação de calor em processos em regime transiente [4].

Atualmente, os métodos transientes de troca de calor são mais utilizados na determinação das propriedades térmicas de materiais. Neste trabalho utilizou-se um método conhecido como método flash ou método do Fluxo de Energia desenvolvido por Parker *et al.*(1961) [5]. Os autores realizaram várias medidas das principais propriedades térmicas de uma gama de metais usando um flash emitido por uma lâmpada de xenônio. As vantagens deste método são apresentadas

levando em conta os seguintes critérios:

- Curto tempo para a realização da medição;
- Amostras de pequena massa (aproximadamente 1g);
- Processo de aquecimento sem contato;
- Sistema de medição de temperatura sem contato
- 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 [6];
- Medições de propriedades próximo à região de transição de fase do material;
- Limitação das variações de temperatura da amostra a 1K;
- Elevada exatidão, com erros menores que 0,5% [6];
- Ampla faixa de medição de valores de Difusividade Térmica (entre 1×10^{-7} a $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) assim desde materiais altamente condutores a materiais altamente isolantes térmicos;
- Medições de propriedades em uma grande faixa de temperaturas de 80 K a 2500 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 (ρc_p) e da condutividade Térmica (k).

Apesar, das grandes vantagens citadas o método apresenta barreiras experimentais. Algumas correções foram propostas e solucionadas por vários autores, sendo elas:

- Influência da forma do pulso de energia emitido pelo laser [5, 7];
- Efeito do tempo de pulso finito do laser, que teoricamente deve ser infinitesimal, em relação ao transiente de temperatura na face oposta da amostra [8, 6, 7, 9];
- Efeito do aquecimento não uniforme da amostra [9];
- Incerteza na medição da variação de temperatura na face oposta [6];
- O efeito das trocas térmicas entre a amostra e o ambiente durante o experimento [10, 11, 8, 7];
- Avaliação das incertezas na determinação simultânea das propriedades termofísicas, da difusividade térmica (α), da capacidade calorífica volumétrica (ρc_p) e da condutividade térmica (k) [12].

Históricamente, dentre vários trabalhos utilizando o método Flash o trabalho de Deem e Wood (1962) [13] se destacam por ser o primeiro a utilizar um laser de rubi no lugar do flash de xenônio e a comprovar a sua adequabilidade como fonte de energia. Os trabalhos de Murabayashi, Namba e Takahashi (1968) [14] e Takahashi (1984) [9], empregaram este método para medições de propriedades térmicas de inúmeros materiais e combustíveis nucleares como óxidos de urânio, tório, berílio e outros elementos terras raras como $(Th, Ce)O_2$.

Heng *et al.* [15], em 1993, realizaram medições da expansão térmica de materiais metálicos utilizando o método Flash e simultaneamente obtiveram valores de calor específico, condutividade térmica e indiretamente difusividade térmica do material analisado.

Grossi (2003) [16] e Grossi *et al.* (2004) [17] propuseram um modelo físico-matemático para minimizar o desvio entre os resultados experimentais e as soluções numéricas. Como resultados foram obtidos os valores das propriedades termofísicas: difusividade térmica (α), massa específica (ρ), calor específico (c_p) e condutividade Térmica (k) que minimizaram o desvio médio quadrático entre a solução numérica e o transiente de temperatura experimental.

Em estudos feitos em cerâmicas, Santos (2003) [18] avaliou a porosidade com as proprieda-

des térmicas em um intervalo de temperatura para a alumina. E para possíveis comparações para as perovskitas duplas, Liu *et al.*(2004) [19], determinaram as propriedades térmicas de Sr_2MMoO_6 , (sendo $M=Fe, Mn$ e Co) usando uma técnica experimental diferente da que foi utilizada neste trabalho, chamado de efeito de espelho (*Mirage Effect*), sendo uma técnica de fluxo de calor periódico e não transiente.

Hay *et al.*[20], em 2005, apresentaram avaliações das incertezas associadas a medições de difusividade térmica utilizando o método Flash em amostras de *ferro ARMCO* e *Pyroceram 9606*. As fontes de incerteza foram classificadas em 5 categorias: dispositivos de medição, materiais, métodos, meios (vizinhança) e análise de dados. Eles não consideraram em seu trabalho os efeitos de tempo de pulso finito e influências dinâmicas do sistema de medição.

Já em seu trabalho Grossi (2008) [12], investigou as propriedades térmicas propondo correções e modelagem físico-matemática para avaliação de incertezas no Método Flash Laser onde foram testados para materiais como: *ferro puro BSC, Pyroceram 9606, Inconel 600, resina Epoxi e dentina humana*.

OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO

O objetivo dessa dissertação foi determinar algumas propriedades térmicas, de forma empírica da perovskita dupla Ca_2MnReO_6 e compará-la com sua estrutura dopada com 10 % do íon terra rara Ce^{4+} . A caracterização dos compostos obtidos foram feitas com base em medidas de difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, percentual de porosidade aparente e difusividade térmica.

Destaca-se aqui, o estudo inédito das propriedades térmicas das perovskitas duplas a base de rênio utilizando o método Flash Laser. Não foram encontrados na literatura nenhum estudo térmico sobre perovskita duplas a base de rênio dopadas com cério, o que impede de estabelecer parâmetros comparativos com os resultados explicitados no capítulo 5.

O capítulo 2 aborda uma breve revisão histórica das duplas perovskitas e sua organização estrutural.

O capítulo 3 traz uma revisão teórica sobre as propriedades térmicas da matéria e os métodos de determinação da difusividade térmica.

O capítulo 4 descreve a preparação e síntese das amostras além dos métodos de caracterização utilizados.

No capítulo 5 encontram-se todos os resultados das análises experimentais.

Por fim, o capítulo 6 reporta as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

AS PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS

HISTÓRICO

As perovskitas foram descritas pela primeira vez por *G. Rose*, em 1830, e ficaram assim conhecidas por uma homenagem ao mineralogista russo *A. Von Perovskji* [21]. Estruturas do tipo perovskitas são basicamente minerais compostos de óxidos de metais de transição dados por uma estrutura da forma ABX_3 onde *A* e *B* são cátions, com *A* geralmente maior do que *B*; e *X* o ânion, sendo geralmente o oxigênio, representando assim um óxido com estrutura perovskita ABO_3 . A perovskita dupla (*DP - Double Perovskite em inglês*) do tipo $A_2BB'O_6$ recebem esta denominação por sua semelhança com a estrutura perovskitas simples.

Em um contexto de grande interesse em novos materiais, as perovskitas, e em especial as perovskitas duplas, têm recebido atenção diferenciada nas últimas três décadas principalmente devido à correlação de suas propriedades elétricas e magnéticas com as distorções estruturais de sua rede cristalina. De maneira a obter aplicações tecnológicas intrigantes, o interesse empregado nas perovskitas pela física moderna abrange aspectos teóricos e experimentais. E são os óxidos de metais de transição com valência mista que representam a maior parte desse interesse. O trabalho de *Imada et al.* [22] apresenta um rica revisão teórica e experimental, a respeito

das características intrínsecas de uma grande variedade desses óxidos.

A primeira observação de comportamento ferromagnético em perovskitas com temperaturas próximas a do ambiente foram feitas pelos físicos holandeses Jonker e Van Santen [23]. Neste importante estudo, utilizando as manganitas $AMnO_3$ (onde A é um íon divalente ou trivalente), foi encontrada a correlação entre a temperatura de Curie T_c , a resistividade ρ , e a magnetização de saturação M_s de algumas dessas manganitas. Foi observado ainda, a existência de valência mista nos átomos de manganês através da transferência de elétrons pelos orbitais do oxigênio para o entendimento do comportamento ferromagnético usando o mecanismo de dupla troca proposto por Zener [24].

A partir das observações feitas por Jonker e van Santen, Zener propôs a existência de um novo tipo de interação de troca entre íons vizinhos Mn^{3+} e Mn^{4+} , em que o acoplamento magnético seria intermediado pelo elétron extra do íon de Mn^{3+} que poderia saltar a um íon de Mn^{4+} (figura 2.1) vizinho aumentando a condutividade do sistema.

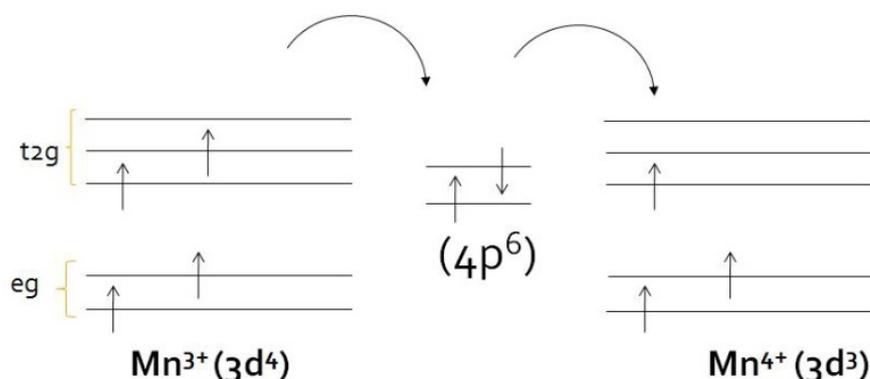


Figura 2.1: Esquema de interação de dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via um íon não magnético [25]

Em 1956, Jonker publicou a primeira tentativa de correlacionar estrutura cristalina e propriedades magnéticas à luz da interação de dupla troca [26] (onde constatou-se também propriedades similares nos compostos de íons de Co^{3+} e Co^{4+} , mas não com íons de Cr^{3+} e Cr^{4+} ou Fe^{3+} ou Fe^{4+}). Seu trabalho possibilitou a conclusão de que a interação de dupla troca é mais forte se o ângulo de ligação Mn–O–Mn estiver próximo de 180° , ou seja, quando a estrutura se aproxima da perovskita cúbica. Outros trabalhos seguiram estes pioneiros na década seguinte.

Em um estudo feito com rênio hexavalente em estruturas perovskitas, Longo e Ward [27] em 1958 publicaram o primeiro trabalho sobre duplas perovskitas com comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente. Foram observadas interessantes medidas de temperaturas de Curie (T_c) acima da temperatura ambiente para composto com o sítio $A = Ba, Sr$ e Ca com sítio B sendo Fe . Destaca-se, também, nesse trabalho a atenção dada ao fato de que já é especulada uma relação entre estrutura e propriedades magnéticas, além da incompatibilidade na explanação das próprias propriedades magnéticas com as teorias conhecidas, isto é, a dificuldade de explicar as propriedades magnéticas em termos da interação entre os átomos dos sítios B .

Em experimentos posteriores, Sleight *et al.*[28] se juntaram a Ward [29] para estudar as propriedades magnéticas e elétricas nesses materiais. Naquele trabalho Sleight e colaboradores [28], relataram a dificuldade de se produzir amostras monofásicas ou livres de impureza com relação à magnetização dos compostos, além disso, descreveram a divergência das medidas dos momentos efetivos da perovskita dupla (com base de rênio ou ósmio) com o valor para esses momentos calculados. Pautaram a discussão em termos do estado de oxidação dos átomos de Re ou Os 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' .

Nos anos 70 e 80, pouco foi feito neste campo, seguindo a intuição de que a dupla troca continha os elementos essenciais para o entendimento das propriedades das manganitas. No início dos anos 90 as propriedades desses óxidos eram interpretadas em termos de uma forte correlação elétron-elétron, própria de óxidos de metais de transição, aliada ao comportamento localizado ou não dos elétrons à medida que a composição química do composto variava [30].

Destaca-se nessa época o importante trabalho de Cohn *et al.*[31], em 1997, a respeito da condutividade térmica em perovskitas manganitas do tipo $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ e $Pr_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$. Essas exibem comportamento ferromagnético, ordenamento de carga, antiferromagnetismo e transição de fase estrutural. Cohn e colaboradores destacam a contribuição da rede cristalina para condução de calor nas amostras apresentando $k \sim 1 - 2$ ($W/m.K$) próximo da temperatura ambiente. Os baixos valores de condutividade térmica são correlacionados com a distorção es-

tática local dos octaédros de MnO_6 . As modificações locais da estrutura são responsáveis por anomalias abruptas na condutividade térmica a campo zero e sob campo aplicado.

Porém, a descoberta da supercondutividade em altas temperaturas por Bednorz e Muller [32], peculiar aos cupratos, demonstrou que o entendimento dos processos inerentes a óxidos de metais de transição não era satisfatório, e um refinamento na teoria desenvolvida até então se tornou necessário. A publicação de Kobayashi *et al.*[3] sobre as propriedades semi-metálicas do composto Sr_2FeMoO_6 engatilhou um interesse renovado nesses compostos no contexto de suas potenciais aplicações no campo da eletrônica de spin. Esse trabalho inovador teve seu foco exatamente nas propriedades de magnetorresistência desse material. Além disso, o trabalho sugere, com base nos dados encontrados de alta variação da resistividade a baixos campos aplicados (principalmente através de cálculos de estrutura eletrônica associados a medidas de resistividade e magnetorresistência em função da temperatura), que esse composto pode ser largamente explorado, no contexto da eletrônica de spin ou também conhecida como spintrônica.

A partir desses resultados, deve-se à descoberta da magnetorresistência gigante, pelos grandes avanços nessa área atualmente. E por estes estudos apresentarem tanta importância à sociedade, os cientistas Albert Fert e Peter Grunberg (com larga experiência no estudo dessas propriedades) receberam o prêmio Nobel em 2007 pela descoberta da magnetorresistência gigante [33] que fora descrita pela primeira vez no trabalho do físico brasileiro Baibich *et al.*[34] conjuntamente com Albert Fert premiado com o Nobel.

A MRG, sigla para Magnetoresistência Gigante, trata-se de uma enorme e negativa variação da resistência elétrica em função da aplicação de um campo magnético externo. Essa descoberta abriu caminho para a chamada magnetoeletrônica ou spintrônica [35], através do projeto e construção de dispositivos do tipo junções de tunelamento magnético, memórias magnéticas não voláteis de computadores e uma série de outros dispositivos que utilizam esse fenômeno [36]. No entanto, o sucesso dessas especulações depende, sobretudo, de um aprofundado avanço no entendimento das interações fundamentais do spin nos sólidos, bem como as regras de funcionalidade, defeitos e estruturas de bandas modificadas por esses efeitos em semicondutores.

Para a estrutura Ca_2MnReO_6 , o trabalho de Kato *et al.*[37], em 2004, é o registros mais recentes desse material em que são descritas propriedades elétricas e magnéticas de uma série de perovskitas duplas a base de Re . Souza [38], Santos [39] e Corrêa *et al.*[40] encontraram uma estrutura de simetria monoclinica. Ainda, avaliaram os estados de valência do rênio e do manganês pelas das somas das valências de ligação calculadas através das distâncias das ligações $Re - O$ e $Mn - O$. Souza relata que as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura resultaram em um momento magnético efetivo para a perovskita dupla de $\mu_{cmro} = 5,30\mu_B$ e uma temperatura de transição de $T_c = 120K$. Esse resultado foi interpretado com luz no estado de oxidação assumido pelo átomo de rênio, o que vincula a valência do átomo de manganês e sugere uma coexistência de fases $Mn^{+2} - Re^{+6}$ e $Mn^{+3} - Re^{+5}$. Interpretou ainda que, os átomos de Mn estão acoplados ferromagneticamente entre si e de forma antiferromagnética com os átomos de Re, embora esses últimos apresentem momento magnético muito pequeno ou nulo, além de esse sistema formar um estado frustrado.

Destaca-se também o trabalho de Depianti ,2013 [41], com uma abordagem estrutural completa dos materiais estudados. Neste, é investigada a influência do aumento de pressão hidrostática e química na temperatura de frustração magnética. A dopagem com cério fez com que todos os parâmetros de rede aumentassem e a temperatura de frustração diminuísse. Foi observado então que, a influência da pressão química foi significativa para o aumento do sinal magnético.

ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA

Do ponto de vista de estrutura, as perovskitas duplas ordenadas são formadas por octaedros de BO_6 e $B'O_6$ formando um arranjo alternado dentro de duas redes cúbicas de face centrada (*fcc*) que se sobrepõem.

Na figura 2.2 observa-se que o sítios *A* (amarelo) são ocupados por metais alcalinos ou terras raras enquanto os sítios *B* correspondem a metais de transição (octaedros azuis e violetas, alternadamente, compartilhados e cercados por íons de oxigênio em vermelho). Os octaedros têm

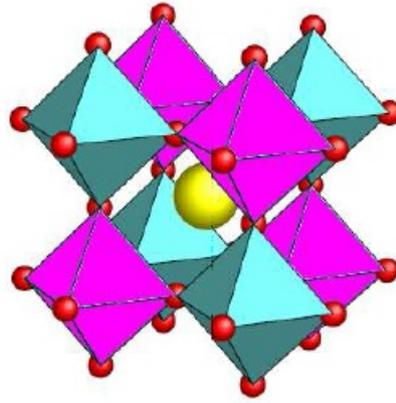


Figura 2.2: Estrutura cristalina da dupla perovskita mostrando os octaedros compartilhados [2]

seus eixos orientados ao longo das arestas da cela e estão unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional; esse arranjo contém espaços que são ocupados pelos átomos A. Esse cátion ocupa a posição do corpo centrado e é cercado por 12 átomos de oxigênio (ânion); cada átomo B (B') está no centro de seis átomos de oxigênio situados nos vértices de um octaedro regular e, por fim, cada oxigênio é coordenado por um cátion B , um B' e quatro cátions A [2].

