

**Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**SELANTES VITROCERÂMICOS PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Priscila Lemes Rachadel

Florianópolis, março de 2010

**Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**SELANTES VITROCERÂMICOS PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Priscila Lemes Rachadel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dachamir Hotza

Florianópolis, março de 2010

SELANTES VITROCERÂMICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Priscila Lemes Rachadel

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre,
Área de Concentração Cerâmica
e aprovada em sua forma final pelo Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador – EQA/UFSC

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Pedro
Novaes de Oliveira
(EMC/UFSC)

Prof. Dr. Márcio Celso
Fredel
(EMC/UFSC)

Prof. Dr. Fábio Coral Fonseca
Membro externo (IPEN/USP)

Florianópolis, março de 2010.

LEMES-RACHADEL, Priscila, 1982-

Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido / Priscila Lemes Rachadel. – 2010.

73 p.: il; 21cm

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Dissertação (mestrado): Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

1. Materiais Vitrocerâmicos. 2. Células a combustível de óxido sólido. 3. Selantes. I. Hotza, Dachamir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

À minha filha Raíssa, com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo agradeço Àquele que me guia a cada dia, a cada momento, que não me deixa mesmo quando eu me afasto, que me carrega no colo nas mais difíceis circunstâncias e que nunca desiste de mim. Por Ele eu vivo, por Ele eu luto, por Ele eu sofro, por Ele eu aceito os desafios e não me canso, pois não há vitória sem luta e não há luta sem sofrimento. Meu Deus, meu Senhor, obrigada por simplesmente cuidar de mim e de minha família, que durante esta caminhada com certeza fomos carregados por Ti. Também a Nossa Senhora, mãezinha do céu, pelo seu grande poder de intercessão.

Agradeço ao Leandro, meu marido, pela paciência... quanta agonia... mas entre altos e baixos aguentou firme as minhas faltas. Agradeço às minhas filhas: Raíssa e Thaís. Raíssa, um anjo de Deus, que mesmo criança participou, ajudou e entendeu os meus momentos de ausência, que tanto torceu e rezou pela mamãe a quem eu dedico com todo mérito o fim deste trabalho. À Thaís, tão pequenininha e já participou desde o início desta caminhada, outro anjinho, que tanto alegrou com suas aprendizagens, sorrisos e até seus sonos nas “horas certas”.

Agradeço aos meus pais que me ensinaram a ser o que sou, que me ensinaram a ser forte, batalhadora e principalmente que me ensinaram a ter fé. Por todo apoio e amor incondicional, pelas conversas e conselhos e por cuidarem das minhas pequenas tão bem e com tanto carinho sempre que precisei. Aos meus irmãos e minhas cunhadas, pela torcida, força e preocupação. E também aos meus sogros, um grande obrigado por também me ajudarem com as meninas, cuidando sempre que precisei também com tanto amor.

Ao Professor Dachamir, que tanto me ensinou e ensina no decorrer dos dias, com palavras, atitudes e até com silêncio. Obrigada pela orientação, ensinamentos, oportunidade e paciência. Ao Professor Hansu Birol, pessoa maravilhosa que tive a oportunidade de conviver e trabalhar, ótimo profissional com quem muito aprendi para escola e para a vida. Obrigada também pela orientação, atenção, preocupação e paciência.

Ao Professor Antônio Pedro Novaes de Oliveira, pelo seu vasto conhecimento e incentivo na pesquisa na área de materiais vitrocerâmicos, que ajudou muito para a realização deste trabalho. Por seu apoio e atenção à idéia do trabalho, orientação e solicitude sempre quando necessários.

Ao PGMAT, na pessoa do Prof. Carlos Augusto, ao Rogério e a todos funcionários que confiaram no meu trabalho e foram sempre prestativos e compreensivos meu muito obrigada. Agradeço também à agência de fomento CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudos.

Ao Professor Márcio Celso Fredel obrigada por sua atenção, por seu trabalho e empenho contribuindo para a realização deste trabalho no laboratório de materiais cerâmicos – CERMAT.

Aos membros da banca examinadora, obrigada por aceitarem e participarem da defesa e discussão desta dissertação.

Ao pessoal do LABMAT (EMC/UFSC), LabCet (EMC/UFSC), LCME (EMC/UFSC), PROFI (EQA/UFSC), GruDE e LCI (EEL/UFSC) e LAMIR (UFPR) que possibilitaram em seus laboratórios realização de análises e uso de materiais contribuindo consideravelmente para o desenvolvimento e conclusão deste estudo.

Por fim a todos os meus amigos, de trabalho e fora do trabalho, que sempre de forma especial contribuíram de forma direta ou indireta na conclusão desta jornada, desde as ajudas nos experimentos e esclarecimento de dúvidas até conselhos, companheirismo e apoio moral. À todos meu muito obrigada!

RESUMO

As células a combustível (CaC) são uma das mais promissoras alternativas de geração de energia do futuro pela habilidade de conversão de energia química em energia elétrica de forma direta e eficiente. As células a combustível de óxido sólido (SOFC) destacam-se perante os outros tipos de CaC existentes por sua alta eficiência elétrica, 50-85%, alta temperatura de operação, 600-1000°C, versatilidade no uso de combustíveis, geração de energia distribuída e baixas ou nulas emissões de poluentes. Os selantes são materiais isolantes diretamente em contato com os eletrodos e os interconectores das SOFC que fornecem hermeticidade e apoio mecânico às células. Normalmente os selantes são feitos de vidro ou vitrocerâmicos, que podem acomodar tensões interfaciais com o metal interconector por fluxo viscoso que ocorre acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Portanto, a combinação do comportamento de densificação do selante, da compatibilidade química e termomecânica com o metal interconector e de suas propriedades dielétricas são aspectos primordiais para o seu desenvolvimento.

Este estudo objetivou o desenvolvimento de selantes vitrocerâmicos do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) para SOFC planar processados por colagem de fitas. A partir de um delineamento experimental considerando o efeito de três parâmetros: teor de sólidos e ligante nas suspensões, e tempo de moagem, suspensões otimizadas foram processadas por colagem de fitas. Corpos de prova cilíndricos (pastilhas) do pó vítreo precursor foram produzidos e tratados em diferentes temperaturas (700-950°C) para o estudo da densificação, cristalização e propriedades dielétricas. Amostras multicamadas de fitas de selante e amostras bicamadas selante-interconector foram produzidas e tratadas entre 750 e 900°C a fim de avaliar a densificação do material e compatibilidade com o metal interconector. Para uma composição de 50%*m* de sólidos, 20%*m* de ligante e tempo de moagem de 24h num primeiro estágio e 18h num segundo estágio, os resultados mostraram densificação máxima de 95,2% do selante numa faixa de 700 à 800°C, microestrutura refinada e homogênea e ótima aderência com o metal interconector quando processados a 800°C por 60 minutos.

ABSTRACT

Fuel cells (FC) are considered one of the important power generation technologies for the future due to the ability to directly and efficiently convert chemical energy to electrical energy. Among the different fuel cells technologies, the solid oxide fuel cell (SOFC) has attracted a great deal of attention due to its high efficiency, 50-85%, high operating temperature, 600-1000°C, variety of usable fuels, cogeneration and low or zero emissions. Sealants are insulating materials that are directly in contact with the electrodes and the interconnectors of the SOFC that provides hermeticity and mechanical support to the cell. It is usually made of either glass or glass-ceramic, which can accommodate interfacial stresses with the metal interconnector by glass flow that occurs over the glass transition temperature (T_g). Therefore, matching the densification behavior of the seal, the chemical and thermomechanical compatibility with the metallic interconnector and their dielectric properties are key points for development of sealants.

The main objective of this work was the development of glass ceramic sealants of the LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) system to planar SOFC processed by tape casting. Through a design of experiments considering the effect of three parameters: the contents of the solid and binder in the slip and the milling time, optimized slips were processed by tape casting. Cylindrical samples (pellets) of the glass powder were produced and treated at different temperatures between 700 and 950°C to evaluate densification, crystallization and dielectric properties. Multilayer samples of the sealants tapes and bi-layer samples of sealant-interconnector were produced and treated between 750 and 900°C in order to verify the sealant densification and the compatibility with the metal interconnector. For a composition of 50%wt of solids, 20%wt of binder and milling time of 24h to the first stage and 18h to the second stage, the results showed maximum densification of 95.2% of the sealant in the range of 700 to 800°C, refined and homogeneous microstructure and good adhesion to the metal interconnector to 800°C for 60 minutes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema básico de funcionamento de uma SOFC ^[5]	8
Figura 2: Fotografia de um <i>stack</i> (Julich, Alemanha) ^[10]	9
Figura 3: Unidade repetitiva de uma configuração planar de SOFC ^[10]	11
Figura 4: Modelo planar de SOFC e localização dos selantes ^[10]	11
Figura 5: Energia Livre do núcleo em função do raio ^[25]	17
Figura 6: Fluxograma das etapas fundamentais do processo de colagem de fitas ^[31]	19
Figura 7: Diagrama esquemático de um típico processo de <i>tape casting</i> ^[31]	20
Figura 8: Esquema de dupla camada elétrica (DCE) ^[40]	22
Figura 9: Viscosidade, adsorção e potencial zeta como função da concentração de éster do ácido fosfórico ^[43]	23
Figura 10: Matriz de colagem e lâmina niveladora.....	33
Figura 11: Esquema mostrando o corte e orientação dos tapes processados para laminação ^[30]	34
Figura 12: Distribuição granulométrica com 72h e 144h de moagem...35	
Figura 13: Curva de potencial zeta do pó vítreo precursor em solução aquosa 1% m.....	36
Figura 14: Análise térmica diferencial do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA.....	37
Figura 15: Análise dilatométrica do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA.....	38
Figura 16: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização e tempo de patamar.....	40
Figura 17: Retração linear em função da temperatura de sinterização e tempo de patamar.....	41
Figura 18: Análise dilatométrica do precursor LZSA sobre carga e livre de carga.....	43
Figura 19: Difratoograma do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA.....	44
Figura 20: DRX em função da temperatura e identificação das fases cristalinas.....	44
Figura 21: Evolução e desenvolvimento das fases cristalinas em função da temperatura com variação no patamar de 60 para 120min.....	45

Figura: 22: Curva de densidade relativa dos laminados 10 camadas LZSA e pastilhas sinterizados.....	52
Figura: 23: Curva de retração linear dos laminados 10 camadas LZSA e pastilhas sinterizados.....	53
Figura 24: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 750°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.....	54
Figura 25: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 800°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.....	55
Figura 26: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 850°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.....	56
Figura 27: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 900°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.....	57
Figura 28: Micrografia (MEV) da interface LZSA 5 /AISI 430 (tratamento a 750°C por 60min).....	58
Figura 29: Micrografia (MEV) da interface LZSA 5 /AISI 430 (tratamento a 800°C por 60min).....	58
Figura 30: Micrografia (MEV) da interface LZSA 2 / AISI 430 (tratamento a 800°C por 60min).....	59
Figura 31: Curva de capacitância (C_p) e resistência elétrica (R_p) em função da temperatura.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de célula a combustível e características típicas ^[1,2]	6
Tabela 2: Valores de Coeficiente de Expansão Térmica (CET) de alguns materiais utilizados nas células a combustível de óxido sólido ^[7, 10, 12]	12
Tabela 3: Classificação de materiais vitrocerâmicos de acordo com as fases cristalinas predominantes ^[19]	14
Tabela 4: Composição química das matérias-primas utilizadas para fabricação da frita LZSA.....	26
Tabela 5: Quantidade em massa de cada matéria-prima empregada na formulação de frita LZSA.....	26
Tabela 6: Composição química do vidro precursor do sistema vitrocerâmico LZSA em estudo.....	27
Tabela 7: Delineamento experimental de otimização das suspensões.....	32
Tabela 8: Valores médios de densidade das pastilhas à verde e sinterizadas e respectivos desvios padrão.....	39
Tabela 9: ANOVA para a influência da temperatura e do tempo de patamar sobre a densidade relativa.....	42
Tabela 10: ANOVA para a influência da temperatura e do tempo de patamar sobre a retração linear.....	42
Tabela 11: Viscosidade aparente e coeficiente de ajuste das curvas de fluxo segundo o modelo de Casson.....	46
Tabela 12: ANOVA para a influência do teor de sólidos, ligante e tempo de moagem sobre a viscosidade das suspensões.....	46
Tabela 14: ANOVA para a influência do teor de sólidos, ligante e tempo de moagem sobre o pH das suspensões.....	48
Tabela 15: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 750°C por 60min e respectivos desvios padrão.....	49
Tabela 16: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 800°C por 60min e respectivos desvios padrão.....	50
Tabela 17: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 850°C por 60min e respectivos desvios padrão.....	50
Tabela 18: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 900°C por 60min e respectivos desvios padrão.....	51

Tabela 19: Valores de tangente de perda medidos, $\tan \delta$, resistividade, ρ , e constante dielétrica relativa, ϵ_r , calculados em função da temperatura.....	61
Tabela 20: Resistividade elétrica de alguns materiais a temperatura ambiente ^[48]	62

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- AISI 430 – Aço Inoxidável Ferrítico
ANOVA – Análise de Variância
CaC – Célula a Combustível
CET – Coeficiente de Expansão Térmica
 d_{50} – Diâmetro Médio de Partículas
IEP – Ponto Isoelétrico (Isoelectric Point)
LZSA – Vitrocerâmico do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$
MCFC – Célula a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*)
PAA – Poliacrilato de Amônia – Dispersante
PAFC – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*)
PEG – Polietileno Glicol - Plastificante
PEMFC – Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)
SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido (*Solide Oxide Fuel Cells*)
SOFC-IT – Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária
Stack - Empilhamento
 $\tan \delta$ – Tangente de perda
 T_c – Temperatura de Cristalização
 T_g – Temperatura de Transição Vítre
 T_m – Temperatura de Fusão Cristalina
 T_s – Temperatura de Sinterização
WB4101 – Ligante Acrílico de Base Aquosa
YSZ – Zircônia estabilizada com ítria (*Yttria Stabilized Zirconia*)
 α - Coeficiente de expansão térmica linear
 ϵ – Constante dielétrica
 ζ – Potencial Zeta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	5
3.1.1 Histórico.....	5
3.1.2 Tipos de células a combustível.....	5
3.2 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	6
3.3 SELANTES.....	9
3.4 OS MATERIAIS VITROCERÂMICOS.....	13
3.5 A COLAGEM DE FITAS.....	17
3.5.1 Pó cerâmico.....	20
3.5.2 Solvente.....	20
3.5.3 Dispersante.....	22
3.5.4 Ligante.....	23
3.5.5 Plastificantes.....	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PÓ VÍTREO PRECURSOR DO SISTEMA VITROCERÂMICO LZSA.....	25
4.1.1 Análise química.....	25
4.1.2 Distribuição e tamanho médio de partícula.....	27
4.1.3 Densidade real.....	27
4.1.4 Potencial Zeta.....	28
4.1.5 Análises Térmicas.....	28
4.1.5 Otimização da sinterização e cristalização do pó vítreo precursor.....	28
4.1.6 Caracterização cristalográfica.....	30
4.1.7 Caracterização dielétrica.....	30
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	31
4.3 COLAGEM, SECAGEM E LAMINAÇÃO DAS FITAS.....	32
4.4 SINTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DAS FITAS.....	34
4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ VÍTREO PRECURSOR.....	35
5.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS SUSPENSÕES.....	45
5.2.1 Estabilidade das suspensões.....	47

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS A VERDE E SINTERIZADOS.....	48
5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS LAMINADOS.....	53
5.5 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DAS PASTILHAS.....	60
6. CONCLUSÕES.....	64
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

O campo de pesquisas das células a combustível de óxido sólido (SOFC) a nível nacional se estende de norte a sul do Brasil, destacando-se principalmente os grupos pertencentes à rede de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (rede PaCOS) que tem como objetivo fomentar o desenvolvimento desta tecnologia no Brasil bem como fortalecer os grupos que trabalham nesta área. São eles:

- RN - Natal (UFRN)
- BA - Salvador (UFBA)
- MG - B. Horizonte (UFMG)
- RJ - Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ); Campos dos Goytacazes (UENF)
- SP - São Paulo (IPEN); Botucatu (UNESP); São Carlos (UFSCar)
- SC – Florianópolis (UFSC)

Mundialmente falando, os estudos no desenvolvimento das SOFC são intensos e bastante avançados, podendo-se destacar alguns centros de pesquisa parceiros no continente Europeu como por exemplo:

- Conselho Superior de Investigação Científica da Espanha:
ICV – Instituto de Ceramica y Vidrio
CMM – Instituto de Ciencias de Materiales
- Universidade de Aveiro, Portugal
- Università di Roma, Itália
- Jülich Research Center, Alemanha

Alguns desses centros, como é o caso do Jülich Research Center na Alemanha, já trabalham com testes de protótipos das SOFC em tamanhos maiores, os *stacks* (pilhas), que correspondem ao empilhamento de várias unidades celulares a fim de se obter uma alta potência de funcionamento que começam da ordem de alguns kW podendo atingir valores maiores que 10MW. Estes, assim como alguns centros nacionais, também possuem, obviamente, pesquisas avançadas no desenvolvimento de selantes vitrocerâmicos para as SOFC, que é a proposta deste trabalho, com o diferencial de ser testado aqui um

sistema novo, o sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) ainda não estudado para esta aplicação.

As células a combustível (CaC) são consideradas uma das principais tecnologias de geração de energia do futuro devido à habilidade de conversão de energia química em energia elétrica. Dentre os diferentes tipos de tecnologias de CaC, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) destacam-se pela alta eficiência elétrica (50-85%), versatilidade no uso de combustíveis, alta temperatura de operação (600-1000°C) com larga escala de aplicações e também pelas baixas emissões de poluentes quando comparadas com outras fontes de conversão de energia.

Várias configurações de unidades de SOFC têm sido testadas em escala laboratorial, dentre as mais comuns destacam-se as tubulares e planares. A configuração planar, além de mais adequada para a produção em massa de CaC pelo uso de tecnologias de fabricação de cerâmicas usuais, supera as outras formações de SOFC em termos de eficiência e de densidade de potência.

Um grande desafio para a implementação dos modelos planares das SOFC é o desenvolvimento de materiais selantes aplicados aos dispositivos celulares que tenham a função de evitar qualquer vazamento ou mistura de gases (combustível e oxidante) entre as unidades celulares e que apresentem necessariamente compatibilidade química e termomecânica com os outros componentes da SOFC.

A unidade repetitiva de uma SOFC é formada basicamente pelo conjunto anodo-eletrólito-catodo e interconector. O interconector estabelece a conexão elétrica entre o anodo de uma unidade celular e o catodo de célula vizinha. Os selantes são aplicados nas interfaces entre o metal interconector e as unidades celulares a fim separar os canais de entrada e saída do gás combustível e oxidante dentro das células e evitar qualquer possibilidade de curto circuito com o metal interconector. Para isso, devem ser principalmente herméticos e isolantes elétricos.

Os benefícios ambientais das células a combustível têm sido largamente reportados, mas também é de total relevância que os impactos ambientais de seus métodos de fabricação sejam considerados.

A colagem de fitas em meio aquoso é um método atrativo de produção de componentes para SOFC por ser um processo seguro a saúde e ao ambiente. Além disso, é uma técnica de fabricação cerâmica de baixo custo que pode produzir folhas (ou fitas) cerâmicas largas e finas e superfícies lisas, as quais podem ser laminadas e empregadas como membranas de células a combustível de óxido sólido como, por exemplo, os eletrólitos, eletrodos e selantes.

Os materiais vitrocerâmicos têm sido foco de estudos no desenvolvimento de selantes para modelos planares de células a combustível de óxido sólido (SOFC). Características específicas como comportamento viscoso do vidro, cristalização e possibilidade de adaptação do coeficiente de expansão térmica em uma larga faixa de temperaturas, podem garantir a compatibilidade química e termomecânica do selante vitrocerâmico com os outros componentes da célula.

Por cumprirem a maioria dos requisitos exigidos, os vitrocerâmicos se apresentam como os materiais mais adequados para a fabricação de selantes para SOFC.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, a partir de precursores vitrocerâmicos do sistema LZSA, selantes vitrocerâmicos para configurações planares de células a combustível do tipo óxido sólido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar o pó do vidro precursor segundo suas propriedades físicas, térmicas e elétricas.
2. Produzir suspensões otimizadas do material selante estudado a partir de um delineamento experimental e caracterizá-las conforme suas propriedades reológicas.
3. Processar fitas via *tape casting* a partir das suspensões caracterizadas para posterior laminação e sinterização de amostras multicamadas.
4. Caracterizar as fitas e multicamadas produzidas de acordo com sua microestrutura e outras propriedades físicas como densidade relativa, retração linear.
5. Avaliar a compatibilidade química e termomecânica do material selante LZSA com o metal interconector a partir de laminados sinterizados vidro-metal.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.1.1 Histórico

A célula combustível foi desenvolvida a partir da descoberta de Willian Robert Grove em 1839, quando verificou a formação de água e eletricidade após reações químicas simples em uma pilha galvânica composta por eletrodos em contato com hidrogênio e oxigênio. Foi observada a existência de um fluxo de elétrons que passava por um circuito externo acoplado ao dispositivo montado, ou seja, energia química era transformada em energia elétrica e correspondia ao inverso da decomposição eletrolítica da água. O gás hidrogênio funcionava como combustível e o gás oxigênio como agente oxidante, e uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito da célula construída.

Em 1889, o termo *fuel cell* (célula a combustível) foi criado por Ludwig Mond e Charles Langer, que passaram a utilizar platina metálica como catalisador para aumentar a velocidade das reações envolvidas.

Somente com os experimentos de Francis Bacon, em 1932, é que a célula combustível obteve seu sucesso. Bacon aperfeiçoou os catalisadores de platina e com isso criou um sistema de 5kW em 1959. O interesse pelo ramo intensificou-se em países da Europa, Estados Unidos e Japão. Na última década do século XX, verificou-se um crescimento exponencial pela tecnologia nessas localidades [1].

3.1.2 Tipos de células a combustível

Existem vários tipos de CaC, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e, conseqüentemente, a sua temperatura de operação. A Tabela 1 relaciona os principais tipos de CaC já desenvolvidas com suas características típicas e aplicações mais relevantes [1,2].

Tabela 1: Tipos de célula a combustível e características típicas ^[1,2].

Tipo (*)	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Polímero (H ₃ O ⁺)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ⁻²)	Zircônia (YSZ) (O ⁻²)
Anodo	Pt ou Pt/C	Pt/C	Ni-10%Cr	Ni-YSZ
Catodo	Pt ou Pt/C	Pt/C	Li-NiO	Sr-LaMnO ₃
Temperatura de operação	20-120°C	160-220°C	550-660°C	650-1000°C
Eficiência	40-60%	36-38%	45-60%	50-85%
Potência	<250 kW	>50 kW	<2 MW	<1 MW
Combustível	H ₂ puro	H ₂ livre de CO	H ₂ , CH ₄ , CO	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ CH ₂ OH, CO
Aplicação	Veículos, espaçonaves, unidades estacionárias	Unidades estacionárias, geração de calor	Unidades estacionárias, co-geração de eletricidade e calor	Unidades estacionárias, co-geração de eletricidade e calor

(*) - polímero sólido (*Solid Polymer Fuel Cells*, SPFC), também conhecida como membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, PEMFC);

- ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*, PAFC);

- carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*, MCFC);

- óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*, SOFC).

3.2 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Condutores iônicos foram descobertos por Faraday há mais de 200 anos. Em 1937 Baur e Preis desenvolveram a primeira CaC de óxido sólido, utilizando zircônia estabilizada como eletrólito. Desenvolvida inicialmente com a intenção de utilizar carvão como combustível primário, recebendo, inclusive, a denominação “célula a carvão gasoso”, um estudo visando aplicações comerciais iniciou-se somente em 1958, pela Westinghouse Eletric Corp., em células de modelo tubular. No início da década de 1980, os modelos planar e monolítico foram desenvolvidos, e no final da década, demonstradas

como de maior densidade energética do que as de configuração tubular, porém, ainda em estágio tecnológico prematuro [3].

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são dispositivos de conversão de energia altamente eficientes. Constituídas totalmente de materiais sólidos, elas podem ter várias formas, como tubular, planar ou monolítica. A cerâmica sólida de sua constituição alivia qualquer problema de corrosão da célula, e assim como a elevada eficiência deste processo, as SOFC têm a vantagem de trabalhar com baixas ou nulas emissões de poluentes no ar e operar livre de ruídos, tornando-as viáveis para uso doméstico podendo também ser utilizadas em aplicações industriais. Portanto, este conceito torna-se promissor no uso como centrais energéticas estacionárias bem como para unidades de auxílio para aplicações móveis [4].

A elevada temperatura de operação tem seus problemas. Há expansões térmicas diferentes entre os materiais e a vedação é difícil em células planas. A alta temperatura limita a seleção de materiais e dificulta o processo de fabricação. É necessário o estudo e uso de materiais de alta compatibilidade química e termomecânica, com valores de coeficiente de expansão térmica similares na temperatura de trabalho da célula, para que se atinja o desempenho e eficiência esperada. Eficiências de até 65% podem ser alcançadas com CaC desse tipo. Adicionalmente, aproveitando-se o calor gerado, de excelente qualidade, ou seja, com co-geração a partir do calor, o valor de eficiência global pode atingir 90% [3,4].

Atualmente a tendência das pesquisas no desenvolvimento das SOFC é diminuir a temperatura de operação de 800-1000°C para 600-800°C. São as chamadas SOFC-IT (células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária). Isto diminuiria muito as rigorosas restrições aos materiais empregados além de reduzir problemas como gradientes de temperatura no interior das células, longo tempo de aquecimento para operação, fadiga e trincas formadas por diferenças de coeficientes de expansão térmica dos materiais empregados. A aplicação específica da célula, o tipo de combustível, e as propriedades dos eletrólitos sólidos disponíveis determinam a temperatura de operação [2,3].

Cada célula unitária é constituída basicamente de um eletrólito denso em contato direto de dois eletrodos porosos, o anodo e o catodo. Devido a sua elevada densidade o eletrólito é impermeável aos gases que são difundidos nesses eletrodos, impedindo que eles se misturem. Durante o funcionamento da SOFC, o oxigênio do ar, por exemplo, O_2 , é introduzido em cada célula unitária pelos catodos e reduzido a O^{2-} .

Através dos anodos, o combustível, H_2 , por exemplo, entra nas células e é oxidado a H^+ . Os íons O^{2-} deslocam-se pelos eletrólitos até as interfaces eletrólito/anodo onde reagem com H^+ formando H_2O , um dos produtos da reação da célula, conforme mostrado na Figura 1. Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica [5].

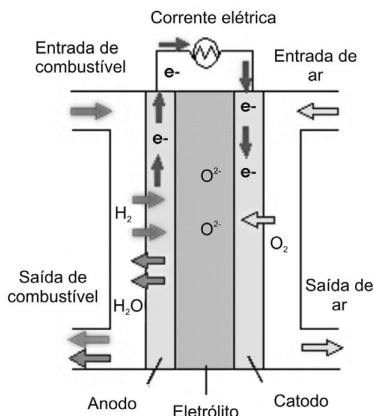


Figura 1: Esquema básico de funcionamento de uma SOFC [5].

Dentre as concepções de unidades celulares de SOFC testadas, a configuração planar, além de mais adequada para a produção em massa de CaC pelo uso de tecnologias de fabricação de cerâmicas usuais, supera as outras formações de SOFC em termos de eficiência e de densidade de potência. No entanto, uma única célula SOFC produz voltagem relativamente pequena; uma combinação de células individuais via interconectores é necessária para gerar voltagens mais altas, formando os *stacks* (empilhamentos) [6-9]. A Figura 2 mostra uma fotografia de um *stack* de 40 células ligadas 20 cm x 20 cm desenvolvido no centro de pesquisas de Julich, na Alemanha. Apresenta uma eficiência de 76% quando no uso do combustível H_2 e potência 9,2kW [10].

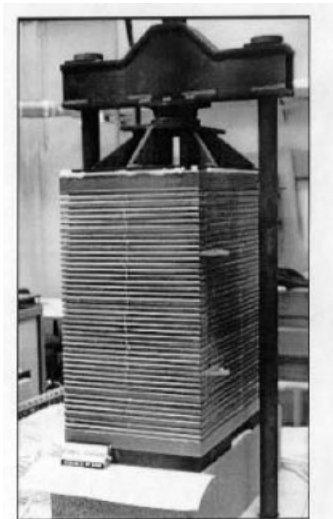


Figura 2: Fotografia de um *stack* (Julich, Alemanha) ^[10].

Contudo, uma exigência que surge no desenvolvimento de configurações planares SOFC, é o uso de materiais selantes que devem estar diretamente em contato com o metal interconector e o conjunto anodo-eletrólito-catodo utilizados entre outras funções descritas nos próximos itens, principalmente para evitar a mistura entre combustível e oxidante dentro das células.

3.3 SELANTES

O desenvolvimento de selantes para modelos planares de SOFC têm sido a parte mais crítica na comercialização desta tecnologia. Os materiais selantes apresentam diversos requisitos para seu funcionamento e estes, muitas vezes conflitantes. A fim de possibilitar o ciclo térmico das pilhas, o coeficiente de expansão térmica (CTE) destes materiais devem se aproximar o máximo possível dos outros componentes da célula. Na temperatura de operação, entre 700 e 900°C, todos os componentes da célula devem resistir química e mecanicamente no conjunto, onde maiores temperaturas significam maior eficiência, mas também maior corrosão. Na fabricação da célula, o selante deve apresentar um comportamento viscoso para o acoplamento aos outros materiais compensando tolerâncias e evitando

falhas, o que garante sua hermeticidade. Por isso, no caso dos vidros e vitrocerâmicos, o material deve apresentar temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura de operação. Em operação, entretanto, a estabilidade das pilhas deve estar assegurada, propriedade esta que pode ser alcançada com a cristalização do selante [11-13].

Existem dois tipos de selantes: os selantes compressivos e os selantes rígidos. Os selantes compressivos, como o próprio nome diz, implicam na utilização de materiais (como metais ou compósitos de mica) sob cargas de compressão para garantir sua vedação. No caso dos selantes rígidos, estes dependem da ligação efetiva do selante às interfaces dos componentes para a vedação das superfícies. São mais vantajosos com relação aos selantes compressivos, pois estes sofrem de problemas de dimensionamento e estabilidade química em ambientes altamente reativos, além da desvantagem da necessidade de aplicação de uma carga externa. Entre os selantes rígidos, destacam-se principalmente os vidros e os vitrocerâmicos. Muitas composições de selantes vítreos e vitrocerâmicos têm sido desenvolvidas para uso nas SOFC planares e suas propriedades térmicas e químicas têm sido extensivamente estudadas. Por exemplo, fosfatos, borossilicatos, boroaluminossilicatos, silicatos de vidro e vitrocerâmica-cerâmica, foram desenvolvidos e avaliados [7, 13-14].

A unidade repetitiva de uma configuração planar de SOFC é formada basicamente pelo conjunto anodo-eletrólito-catodo e interconector. Os aços inoxidáveis ferríticos do tipo (AISI 430) são bastante utilizados como interconectores devido a sua alta condutividade elétrica, CET compatível com os outros componentes da célula e baixo custo. O interconector estabelece a conexão elétrica entre o anodo de uma unidade celular e o catodo de célula vizinha [9]. Os selantes são aplicados nas interfaces entre o interconector e as unidades celulares com as seguintes funções:

- evitar a mistura entre combustível e oxidante dentro das células;
- evitar qualquer tipo de vazamento de combustível ou oxidante;
- isolar eletricamente as unidades celulares dentro do dispositivo;
- fazer ligação mecânica entre os componentes (colagem, adesividade).

Portanto, para que se satisfaçam as funções descritas, é necessário aos materiais selantes que estes sejam estruturalmente estáveis, quimicamente compatível com os outros componentes da célula e pouco dispendiosos [10].

A Figura 3 mostra basicamente um esquema da unidade de repetição de uma SOFC planar bem como direção de fluxo de combustível e oxidante. Já na Figura 4 pode-se observar um exemplo de modelo planar (aberto) com a localização dos selantes.

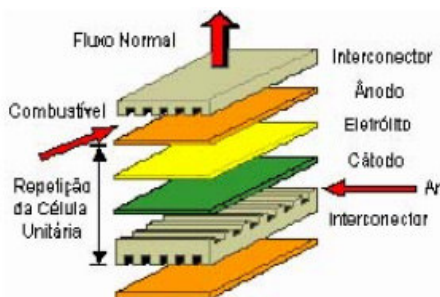


Figura 3: Unidade repetitiva de uma configuração planar de SOFC ^[10].

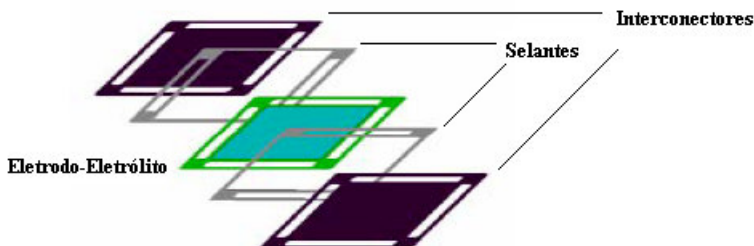


Figura 4: Modelo planar de SOFC e localização dos selantes ^[10].

Os materiais mais comumente empregados como selantes nas SOFC são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, pois estes materiais têm demonstrado que podem resistir a mais de 1000 h de operação da célula sem degradação significativa [4]. Os mais empregados são os vidros contendo óxidos de Sr, La, Al e Li ($\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além dos borossilicatos alcalinos por possuírem características especiais como: alta resistividade elétrica, faixa de expansão térmica similar aos outros componentes das células e rápida cinética de cristalização.