Entende-se como uma simetria cúbica uma perovskita dupla de simetria ideal, exatamente análoga ao caso da perovskita simples. Portanto, para a maioria dos casos (Ex. Ba_2MnReO_6) a estrutura pode ser descrita como sendo cúbica e pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

No entanto, a rede cristalina pode se desviar da estrutura ideal para uma de simetria mais baixa (estrutura distorcida). Esse desvio para perovskitas simples pode ser obtido através de um fator empírico, chamado fator de tolerância f introduzido por Goldschmidt *et al.*[42] levando em conta uma configuração de empacotamento fechado de esferas rígidas.

$$f = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos A, B e do oxigênio, respectivamente. Assim, o fator de tolerância mede o quanto a estrutura se desvia da estrutura cúbica ideal. Implica em dizer também que com $f = 1$ temos uma estrutura cúbica ideal. Valores de f menores indicam também um cátion do sítio A menor comparado com o cátion do sítio B neste

contexto, e vice-versa [43].

O fator de tolerância pode ser adaptado para uma perovskita dupla. Em geral, para uma dopagem no sítio A, $A'_{2-x}A''_x B' B'' O_6$, podendo ser escrito da seguinte forma:

$$f \equiv \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) r_{A'} + \frac{x}{2} r_{A''} + r_O}{\sqrt{2} \left(\frac{r_{B'}}{2} + \frac{r_{B''}}{2} + r_O\right)} \quad (2.2)$$

onde $r_{A'}$, $r_{A''}$, $r_{B'}$, $r_{B''}$ e r_O são os raios iônicos dos respectivos íons envolvidos na estrutura.

Podemos obter o comprimento das ligações de forma experimental usando difração de raios X ou com maior precisão usando difração de nêutrons. Porém, mesmo usando difração de nêutrons, pode haver diferenças sutis entre a definição do fator de tolerância e o valor experimental, já que a definição se baseia em comprimentos de ligações químicas calculadas de átomos em diferentes compostos e o valor experimental se baseia nas distâncias entre os núcleos [38].

Capítulo 3

PROPRIEDADES TÉRMICAS DA MATÉRIA

Ao se falar de condução de calor, torna-se necessário a introdução de alguns conceitos que são relevantes para o entendimento do que é difusividade de um material e da importância da sua medição. Um dos conceitos que deve ser compreendido é o de condução de calor ou difusão de calor.

A difusão de calor pode ser entendida como a transferência de energia, na forma de calor, a partir de moléculas com maior energia (que se encontra com temperaturas mais elevadas) para um corpo de menor energia (com temperaturas mais baixas) devido a interações entre as partículas [44]. Esta energia está relacionada com o movimento aleatório (translação, rotação e vibração) das moléculas.

Alguns destes e outros conceitos importantes no estudo da condução de calor, como fônons, condutividade térmica, difusividade térmica serão abordados a seguir. Uma atenção especial é dada a difusividade térmica, por ser a propriedade física que está diretamente relacionada com o método experimental utilizado neste trabalho (método Flash).

3.1 Equação de Condução de Calor

A maioria dos fenômenos de difusão, como por exemplo, a trajetória da fumaça pelo ar de difusão, de nêutrons num reator nuclear, ou a difusão de um produto químico de dissolução através do solvente [45], obedecem a chamada 1ª lei de Fick:

$$\vec{j} = -D\nabla\rho \quad (3.1)$$

onde D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), que depende das propriedades do meio e ρ é a concentração (g/cm^3).

O fenômeno físico de condução de calor obedece ao mesmo tipo de equação, estabelecida pela primeira vez por Fourier. A partir das suas observações, Fourier notou que a taxa de transferência de calor para um cilindro de comprimento Δx , área de secção transversal $A(= \Delta y\Delta z)$, com superfície lateral isolada e extremidades mantidas a diferentes temperaturas $\Delta T(= T_1 - T_2)$, obedece a seguinte relação

$$q_x = A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

onde a proporcionalidade é diferente para materiais diferentes, o que mostra a dependência da taxa de transferência de calor com as propriedades do material [4]. Portanto, a expressão anterior pode ser reescrita da seguinte forma

$$q_x = kA \frac{\Delta T}{\Delta x} = k_x \Delta y \Delta z \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

onde k , a condutividade térmica ($cal/cm s ^\circ C$). Então, a taxa de condução de calor é obtido no limite em que $\Delta x \rightarrow 0$, ou seja,

$$q_x = -k_x dydz \frac{\partial T}{\partial x}$$

O fluxo de calor é obtido através da taxa de condução de calor por unidade de área. Logo,

$$j_x = \frac{q_x}{A} = \frac{q_x}{dydz} = k_x \frac{\partial T}{\partial x}$$

onde o sinal de menos surge devido ao sentido do calor que é transferido da região de maior para a menor temperatura. Neste caso o fluxo de calor ocorreu apenas na direção x , mas por ser uma grandeza vetorial, o fluxo de calor pode ser escrito para cada componente de tal forma que

$$\vec{j} = \hat{i} j_x + \hat{j} j_y + \hat{k} j_z$$

onde

$$j_x = k_x \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.2)$$

$$j_y = k_y \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3.3)$$

$$j_z = k_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.4)$$

Escreve-se o fluxo de calor como a soma as componentes de calor em cada uma das direções:

$$\vec{j} = \hat{i} k_x \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{j} k_y \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{k} k_z \frac{\partial T}{\partial z}$$

Pode-se escrever a equação de Fourier de forma que a condutividade térmica seja considerada independente do sentido de transferência de calor, ou seja, $k_x = k_y = k_z = k$.

$$\vec{j} = -k \left(\hat{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

onde

$$\nabla T = \left(\hat{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

Portanto, a quantidade de energia transferida por unidade de tempo pode ser calculada através da equação de difusão proposta por Fourier, chamada de lei de Fourier:

$$\vec{j} = -k \nabla T \quad (3.5)$$

onde \vec{j} , chamada densidade de corrente térmica ou fluxo de calor ($cal/cm \ s$) é a taxa de transferência de calor por unidade de área perpendicular à direção de transferência, k é a con-

condutividade térmica ($cal/cm s ^\circ C$) e ∇T é o gradiente de temperatura ($^\circ C$).

3.2 Equação de Difusão de Calor

A maioria dos fenômenos de difusão ocorrem sob condições de regime transiente, ou seja, onde o fluxo de difusão e o gradiente em um ponto variam com o tempo [44]. Neste caso não é mais conveniente o uso da 1ª lei de Fick (Equação 3.1). Torna-se conveniente o uso da chamada 2ª Lei de Fick :

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.6)$$

No estudo da condução de calor, torna-se interessante saber a maneira como a temperatura varia em determinado meio, pois uma vez que esta distribuição é conhecida, o fluxo de calor de condução em qualquer ponto no meio ou na sua superfície pode ser calculado a partir de lei de Fourier [45]. Portanto, se o calor é gerado a uma taxa $s(x,y,z)$ por unidade de tempo e unidade de volume, em seguida, o calor Q que sai de um volume arbitrário V durante um intervalo de tempo δt é dado por

$$Q = - \left[\int_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}) + \int_V s dV \right] \Delta t$$

De outra forma, temos que esta quantidade de calor é

$$Q = mc\Delta T = \int_V c\rho\Delta T dV$$

onde ρ é a densidade (g/cm^3) do material e c é o calor específico ($cal/g^\circ C$). Portanto,

$$\int_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}) = \int_V \left[c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right] dV \quad (3.7)$$

$$\int_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}) = \int_V \nabla \cdot \vec{j} dV \quad (3.8)$$

O lado esquerdo da equação 3.7 é igual ao lado esquerdo do teorema do divergente (Equação 3.8). Pode-se igualar, então, o lado direito das duas equações:

$$-\int_V \nabla \cdot \vec{j} dV = \int_V \left[c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right] dV$$

Sendo assim,

$$\nabla \cdot \vec{j} = \left[c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right]$$

Para um intervalo de tempo Δt muito pequeno,

$$-\frac{\partial j_x}{\partial x} - \frac{\partial j_y}{\partial y} - \frac{\partial j_z}{\partial z} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - s \quad (3.9)$$

Substituindo as equações 3.2, 3.3 e 3.4 na equação 3.9, chega-se a seguinte expressão

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(-k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx - \frac{\partial}{\partial y} \left(-k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy - \frac{\partial}{\partial z} \left(-k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - s \quad (3.10)$$

Para o caso onde a condutividade térmica é constante, a equação 3.10 se torna

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{s}{k} = \frac{c\rho}{k} \frac{\partial T}{\partial t}$$

ou ainda

$$\nabla^2 T + \frac{s}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.11)$$

onde α (cm^2/s) é a difusividade térmica do material, definida como:

$$\alpha = \frac{k}{c\rho} \quad (3.12)$$

A equação 3.11 é a forma generalizada da equação de difusão de calor a partir da qual pode-se obter a distribuição de temperatura $T(x,y,z)$, em função do tempo. Para o caso em que não há fontes de calor, este resultado se reduz a equação a seguir, conhecida como Equação de Difusão de Calor:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.13)$$

3.3 Fônons

Na maioria dos sólidos, a principal maneira de assimilação de energia térmica se dá pelo aumento de energia vibracional dos átomos [44]. Um sólido é formado por uma quantidade muito grande de átomos e que esses átomos estão ligados por forças de várias naturezas, no qual seu movimento é restringido apenas à vibratório com amplitudes relativamente pequenas e em frequências muito altas em torno de seu ponto de equilíbrio. As vibrações de um átomo interagem com as vibrações dos átomos adjacentes formando um acoplamento e produzindo ondas elásticas, ou vibrações, que se propagam pela rede. Essas vibrações constituem os modos normais de vibração do sólido. Através dessa análise, pode-se fazer uma analogia com o oscilador harmônico, como se cada modo de vibração de uma onda plana fosse representado por um harmônico, que tem energia dada por:

$$E = \hbar\omega \left(n - \frac{1}{2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.14)$$

Observa-se então, que somente certas energias são permitidas e diz-se que a energia é quantizada onde um quantum (“pacote”) de energia vibracional é chamado de fônon [46].

3.4 Condutividade Térmica

Na equação 3.12, a condutividade térmica foi considerada independente do sentido de transferência de calor, ou seja, $k_x = k_y = k_z = k$. Neste caso, o material é dito isotrópico, pois as propriedades físicas são as mesmas em todas as direções do material.

O calor é transportado nos sólidos tanto por vibrações quantizadas da rede cristalina (fônons), quanto pela movimentação de elétrons livres [47]. Então, pode-se escrever a condutividade térmica total como

$$k = k_f + k_e$$

onde k_f é a condutividade térmica associada ao movimento resultante dos fônons desde as re-

giões de altas temperaturas para as regiões de baixas temperaturas e k_e é a condutividade térmica devida a transferência de energia cinética dos elétrons livres para os átomos como consequência de colisões com os fônons ou imperfeições no cristal [44].

3.4.1 Condutividade Térmica em Metais

Nos metais, os elétrons são os principais responsáveis pela condução de calor, ou seja,

$$k_e \gg k_f$$

Este fato decorre da existência de um numero relativamente grande de elétrons livres participando da condução de calor, os quais não são facilmente espalhados por defeitos na rede, além de possuírem altas velocidades. Como nos metais os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica como pela condução térmica, deve ser possível estabelecer uma relação entre esses tipos de condução. Os alemães Franz e Wiedemam [48], em 1853, observaram experimentalmente que nos metais existe uma razão entre a condutividade térmica (k) e a condutividade elétrica (σ) dos metais aproximadamente proporcional a sua temperatura, sendo a constante de proporcionalidade a mesma para todos os metais. Ou seja,

$$\frac{k}{\sigma T} = \text{constante}$$

No fim do mesmo século, Drude [49] explicou a lei de Franz e Wiedemam [48] supondo que grande parte da corrente térmica em um metal é carregada pelos elétrons de condução e a condução térmica pelos íons é muito menos importante. Em seu modelo ele propôs a aproximação do elétron livre (omissão da interação elétron-íon) e a aproximação do elétron independente (omissão das interações elétron-elétron) encontrando que a condutividade térmica é:

$$k = \frac{1}{3}v^2\tau c_e = \frac{1}{3}v\lambda c_e$$

onde $v(= \sqrt{(3k_B T/m)})$ é a velocidade aleatória média dos elétrons e λ é o caminho livre médio entre colisões, definido como a distância média percorrida por uma elétrons antes de ele colidir com uma imperfeição no material ou com um fônon. Aplicando as leis clássicas do gás ideal, Drude considerou o calor específico eletrônico como:

$$c_e = \frac{3}{2}nK_B$$

Porém, esse valor do calor específico foi obtido utilizando a estatística clássica proposta por Maxwell-Boltzman [46]. Posteriormente utilizando a estatística quântica dada pela distribuição de Fermi-Dirac, Sommerfeld corrigiu o calor específico eletrônico c_e e a velocidade aleatória média dos elétrons v para

$$c_e = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right) nK_B$$

onde ε_F é chamada energia de Fermi. A diferença entre os dois modelos reside no fato de que o calor específico do gás eletrônico é cerca de 100 vezes superior ao estimado pela mecânica estatística clássica, mas por outro lado a velocidade eletrônica é subestimada em idêntico fator [46].

3.4.2 Condutividade Térmica em Cerâmicas

Nos materiais cerâmicos os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor, uma vez que não dispõem de grandes números de elétrons livres, ou seja,

$$k_e \ll k_f$$

Os materiais cerâmicos em geral conduzem menos calor que os metais principalmente pelo fato de os fônons são mais facilmente espalhados por defeitos na rede, o que diminui a eficiência do transporte de calor.

Na maioria dos materiais cerâmicos a condutividade térmica diminui com o aumento da temperatura uma vez que o espalhamento aumenta com o aumento da temperatura. A presença

de poros diminui consideravelmente a condutividade térmica dos materiais cerâmicos, pois a transferência de calor através dos poros se dá de maneira lenta e ineficiente por conterem ar estagnado, o qual possui baixa condutividade térmica [44].

3.5 A difusividade Térmica

No desenvolvimento da equação de calor feita na secção 3.1, a difusividade térmica $\alpha(cm^2/s)$ foi definida como:

$$\alpha = \frac{k}{c\rho}$$

O nome difusividade térmica vem da semelhança entre a equação de difusão de calor (Equação 3.13) com a 2ª Lei de Fick (Equação 3.6). Nota-se que a difusividade térmica α tem as mesmas dimensões do coeficiente de difusão D , que é cm^2/s . A difusividade térmica mede a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la, ou seja, materiais de maior difusividade térmica vão responder mais rapidamente a mudanças de temperatura e os materiais de menor difusividade térmica vão responder mais lentamente.

3.5.1 Determinação da Difusividade Térmica

A difusividade térmica pode ser medida por diversos métodos, que se diferenciam entre si pelo regime de troca de calor utilizado [50]. Dessa maneira, esse método podem ser classificados em duas categorias:

MÉTODO DO FLUXO DE CALOR PERIÓDICO

Neste método, uma fonte de calor faz variar a temperatura periodicamente numa das extremidades da amostra, até que o equilíbrio térmico seja atingido após um determinado tempo. A amostra deve ser uma barra fina, afim de que o gradiente de temperatura na direção radial seja desprezível. A difusividade térmica é determinada a partir de medidas de temperatura em diferentes pontos da amostra.

Uma das desvantagens deste método está na exigência de um longo tempo para atingir as condições de equilíbrio. Outra desvantagem consiste no fato de que a temperatura ambiente precisa ser mantida constante durante a realização do experimento.

Um dos métodos do fluxo de calor período mais utilizados foi proposto por Angstrom [51]. Nesse método utiliza-se um fluxo de calor periódico onde utiliza um fluxo de calor periódico incidido cuja temperatura varia de forma senoidal com o tempo sobre uma barra semi-infinita. Este método, também conhecido como técnica da Haste Longa, apresenta algumas limitações, como por exemplo, a dificuldade de se obter um bom controle de temperatura. Posteriormente, este método foi aperfeiçoado por alguns autores, dentre eles Sidles *et al.*[51].

MÉTODO DO FLUXO DE CALOR TRANSIENTE

No método do fluxo de calor transiente um pulso de energia de curta duração é incidido sobre uma das faces da amostra. A difusividade é determinada a partir da variação de temperatura na face oposta a aplicação do pulso de energia. As principais vantagens deste método são: rápida realização das medidas (minimizando perdas de calor) de amostras com pequenas dimensões. A técnica experimental mais utilizada é o método do pulso de energia introduzido por Parker *et al.*[5] em 1961 e, aperfeiçoado por Deem e Wood [13] em 1962, com a implementação do laser como fonte de energia, sendo denominado então por método Flash de Laser (MFL).