Os materiais vitrocerâmicos apresentam uma série de características correspondentes com os requisitos exigidos para os selantes de SOFC, tais como:

- comportamento viscoso do vidro que facilita a hermeticidade do selante;
- pouco dispendiosos, fácil fabricação (*tape casting*, *slurry dispensing*);
- propriedades essenciais como coeficiente de expansão térmica (CET), temperatura de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_a) podem ser adaptadas;
- cristalizam durante operação, assegurando a estabilidade das células.

Entretanto, como todo sistema, apresentam algumas desvantagens, como por exemplo: comportamento quebradiço, interações químicas com os componentes adjacentes, volatilização de constituintes como SiO_2 , B_2O_3 e metais alcalinos. Estes aspectos devem ser controlados e estudados desde a escolha do material até seu desempenho em operação para minimizar o máximo possível os defeitos e resultados inesperados [7-14]. A Tabela 2 apresenta aproximadamente valores de α (coeficiente de expansão térmica) para alguns materiais vitrocerâmicos bem como para outros materiais que podem ser utilizados como interconectores, anodo, eletrólito e catodo nas configurações planares de células a combustível de óxido sólido (SOFC).

Tabela 2: Valores de Coeficiente de Expansão Térmica (CET) de alguns materiais utilizados nas células a combustível de óxido sólido ^[7, 10, 12].

Materiais	Uso em SOFC	Faixa de Temperatura (°C)	α (ppm / °C)
BaO-SrO-B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Selante	25 – 900	10 – 11
CaO-SrO-ZnO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	Selante	25 – 900	10 – 12
Li ₂ O-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Selante	25 – 900	5,5 – 12
YSZ (8%mol)	Eletrólito	25 – 1000	10 – 11
Ni-YSZ	Ânodo	25 – 1000	12 – 13
LSM	Cátodo	25 – 1000	11,5 - 13
AISI 430	Interconector	25 – 1000	11 – 12

3.4 OS MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Os materiais vitrocerâmicos surgiram a partir de duas linhas de pesquisas diferentes, entre as décadas de 1940 e 50, nos Estados Unidos. A primeira linha, iniciada pela Corning Glass, propôs a nucleação de cristais com microestrutura bastante refinada a partir da têmpera de vidros fotocromáticos. A segunda, iniciada então em 1951, pela descoberta de Hummel, partiu da observação de que agregados da fase cristalina eucryptita- β ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) apresentavam expansão volumétrica negativa. A partir de então, as pesquisas se intensificaram no sentido de descobrir se essa característica era devida apenas à presença da fase cristalina eucryptita- β ou se podia ser estendida a toda uma família de materiais (mais tarde definidos como materiais com solução sólida de alto quartzo).

O processamento de materiais vitrocerâmicos passou a se apresentar vantajoso, quando comparado ao processamento cerâmico, pela possibilidade de obtenção de microestruturas de grãos muito finos e altas velocidades de processamento. Foi também observado que a obtenção de tais microestruturas era dependente do processamento do vidro base na forma de pós muito finos, uma vez que a cristalização era iniciada a partir da superfície de cada grão. Surgiu, então, a possibilidade de processar esses materiais a partir das técnicas convencionais de metalurgia do pó [15].

Os vitrocerâmicos, portanto, são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir da fusão, solidificação e cristalização controlada de vidros (tecnologia usual) ou também por sinterização e cristalização de compacto de pós do precursor vitrocerâmico. A tecnologia usual implica em grandes investimentos e se justifica para grandes volumes de produção. Já a obtenção de vitrocerâmicos a partir de pó de seu precursor (vidro), além de possibilitar a produção de componentes com geometrias complicadas, permite que, por alguma modificação ou substituição na composição do vidro, se obtenha materiais com as características requeridas melhoradas, como por exemplo, propriedades mecânicas e químicas. Os materiais vitrocerâmicos se destacam por apresentarem uma ampla faixa de propriedades variando dentro de grandes intervalos, tais como: alta resistência química, alta resistência à flexão, à abrasão, ao choque térmico; alta dureza; alta resistividade elétrica; ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo chegar a valores negativos. As propriedades finais destes materiais são definidas basicamente pelo

tipo de fase cristalina formada e pela fase vítrea residual, podendo ser controladas tanto pela composição do vidro precursor quanto pelo tratamento térmico aplicado [16-18]. A Tabela 3 mostra a classificação dos materiais vitrocerâmicos, denominados de acordo com a fase cristalina predominante.

Tabela 3: Classificação de materiais vitrocerâmicos de acordo com as fases cristalinas predominantes ^[19].

Fase Cristalina	Composição Química
espodumeno- β	$\text{Li}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8$
quartzo- β	SiO_2
cordierita	$2\text{MgO}_2.2\text{AlO}_3.5\text{SiO}_2$
mica	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ $\text{KMg}_{2,5}\text{SiO}_{10}\text{F}_2$ $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{0,5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{F}_2$
silicatos de lítio	Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

A formação de fase líquida viscosa, que ocorre durante a sinterização devido à presença de fase vítrea nesses materiais, flui na rede cristalina tridimensional da estrutura e promove o molhamento das partículas cerâmicas, com conseqüente aumento da densificação a baixas temperaturas. É importante, então, a compreensão dos mecanismos de sinterização com formação de fase líquida viscosa, bem como de cristalização do sistema vitrocerâmico estudado, a fim de se atingir materiais mais densos. A sinterização pode ser compreendida como um conjunto de transformações ativadas mediante um tratamento térmico apropriado, em que uma redução da superfície específica do material e de sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente [20-21]. A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, conseguida mediante:

- diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato da partícula;
- diminuição do volume do poro e/ou esferoidização destes;

- eliminação das concentrações dos defeitos de rede de não-equilíbrio (defeitos de ponto, discordâncias) na massa de pó, sendo residual do processo de conformação;
- eliminação de estados de não-equilíbrio devido à solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes.

A sinterização pode ocorrer de duas formas:

- sinterização no estado sólido, em que não ocorre fusão ou formação de fase líquida e o transporte de matéria ocorre por difusão. Neste caso, pode ocorrer com ou sem solubilidade sólida dos componentes, ou:
- sinterização com fase líquida, em que uma das fases presentes funde e o transporte de matéria ocorre por movimento capilar do líquido formado e da difusão através deste. Aqui, é importante observar que a quantidade de fase líquida pode chegar a 30% em volume na temperatura de sinterização, desde que o líquido possua uma boa molhabilidade em relação ao sólido e que haja uma boa solubilidade do sólido no líquido.

Para materiais, por exemplo, onde o teor de fase líquida é elevado, diz-se que o processo de sinterização ocorre por fluxo viscoso (*viscous sintering*). No entanto, em sistemas nos quais esse teor é baixo, dá-se o nome de sinterização assistida por fase líquida (*liquid assisted sintering*). De acordo com Montedo [22] a sinterização dos materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA ocorre por fluxo viscoso. O efeito da substituição da ZrO_2 por Al_2O_3 no sistema LZS, originalmente estudado por Oliveira [23], promoveu uma diminuição na Tg do material, de 560 para 545°C, com conseqüente aumento da sinterabilidade do sistema.

Quanto à cristalização, ao considerar o resfriamento de um líquido ou de uma massa fundida, pode-se dizer que esta corresponde ao fenômeno por meio do qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável, ao ultrapassar a temperatura de liquidus, devido à redução de sua energia livre, que é a força motriz deste processo [20-21]. Os princípios gerais que governam a cristalização em vidros (também chamada de devitrificação) são dois: *nucleação* e *crescimento de cristais* [24].

A nucleação é a etapa onde embriões são formados, tornando-se em seguida núcleos cristalinos em grande número. É um processo altamente crítico na formação da estrutura cristalina em uma escala microcristalina. Pode ser do tipo *homogênea*, onde os núcleos são formados a partir dos próprios constituintes do fundido, isto é, apresentam a mesma composição química do vidro precursor; ou *heterogênea*, na qual os núcleos formam-se sobre interfaces existentes (bolhas, impurezas, agentes nucleantes, etc.) e possuem composição química diferente do vidro precursor. Os núcleos formados que alcançarem um tamanho crítico, representado pelo raio crítico, r^* ; Figura 5 [25], poderão continuar a crescer por meio da deposição de material sobre os mesmos até a formação de cristais propriamente ditos. Este é o processo de *crescimento de cristais*, cuja relevância está na determinação da morfologia do cristal.

A cristalização também pode ser *volumétrica* ou *superficial*. A *cristalização volumétrica* ocorre quando os cristais formam-se ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro precursor. Por outro lado, a *cristalização superficial* ocorre na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular a sua superfície livre. A direção de crescimento e a velocidade são funções dos gradientes químicos e térmicos. Montedo [22] também observou que os materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA possuem tendência à cristalização superficial, devido a relação entre T_g e T_m encontrada (0,68). A literatura aborda que a cristalização seria volumétrica para relação T_g/T_m inferior a 0,58 e superficial para T_g/T_m superior a este valor. Os vidros devem possuir tendência à cristalização superficial de leve à moderada, se a intenção é obter materiais vitrocerâmicos densos por sinterização de pós [26-27]. Testes preliminares [28] com o sistema LZSA mostraram que a variação no teor de alumina permite a obtenção de uma larga faixa de CET ($5-10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

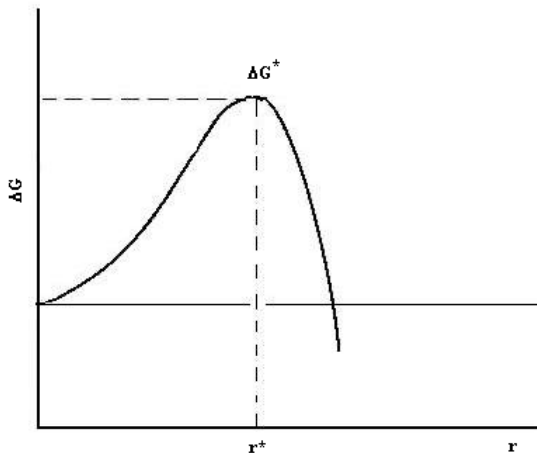


Figura 5: Energia Livre do núcleo em função do raio [25].

3.5 A COLAGEM DE FITAS

A colagem de fitas (*tape casting*) é uma técnica bastante utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, finas (de 0,025 a 1 mm), com áreas superficiais grandes [29]. Permite ainda o processamento de diferentes tipos de matérias-primas, sejam elas pós cerâmicos, vítreos ou metálicos. Por essa razão, é considerada técnica fundamental e de grande interesse pelas indústrias de produção de células a combustíveis, pacotes multicamadas e materiais com gradiente de propriedades. Isto porque permite que os *tapes* ainda no estado a verde, isto é, previamente às etapas de tratamento térmico, possam ser pós-processados a fim de se obter materiais com perfil específico ou laminados densos [30].

O processo consiste na preparação de uma suspensão de um pó cerâmico e na colagem dessa suspensão sobre uma superfície coletora. A suspensão é formada basicamente pelo pó, solventes (água ou líquidos orgânicos), dispersantes, ligantes e plastificantes. A suspensão passa por processo de deaeração (remoção a vácuo das bolhas de ar) antes da colagem. A fita é colada em temperaturas controladas de secagem e depois da evaporação do solvente, resta um filme flexível, que é separado da superfície e pode ser enrolado, cortado, estampado ou laminado. Posteriormente, o material a verde é tratado termicamente para eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado a fim de se obter

estrutura e densificação desejada [31]. A Figura 6 apresenta um fluxograma das etapas fundamentais do processo.

A suspensão preparada para esse sistema pode ser classificada de acordo com o tipo de solvente utilizado. Em geral, são usados solventes orgânicos não aquosos como álcoois, cetonas ou hidrocarbonetos, pois apresentam vantagens como baixo ponto de ebulição e evitam que ocorra hidratação do pó cerâmico. Entretanto, o uso destes solventes requer cuidado especial, pois são inflamáveis e tóxicos [32]. O sistema aquoso tem a vantagem de ser atóxico, não-inflamável e barato, e, mesmo apresentando baixa volatilidade, tendência à formação de bolhas e instabilidade das suspensões frente a mudanças de pH [33-34], são as mais promissoras alternativas, pois aliam baixo custo à preservação do meio ambiente. O desenvolvimento de aditivos de base aquosa como dispersantes e ligantes têm permitido a fabricação de folhas cerâmicas pelo processo de colagem de fitas em meio aquoso em substituição ao uso de solventes de base orgânica [32, 35].

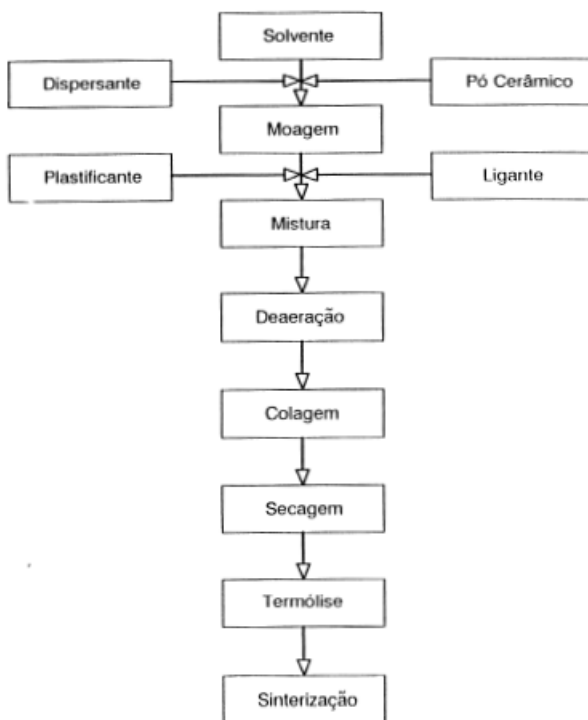


Figura 6: Fluxograma das etapas fundamentais do processo de colagem de fitas [31]

Basicamente, no *tape casting* a suspensão cerâmica é vazada num reservatório atrás de uma lâmina niveladora (*doctor blade*) e a superfície coletora se move sob a mesma. O volume de suspensão depositado, a velocidade de colagem e o espaçamento entre a lâmina niveladora e a superfície coletora define a espessura inicial da fita que está sendo colada. A secagem ocorre durante a produção da fita que passa pela lâmina niveladora entrando na matriz com temperatura controlada [29]. A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático de um típico processo de *tape casting*.

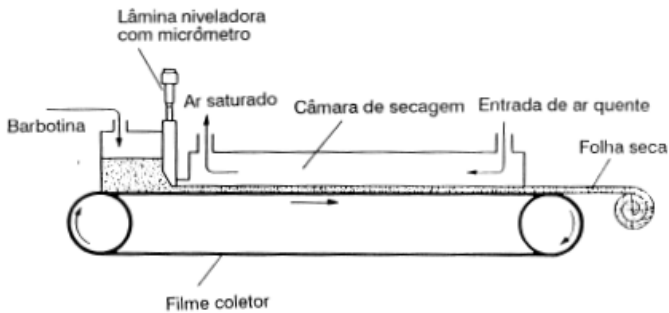


Figura 7: Diagrama esquemático de um típico processo de *tape casting* ^[31].

3.5.1 Pó cerâmico

Em qualquer processamento de materiais é essencial que a matéria-prima inicial seja bem caracterizada. Os parâmetros iniciais mais importantes para o controle dos pós cerâmicos processados em suspensões para *tape casting* são a distribuição e tamanho médio de partículas, área superficial, densidade real (teórica) e morfologia do pó, bem como nível de impurezas. Um pó bem caracterizado é necessário para aumentar a confiabilidade no processo cerâmico, em particular no sistema aquoso de colagem de fitas. Para uma boa densificação, o pó deve ter um tamanho de partícula pequeno. Entretanto, tamanhos de partícula muito pequenos e áreas de superfície específicas muito grandes não são convenientes por causar maior retração das fitas além de exigir maior concentração de aditivos [31]. Em geral, pós cerâmicos com tamanhos médios de partícula entre 0,5 e 5 μm e áreas de superfície específicas de 2 a 8 m^2/g são processados por *tape casting* para várias aplicações [36-38].

3.5.2 Solvente

O solvente dissolve os materiais orgânicos (dispersantes, ligantes e plastificantes) e os distribui uniformemente por toda suspensão. É o veículo que mantém as partículas cerâmicas em

suspensão até que ele evapore e reste uma fita densa. Eles devem ser quimicamente inertes em relação aos pós cerâmicos utilizados, ter um baixo ponto de ebulição (termólise a temperaturas mais baixas) e uma baixa viscosidade (melhor escoamento na colagem) [32,35]. A maior parte das práticas comerciais de fabricação usa sistemas não-aquosos, que oferecem as vantagens de ter um baixo ponto de ebulição e evitar a hidratação dos pós cerâmicos. Por outro lado, solventes orgânicos requerem precauções especiais no tocante à toxidez e inflamabilidade [31]. A utilização de água como solvente no sistema de colagem de fitas cerâmicas apresenta desvantagens em relação aos solventes orgânicos como secagem mais lenta, instabilidades de pH e alta tendência à formação de bolhas. Portanto, a produção de fitas apropriadas depende fortemente de um controle rígido dessas variáveis [34,39].

Considerada como solvente universal, a água apresenta um caráter iônico bastante elevado. Quando em contato com a superfície de óxidos dispersos, tais como SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 , observa-se uma hidratação na superfície desses óxidos, devido a sua reação com os íons H_3O^+ e OH^- . A presença desses íons na superfície das partículas, íons determinantes de potencial, é responsável por mudanças na carga de superfície quando da alteração no pH da solução [20]. Quando em meio iônico ou na presença de outros eletrólitos, essas partículas carregadas adsorvem cargas opostas à carga superficial originando uma camada relativamente imóvel de íons, contra-íons, denominada camada de Stern. Para distâncias superiores a camada de Stern, com relação à superfície da partícula, a concentração desses contra-íons diminui gradativamente dando origem a uma camada difusa de íons adsorvidos à camada de Stern [20]. Esse modelo, denominado modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE), pode ser mais facilmente visualizado na Figura 8 [40].

A medida da diferença de potencial elétrico entre essa camada difusa e a dispersão eletricamente neutra é denominada potencial zeta, ζ , e pode ser determinado por medidas das propriedades eletrocinéticas da suspensão. O pH no qual o potencial zeta é nulo denomina-se ponto isoelétrico (IEP) [20]. Para partículas superficialmente hidratadas, devido a sua reação com OH^- ou H_3O^+ , o aumento ou diminuição do pH com relação ao IEP aumenta a mobilidade das partículas, bem como o potencial zeta. Se dois sistemas de diferentes valores de ζ forem comparados, permanecendo todos os outros fatores iguais, espera-se que o sistema que apresente maior valor de ζ , em módulo, seja mais estável em relação à sedimentação [41].

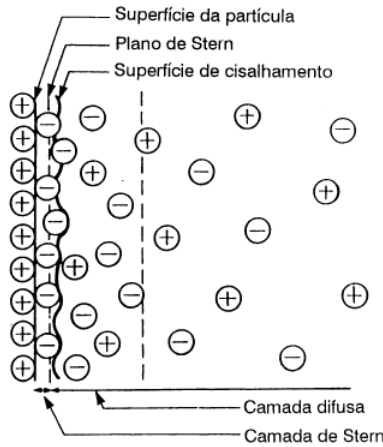


Figura 8: Esquema de dupla camada elétrica (DCE) ^[40].

3.5.3 Dispersante

Os dispersantes atuam nas partículas cerâmicas e as mantêm dispersas na suspensão conferindo estabilidade. A interação repulsiva entre as partículas é promovida por meio de mecanismos eletrostáticos e/ou estéricos, dependendo das características físico-químicas dos dispersantes adicionados. Esse aditivo é usado em pequenas quantidades e deve ser eliminado por termólise, sem deixar resíduos no corpo sinterizado [31]. Medidas de potencial zeta (ζ) auxiliam no controle da estabilidade das suspensões bem como na decisão do dispersante e ser utilizado. Há um valor ótimo de dispersante que proporciona viscosidade mínima e densidade a verde máxima, que pode ser determinado experimentalmente [42]. Esse valor pode ser obtido não só por medidas de viscosidade, como também por medidas de adsorção ou potencial zeta (ζ), como por exemplo, para concentrações variáveis de éster do ácido fosfórico em etanol (Figura 9).

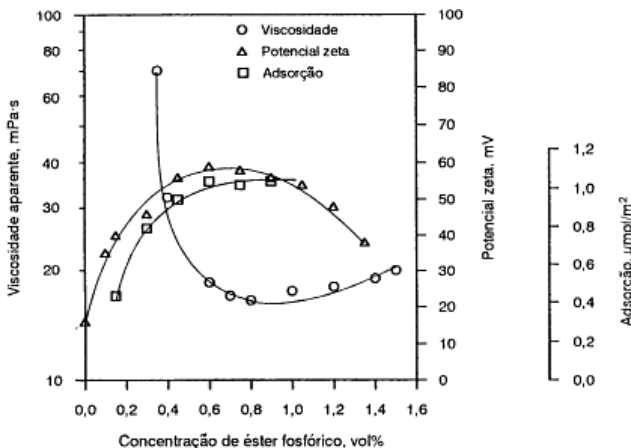


Figura 9: Viscosidade, adsorção e potencial zeta como função da concentração de éster do ácido fosfórico ^[43].

3.5.4 Ligante

O ligante é um dos aditivos mais importantes no processo de obtenção de fitas cerâmicas. O ligante suporta a rede que mantém todo o sistema químico unido para facilitar o processo. Diz-se que o corpo a verde é uma matriz polimérica impregnada com uma grande quantidade de pó cerâmico. O ligante adicionado a suspensão confere ao corpo a verde maior resistência mecânica (de modo que possa ser manuseado e/ou armazenado) [31]. Ligantes acrílicos são muito usados no processo de colagem de fitas. Dentre os seus benefícios, se incluem custo, resistência, solubilidade, habilidade de mudança da T_g (temperatura de transição vítrea) e, com relação ao mecanismo de decomposição eles se soltam e evaporam, ao contrário de outros tipos de ligantes (vinílicos, por exemplo, também muito utilizados no *tape casting*) que queimam (oxidam) [29]. Os avanços tecnológicos em aditivos de base aquosa, especialmente emulsões de ligantes acrílicos de base aquosa, permitiram a substituição do uso de solventes orgânicos em *tape casting* de suspensões cerâmicas pela prática do processo em meio aquoso [32].

3.5.5 Plastificantes

Os plastificantes melhoram a distribuição dos ligantes na suspensão, o que confere a flexibilidade das folhas cerâmicas a verde. Através da seleção adequada do sistema ligante-plastificante e do ajuste de suas concentrações é possível variar e melhorar a flexibilidade da fita. Os plastificantes são imprescindíveis para o melhor manuseio das fitas a verde e para facilitar a separação destas da superfície em que são coladas [31]. Os plastificantes mais comumente utilizados são glicóis, como o polietilenoglicol (PEG) e glicerina, entre outros.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental e os materiais utilizados descritos a seguir podem ser divididos em três partes: um estudo detalhado das propriedades intrínsecas do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA obtido para este trabalho; a rota do processo de fabricação das fitas, *tape casting*, desde a preparação das suspensões, incluindo um delineamento experimental, até a sinterização e cristalização dos laminados; enfim, a avaliação final resultante da caracterização microestrutural tanto dos laminados multicamadas de LZSA produzidos quanto das amostras bicamadas selante-interconector processadas.

4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PÓ VÍTREO PRECURSOR DO SISTEMA VITROCERÂMICO LZSA

4.1.1 Obtenção da frita e análise química

A composição química das matérias-primas utilizadas para obtenção da frita do vidro precursor do sistema LZSA em estudo bem como a quantidade empregada de cada uma delas (% em massa) na formulação desta composição estão expostas respectivamente nas Tabelas 4 e 5. Os lotes de frita produzidos a partir desta formulação foram obtidos em escala industrial em forno de fusão de fritas contínuo, a óleo, a $1480 \pm 5^\circ\text{C}$ por cerca de 5 h com posterior resfriamento em água. A empresa onde foi realizado este processo foi a Colorminas Colorifício e Mineração Ltda, localizada no município de Içara, SC, Brasil. A composição química final dos lotes produzidos que corresponde à composição química da frita em estudo é mostrada na Tabela 6 [22].

Tabela 4: Composição química das matérias-primas utilizadas para fabricação da frita LZSA ^[22]

Composição química (% em massa)	Matérias-primas			
	Carbonato de Lítio	Espudomênio	Quartzo	Silicato de Zircônio
SiO₂	0,1	63,8	99,6	32,6
Al₂O₃	0,1	26,9	0,1	0,5
ZrO₂	0	0	0	6,6
Li₂O	40,1	6,2	0	0
K₂O	0	0,4	0	0
Na₂O	0,3	1,4	0	0,1
TiO₂	0	0	0,1	0,1
Fe₂O₃	0	0,1	0,1	0,1
CaO	0,1	0,1	0	0,1
MgO	0,7	0	0	0,6
P.F.	58,6	1	0,1	0,2

Tabela 5: Quantidade em massa de cada matéria-prima empregada na formulação de frita LZSA ^[22]

Matéria-prima	Composição (% em massa)
Carbonato de lítio	21,7
Espudomênio	22
Quartzo	39,8
Silicato de zircônio	16,5

Tabela 6: Composição química do vidro precursor do sistema vitrocerâmico LZSA em estudo ^[22]

Óxido constituinte (% em massa)	LZSA
SiO₂	59,39
Al₂O₃	13,57
ZrO₂	15,61
Li₂O	8,64
K₂O	0,31
Na₂O	0,70
TiO₂	0,09
Fe₂O₃	0,22
CaO	0,62
MgO	0,02
P₂O₅	0,82

4.1.2 Distribuição e tamanho médio de partícula

A moagem da frita foi realizada em moinho de bolas (TECNAL, TE 500) em meio aquoso com elementos moedores de alumina. A moagem se sucedeu por um período de 144h, com o objetivo de se atingir tamanhos médios de partícula em torno de 5 μ m. As análises de distribuição de tamanhos de partículas foram realizadas em um analisador de partículas a laser (CILAS 1064), LAMIR, UFPR, nos períodos de 72 e 144h.

4.1.3 Densidade real

A densidade real, ρ_r , do pó vítreo precursor foi medida por picnometria a gás, em multipicnômetro (QUANTACHROME, MVP 4DC, EUA).

4.1.4 Potencial Zeta

A medida de potencial zeta foi realizada em suspensão aquosa 1 m% do pó em estudo com objetivo de avaliar a variação de cargas superficiais do pó em função do pH da suspensão. A análise foi feita em equipamento Zetasizer (Malvern ZEN3600, EUA) com sistema de titulação automática de soluções de NaOH e HCl para ajustes dos pHs ácido e básico, varrendo um intervalo de pH entre 3 e 12.

A partir da curva resultante do ensaio, com a definição do ponto isoelétrico (IEP), ou seja, o ponto onde as cargas superficiais se anulam e há floculação, pode-se escolher o dispersante a ser utilizado na defloculação das suspensões em função do pH de trabalho e trabalhar com suspensões mais estáveis e homogêneas. Suspensões homogeneamente dispersas conduzem a folhas cerâmicas com maior valor de densidade a verde e menor quantidade de defeitos como presença de aglomerados e trincas [29].

4.1.5 Análises Térmicas

Com o objetivo de verificar as propriedades térmicas do pó vítreo precursor como temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) foi realizada análise térmica diferencial (ATD) em equipamento (Netzsch, STA 409C), ao ar, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de temperatura entre 30 e 1000°C .

Para determinação da temperatura de sinterização (T_s) foi realizada uma análise dilatométrica em dilatômetro (BP Engenharia RB 115, Brasil), ao ar, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de temperatura entre 30 e 1000°C .

4.1.5 Otimização da sinterização e cristalização do pó vítreo precursor

Para estudo e otimização do processo de sinterização e cristalização do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA

foram produzidos corpos de prova cilíndricos (pastilhas) e tratados termicamente em forno tipo Mufla (JUNG, J200, Brasil) desde a temperatura ambiente até as temperaturas de 700, 725, 750, 775, 800, 850, 900 e 950°C em patamares de 60 e 120min para cada tratamento. Para todos os tratamentos seguiu-se uma taxa de aquecimento de 1°C/min. As pastilhas foram compactadas em prensa hidráulica manual (Danly, PH11) com célula de carga acoplada (MK, CT-40T/MMK-1030) utilizando uma matriz de 9,7mm de diâmetro e pressão de compactação de 220MPa. Para cada tratamento realizado foram analisados 4 corpos de prova e avaliados segundo sua densidade do corpo a verde, $\rho_{ap'}$, (método geométrico, equação 1), densidade do corpo sinterizado e/ou tratado, $\rho_{ap''}$, (método de Arquimedes, equação 2) densidade relativa, ρ_{rel} , (equação 3) e retração linear, RL, (método geométrico, equação 4) representadas a seguir:

$$\rho_{ap'} = m/V \quad (\text{equação 1})$$

onde m representa a massa em gramas do corpo a verde e V o volume medido em g/cm³ do corpo a verde;

$$\rho_{ap''} = (m_1/(m_2-m_3)) \times \rho_l \quad (\text{equação 2})$$

onde m_1 representa massa em gramas do corpo sinterizado ao ar, m_2 a massa úmida em gramas do corpo sinterizado ao ar, ou seja, a massa do corpo sinterizado com os poros preenchidos pelo líquido de imersão depois de feito vácuo por 1h em água deionizada, m_3 a massa do corpo sinterizado úmido, medida quando imerso em água deionizada e ρ_l representa a densidade do líquido de imersão, ou seja, 1g/cm³;

$$\rho_{rel} = \rho_{ap''} / \rho_r \quad (\text{equação 3})$$

$$RL = (\Delta L/L_0) \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

onde ΔL representa a variação do diâmetro do corpo de prova (final – inicial) e L_0 o diâmetro inicial medidos em mm.

As medições das massas das amostras para os cálculos de densidade tanto do corpo a verde quanto do corpo sinterizado foram realizadas em balança digital analítica (Mettler Toledo, XS204, Brasil).

4.1.6 Caracterização cristalográfica

O pó vítreo precursor bem como as pastilhas tratadas termicamente nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C em ambos patamares de 60 e 120 min, foram avaliados por difração de raios x para identificação e análise da evolução das fases cristalinas. As medidas foram realizadas em difratômetro (PHILIPS ANALITICAL, PW-1830), LAMIR, UFPR, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre (Cu), potência de 40kV e 40mA, passo de leitura de 0,02°, tempo de passo de 0,5s e intervalo de medida, em 2θ , de 13 a 70°. Para identificação das fases cristalinas formadas, foi utilizado o banco de dados ICDD.

4.1.7 Caracterização dielétrica

As pastilhas tratadas termicamente a 900°C por 60min foram caracterizadas de acordo com suas propriedades dielétricas em função da temperatura no Laboratório de Circuitos Integrados, LCI, EEL/UFSC. Amostras cilíndricas das mesmas com dimensões de 8,3 x 1,8mm foram recobertas com uma fina camada de Au (70nm) sobre as duas superfícies para servir de eletrodo e estabelecer o contato elétrico com os fios acoplados às mesmas para medição. A metalização foi feita em pulverizador de alto vácuo (10^{-2} mbar), (Leika, EM SCD500, Alemanha).

As amostras foram colocadas em uma câmara térmica (TPS, Tenney) de capacidade de aquecimento até 180°C e as medidas foram tomadas em sete pontos, após estabilização da temperatura, a 25, 45, 60, 90, 120, 150 e 180°C. Os fios conectados às amostras foram ligados a uma ponte RLC (HP, 4284A) onde foi medida capacitância (C_p) e resistência (R_p) do material em paralelo, bem como tangente de perda dielétrica (δ), a uma frequência de 1MHz e amplitude de 1V. Com base nesses valores medidos e nas dimensões da amostra e dos eletrodos, foi possível calcular valores de constante dielétrica relativa, ϵ_r (equação 5) e de resistividade, ρ (equação 6) em função da temperatura de ensaio:

$$C_p = (\epsilon_0 \epsilon_r A)/d \quad (\text{equação 5})$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material, ϵ_0 é a constante dielétrica do ar ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), A é área recoberta com Au, ou seja, a mesma da superfície da amostra (πr^2) e d a espessura da amostra.

$$\rho = (R_p A)/d \quad (\text{equação 6})$$

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Água deionizada foi utilizada como solvente nas suspensões preparadas neste trabalho. Como agente dispersante utilizou-se poliacrilato de amônia (PAA) (Darvan 821A, EUA) e como sistema ligante-plastificante-antiespumante foi escolhido um ligante acrílico de base aquosa (WB4101, Polymer Innovations, EUA) que contém plastificante (PEG, polietilenoglicol) e agente anti-espumante em sua fórmula.

As suspensões foram preparadas em moinho de bolas (TECNAL, TE500) seguindo dois estágios: no primeiro estágio de moagem, foram misturados o solvente, dispersante (valor fixado em 1%*m*), 1,5% ligante (recomendação do fabricante) e o pó LZSA seco (200°C, 2h). Ao final do primeiro estágio, foi controlado o pH das suspensões com auxílio de um phmetro de bancada (PH TEK, PHS-3B). No segundo estágio de moagem foi acrescentada a quantidade adequada de ligante e ao final deste, foi feito novamente o controle do pH e analisado o comportamento reológico das suspensões em um viscosímetro rotacional (Haake VT550, Alemanha) num intervalo de taxa de cisalhamento de 0,02 a 50s⁻¹. A viscosidade aparente das suspensões foi determinada segundo o melhor ajuste das curvas aplicado ao modelo de Casson (equação 7):

$$\tau^{0,5} = \eta_{\infty}^{0,5} \gamma^{0,5} + \tau_0^{0,5} \quad (\text{equação 7})$$

onde τ representa a tensão de cisalhamento (Pa) em cada ponto, γ a taxa de cisalhamento aplicada (s⁻¹), τ_0 a tensão inicial de escoamento e η_{∞} a viscosidade aparente assintótica de Casson.