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese das Amostras

Amostras de Ca_2MnReO_6 dopadas com Ce foram preparadas por reação de estado sólido em um tubo de quartzo encapsulado, ou seja, quantidades estequiométricas de CaO , MnO_2 , ReO_2 e CeO_2 em forma de pó foram misturadas, pastilhadas e aquecidas em um forno a altas temperaturas. O reagente CaO foi obtido através da calcinação do $CaCO_3$ (reagente *AlfaAesa*, 99,9965%), a uma temperatura de $980^\circ C$ por 24 h sob fluxo de oxigênio (O_2 -99,995%) de acordo com a reação a seguir:



Após esse procedimento o pó obtido (CaO) foi imediatamente guardado em um recipiente livre de umidade. O óxido MnO_2 (*AlfaAesarI*, *Puratronic*, 99,999%) foi utilizado da maneira como foi adquirido. O mesmo aconteceu para os demais reagentes: óxido de rênio (ReO_2 *Aldrich*, 99,9%) e óxido de cério (CeO_2 -*SigmaAldrich* 99,995%).

Primeiramente, os pós foram aquecidos em uma mufla a $200^\circ C$ durante 6 horas para a retirada da umidade. Em seguida os pós foram pesados em uma balança analítica da marca *Sartorius*

com precisão de 10^{-4} gramas. A mistura dos pós foi feita em grau e pistilo de ágata dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera de argônio (99%). Após a mistura o pó foi compactado a uma pressão uniaxial de aproximadamente 0,5 GPa.

No primeiro tratamento térmico, foi utilizado um pastilhador cilíndrico com 8 mm de diâmetro e as pastilhas foram embrulhadas em uma folha de ouro (Alfa Aesar, Puratronic 99,999%) para evitar o contato direto com o tubo de quartzo. O tamanho do tubo foi escolhido de maneira a satisfazer um fator de preenchimento¹ f de $\sim 0,1 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é de extrema importância para evitar o surgimento de trincas devido à pressão de oxigênio dentro do tubo a temperaturas elevadas.

A taxa de aquecimento/resfriamento do forno foi de $100^\circ\text{C}/h$ para todas as amostras. A quantidade de tratamentos térmicos realizados para cada amostra variou de acordo com a formação da fase desejada, que foi acompanhada através de medida de difração de raios X por pó. As fases presentes foram identificadas através do banco de dados do International Center for Diffraction Data [52] juntamente com o programa *Search Match* [53]. Entre cada tratamento térmico foi realizada uma moagem para homogeneizar os grãos e facilitar a difusão durante a síntese.

Nos tratamentos térmicos feitos acima de 1000°C as amostras foram pastilhadas em um cilindro com 5 mm de diâmetro e colocadas em um cadinho de alumínio devido ao ponto de fusão do ouro.

Nos tópicos a seguir são detalhadas as sínteses de cada amostra.

4.1.1 $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

A relação estequiométrica para a amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ foi obtida de acordo com a equação 4.2 :



¹O fator de preenchimento é dado pela razão entre a massa e o volume interno total do tubo de quartzo.

Inicialmente, foram realizados dois tratamentos térmicos: o primeiro a 900°C durante 24 horas e o segundo a 960°C durante 48 h. Em seguida foi feita uma medida de difração de raios X (Figura 4.1) que mostrou a presença de fases residuais identificadas como: 1-1160 óxido de cálcio (CaO), 86-2342 carbonato de cálcio (CaCO_3), 44-992 óxido de manganês (MnO_2) e 73-1582 óxido de rênio (ReO_2).

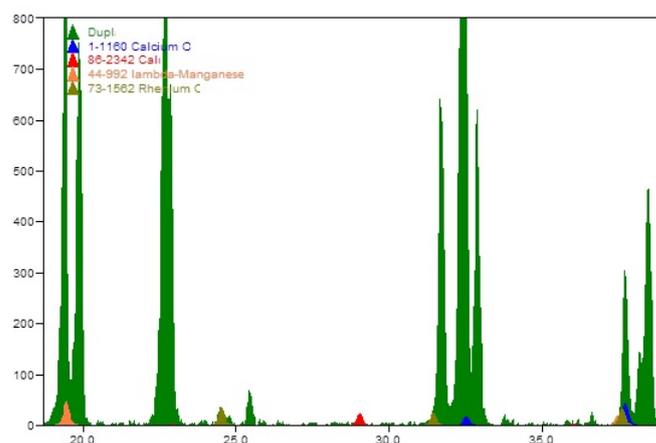


Figura 4.1: Padrão de difração para amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ tomado para conhecimento de fase durante processo de síntese.

Foi feito um terceiro tratamento térmico a 1200°C durante 24 horas. As etapas do tratamento térmico feitas para a síntese da cerâmica $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$ estão resumidas na tabela 4.1. A análise do padrão de difração de raios X após o terceiro tratamento não mostrou a presença de fases residuais como mostra a Figura 4.2.

Tabela 4.1: Etapas do tratamento térmico para amostra $\text{Ca}_2\text{MnReO}_6$

Tratamentos Térmicos		
Primeiro	900°C	24 horas
Segundo	960°C	48 horas
Terceiro	1200°C	24 horas

4.1.2 $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$

A relação estequiométrica para a amostra $\text{Ca}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnReO}_6$ foi obtida de acordo com a equação 4.3:

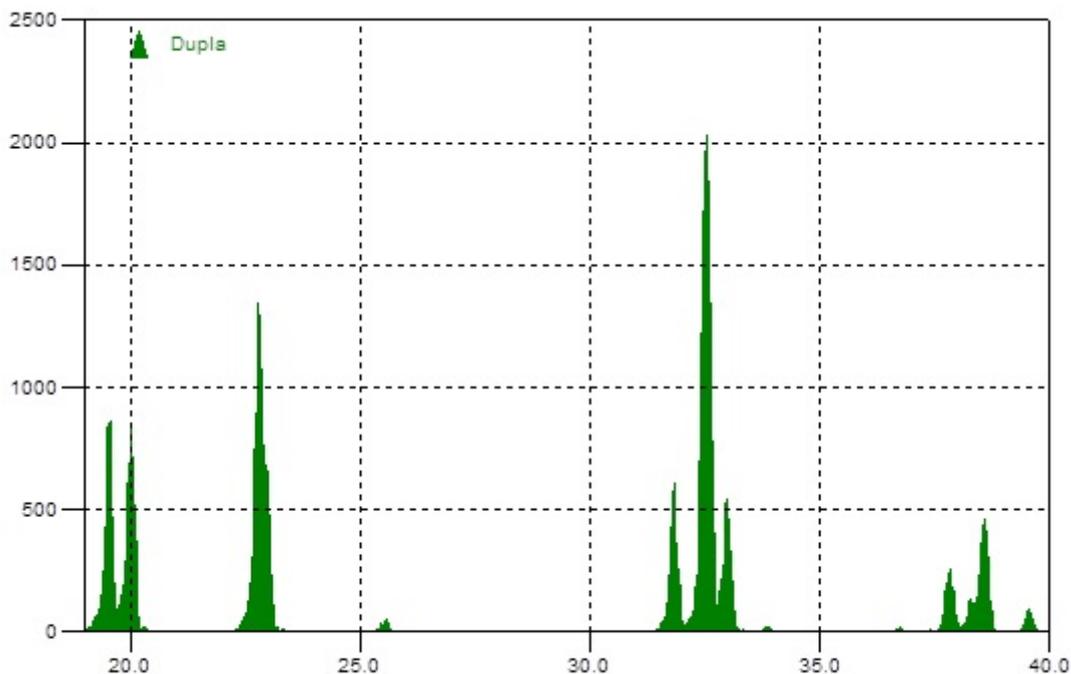
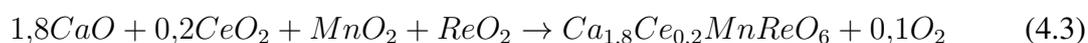


Figura 4.2: Padrão de difração para amostra Ca_2MnReO tomado para o reconhecimento da fase durante o processo de síntese.



Inicialmente, foram realizados dois tratamentos térmicos onde o primeiro ocorreu a $860^\circ C$ durante 24 h e o segundo a $900^\circ C$ durante 48 h. Em seguida foi feita uma medida de difração de raios X conforme mostra a Figura 4.3.

O padrão de difração mostrou que a estrutura perovskita dupla começou a formar, mas ainda há uma fase residual presente 84-24 óxido de cálcio e rênio hidratado $(Ca(ReO_4))_2 \cdot (H_2O)_2$. Foi realizado um terceiro tratamento a $940^\circ C$ durante 57 horas em seguida foi analisado o padrão de difração da amostra. A Figura 4.4 mostra que após esse tratamento a amostra ainda apresentou uma fase residual, que foi identificada como 65-5923 óxido de cério (CeO_2).

Um quarto tratamento térmico foi realizado a $1.100^\circ C$ durante 10 horas. Mas o padrão de difração mostrou que ainda há presença de óxido de cério nessa amostra. Na tabela 4.2 temos a

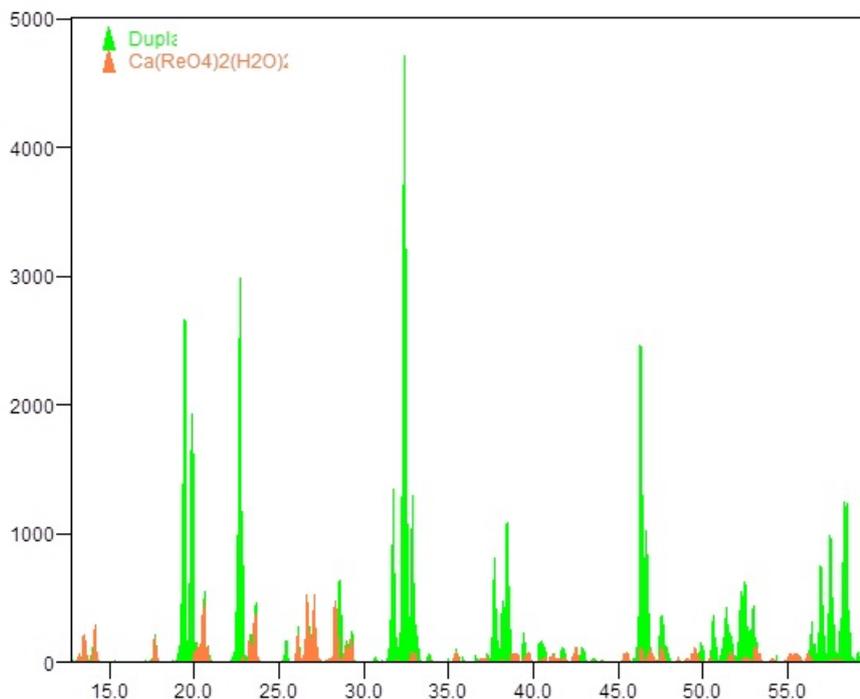


Figura 4.3: Padrão de difração para amostra $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ para reconhecimento de fase durante o processo de síntese.

Tabela 4.2: Etapas do tratamento térmico para amostra dopada $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$

Tratamentos Térmicos		
Primeiro	$860^{\circ}C$	24 horas
Segundo	$900^{\circ}C$	48 horas
Terceiro	$940^{\circ}C$	57 horas
Quarto	$1100^{\circ}C$	10 horas

seqüência do tratamento térmico realizado para síntese da amostra dopada.

4.2 Caracterização das Amostras

4.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X e a identificação das fases, assim como o refinamento Rietveld das amostras Ca_2MnReO_6 e $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ foram descritas na tese de doutoramento de Depianti, 2013 [41]. As análises descritas por ela complementam este trabalho e permitem novas corre-

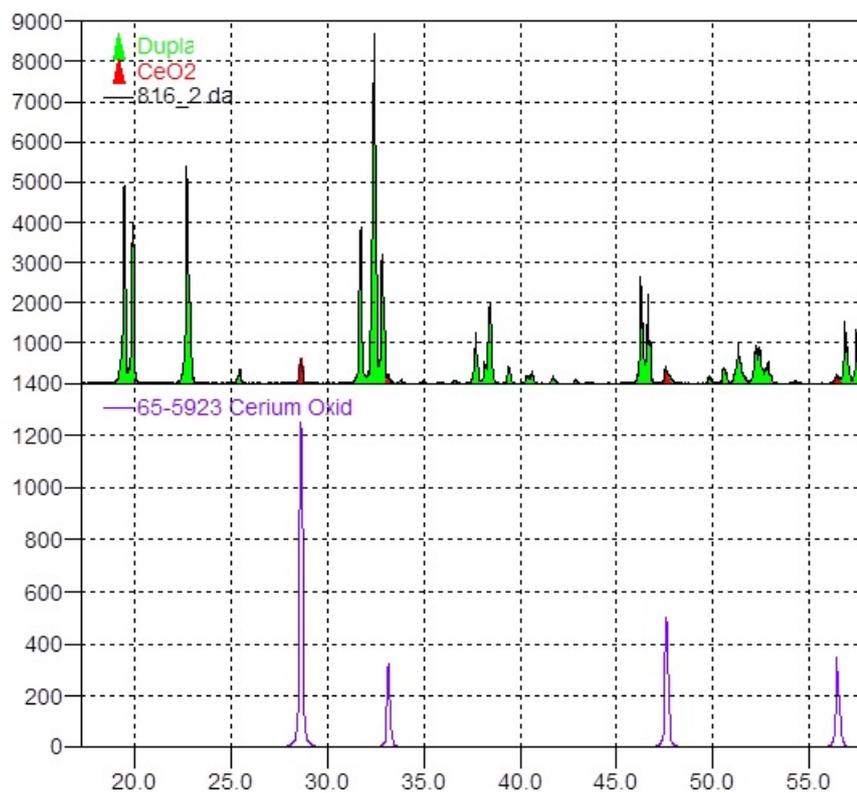


Figura 4.4: Padrão de difração para amostra $Ca_{1.8}Ce_{0.2}MnReO_6$ para o reconhecimento do processo de síntese.

lações de caráter cristalográfico e seria desnecessário repeti-las aqui.

ARRANJO EXPERIMENTAL

As medidas foram realizadas no centro tecnológico da UFES em um difratômetro de raios X de marca *Rigaku* modelo *Ultima IV* com radiação $CuK\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ com geometria Bragg-Bretano, raio goniometro igual a 185mm e fendas divergentes de $1''/2$. O equipamento está vinculado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.



Figura 4.5: Difratômetro de raios X pertencente ao centro tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

4.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico (Figura 4.6), que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. 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 [54].

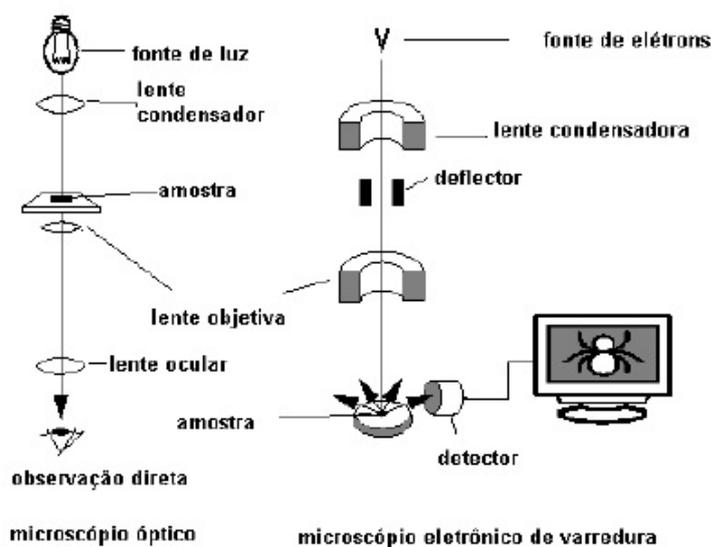


Figura 4.6: Esquema para a comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura [54]

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm [55].

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O

sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme figura 4.7 . Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

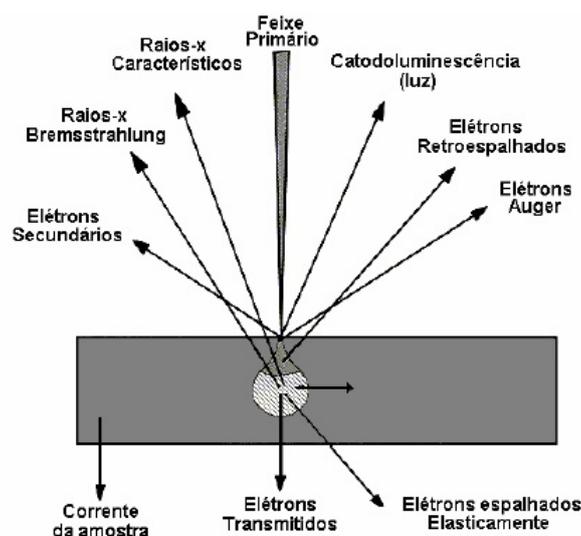


Figura 4.7: Interação do feixe de elétrons incidente com a amostra [56]

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

Espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são freqüentemente determinados por estequiometria.

Os raios X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, silício dopado com lítio. O detector de raios X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia dos raios X detectados e da natureza do material.

Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do silício (quando se utiliza o detector de estado sólido). Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometry*) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometry*).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (p) pela relação $E = hp$, onde " h " é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos.

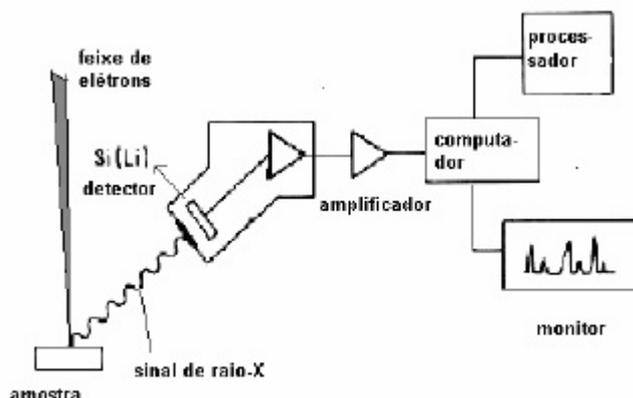


Figura 4.8: Detector de raios X usando para espectroscopia por dispersão de energia (EDS)[54]

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raia que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raia deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados. Os elementos hidrogênio (*H*), lítio (*Li*), berílio (*Be*) não poderão ser detectados pelas técnicas citadas; de fato, o resultado deste tipo de análise é confiável para raios X emitidos por elementos com número atômico $Z \geq 10$. Neste caso é importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. E por meio de calculos, é possível conhecer, as quantidades respectivas dos diferentes elementos analisados.

A determinação das porcentagens dos elementos por microanálise de raios X é uma operação possível no microscópio eletrônico. Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo o mais simples o método sem padrões. Neste caso, a análise é denominada semi-quantitativa. O princípio consiste em avaliar a área da superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia. A quantificação consiste, portanto, em medir a área da superfície dos picos que se tem previamente identificada a ser atribuído um coeficiente e então calcular as porcentagens.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-la condutora através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição metálica. Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem [54].

Geralmente o método mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (*Au*), liga de ouro-paládio (*Au - Pd*) ou platina (*Pt*), entre outros. Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 *mbar* a 0,05 *mbar* e o alvo metálico é bombardeado com íons de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são

depositados sobre a amostra.

As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas "metalizadoras" e oferecem como parâmetros de ajuste: corrente aplicada (em mA), tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado. No recobrimento a partir da evaporação, normalmente é utilizado o carbono. O revestimento com carbono é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por raios X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica. O carbono também é recomendado para superfícies com diferenças de altura, pois, pelo método da evaporação, os átomos espalham-se de forma mais uniforme. Fibras de carbono são aquecidas em torno de $2000^{\circ}C$ em vácuo e evaporadas sobre a amostra. Para este procedimento utiliza-se a câmara de uma metalizadora a qual é acoplado um sistema para aquecimento das fibras de carbono. Apesar do carbono não ser um bom emissor de elétrons, este elemento pode fornecer um caminho condutor sobre as amostras mesmo em camadas muito finas. O método de impregnação metálica com OsO_4 é também utilizado para evitar estes efeitos. Os recobrimentos metálicos utilizados por estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV, portanto, é preciso um controle da espessura depositada a fim de evitar artefatos na imagem que podem mascarar a superfície real da amostra. Amostras metálicas podem ser observadas sem recobrimento, desde que a faixa de tensão usada no microscópio seja apropriada para o material em estudo [54].

ARRANJO EXPERIMENTAL

A morfologia das partículas e a sua composição química foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e analisadas por um microscópio ZEISS EVO 40 com uma magnificação de até 8.000x; com feixe eletrônico de energia de $20\ keV$ e sonda com uma corrente da ordem de $25\ \mu A$. As imagens de MEV foram observadas a partir da superfície dos fragmentos das pastilhas de Ca_2MnReO_6 e $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$. O equipamento (Figura 4.9) está vinculado ao Laboratório de Análise de

Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.



Figura 4.9: Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Análise de Superfície de Materiais (LCSM) do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

4.2.3 Método do Pulso de Energia (Método Flash)

O método do pulso de energia foi introduzido por Parker et al.[5], sendo hoje a mais usada e mais conhecida técnica para a determinação da difusividade térmica. Consiste na determinação direta da difusividade térmica, onde um pulso de energia radiante e de curta duração é incidido sobre uma das faces da amostra, sendo medida a variação de temperatura na face oposta.

Parker *et al.*[5], em seu trabalho, aqueceram a amostra através de um pulso de energia radiante, que consistia de uma lâmpada-flash de xenônio. Porém, as lâmpadas de xenônio foram substituídas pelo laser. As primeiras medidas de método flash usando o laser datam de 1962 no trabalho de H.W. Deem e W.D. Wood. O motivo que levou a substituição das lâmpadas xenônio pelo laser foi devido ao feixe de laser ser monocromático, colimado e concentrar considerável energia em uma pequena área [13].

A amostra é considerada uma placa plana infinita, ou seja, a dimensão da direção de aplicação do pulso é muito menor em relação às outras coordenadas. Sendo assim, o problema se trata do fluxo de calor unidirecional e perpendicular as faces paralelas da amostra e pode ser resolvido utilizando a equação de difusão de calor.

$$\frac{\partial T^2}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (0 < x < l) \quad (4.4)$$

Considerando que a temperatura inicial é dada por uma função $f(x)$ que descreve o pulso de energia incidindo sobre uma das faces e que ambos os contornos $x = 0$ e $x = l$ são termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra são tratadas como adiabáticas. Desse modo,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} &= 0 \quad \text{quando } x = 0 \text{ e } x = l \\ T(x,0) &= f(x) \quad (0 < x < l) \end{aligned}$$

Portanto, o problema trata-se de uma equação diferencial parcial com condições de contorno não homogêneas. Dessa maneira, é conveniente tratar o problema espacial sempre como um problema homogêneo, através do seguinte artifício:

$$T(x,t) = v(x) + h(x,t) \quad (4.5)$$

onde $v(x)$ atua como solução particular, que obedece as condições de contorno não homogêneas. Portanto, substituindo a equação anterior na equação 4.4, temos

$$\frac{\partial^2 v(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial h(x,t)}{\partial t} \quad (4.6)$$

Da equação 4.6, resulta que

$$\frac{\partial^2 v(x)}{\partial x^2} = 0$$

Usando as condições de contorno não homogêneas, facilmente se obtém

$$v = \text{Constante} = \frac{C_0}{2}$$

Dessa forma, resulta ainda que

$$\frac{\partial^2 h(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial h(x,t)}{\partial t}$$

Derivando parcialmente a equação 4.5 em relação a x percebe-se que as condições de contorno de $h(x,y)$ são as mesmas de $T(x,y)$, ou seja,

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{quando } x = 0 \text{ e } x = l \quad (4.7)$$

Aplicando o método de separação de variáveis, podemos escrever $h(x,t)$ em uma função dependente de x e outra de t , como segue:

$$h(x,t) = X(x)\Lambda(t) \quad (4.8)$$

onde X é uma somente de x e Λ é uma função somente de t . Estas funções são tais que satisfazem as condições de contorno

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = \frac{\partial X(l)}{\partial x} = 0$$

para que $h(x,t)$ ainda satisfaça as mesmas condições.

Substituindo a equação 4.8 na equação 4.7 obtemos

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha \Lambda(t)} \frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = -\gamma^2 \quad (4.9)$$

Note que o lado esquerdo desta equação depende somente de x , enquanto que o lado direito depende somente de t . Sendo assim, ambos os lados devem ser constantes. Dessa forma, a equação para x é dada por

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -\gamma^2 X(x)$$

A solução da equação anterior é dada por

$$X(x) = A \cos \gamma x + B \sin \gamma x \quad (4.10)$$

Aplicando as condições de contorno de x , obtem-se o valor da constante γ e derivando a equação 4.10 e aplicando as condições de contorno se chega à solução da parte espacial da equação.

Para $x = 0$:

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = A \sin(0) + B \cos(0) = B = 0$$

Para $x = l$:

$$\frac{\partial X(l)}{\partial x} = -A \sin(\gamma l) = 0$$

Dessa forma, para a solução não trivial ($A \neq 0$), $\gamma = \frac{n\pi}{l}$. Portanto, a solução para a parte espacial da equação é dada por

$$X(x) = A \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

Agora, ainda resta encontrar a solução para a parte temporal da equação. Isso pode ser feito resolvendo a equação 4.9 para t :

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = -\alpha \gamma^2 \Lambda(t)$$

Note que, a solução para $\Lambda(t)$ é encontrada facilmente como

$$\Lambda(t) = \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right)$$

Portanto, $h(x,t)$ é o produto das soluções encontradas de $X(x)$ e $\Lambda(t)$, dado por:

$$h(x,t) = X(x)\Lambda(t) = C \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right)$$

Dessa maneira, agora que tanto $v(x)$ quanto $h(x,t)$ já foram determinadas

$$T(x,t) = v(x) + h(x,t) = \frac{C_0}{2} + C \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right)$$

Escrevendo $T(x,t)$ como uma série infinita, tem-se

$$T(x,t) = \frac{C_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right) \quad (4.11)$$

Usando a condição inicial, a equação se reduz a

$$T(x,0) = f(x) = \frac{C_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

Esta é a Série de Fourier em cosseno de $f(x)$, com coeficiente C_n definido como

$$C_n = \frac{2}{l} \int_0^l T(x,0) \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx$$

Finalmente, substituindo essa expressão para na equação 4.11, chega-se a

$$T(x,t) = \frac{1}{l} \int_0^l T(x,0) dx + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right) \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \int_0^l T(x,0) \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx \quad (4.12)$$

Outra consideração do modelo de Parker *et al.*[5] é que no instante inicial ($t = 0$), o pulso de energia Q é instantaneamente e uniformemente absorvido em uma camada fina g da superfície ($x = 0$) da amostra.

$$T(x,0) = \begin{cases} \frac{Q}{\rho c g}, & \text{se } 0 < x < g, \\ 0, & \text{se } g < x < l. \end{cases}$$

onde ρ é a densidade (g/cm^3) do material e c é o calor específico (cal/g^0C). Aplicando essas condições iniciais na equação 4.12, temos que:

$$T(x,l) = \frac{Q}{\rho c g} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right) \frac{l}{n\pi g} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \right]$$

Como a camada g é pequena com relação à largura l da amostra, é verdadeira a aproximação $\sin(n\pi g/l) = n\pi g/l$. Note também que para $x = l$,

$$\cos(n\pi) = (-1)^n$$

Então, com as duas substituições acima, é fácil encontrar a função para o acréscimo de tempe-

ratura em $x = l$, dada por

$$T(l,t) = \frac{Q}{\rho cg} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t \right) \right]$$

É possível fazer $V(l,t) = T(l,t)/T_{max}$, onde $T_{max} = Q/\rho cl$ é o máximo de acréscimo de temperatura em $x = l$. Pode-se também, escrever $t_c = l^2/\alpha\pi^2$, onde t_c , chamado de tempo característico de difusão [8] que, é aproximadamente o tempo necessário para que o calor se propague através da amostra. Dessa forma:

$$V(l,t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-n^2 \frac{t}{t_c} \right) \quad (4.13)$$

A partir dessa equação traça-se o gráfico 4.10 pelo qual é possível obter o valor da difusividade térmica.

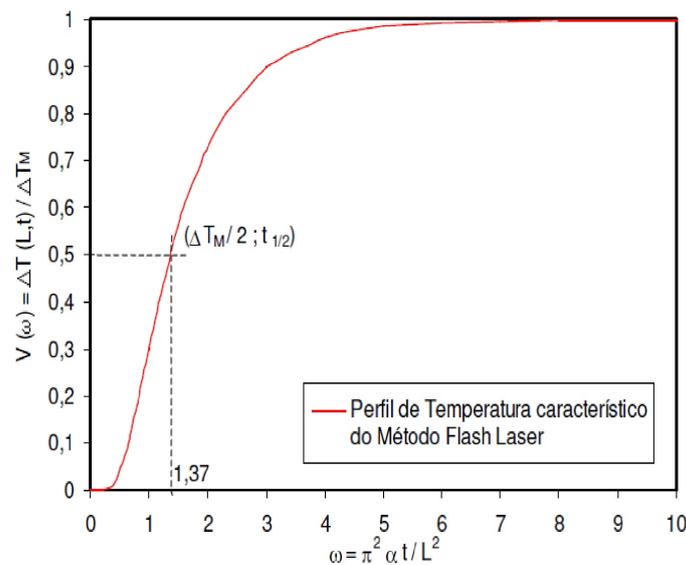


Figura 4.10: Aumento de temperatura na face oposta à aplicação do laser em função do tempo [12].

Para um tempo $t_{1/2}$ (denominado tempo de meia excursão), sendo este instante no qual o aumento de temperatura na face oposta da amostra seja a metade do valor máximo, ou seja, $V(l,x) = 0,5$, encontra-se através de uma interpolação de pontos da figura 4.10 que $t_{1/2}/t_c = 1,38$. Sendo assim, a difusividade pode finalmente ser obtida através do método do pulso de

energia pela expressão:

$$\alpha = \frac{1,38l^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (4.14)$$

Portanto, o problema de se obter a difusividade do material é resolvido conhecendo-se as dimensões da amostra e também o tempo em que o aumento de temperatura seja metade do valor máximo, sendo considerado o fato de que a difusividade térmica não varia com a temperatura. Esta última consideração pode ser feita sem maiores prejuízos desde que o aumento de temperatura causado pela aplicação do laser seja suficientemente pequeno para se considerar a condutividade térmica k constante.

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA E CALOR ESPECÍFICO

A condutividade térmica do material é então calculada a partir da difusividade térmica medida experimentalmente e calculada com o auxílio da equação 4.14. Neste caso, o calor específico e a densidade da amostra devem ser previamente conhecidos.

Porém, segundo Parker *et al.*[5], podemos encontrar a condutividade térmica sem termos em mãos o conhecimento prévio do calor específico e da densidade da amostra. Se lembrarmos que,

$$T_m = \frac{Q}{c\rho L} \quad (4.15)$$

a energia Q incidente na face frontal pode ser calculada medindo-se a espessura e o aumento de temperatura na face posterior dessa amostra padrão, cujo calor específico e densidade são conhecidos. 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. Por isso podemos relacioná-la com a equação 3.12 para obtermos:

$$k = \frac{\alpha Q}{LT_m} \quad (4.16)$$

e assim, determinar a condutividade térmica de uma amostra padrão, sem o conhecimento pré-

vio do calor específico e da densidade da amostra.

Se mantivermos as condições experimentais, podemos determinar simultaneamente o calor específico, através da equação:

$$c = \frac{Q}{\rho L T_m} \quad (4.17)$$

onde a espessura L máxima para medidas realizadas á temperatura ambiente é de 0,5 cm [5].

4.2.4 Correções para o método flash

O modelo de Parker faz algumas considerações que tem como objetivo a simplificação do método a analítico Baba *et al.*[57]:

- A duração do pulso de energia deve ser muito menor se comparado ao tempo de difusão de calor. De forma que, as perdas de calor possam ser desprezadas.
- A face frontal da amostra é uniformemente aquecida pelo pulso de energia,
- Ambos os contornos da amostra são termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra são tratadas como adiabáticas,
- A amostra é uniforme e homogênea,
- A amostra é opaca (não transparente e não translúcido) para o pulso de luz e à radiação térmica,

Porém, tais aproximações podem gerar erros consideráveis nas medidas de difusividade, que de acordo com Taylor *et al.*[6], podem ser maiores que 50%. Portanto, para obter medidas mais precisas de difusividade térmica através da utilização do método Flash é necessário fazer uso de algumas correções levando em consideração as perdas de calor que ocorrem durante a realização do experimento.

Segundo Watt *et al.*[58], na condição em que as perdas de calor nas superfícies devem ser levadas em consideração, ambos os contornos $x = 0$ e $x = l$ não devem mais ser tratados como termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra agora não são mais tratadas como adiabáticas. Desse modo, as condições de contorno agora são

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial x} - h_1 &= 0 & \text{quando } x = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} + h_2 &= 0 & \text{quando } x = l\end{aligned}$$

onde h_1 e h_2 se referem ao coeficiente de transferência de calor superficial. Continua-se considerando que a temperatura inicial é dada por uma função $f(x)$ que descreve o pulso de energia incidindo sobre uma das faces, ou seja,

$$T(x,0) = f(x) \quad (0 < x < l)$$

Portanto, resolvendo a equação de difusão de calor para as novas condições de contorno, de maneira similar ao método utilizado anteriormente, se obtém

$$T(l,t) = \frac{Q}{\rho c l} \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(0) Y_n(a) \exp(-\beta_n^2 t/t_c) \quad (4.18)$$

onde

$$Y_n = \frac{2^{1/2}(\beta_n^2 + h_2^2)^{1/2} [\beta_n \cos(\beta_n x/l) + h_1 \sin(\beta_n x/l)]}{[(\beta_n^2 + h_1^2)(\beta_n^2 + h_2^2 + h_2) + h_1(\beta_n^2 + h_2^2)]^{1/2}}$$

e $\beta_n (n = 1, 2, 3, \dots)$ são as raízes positivas de

$$\tan \beta = \frac{\beta((h_1 - h_2))}{(\beta^2 - h_1 h_2)}$$

Estas são as soluções da equação de condução de calor de um pulso de simetria axial para uma amostra cilíndrica com as condições superficiais independentes do tempo. Com esta equação, correções para tempo de pulso finito e perdas de calor podem ser consideradas.