A otimização da estabilidade e reologia das suspensões de LZSA foi definida através de um delineamento experimental (DOE), fatorial simples, 2³, (Tabela 7) analisando os efeitos e influências de três

parâmetros: carga de sólidos variando de 50 a 55% em massa, quantidade de ligante no segundo estágio de moagem de 20 a 24% em massa, e tempo de moagem variando de 18 a 24h para o primeiro estágio e de 6 a 18h para o segundo estágio de moagem.

Tabela 7: Delineamento experimental de otimização das suspensões

Suspensões	Sólidos (m%)	Ligante (m%)	Tempo de moagem 1º estágio (h)	Tempo de moagem 2º estágio (h)
1	50	20	18	6
2	50	20	24	18
3	50	24	18	6
4	50	24	24	18
5	55	20	18	6
6	55	20	24	18
7	55	24	18	6
8	55	24	24	18

4.3 COLAGEM, SECAGEM E LAMINAÇÃO DAS FITAS

As suspensões que apresentaram a reologia ($1000 < \text{viscosidade} < 4000 \text{ mPa.s}$ a $0,02 - 50 \text{ s}^{-1}$) e estabilidade adequada ($\Delta V (\text{pH}_{\text{slip}} - \text{IEP}) > 40 \text{ mV}$) para produção dos filmes foram coladas em uma máquina de colagem de fitas (Richard E. Mistler, Inc., CC-1200, EUA) com filme coletor móvel composto por polietileno-tereftalato revestido superficialmente por uma fina camada de silicone (Mylar, G10JRM). A colagem se deu a uma velocidade de 6 cm/min através de uma lâmina niveladora estacionária (*doctor blade*) regulada manualmente para se atingir uma espessura final da fita seca em torno de 100-150 μm . A Figura 10 mostra um detalhe da matriz de colagem (equipamento) e da lâmina niveladora (*doctor blade*). O processo de secagem foi feito a temperatura ambiente, dentro da máquina, por 24h.



Figura 10: Matriz de colagem e lâmina niveladora.

Laminados quadrados (20mm x 20mm) de 10 camadas (somente LZSA) de cada fita produzida, foram obtidos utilizando uma termoprensa (Schultz, PTH 15, Brasil) com controle de pressão em torno de 30MPa e temperatura de 60°C. Os laminados foram cortados e empilhados segundo o esquema representado na Figura 11, girando cada corte sempre em 90°, de modo a formar uma rede na orientação preferencial das partículas de pó e moléculas de ligante que se forma na colagem e reduzir assim, defeitos oriundos da retração diferenciada de cada tape individual durante o tratamento térmico [30]. Para cada fita processada, foram produzidos 3 amostras de laminados, cada um com 10 camadas de filme.

Laminados quadrados (20mm x 20mm) das fitas que resultaram em sinterizados mais densos e microestrutura mais homogênea e livre de defeitos como delaminações também foram processados como uma bicamada: vidro (LZSA) sobre o metal interconector (aço AISI 430) de aproximadamente 400µm de espessura para avaliação da compatibilidade química e termomecânica do selante com o aço no processo de sinterização e cristalização. A densidade aparente a verde (ρ_{ap}) dos laminados 10 camadas LZSA foi calculada geometricamente.

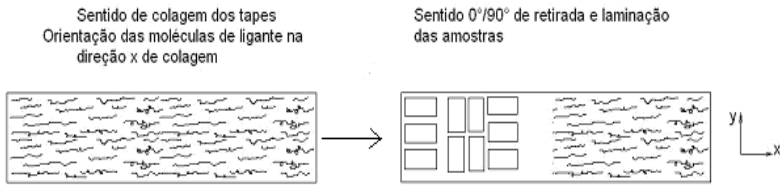


Figura 11: Esquema mostrando o corte e orientação dos tapes processados para laminação^[30].

4.4 SINTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DAS FITAS

Os laminados de LZSA 10 camadas de cada fita produzida foram submetidos a sinterização e cristalização em forno tipo Mufla (JUNG, J200) a uma taxa de 0,5°C/min até 350°C com patamar de 30min para remoção total dos aditivos orgânicos e em seguida o ciclo seguiu a 5°C/min até a temperatura de sinterização, 750°C, com patamar de 60min. Os laminados também foram submetidos ao tratamento térmico para análise da cristalização nas temperaturas de 800°C, 850°C e 900°C com patamar de 60min seguindo o mesmo ciclo de remoção descrito neste item. A densidade aparente dos laminados sinterizados (ρ_{ap}) foi medida pelo método de Arquimedes e a retração linear (RL) calculada geometricamente e estes resultados comparados aqueles obtidos no estudo das propriedades intrínsecas do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA, as pastilhas, produzidas sem passar pelo processo de colagem de fitas.

4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Para análise da microestrutura e distribuição das fases cristalinas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados e cristalizados foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, em equipamento (JEOL, JSM-6390LV) analisando a seção transversal polida dessas amostras. O mesmo procedimento se sucedeu para a avaliação da compatibilidade química e termomecânica do conjunto selante-metal interconector (LZSA/AISI430) analisando a existência ou não de defeitos como trincas e delaminações junto as suas interfaces.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ VÍTREO PRECURSOR

A Figura 12 mostra os resultados obtidos nas análises granulométricas realizadas para os períodos de 72 e 144h de moagem. Com 72h de moagem o pó apresentava diâmetro médio de partícula de $8,5\mu\text{m}$. Com 144h de moagem o diâmetro médio de partícula observado, d_{50} , foi de $5,8\mu\text{m}$. Este resultado foi escolhido para todo o processo de estudo deste trabalho, pois além de apresentar uma distribuição relativamente larga de tamanhos, o que facilita o empacotamento das partículas, testes preliminares garantiram a obtenção de filmes finos ($\sim 100\mu\text{m}$ de espessura) e visualmente densos e homogêneos. A literatura também demonstra que fitas densas e homogêneas de YSZ e alumina são produzidas por tape casting com tamanhos médios de partícula variando entre 0,5 a aproximadamente $5\mu\text{m}$ [29, 36-38].

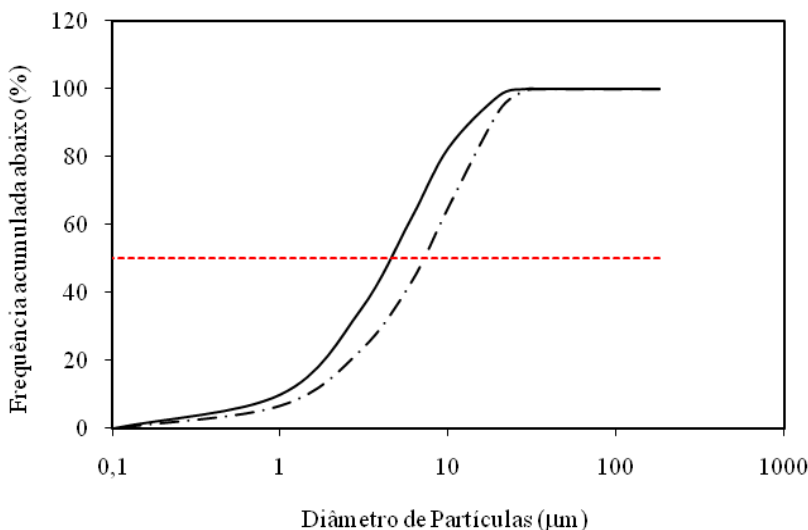


Figura 12: Distribuição granulométrica com 72h e 144h de moagem

A densidade real, ρ_r , medida no ensaio de picnometria foi de $2,71\text{ g/cm}^3$. Para obtenção de fitas densas por colagem e

conseqüentemente selantes herméticos, espera-se que sejam obtidas amostras finais com densidade relativa, ρ_r , acima de 95%. A curva de potencial zeta, ζ , juntamente com a localização do ponto isoelétrico (IEP = 5,95), é apresentada na Figura 13.

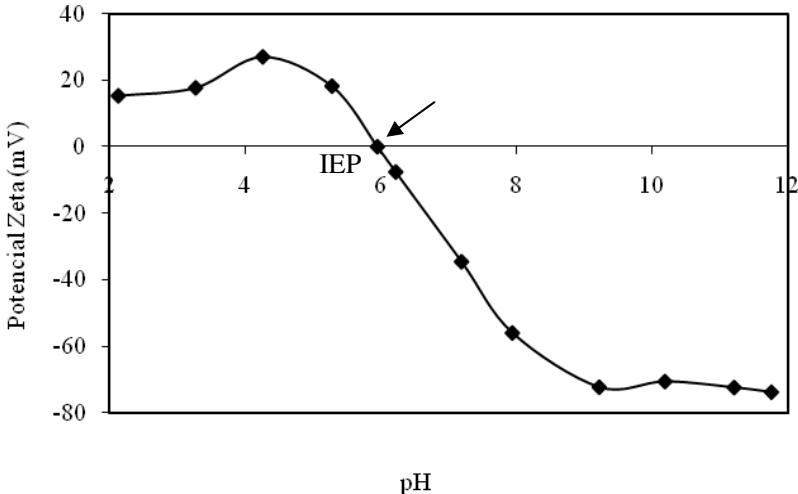


Figura 13: Curva de potencial zeta do pó vítreo precursor em solução aquosa 1% m

Uma vez que o ponto isoelétrico é o ponto onde as cargas superficiais das partículas tendem a um equilíbrio, neutralizando-se, as suspensões tendem ao estado de floculação neste e próximo a este valor. Estudos confirmam que suspensões eletrostaticamente estáveis são observadas para valores, em módulo, maiores que 30mV [46]. O pH inicial desta medida, 9,63, mostrou que a suspensão 1% m do pó vítreo precursor LZSA já se encontrava eletrostaticamente estável, pois $\zeta > 60\text{mV}$. Entretanto, devido à alta carga de sólidos utilizada nas suspensões aquosas para *tape casting*, é necessário o uso de dispersantes para que estes mantenham as partículas em suspensão evitando a rápida decantação, o que não é desejável neste processo. Gomes [30] observou que a adição de 1% m de poliacrilato de amônio em suspensões aquosas 2% m de LZSA não alterou o IEP do sistema. Além disso, a escolha do dispersante de caráter básico, o poliacrilato de amônio (PAA) neste estudo, garantiu a estabilidade das suspensões mantendo as partículas

dispersas e elevando seu pH inicial a fim de que após a adição do ligante (WB4101) de caráter um pouco ácido (pH 6-7) as suspensões se mantivessem dispersas de acordo com o controle de pH durante o preparo das mesmas relacionados com a curva da Figura 15. Isto será também verificado nos resultados apresentados no item 5.2.

A Figura 14 apresenta a curva resultante da análise térmica diferencial (ATD) realizada para o pó LZSA em estudo. O pico exotérmico localizado a aproximadamente 800°C, indica a temperatura de cristalização, T_c . A elevação que ocorre na curva com leve pico endotérmico em 930°C indica o início da fusão das fases cristalinas. Observando a análise dilatométrica, Figura 15, pode-se perceber que o processo de sinterização se dá num intervalo de aproximadamente 170°C, iniciando-se por volta de 580°C e completando-se próximo a 750°C. Também se observa uma leve expansão a partir de aproximadamente 940°C, o que confirma a análise anterior indicando início da fusão cristalina. A transição vítrea, T_g , deste material é mais evidenciada nesta figura podendo ser identificada pelo início do declínio da curva dilatométrica, que se dá por volta de 540°C, onde começa um fluxo viscoso partindo para o processo de densificação.

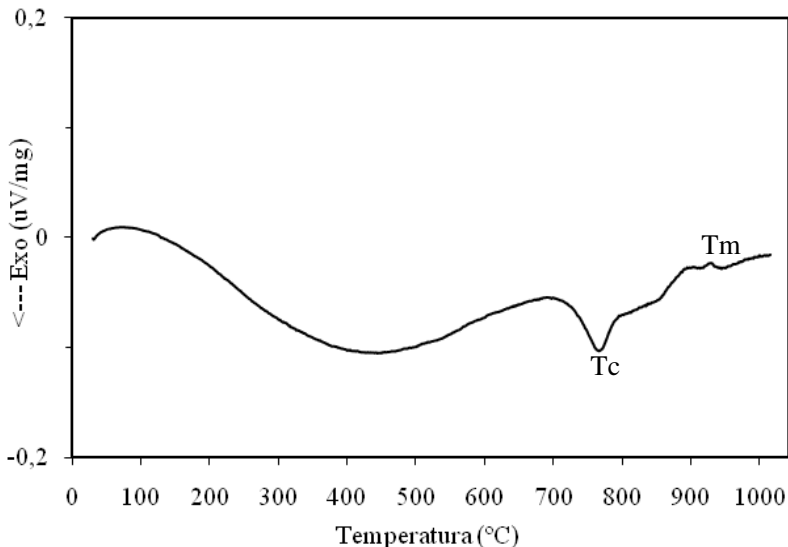


Figura 14: Análise térmica diferencial do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA

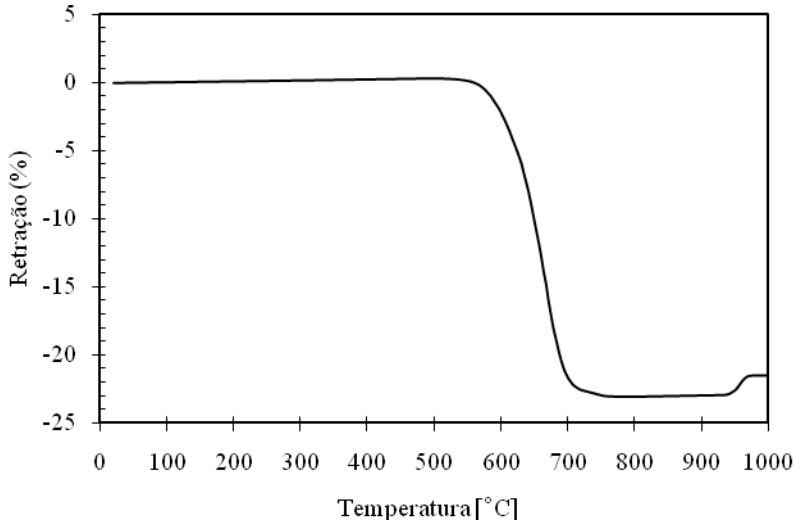


Figura 15: Análise dilatométrica do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA

Os valores médios e de desvio padrão de densidade do corpo a verde ($\rho_{ap'}$) e do corpo tratado (sinterização/cristalização, $\rho_{ap''}$) das pastilhas produzidas para otimização do estudo do processo de sinterização e cristalização do pó vítreo precursor são mostrados na Tabela 8. Cada linha representa os cálculos para média e desvio das 4 amostras (pastilhas) processadas na temperatura e patamar indicado na primeira coluna (por exemplo: LZSA_1_700-60 = temperatura 700°C, patamar 60min). Pode-se observar que os valores médios de densidade a verde das pastilhas compactadas ficaram em torno de 55% de densidade real do material (2,71g/cm³) e que nos tratamentos até 850°C, inclusive, a densidade do corpo, após o tratamento térmico, teve um ganho de aproximadamente 40%, caindo gradativamente a partir de 900°C, chegando a um ganho menor que 30% a 950°C, 120min.

Tabela 8: Valores médios de densidade das pastilhas à verde e sinterizadas e respectivos desvios padrão

Amostras	ρ_{ap} (g/cm ³)		$\rho_{ap'}$ (g/cm ³)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
LZSA_1_700-60	1,526	± 0,008	2,577	± 0,004
LZSA_2_700-120	1,514	± 0,014	2,569	± 0,004
LZSA_3_725-60	1,517	± 0,015	2,574	± 0,007
LZSA_4_725-120	1,524	± 0,023	2,575	± 0,004
LZSA_5_750-60	1,513	± 0,006	2,581	± 0,007
LZSA_6_750-120	1,514	± 0,011	2,564	± 0,004
LZSA_7_775-60	1,449	± 0,021	2,562	± 0,008
LZSA_8_775-120	1,471	± 0,007	2,575	± 0,005
LZSA_9_800-60	1,458	± 0,015	2,579	± 0,002
LZSA_10_800-120	1,477	± 0,004	2,574	± 0,004
LZSA_11_850-60	1,482	± 0,010	2,560	± 0,007
LZSA_12_850-120	1,472	± 0,006	2,562	± 0,010
LZSA_13_900-60	1,509	± 0,014	2,524	± 0,006
LZSA_14_900-120	1,500	± 0,010	2,440	± 0,026
LZSA_15_950-60	1,510	± 0,011	2,312	± 0,025
LZSA_16_950-120	1,519	± 0,033	2,244	± 0,033

O gráfico da Figura 16 avalia o resultado dos tratamentos em termos de densidade relativa, ρ_r , e desvio padrão. Entre 700 e 900°C a densidade relativa das pastilhas variou entre 93-95% com ótima reprodutibilidade (pequenos desvios), alcançando máximo valor a 750°C, 60min, 95,2%, o que confirma a temperatura de sinterização. Ao aumentar o tempo de patamar de 60 para 120min na temperatura de operação da SOFC, 900°C, a densidade relativa cai para 90%. Isto significa que ao manter a temperatura de operação constante (mudando de 60 para 120 min de patamar), o material pode diminuir sua eficiência devido a um possível aumento na porosidade resultante de devitrificações ocorridas ainda acima de 850°C e 900°C que estão adiante discutidas nas Figuras 20 e 21.