EFEITO DE TEMPO FINITO DE PULSO

Quando a duração do pulso de energia τ é comparável ao tempo característico de difusão t_c , o pulso não pode ser considerado instantâneo. Neste caso a energia Q é entregue mais lentamente e o aumento da temperatura da amostra é retardado, o que faz com que o valor de $t_{1/2}$ também aumente. Este efeito é chamado de efeito de tempo finito de pulso. Já para um tempo de duração de pulso muito menor do que o tempo característico de difusão, as perdas de calor devido ao efeito de tempo finito de pulso são insignificantes.

Cape e Lehman [8] estimaram o efeito de tempo finito de pulso tratando o pulso como uma onda quadrada simples de comprimento τ . O pulso de calor pode ser então aproximado por

$$Q(t) = Q_0 [(\tau - t) / \tau^2] \quad \text{para } 0 \leq t \leq \tau \quad (4.19)$$

$$Q(t) = 0 \quad \text{para } t > \tau \quad (4.20)$$

onde Q_0 representa a amplitude do pulso de calor. Dessa maneira, eles estimaram as correções na relação $t_{1/2}/t_c = 1,37$ em função da relação τ/t_c .

Em 1973, Heckman *et al.*[7], propuseram uma forma de correção nos valores de α para problemas de pulso finito, através da equação 4.18. No trabalho de Grossi [16], foram feitas simulações com pulso de energia do tipo onda quadrada, para τ variável, mostrando a influência da duração do pulso no valor obtido para a difusividade térmica. Primeiramente, ele desconsiderou as perdas de calor pelas faces da amostra fazendo $h_1 = h_2 = 0$ com o intuito de estudar apenas as correções relacionadas ao pulso de energia não ser instantâneo. Portanto, a equação 4.18 se torna

$$T(l,t) = \frac{Q}{\rho cl} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 t / t_c) \right] \quad (4.21)$$

E as soluções da equação 4.21 podem ser obtidas através da expressão

$$T(l,t) = \frac{Q}{c\rho l} \int_0^t F(t') G(t-t') dt' \quad (4.22)$$

onde G é a função de Green e F é a forma do pulso assumido como um pulso triangular dado por

$$F = \begin{cases} 0, & \text{se } t \leq 0, t \geq \tau, \\ F_0 t / (b\tau), & \text{se } 0 < t < b\tau, \\ F_0 (\tau - t) / (\tau - b\tau), & \text{se } b\tau < t < \tau. \end{cases}$$

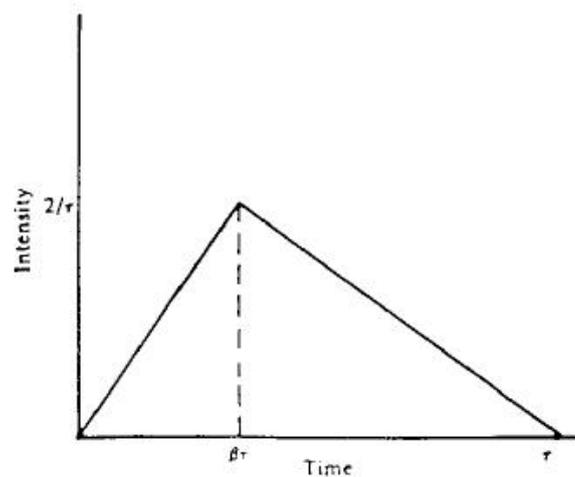


Figura 4.11: Pulso Triangular

De acordo com a norma ASTM E 1461 - 01 [59], para pulsos triangulares como mostrado na figura 4.11, a correção do valor da difusividade térmica pode ser obtido através da equação:

$$\alpha = \frac{K_1 L^2}{K_2 t_x - \tau} \quad (4.23)$$

onde t_x é o tempo para um aumento de $x\%$ da temperatura e K_1 e K_2 são constantes de correção segundo a tabela da norma ASTM E 1461 - 01 [59] que se encontra na tabela 4.3, sendo que b é o coeficiente associado a forma do pulso representado pela figura 4.11.

ARRANJO EXPERIMENTAL

Tabela 4.3: Fatores de correção para a difusividade térmica α para tempo finito de pulso.

b	K_1	K_2
0,15	0,34844	2,5106
0,28	0,3155	2,273
0,29	0,3111	2,2454
0,3	0,30648	2,2375
0,5	0,27057	1,9496

O arranjo experimental utilizado na medida da difusividade térmica encontra-se esquematizado na figura 4.12.

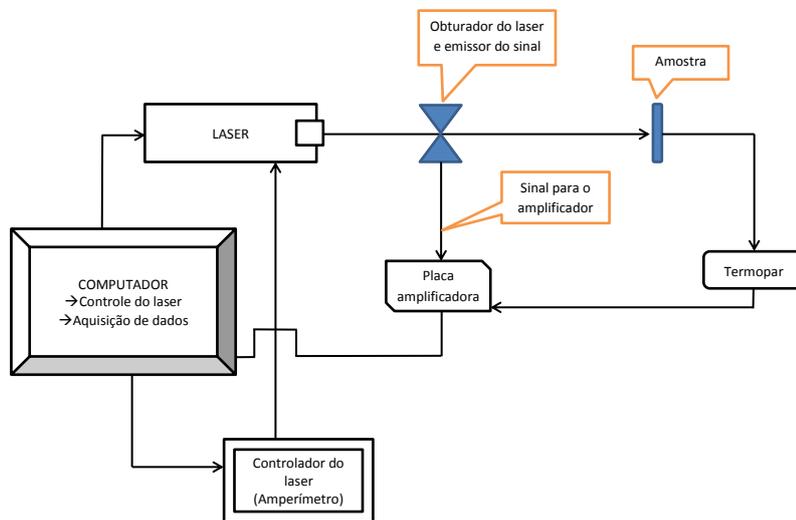


Figura 4.12: Arranjo experimental utilizado na medida de difusividade das amostras.

- **LASER:** É de dióxido de carbono (CO_2) e perfil gaussiano. É responsável pela emissão do pulso de energia sobre a superfície da amostra. Possui comprimento de onda da ordem de $10^{-6}m$ de intensidade $10\sqrt{2}$ w/m e diâmetro igual a 2 mm. O pulso é de formato triangular e o parâmetro b é 0,15.
- **TERMOPAR:** É responsável por realizar a análise da variação de temperatura, é do tipo **J**, com detecções de 0 á $480^{\circ}C$.

- **PLACA AMPLIFICADORA:** É responsável por amplificar o sinal vindo do termopar e enviá-lo ao computador. Modelo *BDT422*. Possui relação de amplificação 1/1000. O sinal é convertido por um conversor modelo *PCI711 AD* 8 bits que trabalha com uma variação de tensão de ± 5 V.
- **COMPUTADOR:** O computador é da marca IBM. É responsável pela aquisição dos dados e confecção do gráfico: diferença de potencial x tempo. O programa utilizado é o DIFU3A, produzido pelo Laboratório de altas pressões – PRESLAB, da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES.

Quando o laser é ligado, um sinal elétrico é emitido de maneira sincronizada com o acionamento do obturador iniciando a contagem de tempo do software no computador. Simultaneamente, a temperatura é medida através da *f.e.m* termicamente induzida no termopar, que é registrada pelo programa.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados da difração de raios X

5.1.1 Ca_2MnReO_6

A análise feitas do padrão de difração da amostra Ca_2MnReO_6 pelo método Rietveld mostrou apenas a presença da fase perovskita dupla com aquela composição.

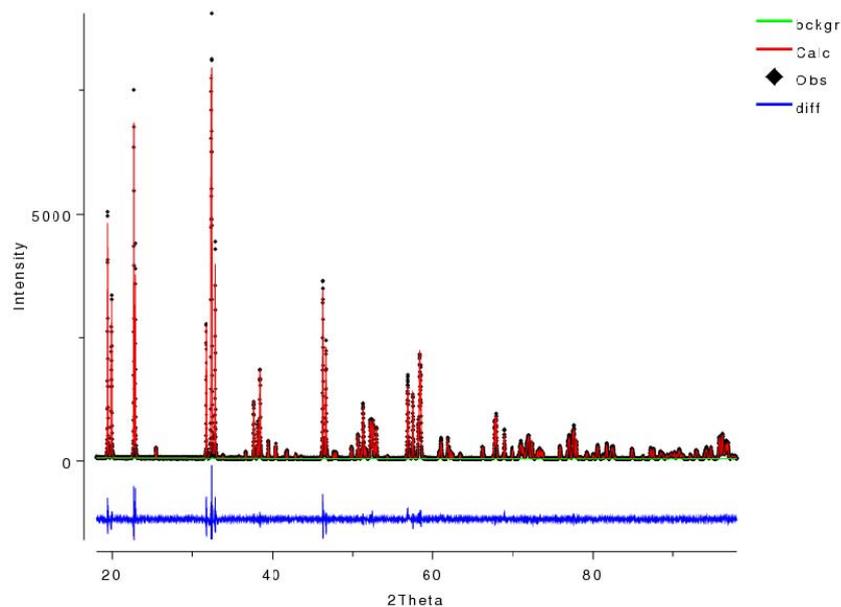


Figura 5.1: Difratoograma de Raio X da amostra não dopada [41]

O padrão de difração encontra-se na figura 5.1 e os dados estruturais nas tabela 5.1 e na figura 5.2. Os parâmetros de ajuste no refinamento forma $R_{wp} = 0,1093$, $\chi^2 = 2,448$, $R_{F^2} = 0,0466$.

Tabela 5.1: Dados estruturais da amostra Ca_2MnReO_6 [41]

Dados Cristal	
Fórmula Unitária	Ca_2MnReO_6
Peso	417,30 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P1\ 2_1/n1(no.14)$
Dimensões da célula unitária	$a = 5,4445\ \text{\AA}$ $b = 5,6396\ \text{\AA}$ $c = 7,7753\ \text{\AA}$ $\beta = 90,18^\circ$
Volume da célula unitária	$238,74\ \text{\AA}^3$
Z	2
Densidade calculada	$5,805\text{g}/\text{cm}^3$

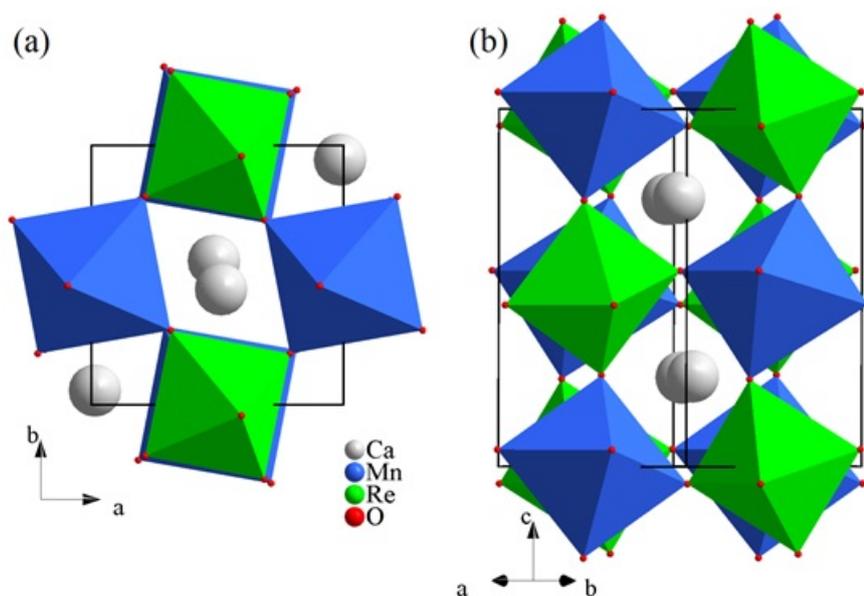


Figura 5.2: Estrutura da amostra Ca_2MnReO_6 . (a) Vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c [41]

5.1.2 $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$

Os parâmetros de ajuste do refinamento pelo método de Rietveld foram $R_{wp} = 0,1280$, $\chi^2 = 2,837$ e $R_{F^2} = 0,0511$. A figura do padrão de difração da amostra $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ pelo método de Rietveld está disposta na figura 5.3. Essa amostra apresentou traços residuais de

óxido de cério (CeO_2). Essa fase (figura 5.3) está representada como o segundo conjunto de tick marks (em azul celeste). Além disso, apresenta também uma pequena quantidade de óxido de manganês (MnO) que não tinha sido detectado na medida para reconhecimento de fase durante o processo de síntese. Essa fase não influenciou no resultado do refinamento da estrutura.

A porcentagem de óxido encontrada pelo ajuste para o CeO_2 foi de $\sim 2,7\%$. O refinamento do fator de ocupância do sítio A mostrou que a real composição da amostra $Ca_{1,8}Ce_{0,2}MnReO_6$ é $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$. A mudança na composição já era esperada devido a presença de CeO_2 como fase residual. O refinamento da desordem no sítio B e B' foi menor do que 3% como fase residual.

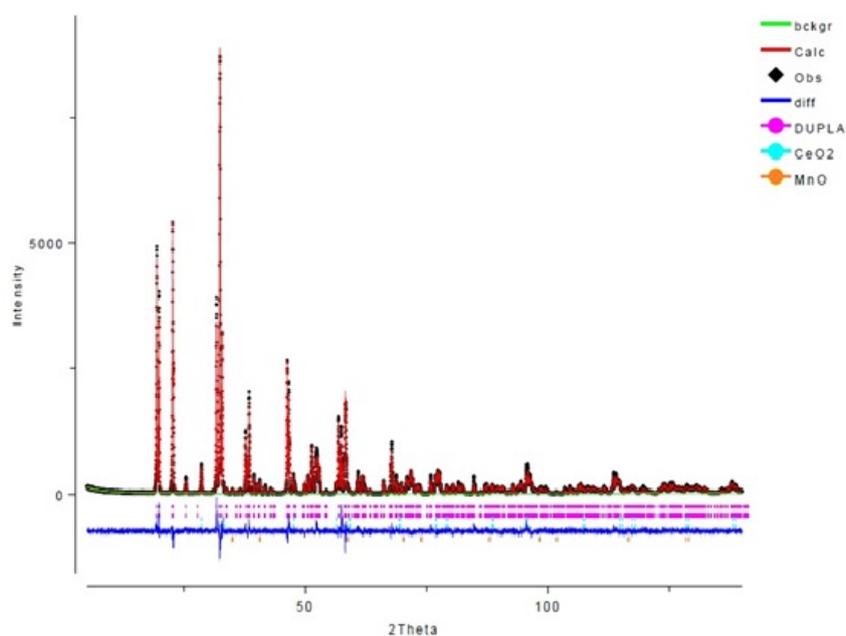


Figura 5.3: Padrão de difração de raios X da amostra dopada com cério [41]

Os resultados dos dados estruturais da amostra dopada se encontram tabela 5.2. E na figura 5.4 temos estrutura definida pelos octaédros de MnO_6 e ReO_6 juntamente as posições dos átomos de Ca e Ce .

Tabela 5.2: Dados estruturais da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ [41]

Dados Cristal	
Fórmula Unitária	$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$
Peso	425,20 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P1\ 2_1/n1(no.14)$
Dimensões da célula unitária	$a = 5,4578\ \text{Å}$ $b = 5,6494\ \text{Å}$ $c = 7,7948\ \text{Å}$ $\beta = 90,17^\circ$
Volume da célula unitária	$240,34\ \text{Å}^3$
Z	2
Densidade calculada	$5,875\text{g}/\text{cm}^3$

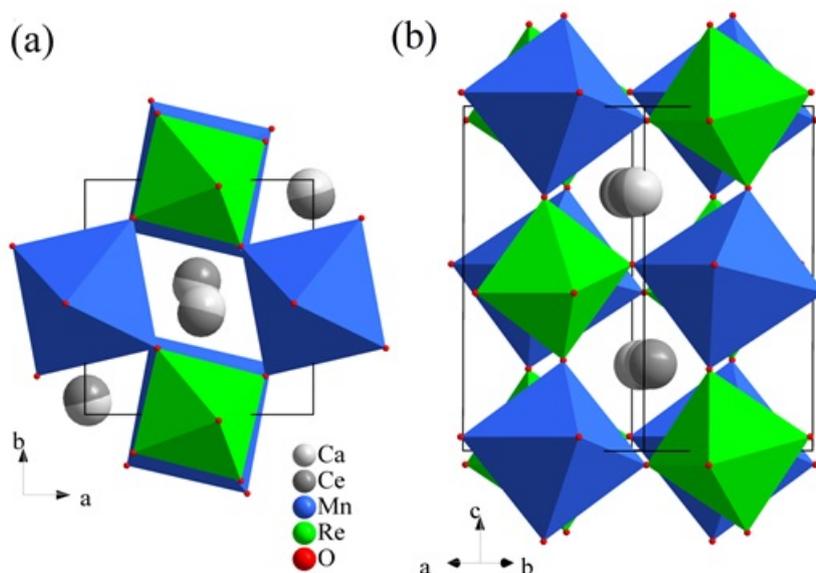


Figura 5.4: Estrutura da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$. (a) A vista do plano ab. (b) Vista ao longo do eixo cristalográfico c [41]

5.2 Resultados das Medidas de Microscopia (MEV)

Nas micrografias obtidas pelo MEV observamos que para as duas amostras apresentaram uma microestrutura homogênea no que se refere à forma e tamanho das partículas. A amostra Ca_2MnReO_6 (ampliada 2000x) apresenta grãos quase equiaxiais com diâmetros variando entre 2 - 11 μm . Para a amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ (ampliada 4000x) os grãos apresentam contornos com ângulos mais bem definidos possuindo tamanhos de grãos entre 1,5 - 11 μm . As micrografias tomadas a partir do sinal de elétrons secundários estão dispostas nas figuras 5.5 e

5.6.

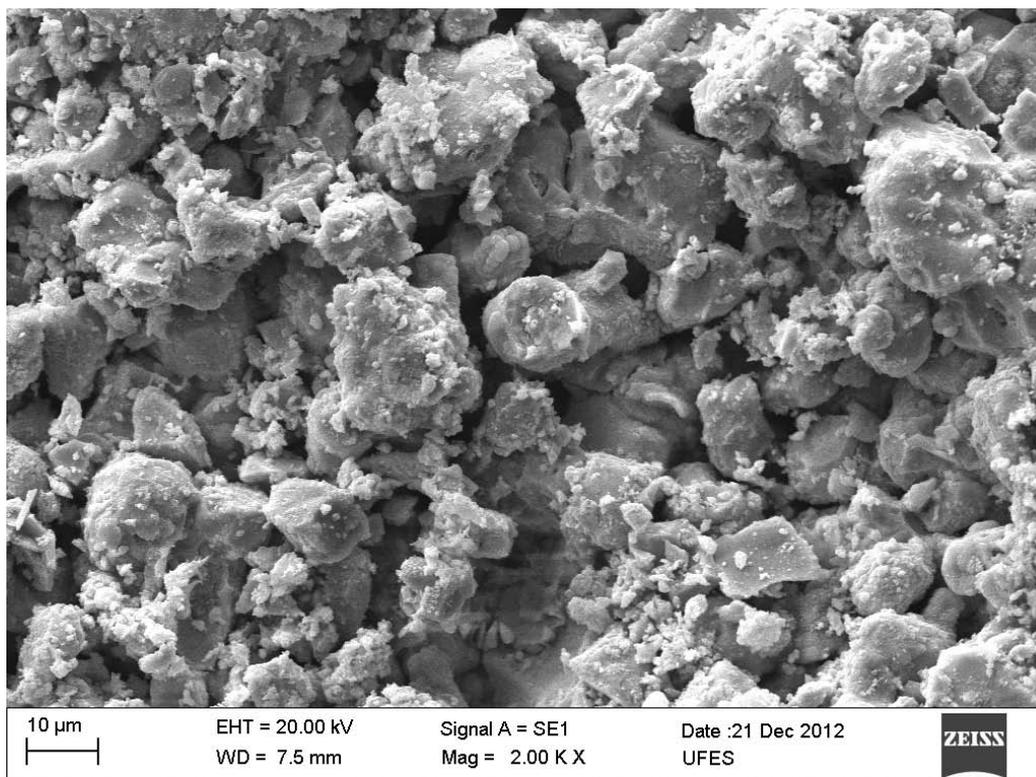


Figura 5.5: Micrografia da amostra Ca_2MnReO_6 tomada com o sinal dos elétrons secundários.

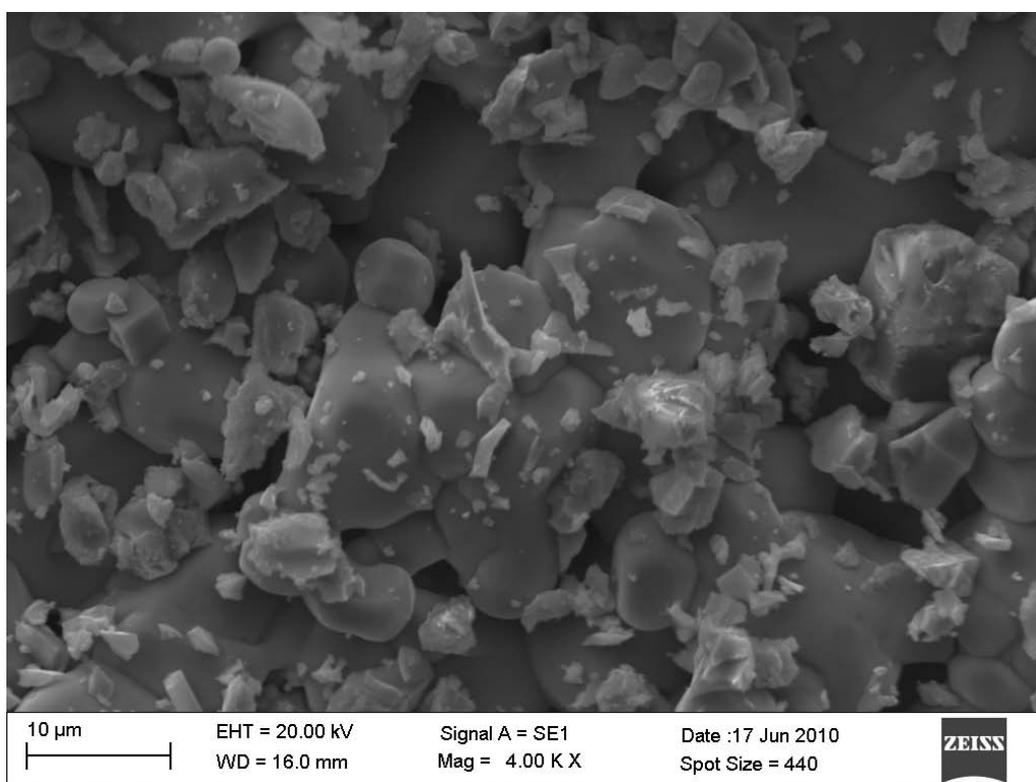


Figura 5.6: Micrografia da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ tomada com o sinal dos elétrons secundários.

A porosidade é outra característica comum para as duas amostras possuindo poucas regiões mais densas, como definiremos a seguir, porém a amostra não dopada apresenta uma porosidade consideravelmente alta. Para tornar essas amostras mais densas seria necessário fazer mais tratamentos térmicos com temperaturas próximas do ponto de fusão.

5.2.1 EDS

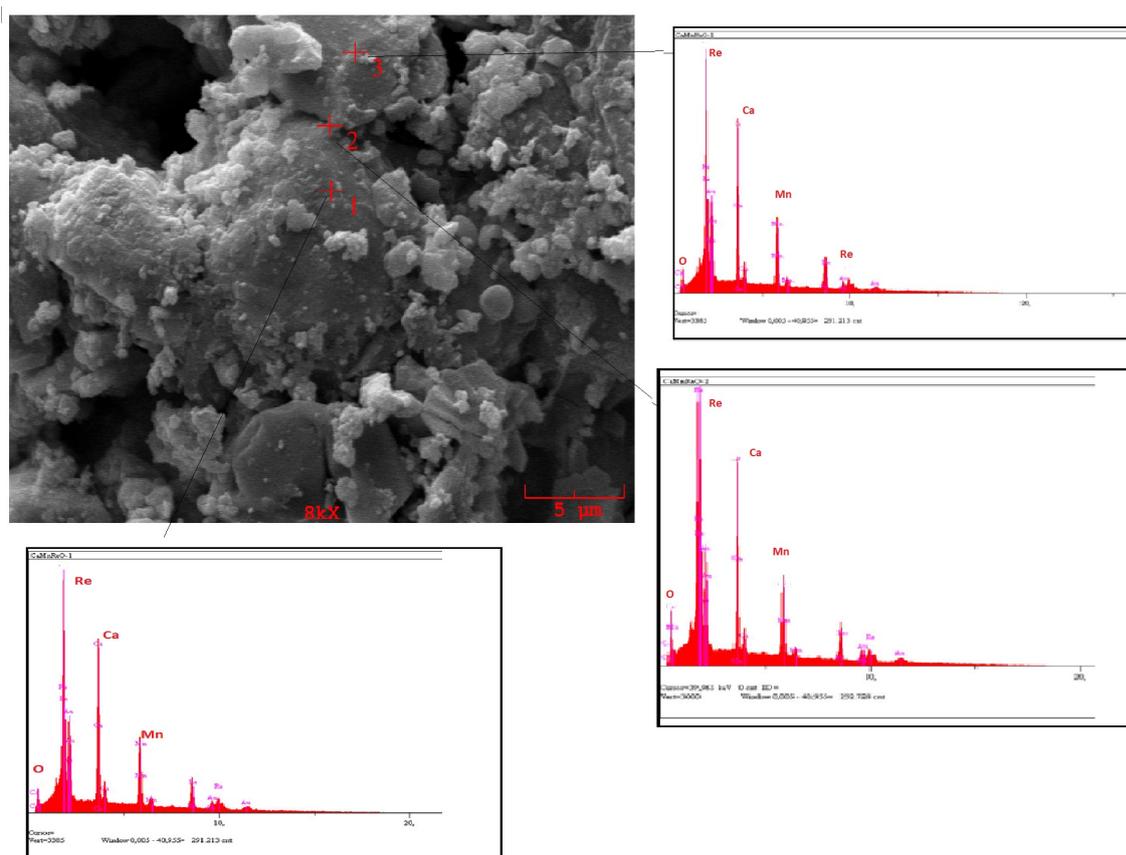


Figura 5.7: Microscopia da amostra Ca_2MnReO_6 . Nos pontos 1, 2 e 3 temos as análises de composições nominais no centro dos grãos e na junção.

O MEV é capaz de avaliar quantitativamente os componentes da amostra através do espectrômetro *EDS* (*Energy Dispersive Spectrometry*). Ao redor da figura 5.7 temos o resultado da análise por EDS das áreas marcadas nas regiões de intragão (centro do grão), intergrão (junção entre os grãos) e uma média global de toda área do grão para a amostra Ca_2MnReO_6 . Nas regiões analisadas foram confirmados os elementos propostos na estequiometria, porém, com diferença de concentração atômica desses elementos da junção para o interior do grão 5.3.

Para a amostra não dopada a análise de *EDS* indicou uma concentração global média de $Ca_2Mn_{1,06}Re_{0,93}O_{6,5}$. Observou-se uma diferença na concentração do átomo de *Re* do intragrão para a junção.

Tabela 5.3: Composição das amostras nas regiões intragrão e na junção entre os grãos.

Amostras	Centro do grão	Junção entre os grãos
Não Dopada	$Ca_{2,01}Mn_{1,15}Re_{0,97}O_{5,9}$	$Ca_{2,01}Mn_{1,19}Re_{1,2}O_{3,97}$
Dopada	$Ca_{1,94}Ce_{0,66}Mn_{1,09}Re_{1,15}O_{3,39}$	$Ca_{1,88}Ce_{0,72}Mn_{1,13}Re_{1,11}O_{3,7}$

Já para amostra dopada o EDS global indicou uma concentração média da região observada de $Ca_{1,6}Ce_{0,6}Mn_{1,1}Re_{1,2}O_{2,7}$. Verificou-se também que existe uma concentração atômica consideravelmente maior de cério na junção do que no centro do grão indicando uma saturação desse átomo nas regiões de borda.

5.2.2 Tamanho médio das junções

Afim de supor parâmetros comparativos entre a dimensão, forma e composição das partículas com relação à rede de propagação do calor, foram contruídos histogramas dos tamanhos médios de junção $\langle d \rangle$. Esta junção refere-se à região de contorno de dois ou mais grãos em contato que pertencem a mesma partícula (ver figura 5.8). Como observado define-se um grão como um conjunto de monocristais cujas discordâncias angulares são $\cong 5^\circ$, e partícula como um conjunto de grãos [60].

O estudo estatístico baseou-se na inspeção visual sistemática através da medição do tamanho de cada junção das amostras. Após esta medição, ajustou-se uma curva estatística chamada função densidade da Distribuição Gama [61], dada por :

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\lambda^\eta}{\Gamma(\eta)} x^{\eta-1} \exp(-\lambda x) & \text{se } x \geq 0 \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (5.1)$$

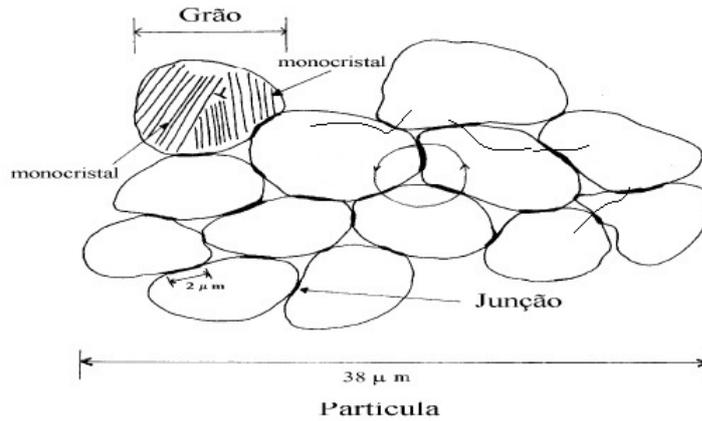


Figura 5.8: Esquema de uma partícula que contém um número médio de grãos [60]

onde $\Gamma(\eta)$ é conhecida como função gama dada por

$$\Gamma(\eta) = \begin{cases} \int_0^{\infty} u^{\eta-1} \exp(-u) du & \eta \in \mathbb{R} \\ (\eta - 1)! & \eta \in \mathbb{Z}. \end{cases} \quad (5.2)$$

Como a distribuição gama é unilateral, frequentemente ela é utilizada em modelos que descrevem quantidades físicas que somente tomam valores positivos. Os parâmetros associados à função de densidade da distribuição gama são λ e η , e supõem-se ambos positivos. Além disso, λ e η determinam, respectivamente, a escala da distribuição e 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.

Assim, usando as informações obtidas pelas micrografias (fig. 5.5 e 5.6), foram feitas análises quantitativas sobre o tamanhos médios da junção ($\langle d \rangle$) entre dois grãos pertencentes a uma mesma partícula. Foi possível, então, avaliar a dimensão das junções dos grãos e através de histogramas montados a partir dos resultados da medição e analisados com base na densidade de distribuição gama (equação 5.1).

Para realizar a estatística, tomou-se por uma inspeção visual os segmentos de reta que caracterizam uma junção entre 2 ou mais grãos, conforme visto na figura 5.8 e implementado nas micrografias 5.9. As análises visuais foram feitas usando o software de edição de imagem *Co-*

relDRAW(R) Graphics Suite X6 [62] possibilitando uma precisão centesimal nas medidas de contorno de grão. Com isso, observando as micrografias, onde temos a escala das imagens, foi possível obter o fator de conversão dos valores obtidos (em mm) para a ordem de grandeza real (em μm).

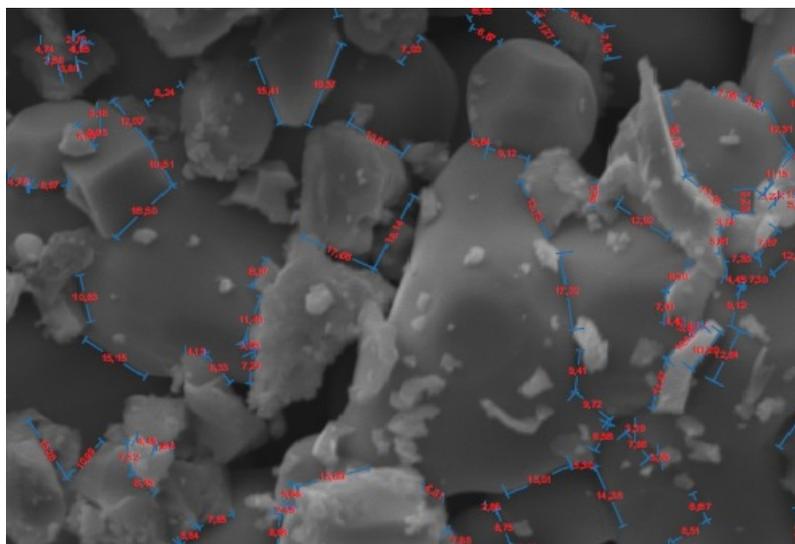


Figura 5.9: Imagem de MEV com suas respectivas medidas de tamanho junção.