O gráfico da Figura 17 mostra menor reprodutibilidade nos valores de retração linear, porém evidencia a expansão ocorrida a partir de 900°C. É relevante comentar também que a máxima retração ocorre entre 775°C e 800°C.

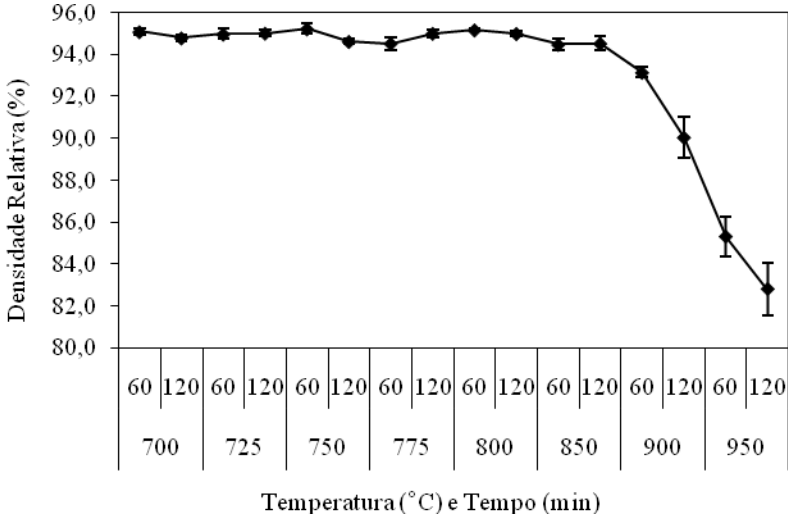


Figura 16: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização e tempo de patamar

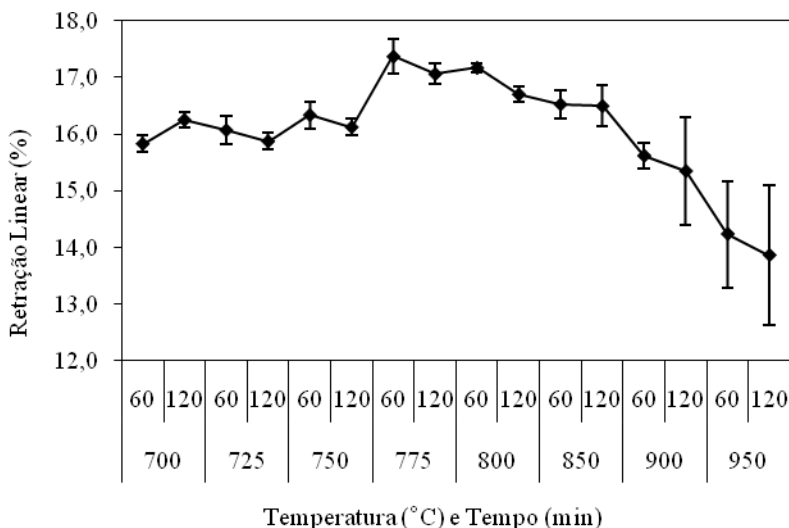


Figura 17: Retração linear em função da temperatura de sinterização e tempo de patamar

As análises estatísticas (ANOVA) realizadas em *software* (MINITAB 14) demonstram, com 95% de confiabilidade quando ajustados a um modelo linear, que não houve diferença significativa nos resultados de densidade relativa e retração linear quando da mudança no tempo de patamar de cada tratamento (valor $p \gg 0,05$), ao contrário da mudança na temperatura, que influenciou significativamente os dois resultados (valor $p \lll 0,05$); onde gl representa os graus de liberdade, SQ é a soma de quadrados, MQ a média quadrática, F a razão F , p o valor de p (nível de significância). Segundo a ANOVA, maiores valores da razão F e menores valores do valor de p são indicativos do melhor ajuste do modelo escolhido [47], que correlaciona a influência das variáveis de entrada sobre as propriedades investigadas. A influência da temperatura e do tempo em termos estatísticos sobre a densidade relativa, ρ_r , é mostrada na Tabela 9. Sobre a retração linear, os resultados estão expressos na Tabela 10.

Tabela 9: ANOVA para a influência da temperatura e do tempo de patamar sobre a densidade relativa

Fatores	parâmetros estatísticos				
	gl	SQ	MQ	F	p
Temperatura	7	206,12	29,45	28,39	0,000
Tempo	1	2,3	2,3	0,15	0,701

Tabela 10: ANOVA para a influência da temperatura e do tempo de patamar sobre a retração linear

Fatores	parâmetros estatísticos				
	gl	SQ	MQ	F	p
Temperatura	7	13,4831	1,9262	38,95	0,000
Tempo	1	0,13	0,13	0,13	0,722

A significância da influência da temperatura na densidade relativa e na retração linear das amostras já era esperada principalmente pelos resultados observados nas análises térmicas onde se observa que o material passa por várias transformações como: fluxo viscoso, sinterização, cristalização e até indicativos de início de fusão cristalina. Já a comprovação de que o fator tempo não teve influência significativa nestas duas situações explica a opção pelo patamar de 60min (mais curto e mais econômico) para os testes das sinterizações posteriores com os laminados. Importante ressaltar que uma influência significativa do tempo de patamar sobre a densidade e retração linear das amostras poderia acontecer no caso de testes por longos períodos como 10, 100, ou 1000h nas diferentes temperaturas.

O gráfico da Figura 18 ilustra uma comparação dos valores de retração linear das pastilhas de LZSA compactadas e tratadas com a pastilha LZSA tratada na análise dilatométrica. A retração ocorrida com a amostra utilizada no dilatômetro chega a ser aproximadamente 50% maior do que os valores daquelas tratadas no forno. Uma vez que no dilatômetro existe uma haste refratária mantida sob leve pressão por meio de uma mola sobre a amostra, essa carga pode ter influenciado na contração da mesma.

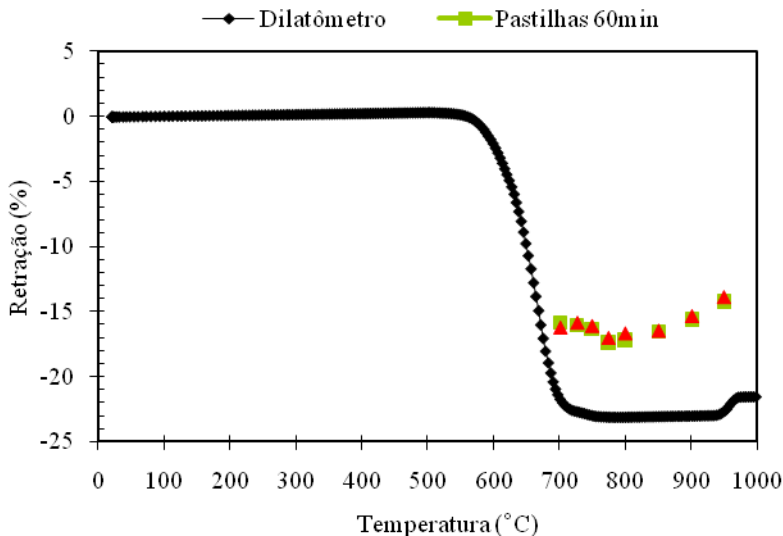


Figura 18: Análise dilatométrica do precursor LZSA sobre carga e livre de carga

O difratograma da Figura 19 mostra a característica amorfa do pó precursor em estudo, porém, observa-se alguns picos referentes ao dióxido de zircônio, ZrO_2 (ICDD 070343), cuja presença no pó vítreo é atribuída a algum processo de devitricação ocorrido na produção da frita, já observado nos seus primeiros estudos [22]. Já na Figura 20 observa-se os difratogramas das pastilhas tratadas a 800, 850, 900 e 950°C por 60min e nota-se, que a partir de 800°C, todas as principais fases cristalinas do sistema já estão formadas, com destaque para a fase espudomênio- β , $LiAlSi_3O_8$ (ICDD 350794) que é a fase predominante. Entre elas estão também o metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 (ICDD 700330), silicato de zircônio, $ZrSiO_4$ (ICDD 831374) e dióxido de zircônio, ZrO_2 (ICDD 070343). No gráfico da Figura 21 pode-se visualizar melhor a evolução das fases cristalinas das temperaturas ensaiadas em termos de intensidade dos picos (soma das alturas correspondentes aos principais picos), incluindo os patamares de 120min. A diferença no tempo de patamar não foi significativa no desenvolvimento das fases cristalinas, devido à constância observada nos gráficos, com exceção do $ZrSiO_4$, que teve um aumento considerável desde 800°C. Este aumento pode ser explicado pela reação do ZrO_2 com a SiO_2 da fase vítrea residual, o que mostra que mesmo após sinterização (densificação máxima) ainda há formação de cristais

(850, 900°C) que podem gerar poros, uma espécie de porosidade secundária, oriunda desta devitrificação, pois, neste sentido, ao mesmo tempo, a densidade e retração linear das amostras diminuem como visto anteriormente (Figuras 16 e 17).

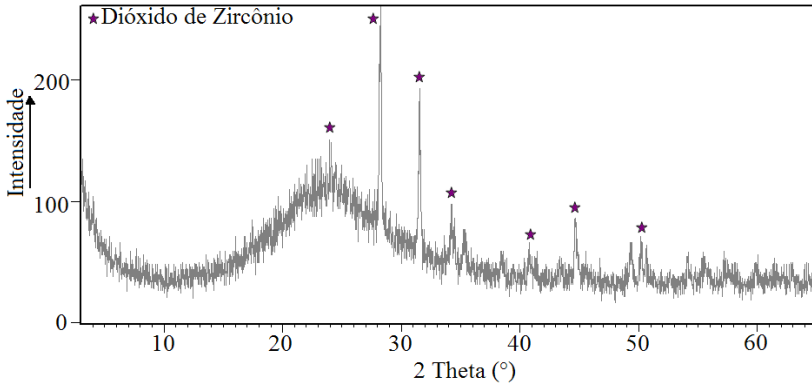


Figura 19: Difratograma do pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA

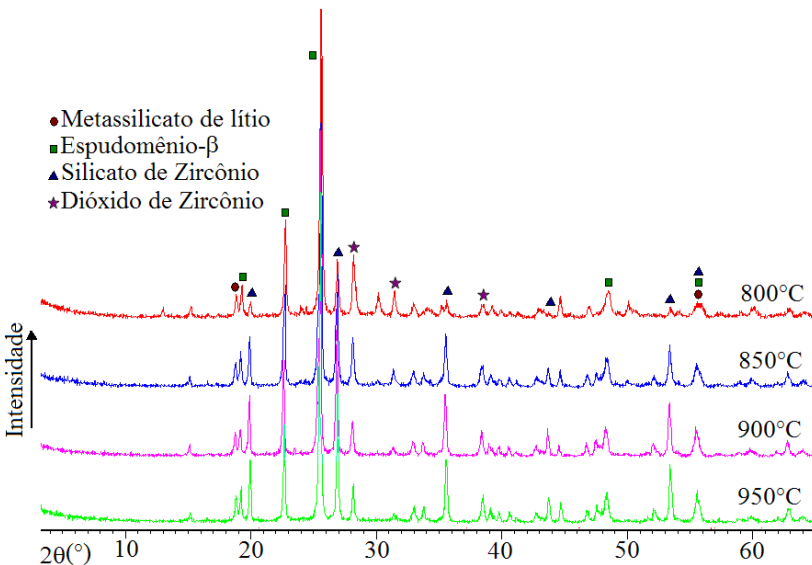


Figura 20: DRX em função da temperatura e identificação das fases cristalinas

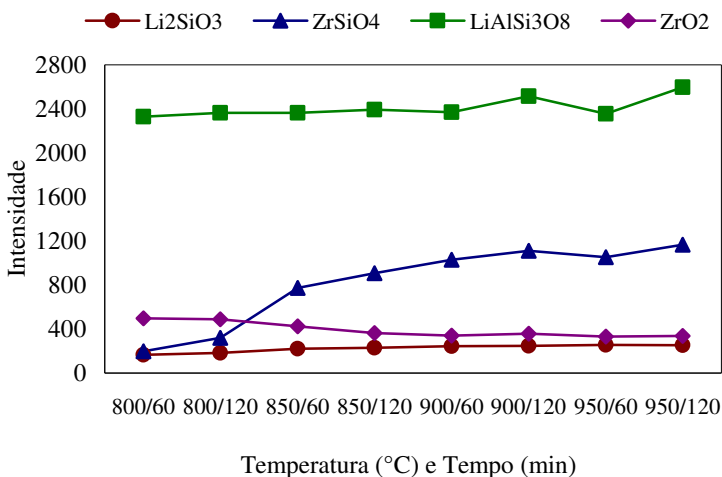


Figura 21: Evolução e desenvolvimento das fases cristalinas em função da temperatura com variação no patamar de 60 para 120min

5.2 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS SUSPENSÕES

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos de viscosidade aparente segundo o ajuste das curvas de fluxo, tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, ao modelo de Casson. O coeficiente de ajuste, r^2 , indica a confiabilidade no modelo. O modelo de Casson foi escolhido devido ao melhor coeficiente de ajuste das curvas perante outros modelos para fluidos pseudoplásticos como Bingham e Hershel-Burkley. O modelo de Casson é um modelo utilizado para explicar o comportamento de fluidos pseudoplásticos e independentes do tempo, onde o quociente entre a tensão cisalhante e a correspondente taxa de deformação decresce para taxas de deformação cisalhante crescentes. Assim, durante a colagem, a suspensão escoava com facilidade ao passar pela lâmina niveladora e, imediatamente após essa passagem, a viscosidade aumentava mantendo a superfície da fita nivelada evitando a separação das partículas cerâmicas antes da evaporação do solvente [20, 29].

Os resultados referentes às suspensões 7 e 8 não são mostrados devido à impossibilidade de processamento dessas composições oriunda

da alta carga de sólidos resultante do planejamento experimental (Tabela 7). As suspensões estão numeradas e nomeadas de acordo com a variação dos fatores, respectivamente carga de sólidos, teor de ligante e tempo de moagem.

Tabela 11: Viscosidade aparente e coeficiente de ajuste das curvas de fluxo segundo o modelo de Casson

Suspensões	Viscosidade aparente (mPa.s)	r²
LZSA_1_50S-20L-18-6	1127	0,99
LZSA_2_50S-20L-24-18	2761	0,99
LZSA_3_50S-24L-18-6	2847	0,99
LZSA_4_50S-24L-24-18	3662	0,99
LZSA_5_55S-20L-18-6	1285	0,99
LZSA_6_55S-20L-24-18	2310	0,99

Para análise da influência dos três fatores estudados neste planejamento, carga de sólidos (%m), ligante (%m) e tempo de moagem sobre a viscosidade das suspensões foi realizada novamente uma análise de variância, ANOVA, com nível de significância de 95%, quando ajustados a um modelo linear (Tabela 12). Nota-se, pelos valores de F e p, que o ligante influenciou majoritariamente a viscosidade das suspensões ($p < 0,05$), sendo o tempo de moagem pouco expressivo ($p = 0,185$) e o teor de sólidos não teve influência nenhuma sobre a viscosidade dentro desta variação (50-55 %m), $p >> 0,05$.

Tabela 12: ANOVA para a influência do teor de sólidos, ligante e tempo de moagem sobre a viscosidade das suspensões

Fatores	parâmetros estatísticos				
	gl	SQ	MQ	F	p
Sólidos (50-55% m)	1	160745	160745	0,11	0,757
Ligante (20-24% m)	1	6058681	6058681	11,17	0,016
Tempo de Moagem (24-18h / 18-6h)	1	2538005	2538005	2,25	0,185

5.2.1 Estabilidade das suspensões

A análise de potencial zeta realizada no pó vítreo precursor (Figura 13) juntamente com o controle de pH feito nas suspensões ao final do 1° e 2° estágio de moagem, permitiu o controle da estabilidade das suspensões fazendo uma comparação do pH de trabalho com a curva de potencial zeta. A Tabela 13 apresenta os valores de pH das suspensões ao final do primeiro e segundo estágio de moagem. Segundo a curva de potencial zeta, todos os valores medidos estão numa faixa ΔV ($pH_{slip} - IEP$) > 40 mV, o que garante suspensões eletrostaticamente estáveis. É nítido também que para tempos de moagem maiores, o pH assume valores maiores, o que representa que quanto maior o tempo de homogeneização neste caso, mais estável a suspensão. Para verificação desta influência do tempo de moagem sobre o pH e da possível influência dos outros fatores (teor de sólidos e ligante) sobre este parâmetro, a Tabela 14 mostra os resultados da análise de variância calculada, com nível de significância de 95%, quando ajustados a um modelo linear.