Com o objetivo de evitar um número relativamente alto de erros sistemáticos nas medidas, provenientes da ilusão de ótica, ou até mesmo do cansaço ou distração do medidor, cada imagem foi contada (através do programa *CorelDRAW(R) Graphics Suite X6* [62]), por 4 pessoas distintas. Na figura 5.9 é mostrado um exemplo de contagem dos segmentos de retas que caracterizam as junções. O uso do software de imagem para obtenção do tamanho de cada junção é apenas uma implementação no método convencional baseado na contagem direta usando as fotocópias de imagens de MEV.

A figuras 5.10 e 5.11 mostram, respectivamente, os histogramas das amostras Ca_2MnReO_6 e $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$.

Utilizando as expressões da distribuição gama para ajustar os dados do histograma, foram obtidos os tamanhos médios das junções ($\langle d \rangle$), dispostos na tabela 5.4.

O parâmetro λ tem menor valor para amostra Ca_2MnReO_6 . Este resultado leva a um tamanho de médio de junção menor para a amostra dopada, já que este representa o parâmetro de escala

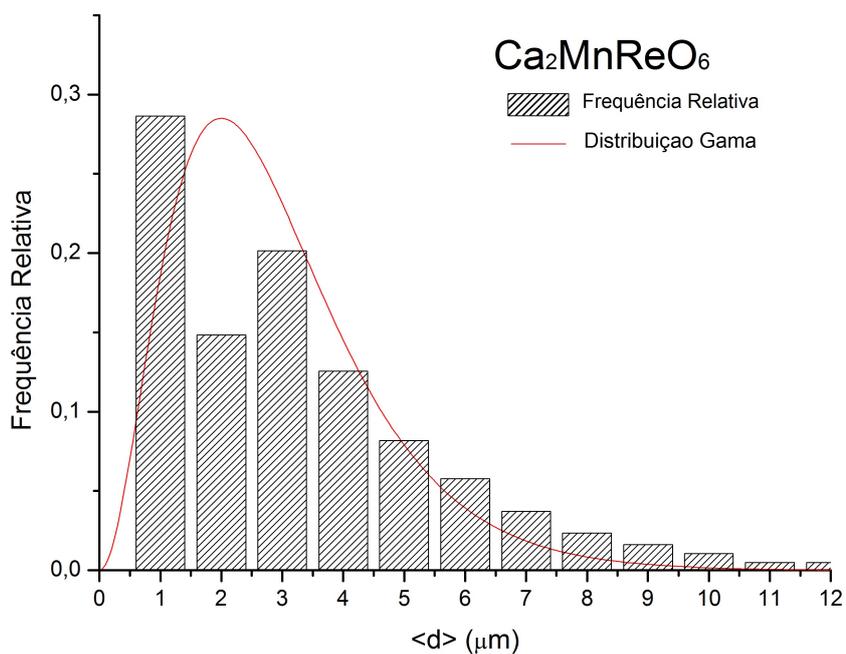


Figura 5.10: Histograma do tamanho médio das junções da amostra Ca_2MnReO_6 juntamente com o ajuste da distribuição gama com parâmetros $\eta = 1,44$ e $\lambda = 0,52$.

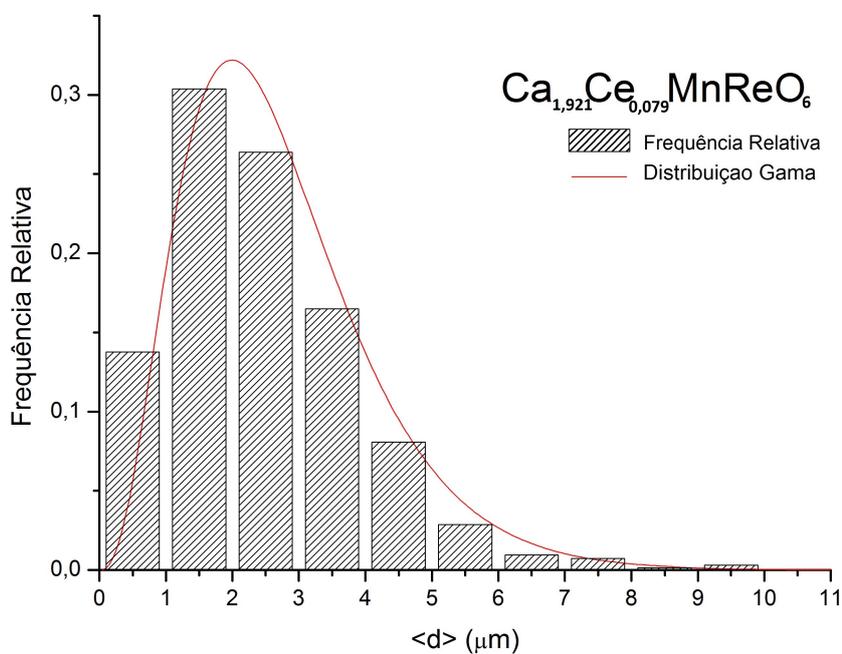


Figura 5.11: Histograma do tamanho médio das junções da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ juntamente com a ajuste da distribuição gama com parâmetros de $\eta = 2,21$ e $\lambda = 0,92$.

Tabela 5.4: O Valor do tamanho médio das junções $\langle d \rangle$ obtidos através da divisão de η por λ . Os parâmetros da distribuição gama são decorrentes dos dados dos histogramas.

AMOSTRA	λ	η	$\langle d \rangle (\mu m)$
Ca_2MnReO_6	0,52	1,44	$2,79 \pm 0,06$
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	0,92	2,21	$2,42 \pm 0,04$

(número de eventos). Nota-se que o número de ocorrência de junções para Ca_2MnReO_6 é menor, resultando em um maior diâmetro médio dos grãos nesta amostra.

5.3 Massa Específica Real e Porosidade Aparente

Massa Específica Real (ρ)

Para a determinação da massa específica real das amostras usamos a técnica baseada no princípio de Arquimedes. A mesma metodologia pode ser aplicada utilizando água como meio de imersão, entretanto, a incerteza das medições passa a ser maior devido à maior tensão superficial da água e, conseqüentemente, menor molhabilidade da superfície da amostra [12].

As massas foram pesadas em uma balança de precisão da marca *Sartorius* e os valores de (ρ) estão descritas na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Massa específica real das amostras.

Amostra	Massa específica real ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
Ca_2MnReO_6	$2,37 \pm 0,03$
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	$3,53 \pm 0,01$

Porosidade Aparente (PA)

O processo de fabricação de materiais cerâmicos (sinterização) caracteriza-se por produzir estruturas contendo poros. Em muitas situações os poros são importantes pois promovem a queda da resistência mecânica. Porém, em decorrência da existência de poros, a densidade dos materiais diminuem consideravelmente influenciando significativamente nas propriedades de transporte térmico [63].

Os poros conectados com a superfície são denominados abertos. Poros não conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo que eles sejam conectados internamente. Poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução da sinterização, ou podem ser causados pela evolução de gases da fase sólida e estes gases não conseguem sair da estrutura [63].

O volume total da estrutura é a soma dos volumes do sólido, dos poros abertos e dos poros fechados.

$$V = V_s + V_{PA} + V_{PF} \quad (5.3)$$

em que V_s é o volume da fase sólida, V_{PA} é o volume dos poros abertos e V_{PF} é o volume dos poros fechados.

Segundo a norma ASTM C373 [64] é possível calcular a porosidade aparente de materiais cerâmicos usando amostras com peso mínimo de 50g e dimensões de 3" × 3" previamente secados em fornos. Porém, em nosso estudo, fez-se necessárias adaptações devido ao fato de trabalharmos com amostras muito pequenas de alto custo. Assim, para obtenção do peso da amostra úmida P_U as pastilhas foram mergulhadas em água destilada com temperatura próxima de 96 °C, durante 1 hora e resfriadas durante 2 horas em água. Esse procedimento se diferencia da norma ASTM C373 na qual define que as amostras devem ficar 5 horas em água à temperatura acima de 100 °C e resfriadas em água durante 24 horas.

O tempo e as temperaturas foram adaptados nesses valores de maneira à evitar a perda de massa das amostras relacionados ao turbilhamento e fragilidade do material.

Assim à porosidade aparente pode ser calculada através da expressão:

$$PA = \frac{P_U - P_A}{P_U - P_I} \quad (5.4)$$

Tabela 5.6: Percentual de porosidade aparente (PA) das amostras.

Amostra	Porosidade Aparente (PA)	ERRO (I.P.C)
Ca_2MnReO_6	28,20%	0,80%
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	9,40%	0,80%

onde P_A é o peso da amostra seca, P_U é o peso da amostra úmida, com água absorvida, e P_I é o peso da amostra quando imersa em água. Na Tabela 5.6, encontram-se os valores para o percentual de porosidade aparente das cerâmicas estudadas.

A incerteza padrão combinada (I.P.C), apresentada, resulta da combinação das incertezas de todas as grandezas de entrada, que neste caso, são independentes [65]. Neste caso, utiliza-se a incerteza combinada de fontes de entrada não correlacionadas definida pela equação 5.5.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right]^2}. \quad (5.5)$$

5.4 Resultados do Método Flash Laser

5.4.1 Difusividade Térmica

Aqui serão apresentados os resultados experimentais a partir dos gráficos com os transientes de temperatura das medidas de difusividade térmicas. As medidas foram realizada na Laboratório PRESLAB/UFES com temperatura fixas e conhecidas e os dados foram processados usando o programa DIFU3A (Apendicê A) desenvolvido pelo grupo de Física aplicada da UFES. As dimensões das amostras é descrita na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Dimensões das amostras. A incerteza do instrumento usado foi de 0,05mm.

Amostra	Diâmetro(m)	Espessura (m)
Ca_2MnReO_6	5.10^{-3}	$1,30.10^{-3}$
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	5.10^{-3}	$2,50.10^{-3}$

Nas figuras 5.12 e 5.13 encontram-se as medidas do transiente de calor não dopada e dopada com 5 % de Ce , respectivamente.

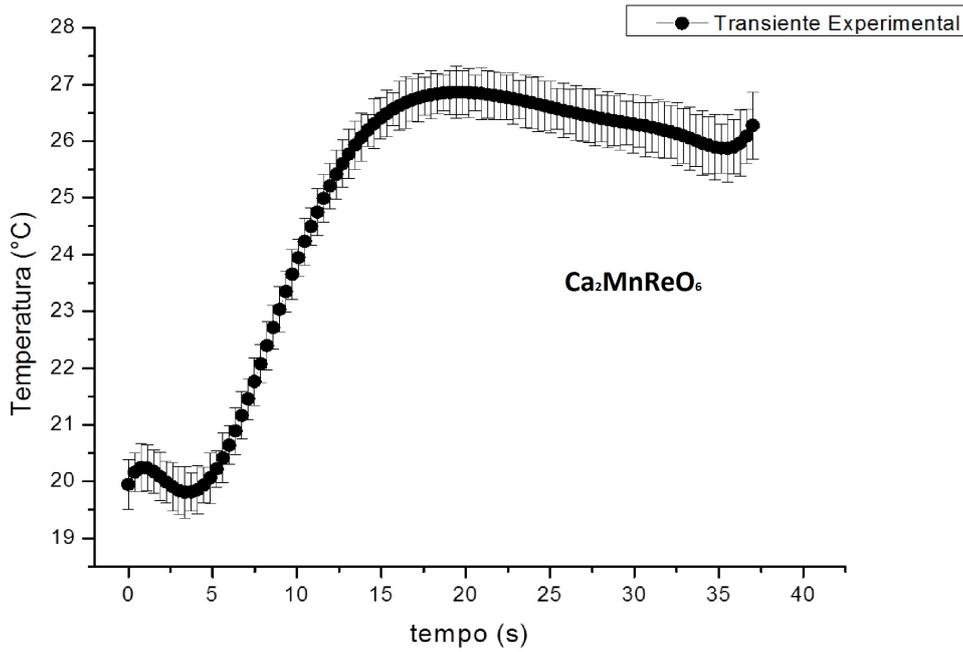


Figura 5.12: Curva da difusividade da amostra Ca_2MnReO_6

A difusividade térmica encontrada previamente (equação 5.6), sem correções, estão disponíveis na tabela 5.8 e a partir deles observamos um aumento significativo da difusividade térmica (α_0) para a amostra dopada. A substituição parcial de 5% de Cério nos sítios do cálcio proporcionaram um aumento da difusividade térmica da ordem de 10 com relação a amostra não dopada.

$$\alpha = \frac{1,38l^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (5.6)$$

Devido ao tempo auto de pulso em nossas medidas as correções propostas por [7] foram utilizadas. Assim, a difusividade térmica (α) das amostras com as devidas correções para tempo finito de pulso foram obtidas e encontram-se na tabela 5.9. O mesmo aumento da difusividade térmica encontrada na amostra dopada sem correção do tempo de pulso foi também observada na difusividade com correção.

As grandezas de entrada para o cálculo da difusividades α_0 encontrada na tabela 5.8 são a espessura l da amostra e o tempo de meia excursão $t_{1/2}$ (equação 5.6). Para os valores da difusividade térmica (α) obtidos pela expressão 5.7, de correção para o tempo finito de pulso, as grandezas

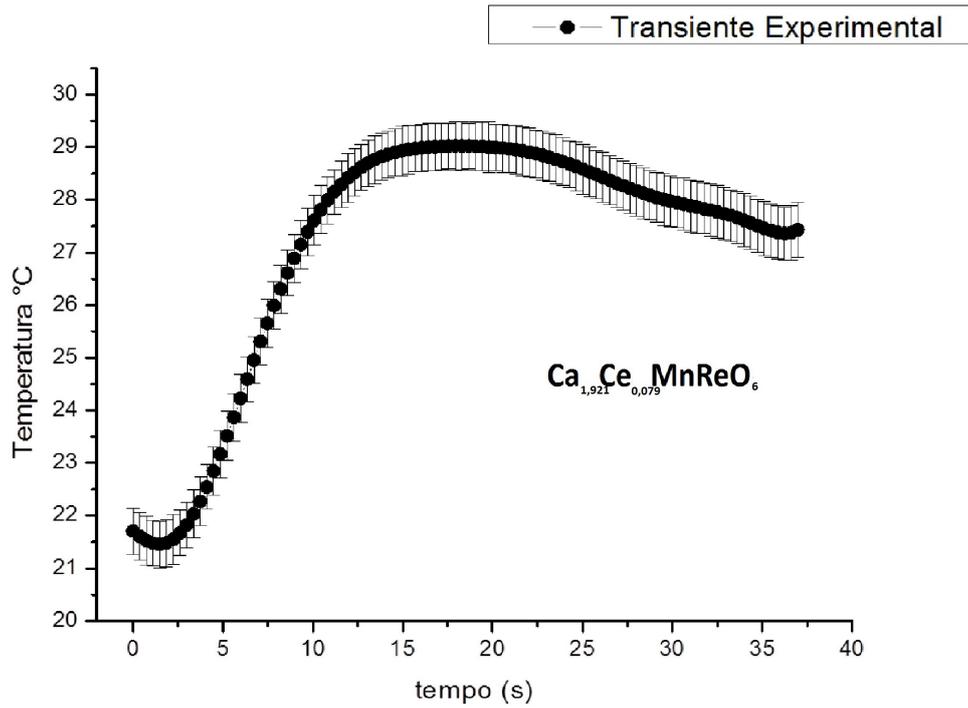


Figura 5.13: Curva da difusividade da amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$

de entrada são a espessura l da amostra, o tempo de meia excursão $t_{1/2}$ e o tempo de duração do laser τ .

$$\alpha = \frac{K_1 L^2}{K_2 t_x - \tau} \quad (5.7)$$

Tabela 5.8: Difusividade térmica

Amostra	$\alpha_0 (\times 10^{-7} m^2/s)$	Erro %
Ca_2MnReO_6	$0,25 \pm 0,02$	7,77%
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	$1,24 \pm 0,05$	4,07%

Tabela 5.9: Difusividade térmica com correção para o tempo de pulso.

Amostra	$\alpha (\times 10^{-7} m^2/s)$	Erro%
Ca_2MnReO_6	$0,27 \pm 0,09$	33,6
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	$1,4 \pm 0,3$	24,4

5.4.2 Condutividade Térmica

Como foi previsto por [5] é possível determinar a condutividade térmica sem termos em mãos o calor específico (c) e a massa específica (ρ). Assim, usando apenas as informações obtidas através do método Flash Laser calcula-se a condutividade:

$$k = \frac{\alpha Q}{LT_m} \quad (5.8)$$

Na tabela 5.10 encontram-se os valores obtidos a partir da condutividade térmica com correção para o tempo de pulso. Novamente, a amostra dopada com 5% de cério apresentou maior condutividade térmica. Os erros percentuais apresentados são decorrentes da necessidade de melhorias no ajuste na determinação da difusividade térmica.

Tabela 5.10: Condutividade Térmica das amostras.

Amostras	$k (\times 10^{-4} W/m.K)$	Erro
Ca_2MnReO_6	$0,6 \pm 0,2$	34,86%
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	$1,5 \pm 0,4$	26,25%

5.4.3 Calor específico

A partir da massa específica real (tabela 5.5), o valores de aumento de temperatura na face oposta da amostra T_m observadas na tabela 5.11 a energia incidida pelo laser $Q = 20 \pm 1(J)$ foi possível prever o calor específico das cerâmicas produzidas resultando na tabela 5.12.

Tabela 5.11: Aumento de temperatura T_m na face oposta das amostras.

Amostra	Aumento de temperatura T_m (K)
Ca_2MnReO_6	$7,06 \pm 0,55$
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	$7,58 \pm 0,63$

Observamos baixos valores para esta propriedade térmica justificando assim a baixa condutividade para estas cerâmicas (entre 0,5 e $1,5 \cdot 10^{-4}$ ($W/m.K$)).

Na tabela 5.13 estão reunidas os resultados obtidos a partir do método Flash Laser para deter-

Tabela 5.12: Calor específico das amostras.

Amostra	Calor específico (J/kg.K)	ERRO %
Ca_2MnReO_6	$0,92 \pm 0,09$	10,12
$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$	$0,30 \pm 0,03$	9,99

minação das propriedades térmicas juntamente com o tamanho de junção ($\langle d \rangle$), percentual de porosidade aparente ($PA \%$) e a massa específica (ρ) das amostras estudadas. .

Tabela 5.13: Algumas propriedades térmicas juntamente com o tamanho de junção ($\langle d \rangle$), percentual de porosidade aparente ($PA \%$) e a massa específica (ρ) das amostras estudadas.

Grandeza Física	Unidade	Ca_2MnReO_6	$Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$
$\langle d \rangle$	(μm)	$2,79 \pm 0,06$	$2,42 \pm 0,04$
ρ	($\times 10^3 kg/m^3$)	$2,37 \pm 0,03$	$3,53 \pm 0,01$
$PA \%$	-	$28,2 \pm 0,8$	$9,4 \pm 0,8$
α	($\times 10^{-7} m^2/s$)	$0,27 \pm 0,09$	$1,4 \pm 0,3$
k	($\times 10^{-4} W/m.K$)	$0,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,4$
c	($J/kg.K$)	$0,92 \pm 0,09$	$0,3 \pm 0,03$

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas análises de difração de raios X indicaram a formação monofásica esperada para amostra não dopada Ca_2MnReO_6 com bons parâmetro de refinamento. Para a amostra dopada com o átomo de cério $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ os parâmetros de refinamento se mostraram suficientes porém foram encontradas fases residuais de CeO_2 e de MnO na estrutura. Por isso, foi observada uma perda relativa do átomo de cério no sítio A indicando que a dopagem não foi totalmente realizada.

O resultado de percentual de porosidade aparente (PA %) mostrou que a amostra não dopada apresenta maior numero de espaços vazios (28%), diferentemente da amostra dopada que apresentou um valor 3 vezes menor de porosidade.

As análises de EDS indicaram um relevante aumento de 24% de rênio na borda dos grãos da amostra Ca_2MnReO_6 . Como se tratam de perovskitas duplas esse resultado implica na maior concentração de octaedros de ReO_6 nas periferias do grão, região fundamental no transporte de calor. Já para a amostra dopada com cério foi observado aumento de 4% deste atomo na borda dos grãos mostrando baixa alteração da composição nas regiões estudadas com exceção do oxigênio, que indicou uma grande diminuição em todas as regiões. Porém, como foi visto na seção 4.2.2 a análise de EDS apresenta resultados apenas para átomos com $Z \geq 10$.

O estudo do tamanho médio de junções $\langle d \rangle$ apresentaram um valor superior para a amostra não

dopada. Assim, observamos para Ca_2MnReO_6 uma menor ocorrência de junções indicado por um $\langle d \rangle$ maior que para amostra dopada. O fato dessa amostra possuir tamanho médio de junção maior significa que o número de eventos, dado pelo parâmetro λ da distribuição gama, indica uma menor quantidade de junção.

Os estudos das propriedades termofísicas usando o método Flash Laser foram satisfatórios (tabela 5.13). Estes, revelaram então, baixos valores de difusividade térmica para os dois materiais estudados sendo que para a amostra $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$ a difusividade térmica é 5 vezes maior se comparada com a amostra sem dopagem. Já nos resultados de condutividade a amostra dopada se mostrou aproximadamente 2,5 vezes maior do que amostra sem dopagem. Para o calor específico, a amostra dopada mostrou-se 3 vezes menor que amostra Ca_2MnReO_6 que possui uma massa específica real menor como é visto na tabela 5.13. Os baixos valores de difusividade e condutividade térmica associados com um auto valor de calor específico para o composto Ca_2MnReO_6 podem estar relacionados com a alta porosidade aparente encontrada nessa amostra.

Por fim, destaca-se neste trabalho a grande influência nas propriedades térmicas observada após a dopagem do átomo de cério no sítio A do composto Ca_2MnReO_6 resultando em maiores valores de difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) para estrutura $Ca_{1,921}Ce_{0,079}MnReO_6$.

Referências Bibliográficas

- [1] RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; P.M. Pimentel, R.M.P.B. Oliveira, D.M.A.Melo, T. B. Síntese e estudo microestrutural de perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M: Co e Mn) para aplicação em catálise automotiva. *Cerâmica*, v. 57, p. 348–351, 2011.
- [2] PÉREZ, O. A. G. *Estudos Estruturais e Baixas Temperaturas em compostos com estrutura perovskita*. Campinas-SP: Tese de Doutorado-Unicamp, 2000.
- [3] KATO, I. K. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, v. 395, n. October, p. 677–680, 1998.
- [4] INCROPERA et al. *Fundamentals of heat and mass transfer*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- [5] PARKER, W. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of applied physics*, AIP, v. 32, n. 9, p. 1679–1684, 1961.
- [6] TAYLOR, R. E.; CAPE, J. a. Finite Pulse-Time Effects in the Flash Diffusivity Technique. *Applied Physics Letters*, v. 5, n. 10, p. 212, 1964. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v5/i10/p212/s1&Agg=doi>>.
- [7] 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, 1973. ISSN 00218979. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JAP/44/1455/1&Agg=doi>>.
- [8] CAPE J. A. E LEHMAN, G. W. Temperature and Finite Pulse-Time Ef-

- fects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 7, p. 1909, 1963. ISSN 00218979. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v34/i7/p1909/s1&Agg=doi>>.
- [9] Y. Takahashi. Measurement of Thermophysical Properties of Metals and Ceramics by the Laser-Flash Method. *Measurement of Thermophysical Properties of Metals and Ceramics by the Laser-Flash Method.*, v. 5, n. 1, p. 41–52, 1984.
- [10] PARKER, W.; JENKINS, R. Thermal conductivity measurements on bismuth telluride in the presence of a 2 MeV electron beam. *Advanced Energy Conversion*, v. 2, p. 87–103, jan. 1962. ISSN 03651789. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0365178962900127>>.
- [11] COWAN, R. D. Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 4, p. 926, 1963. ISSN 00218979. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v34/i4/p926/s1&Agg=doi>>.
- [12] GROSSI, P. A. *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*. [S.l.]: Tese de Doutorado. Programa de pós graduação em Engenharia Mecânica. UFMG. Belo Horizonte-MG, 2008.
- [13] DEEM, H. W.; WOOD, W. D. Flash Thermal-Diffusivity Measurements Using a Laser. *Review of Scientific Instruments*, v. 33, n. 10, p. 1107, 1962. ISSN 00346748. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/RSINAK/v33/i10/p1107/s1&Agg=doi>>.
- [14] MURABAYASHI, M.; NAMBA, S.; TAKAHASHI, Y. Thermal Conductivity of ThO₂-O₂ system. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 3, n. May 2013, p. 37–41, 1968.
- [15] HENG, W. et al. Noncontact flash method for measuring thermal expansion of foil specimens. *Review of Scientific Instruments*, v. 64, n. 12, p. 3617, 1993. ISSN 00346748. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/RSINAK/v64/i12/p3617/s1&Agg=doi>>.

- [16] GROSSI, P. A. *Modelagem Físico-Matemática de Sistemas de Propriedades Termofísicas com Aplicação ao Método Flash Laser*. [S.l.]: Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia Mecânica. UFMG. Belo Horizonte-MG, 2003.
- [17] GROSSI, P. A. et al. Modelagem Físico-Matemática do Processo de Difusão Térmica aplicada ao Método Flash Laser. In: *Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*. [S.l.: s.n.], 2004.
- [18] SANTOS, W. dos. Métodos transientes de troca de calor na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: I-o método de pulso de energia (thermal properties of ceramic materials by non-steady state techniques: I-the laser flash technique). *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 51, n. 319, 2005.
- [19] LIU X.J. E HUANG, Q. et al. Thermal diffusivity of double perovskite Sr₂MMoO₆ (M=Fe, Mn and Co) and La doping effects studied by mirage effect. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 7, p. 1247–1251, jul. 2004. ISSN 00223697. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369704000824>>.
- [20] HAY, B. et al. Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method. *International Journal of Thermophysics*, v. 26, n. 6, p. 1883–1898, nov. 2005. ISSN 0195-928X. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10765-005-8603-6>>.
- [21] RAVEAU, B. The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high TC superconductivity. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 35, n. 2-4, p. 171–173, jan. 2007. ISSN 00796786. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678607000441>>.
- [22] IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, v. 70, n. 4, p. 1039–1263, out. 1998. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.70.1039>>.
- [23] JONKER, G.; Van Santen, J. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, n. 3, p. 337–349, mar. 1950. ISSN 00318914. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0031891450900334>>.

- [24] ZENER, C. Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, v. 82, n. 3, p. 403–405, maio 1951. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.82.403>>.
- [25] IWAMOTO, W. A. *Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em dimensões reduzidas*. Campinas-SP: Tese de Doutorado. Instituto de Física. Unicamp.SP, 2011.
- [26] JONKER, G. Magnetic compounds with Perovskite Structure iv. *Physica*, p. 707–722, 1956.
- [27] Longo, J. , Ward, R. Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure. *Journal of the American Chemical Society*, v. 4783, n. 1923, p. 2816–2818, 1958.
- [28] 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, maio 1962. ISSN 0020-1669. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/ic50002a010>>.
- [29] SLEIGHT, A. W.; WARD, R. Compounds of post-transition elements with the ordered perovskite structure. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 3, n. 2, p. 292–292, 1964.
- [30] LOKTEV, V. M. Peculiar physical properties and the colossal magnetoresistance of manganites (Review). *Low Temperature Physics*, v. 26, n. 3, p. 171, mar. 2000. ISSN 1063777X. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?LTP/26/171/1&Agg=doi>>.
- [31] COHN, J. et al. Local lattice distortions and thermal transport in perovskite manganites. *Physical Review B*, v. 56, n. 14, p. R8495–R8498, out. 1997. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.R8495>>.
- [32] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Condensed Matt Possible High T c Superconductivity

- in the Ba - L a - C u - O System. *Zeitschrift fur Physik B - Condensed Matter*, v. 193, p. 189–193, 1986.
- [33] SCIENCE, T. R. S. A. *The Nobel Prize in Physycs 2007: The Discovery of Giant Magnetoresistance*. <<http://nobelprize.org>>. Acesso em: 23/02/2013. 2007. Disponível em: <<<http://nobelprize.org>>. Acesso em: 23/02/2013>.
- [34] BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, v. 61, p. 2472–2475, 1988.
- [35] WOLF, S. a. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)*, v. 294, n. 5546, p. 1488–95, nov. 2001. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11711666>>.
- [36] PRINZ, G. a. Magnetoelectronics. *Science*, v. 282, n. 5394, p. 1660–1663, nov. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.282.5394.1660>>.
- [37] KATO, H. et al. Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 (A=Sr,Ca; M=Mg,Sc,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn). *Physical Review B*, v. 69, n. 18, p. 1–8, maio 2004. ISSN 1098-0121. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.184412>>.
- [38] SOUZA, D. O. de. *Caracterização estrutural, morfológica e magnética da Dupla Perovsquita Ca_2MnReO_6* . Vitoria: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Física. UFES, 2009.
- [39] SANTOS, E. Z. *Síntese e Caracterização Estrutural da Dupla perovsquita Ca_2MnReO_6* . Vitória: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. UFES, 2010.
- [40] CORRÊA, H. et al. Synthesis and structural characterization of the ca_2mnreo_6 double perovskite. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 56, n. 338, p. 193–200, 2010.
- [41] DEPIANTI, J. B. *Efeito da pressão hidrostática e química no composto Ca_2-*

- xAxMnReO6* com $A=Ce$ e Y . Vitoria: Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Física da UFES. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013. Tese de Doutorado p.
- [42] GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, v. 14, n. 21, p. 477–485, maio 1926. ISSN 0028-1042. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01507527>>.
- [43] NARAYANAN, N. *Physical properties of double perovskites La_{2-x}Sr_xCoIrO₆ (0<x<2)*. Darmstadt: Vom Fachbereich Material - und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, 2010. PhD Thesis p.
- [44] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. John Wiley & Sons New York., 2007.
- [45] BUTKOV, E.; CARVALHO, J. B. P. F. de. *Física matemática*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 1988.
- [46] ASHCROFT, N. W. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, São Paulo, 2011. ISBN 0030839939.
- [47] ZIMAN, J. M. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. [S.l.]: OUP Oxford, 2001.
- [48] FRANZ, R.; WIEDEMANN, G. Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 165, n. 8, p. 497–531, 1853.
- [49] DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900. ISSN 00033804. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19003060312>>.
- [50] FILHO, R. T. *Determinação Experimental da difusividade e condutividade térmicas de materiais porosos pela técnica de pulso de energia*. São Paulo: Dissertação de Mestrado, 1979.

- [51] SIDLES, P.; DANIELSON, G. Thermal diffusivity of metals at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 25, n. 1, p. 58–66, 1954.
- [52] FILE, P. D. *PDF-2 Database Release 1998, Announcement of New Database Release*. [S.l.]: **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**, 1998.
- [53] GRAZULIS, S. et al. Crystallography open database-an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 42, n. 4, p. 726–729, 2009.
- [54] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: Edipucrs, 2007.
- [55] NAGATANI, T.-c.; SAITO, S. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens srsram. *Scanning Microscopy*, v. 1, n. 3, p. 901–909, 1987.
- [56] MALISKA, A. M. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA*. [S.l.: s.n.], 2004. 40 p.
- [57] BABA, T.; ONO, A. Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements. *Measurement Science and Technology*, IOP Publishing, v. 12, n. 12, p. 2046, 2001.
- [58] WATT, D. Theory of thermal diffusivity by pulse technique. *British Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 17, n. 2, p. 231, 1966.
- [59] ASTM. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. ASTM-E1461. *ASTM INTERNATIONAL*, v. 88, 2001.
- [60] PASSOS, C. C. A. *Influência da Oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$* . Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo.: [s.n.], 2001.

- [61] MONTGOMERY, D. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers Third Edition*. 3. ed. [S.l.: s.n.], 2002. ISBN 0471204544.
- [62] COREL. *Corel Draw (R) Graphics Suite X6*. <<http://www.corel.com/>>. Acesso em 12/01/2013. 2008. Disponível em: <<http://www.corel.com/corel/>>.
- [63] SILLVA, A. G. P. **Porosidade e Densidade de Materiais Cerâmicos**. In: *Porosidade e Densidade de Materiais Cerâmicos*. [S.l.]: UERJ, 1992.
- [64] ASTM. Standard Test Method for Water Absorption , Bulk Density , Apparent Porosity , and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. ASTM C373-88. *ASTM INTERNATIONAL*, v. 88, n. Reapproved 2006, p. 40–41, 2013.
- [65] DAMASCENO, J. C. et al. *Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição*. INMETRO. [S.l.: s.n.], 2008.

Apêndice A

DIFU3A

O programa **DIFU3A** foi desenvolvido pelo grupo de Física Aplicada da UFES juntamente com o laboratório de Altas Pressões (*PRESSLAB*) do centro de ciências exatas da Universidade Federal do Espírito Santo (*CCE/UFES*) com o objetivo de encontrar a curva de difusividade térmica gerada pela aplicação do método Flash de Laser (MFL). A seguir encontram-se os detalhes do programa.

```

/*
*****
*
* Nome Programa: DIFU3.C
*
* Descricao      : Programa de Difusividade Térmica, usando uma placa
*
*                 Pcl-711 e um laser.
*
* Autor          : Marcos D'Azeredo, Jos, 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;
}
/*-----*/
/* Inclusao de bibliotecas*/

#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <dos.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <graphics.h>
/*-----*/
/* Definicoes

```

```

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,
*/
param[13] = 0;        /* deve ser colocado 0.
*/
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 INICIALIZACAO 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

        ----- */

    }

    return(valor_medido[0]);
}

/*-----*/
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) = 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,
*/
param[13] = 0;        /* deve ser colocado 0.
*/
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 INICIALIZACAO 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

    ----- */

    }
    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, mica");
    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]=pclreadl();
}
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("Tecla enter para plotar os pontos:");
getch();
k=i;
i=0;
/*----fazendo o grafhico-----*/
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++)
{
    outtextxy(46,getmaxy()-20 -40*cont,"-");
}
for(cont=1;cont<11;cont++)
{
    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))
{
    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();
}
```