O valor de p para o fator tempo de moagem ($p < 0,05$) confirma estatisticamente a influência significativa deste sobre o pH das suspensões. Estes resultados, juntamente com a análise da Tabela 13, mostram a importância da moagem e da mistura para uma melhor homogeneização. Nos primeiros estágios de moagem onde estão presentes pó, solvente, dispersante e apenas 1,5% do ligante (para que não haja qualquer tipo de competição entre este e o anterior) acontece principalmente a quebra de aglomerados e a dispersão das partículas que se mantém em suspensão graças a ação do dispersante. O ligante atua principalmente no segundo estágio quando é adicionado por completo formando uma rede que envolve as partículas dispersas. Por isso a importância do tempo de moagem tanto no primeiro quanto no segundo estágio, para que haja uma boa quebra e dispersão das partículas e conseqüentemente uma boa atuação e mistura do ligante sobre as mesmas mantendo a suspensão estável.

Quanto ao teor de sólidos e ligante estudados, os resultados estatísticos mostram que estes não influenciaram significativamente o pH das suspensões ($p > 0,05$) como visto na Tabela 14.

Tabela 13: Valores de pH referentes ao final do 1º e 2º estágio de moagem das suspensões

Suspensões	pH (1º estágio)	pH (2º estágio)
LZSA_1_50S-20L-18-6	11,14	8,13
LZSA_2_50S-20L-24-18	11,44	8,81
LZSA_3_50S-24L-18-6	10,80	7,71
LZSA_4_50S-24L-24-18	11,09	8,81
LZSA_5_55S-20L-18-6	10,66	7,66
LZSA_6_55S-20L-24-18	11,04	8,57

Tabela 14: ANOVA para a influência do teor de sólidos, ligante e tempo de moagem sobre o pH das suspensões

Fatores	parâmetros estatísticos				
	gl	SQ	MQ	F	p
Sólidos (50-55% m)	1	0,205	0,205	0,89	0,381
Ligante (20-24% m)	1	0,061	0,061	0,24	0,64
Tempo de Moagem (24-18h / 18-6h)	1	1,1552	1,1552	16,32	0,007

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS A VERDE E SINTERIZADOS

Todas as fitas coladas referentes às suspensões analisadas apresentaram uma superfície aparentemente lisa, homogênea, livre de trincas e fácil de descolar do substrato quando secas. As espessuras das fitas secas variaram entre 130-140µm. As Tabelas 15, 16, 17 e 18 apresentam os valores médios e de desvio padrão de densidade do corpo a verde (ρ_{ap}) e do corpo tratado (sinterização/cristalização, $\rho_{ap'}$) dos laminados 10 camadas de LZSA produzidos. Cada linha representa os cálculos de média e desvio para 3 amostras de laminados 10 camadas de LZSA processados para cada fita. Devido aos resultados observados nas Tabelas 9 e 10 e na Figura 21 com relação à variação no tempo de patamar nos tratamentos térmicos das pastilhas, os laminados cerâmicos

foram tratados termicamente desde a temperatura de sinterização 750°C, até a temperatura de operação da célula, 900°C, com intervalos de 50°C em patamares de apenas 60min. As Tabelas a seguir (15, 16, 17 e 18) se referem respectivamente às amostras produzidas para sinterização nas temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C e 900°C.

Os valores de densidade a verde das fitas, corresponderam em média a aproximadamente 60% da densidade teórica do material, resultados estes maiores que aqueles calculados na compactação das pastilhas. Isso viabiliza o processo de termo-prensagem (ou termo-laminação) aplicado neste trabalho, que além de girar 90° cada fita que está sendo empilhada para prensagem, como explicado no item 4.3, a superfície “livre” que está em contato com o ar e é mais porosa, fica sempre em contato com aquela colada ao substrato polimérico, que é menos porosa. Isto faz com que durante aplicação da pressão a temperaturas próximas a Tg da dos componentes orgânicos, ocorra uma fusão parcial do ligante e difusão do mesmo por capilaridade para o lado mais poroso, promovendo uma junção mais homogênea das fitas, sem presença de delaminação [36]. A superfície livre possui maior porosidade e ausência de extensas áreas do filme de ligante, pois é por ela que ocorre a evaporação do solvente. Já a superfície que fica em contato com o filme polimérico é rica em ligante e apresenta menor porosidade.

Tabela 15: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 750°C por 60min e respectivos desvios padrão

Laminados LZSA	ρ_{ap} (g/cm ³)		ρ_{ap} (g/cm ³)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
LZSA_1_50S-20L-18-6	1,720	± 0,056	2,546	± 0,133
LZSA_2_50S-20L-24-18	1,587	± 0,158	2,581	± 0,018
LZSA_3_50S-24L-18-6	1,780	± 0,030	2,595	± 0,033
LZSA_4_50S-24L-24-18	1,808	± 0,071	2,585	± 0,015
LZSA_5_55S-20L-18-6	1,536	± 0,101	2,537	± 0,101
LZSA_6_55S-20L-24-18	1,290	± 0,099	2,443	± 0,011

Tabela 16: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 800°C por 60min e respectivos desvios padrão

Laminados LZSA	$\rho_{ap'} \text{ (g/cm}^3\text{)}$		$\rho_{ap''} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
LZSA_1_50S-20L-18-6	1,591	$\pm 0,185$	2,520	$\pm 0,042$
LZSA_2_50S-20L-24-18	1,675	$\pm 0,016$	2,578	$\pm 0,018$
LZSA_3_50S-24L-18-6	1,640	$\pm 0,158$	2,589	$\pm 0,038$
LZSA_4_50S-24L-24-18	1,734	$\pm 0,022$	2,553	-
LZSA_5_55S-20L-18-6	1,653	$\pm 0,015$	2,583	$\pm 0,004$
LZSA_6_55S-20L-24-18	1,622	$\pm 0,148$	2,414	$\pm 0,199$

Tabela 17: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 850°C por 60min e respectivos desvios padrão

Laminados LZSA	$\rho_{ap'} \text{ (g/cm}^3\text{)}$		$\rho_{ap''} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
LZSA_1_50S-20L-18-6	1,720	$\pm 0,025$	2,562	$\pm 0,005$
LZSA_2_50S-20L-24-18	1,676	$\pm 0,119$	2,577	-
LZSA_3_50S-24L-18-6	1,776	$\pm 0,032$	2,545	$\pm 0,013$
LZSA_4_50S-24L-24-18	1,621	$\pm 0,088$	2,528	$\pm 0,009$
LZSA_5_55S-20L-18-6	1,628	$\pm 0,043$	2,374	$\pm 0,275$
LZSA_6_55S-20L-24-18	1,643	$\pm 0,046$	2,342	0,198

Tabela 18: Valores médios de densidade dos laminados 10 camadas de LZSA à verde e sinterizados a 900°C por 60min e respectivos desvios padrão

Laminados LZSA	ρ_{ap}' (g/cm ³)		ρ_{ap}'' (g/cm ³)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
LZSA_1_50S-20L-18-6	1,571	± 0,054	2,482	± 0,013
LZSA_2_50S-20L-24-18	1,702	± 0,053	2,482	± 0,009
LZSA_3_50S-24L-18-6	1,574	± 0,034	2,482	-
LZSA_4_50S-24L-24-18	1,443	± 0,032	2,450	± 0,005
LZSA_5_55S-20L-18-6	1,617	± 0,022	2,504	± 0,003
LZSA_6_55S-20L-24-18	1,622	± 0,174	2,362	± 0,154

Nos gráficos das Figuras 22 e 23 a seguir, é possível visualizar e comparar as características físicas dos laminados 10 camadas de LZSA sinterizados (750, 800, 850 e 900°C) em termos de densidade relativa e retração linear, respectivamente, entre os mesmos e as pastilhas.

Pode-se observar, na Figura 22, que as fitas processadas de acordo com a formulação 2 foram as que obtiveram os maiores resultados de densidade relativa em praticamente todas as temperaturas e com maior reprodutibilidade (menores desvios), alcançando também a mesma densidade relativa obtida nas pastilhas, ~95% em 750 e 800°C. A 900°C, temperatura de operação das SOFC, esse valor cai para 91,6%, sendo ligeiramente maior nas fitas da formulação 5, 92,4%, mas ainda não alcançam os resultados de densidade relativa das pastilhas tratadas a 900°C, 60min, 93,1%. Entretanto, os valores obtidos de densidade relativa tanto das fitas quanto das pastilhas a 900°C, ainda são relativamente baixos, uma vez que uma das principais características do selante é a sua hermeticidade, que precisa isolar eletricamente os componentes (eletrodos e interconectores) e evitar qualquer vazamento e/ou mistura de gases. Contudo, a aplicação deste material em SOFC-IT torna-se atrativa a princípio considerando temperaturas máximas de 800°C a partir da formulação 2 (maiores densidades e maior reprodutibilidade dos resultados). As análises estatísticas (ANOVAs) realizadas considerando a influência dos fatores: carga de sólidos (50-55%*m*), ligante (20-24%) e tempo de moagem (24-18/18-6) nos resultados de densidade relativa das fitas com 95% de confiabilidade ajustados a um modelo linear não demonstraram influência de nenhum

dos fatores sobre estes resultados, por apresentarem valores de $p \gg 0,05$. Como alguns desvios são grandes, como no caso das fitas 1, 5 e 6 este pode ter sido um fator limitante para observação da influência dos fatores nos resultados de densidade relativa.

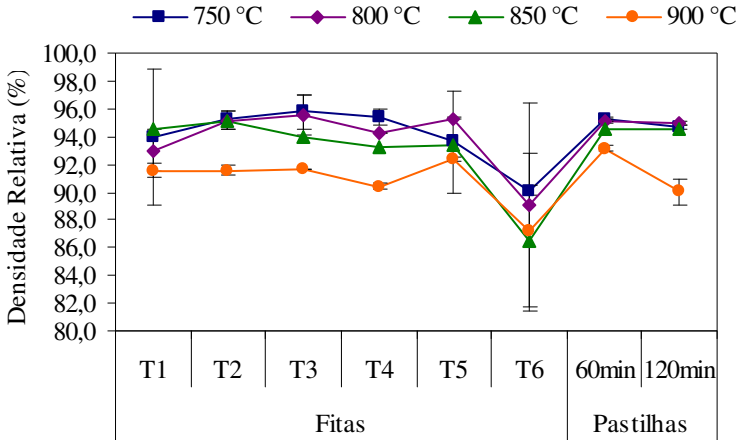


Figura: 22: Curva de densidade relativa dos laminados 10 camadas LZSA e pastilhas sinterizados

Quanto ao comportamento de retração linear das fitas em relação às pastilhas (Figura 25), o gráfico mostra que a retração das fitas variou entre 8 e 14%, enquanto que nas pastilhas a retração foi entre 15 e 17%. Esta diferença pode ser explicada pela maior densidade a verde alcançada no processo de laminação frente à compactação das pastilhas observada anteriormente, visto que até 850°C a curva de densificação dos laminados se manteve em patamares similares às pastilhas (Figura 24). Novamente as fitas da composição 2 mostram resultados mais aproximados aos das pastilhas nas respectivas temperaturas, com menores desvios. Os valores de retração obtidos com as fitas 1 e 6 a 900°C são desconsiderados devido à disparidade dos resultados e enormes desvios.

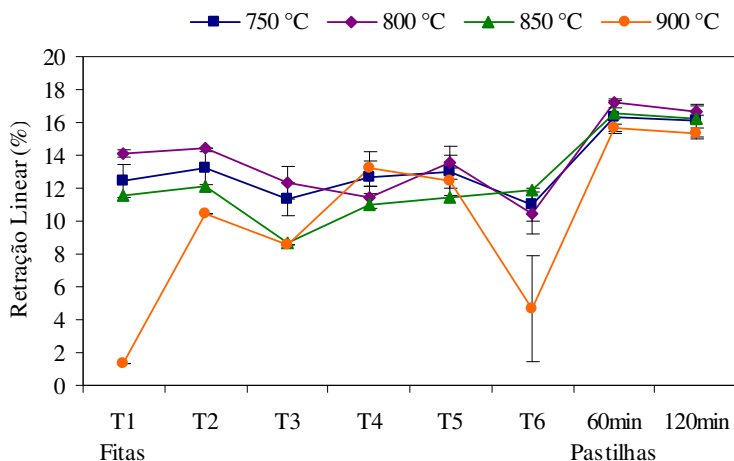


Figura: 23: Curva de retração linear dos laminados 10 camadas LZSA e pastilhas sinterizados

5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS LAMINADOS

As Figuras 24, 25, 26 e 27 apresentam as microestruturas dos laminados LZSA 10 camadas sinterizados a 750, 800, 850 e 900°C, respectivamente. A 750 e 800°C, as microestruturas se apresentam bastante densas, homogêneas e livre de delaminações. Observa-se que o processo de sinterização a 750°C já está completo e pode-se visualizar o início da formação das fases cristalinas, onde cristais mais arredondados de coloração branca representam o ZrO_2 , já presente no material amorfo. O ZrO_2 reage com o SiO_2 da matriz para formação do $ZrSiO_4$, de coloração branca-acinzentada. Cristais menos arredondados, de formato filiforme, também são observados e correspondem a fase espudomênio- β . A coloração mais escura, observada na matriz vitrocerâmica, corresponde à fase vítrea residual. As microestruturas apresentam cristais finos, de tamanho nanométrico.

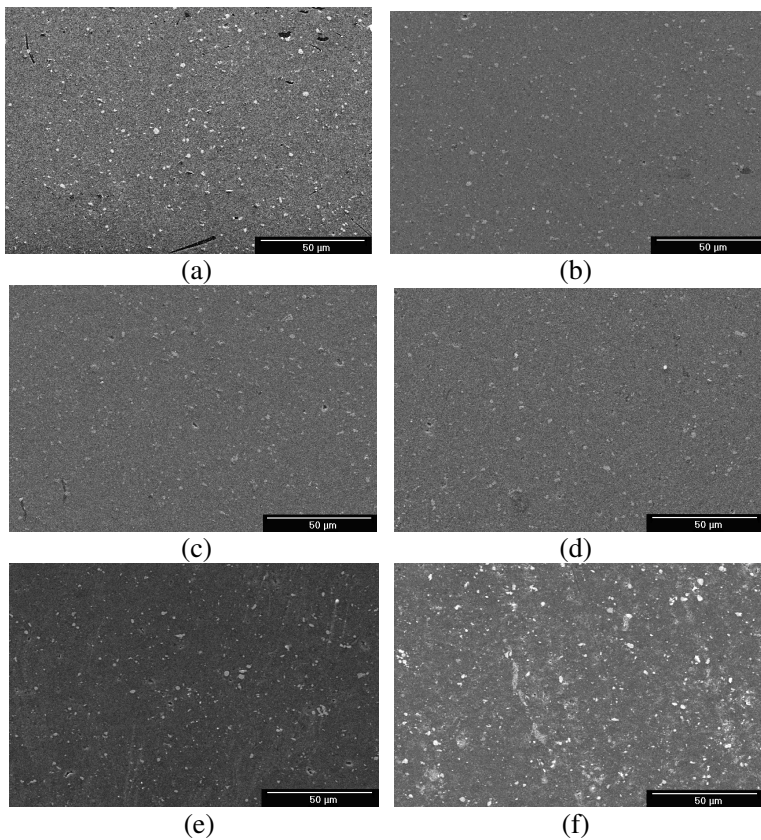


Figura 24: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 750°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.

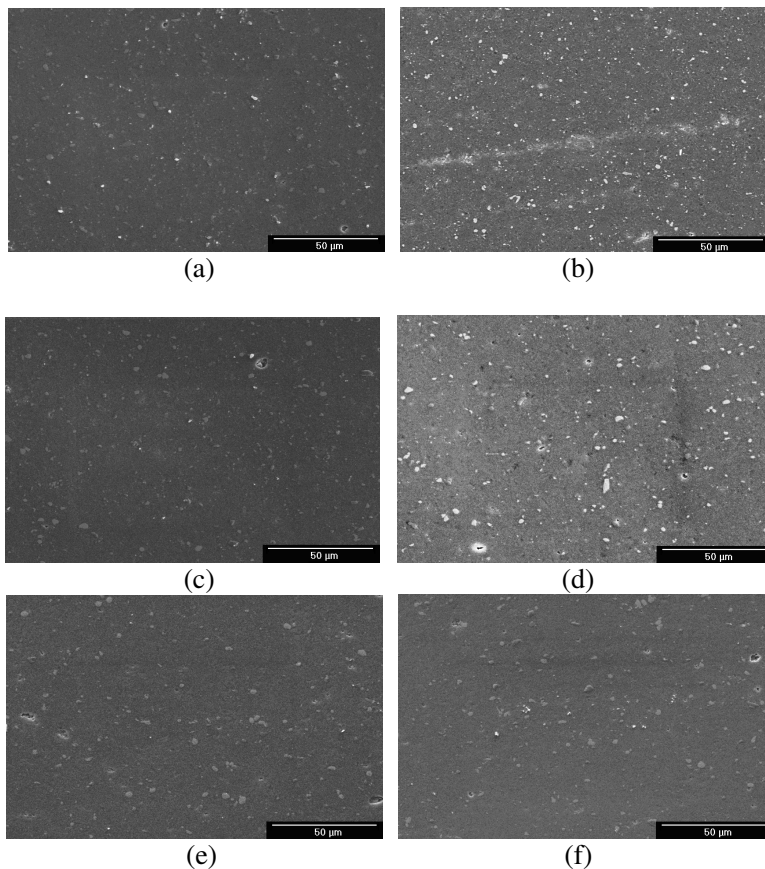


Figura 25: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 800°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.

A partir de 850°C percebe-se um aumento no tamanho e número de cristais (claros) e o aparecimento de certa porosidade nos laminados. A evolução do $ZrSiO_4$ observada na análise de raios X e mais significativa a partir de 850°C, pode ser confirmada. A porosidade aumenta com a temperatura (850-900°C) e se dá principalmente na interface entre os cristais de $ZrSiO_4$ e a matriz vitrocerâmica, o que prejudica o desempenho do material por serem estes os responsáveis por assegurar a estabilidade mecânica do material nas células. O número e tamanho de poros são afetados pelo aumento da quantidade de cristais e do seu tamanho. A 850°C, visualiza-se pouca porosidade com tamanhos

de poros $< 5\mu\text{m}$. Já a 900°C a porosidade aumenta e os poros atingem tamanhos maiores que $10\mu\text{m}$.

Estes resultados confirmam aqueles obtidos com relação à diminuição da densidade relativa dos laminados sinterizados bem como da retração que ocorre a estas temperaturas, que além de serem explicados pela devitrificação, percebe-se com isto, que esta contribui severamente no aumento da porosidade. Observa-se também que os laminados da composição 2 diferenciaram-se novamente apresentando uma microestrutura mais homogênea e densa com relação aos outros.

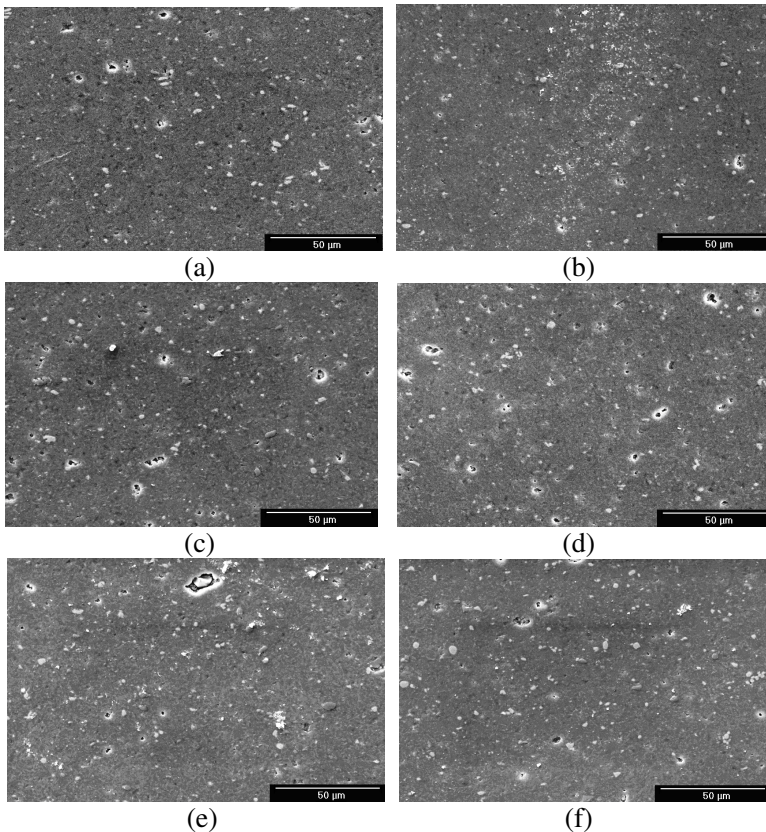


Figura 26: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 850°C : (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.

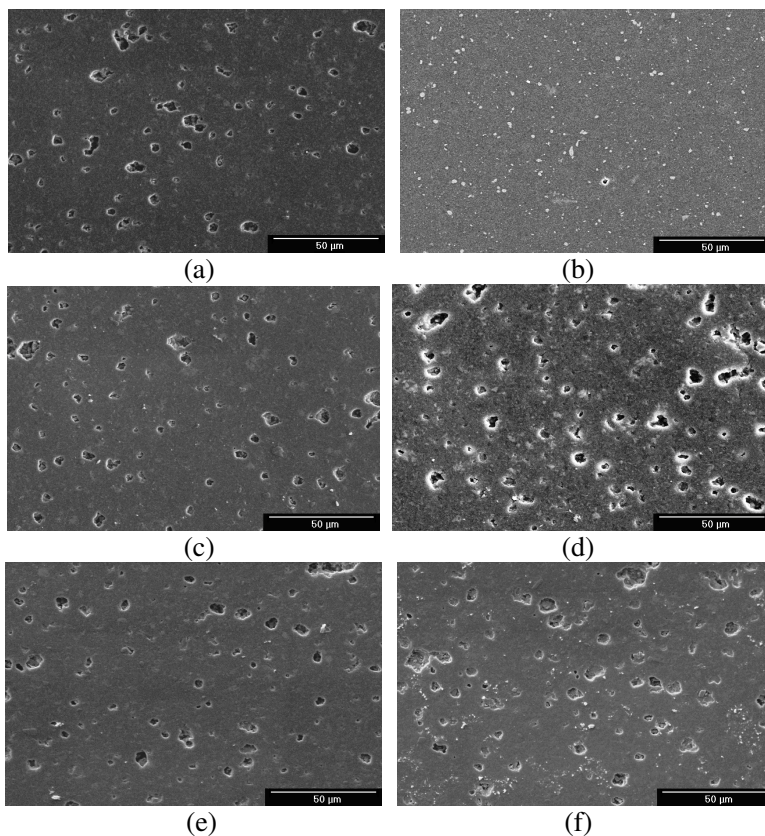


Figura 27: Micrografias (MEV) mostrando as microestruturas dos laminados 10 camadas LZSA sinterizados a 900°C: (a) fita 1, (b) fita 2, (c) fita 3, (d) fita 4, (e) fita 5 e (f) fita 6.

Devido aos resultados anteriores apresentados, principalmente os correspondentes a densidade relativa dos laminados, as fitas referentes às composições 2 e 5 foram escolhidas para laminação com o aço interconector, AISI 430, como uma bicamada, para verificação da compatibilidade química e termomecânica do selante com o metal interconector. As amostras bicamadas foram tratadas a 750, 800 e 900°C por 60min. As Figuras 28 e 29 mostram as microestruturas das amostras LZSA 5 /AISI 430 utilizando a fita da composição 5 tratadas a 750°C e 800°C em patamares de 60min. As interfaces se apresentam com boa aderência, livre de trincas e delaminações. Porém, na Figura 29, observa-se visualmente uma certa difusão dos componentes, partículas

de aço penetrando na matriz do selante, o que pode prejudicar o desempenho do material se houver reações químicas entre o selante e o interconector.

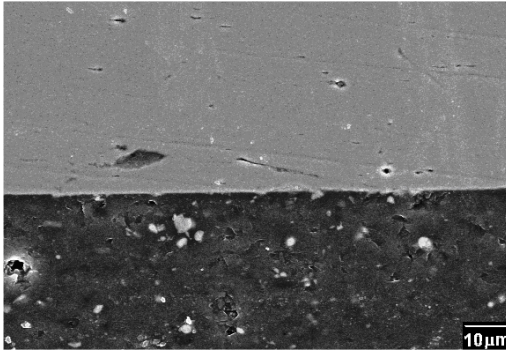


Figura 28: Micrografia (MEV) da interface LZSA 5 /AISI 430 (tratamento a 750°C por 60min)

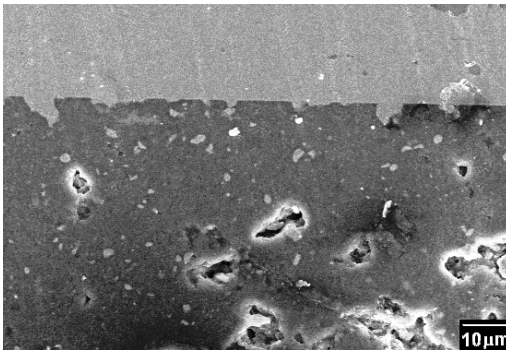


Figura 29: Micrografia (MEV) da interface LZSA 5 /AISI 430 (tratamento a 800°C por 60min)

Para comparação entre as composições, na Figura 30 observa-se a interface entre a fita da composição 2 laminada junto ao aço LZSA 2 /AISI 430 com tratamento térmico também a 800°C por 60min. Neste caso a interface selante-interconector se apresenta muito mais íntegra, sem sinal de interações químicas e livre de trincas ou delaminações. Comparando a parte do selante nas Figuras 29 e 30 é nítido como a microestrutura da fita 2 é muito mais homogênea e refinada do que aquela da fita 5. Inclusive com número e tamanho muito menor de poros, diferença esta que não foi observada quando sinterizados a 800°C

como multicamadas. Neste caso, o processo de laminação em multicamadas pode explicar a melhor densificação e homogeneidade da estrutura, visto que melhora as propriedades do corpo a verde. Nas laminações selante-interconector é utilizada apenas uma camada de fita unida por termoprensagem a uma chapa de aço. Devido aos resultados observados nas micrografias e aos discutidos anteriormente na parte reológica das suspensões e na caracterização física dos laminados, a formulação 2 é escolhida como a composição ótima deste estudo.

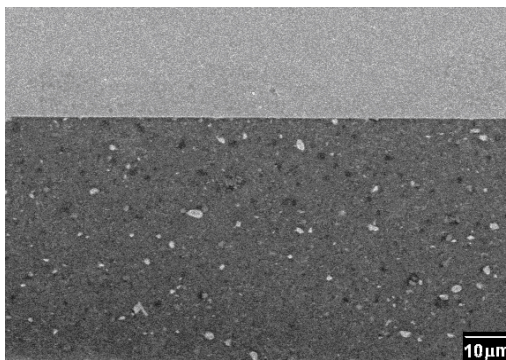


Figura 30: Micrografia (MEV) da interface LZSA 2 / AISI 430 (tratamento a 800°C por 60min)

Contudo, ao sinterizar o laminado bicamada selante-interconector LZSA 2 / AISI 430 a 900°C por 60min, não houve resistência termomecânica após o resfriamento. O selante descolou totalmente do metal interconector, evidenciando, neste tratamento, realizado em duplicata, diferenças bruscas de contração entre os corpos. A principal característica que determina este descolamento é a reação do ZrO_2 com a SiO_2 verificada na caracterização cristalográfica que aumentou consideravelmente, ou seja, a devitrificação ocorrida que diminui a adesão oriunda do fluxo viscoso da fase vítrea residual do selante com o metal interconector.

5.5 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DAS PASTILHAS

Os resultados referentes às propriedades dielétricas medidas no material tratado a 900°C por 60min são mostrados na Figura 31. A resistência do material, R_p , cai de 2,2 M Ω a temperatura ambiente para 0,55 M Ω a 180°C. A capacitância aumenta, porém de forma menos expressiva. Os valores de tangente de perda, $\tan \delta$, bem como os valores de resistividade, ρ , e constante dielétrica relativa, ϵ_r , calculados a partir da geometria da amostra ensaiada e dos resultados de resistência e capacitância, estão expressos na Tabela 19 em função da temperatura. Estes resultados são discutidos e comparados a seguir com dados da literatura [48].

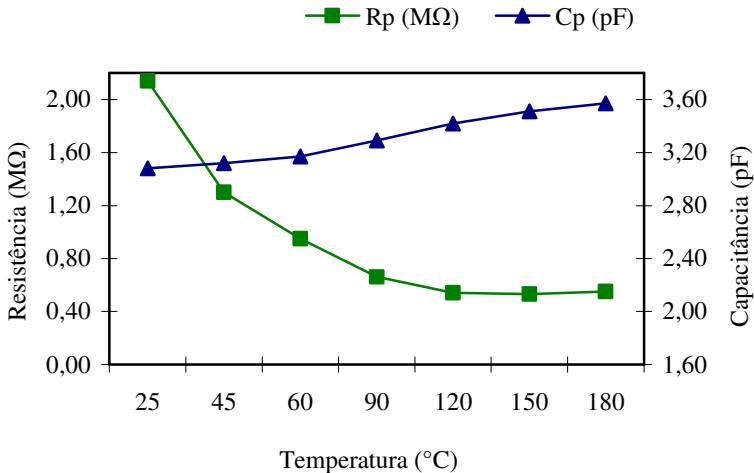


Figura 31: Curva de capacitância (C_p) e resistência elétrica (R_p) em função da temperatura

Tabela 19: Valores de tangente de perda medidos, $\tan \delta$, resistividade, ρ , e constante dielétrica relativa, ϵ_r , calculados em função da temperatura

T (°C)	$\tan \delta$	ϵ_r	ρ (Ωcm)
25	0,024	12,00	6,2E+06
45	0,038	12,16	3,8E+06
60	0,052	12,35	2,8E+06
90	0,072	12,82	1,9E+06
120	0,084	13,33	1,6E+06
150	0,085	13,68	1,5E+06
180	0,080	13,91	1,6E+06

O que influencia fortemente a resistividade dos materiais isolantes são a temperatura e a presença de impurezas. A resistividade diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento da energia térmica dos elétrons. A resistividade também pode diminuir com o aumento da quantidade de impurezas, que levam a maior concentração de defeitos estruturais, que também podem aumentar o número de elétrons buracos capazes de conduzir ou promover caminhos de menor energia para migração de íons. Os valores calculados de resistividade do material em estudo (Tabela 19) estão ainda muito abaixo daqueles atribuídos aos materiais isolantes, relatados na literatura, podendo ser visualizados na Tabela 20 [48]. O sistema LZSA fica cerca de 8 ordens de grandeza abaixo da alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), por exemplo.

Tabela 20: Resistividade elétrica de alguns materiais a temperatura ambiente ^[48].

Condutores Metálicos	Resistividade (Ωcm)
Cu	$1,7 \times 10^{-6}$
Fe	10×10^{-6}
W	$5,5 \times 10^{-6}$
CrO ₂	3×10^{-5}
Semicondutores	
SiC	10
B ₄ C	0,5
Ge	40
Isolantes	
SiO ₂	$>10^{14}$
Al ₂ O ₃	$>10^{14}$
Si ₃ N ₄	$>10^{14}$
MgO	$>10^{14}$
Porcelana Esteatite	$>10^{14}$
Tijolo Refratário	$\sim 10^8$

A constante dielétrica relativa indica o grau de polarização ou capacidade de armazenamento de carga de um isolante. É a relação entre a constante dielétrica do material e do vácuo. Quanto maior a constante dielétrica, maior a densidade de fluxo elétrico no material para um mesmo campo aplicado. Os vidros e a alumina, a temperatura ambiente, apresentam valores de constante dielétrica relativa entre 4-9 e 8-10, respectivamente [48]. Os valores calculados foram ainda maiores, e como esta propriedade depende e pode aumentar com a temperatura, este material pode apresentar problemas quando em altas temperaturas, como a temperatura de operação, 900°C, por exemplo.

À temperatura ambiente, a tangente de perda medida foi alta (cerca de 10 vezes maior que a alumina, por exemplo) em relação aos valores tabelados encontrados na literatura [48]. A perda dielétrica

resulta de vários mecanismos como: migração de íons, deformação e vibração de íons e polarização eletrônica. Na maioria dos isolantes cerâmicos o mecanismo mais importante é a migração de íons, que também é fortemente afetada pela temperatura e frequência.

A literatura [49] apresenta, que, para materiais vitrocerâmicos, os fatores principais que influenciam os resultados de constante e perda dielétrica e causam estes mecanismos são a porosidade, o tipo, distribuição e teor de fases cristalinas presentes e também tamanhos de grãos. No presente estudo, ao observar o aumento significativo do teor de $ZrSiO_4$ com a temperatura no tratamento das amostras (pastilhas, item 5.1, figura 23) pode-se dizer que esta fase teve forte influência nos resultados de propriedades dielétricas além da porosidade que as amostras apresentam a altas temperaturas, no caso, $900^\circ C$. As condições de medidas, e principalmente a presença de impurezas também são fatores relevantes responsáveis pelos altos valores de tangente de perda dielétrica e baixa resistividade.

6. CONCLUSÕES

As conclusões a seguir estão descritas de acordo com os objetivos propostos para este trabalho.

O pó vítreo precursor do sistema vitrocerâmico LZSA foi caracterizado de acordo com suas propriedades físicas, térmicas e elétricas e as propriedades das fitas produzidas por tape casting puderam ser comparadas às características intrínsecas do material. As análises térmicas identificaram temperatura de transição vítrea, T_g de aproximadamente 540°C , temperatura de sinterização, T_s a 750°C e temperatura de cristalização entre $775\text{-}800^\circ\text{C}$. Foi também identificada uma elevação endotérmica na análise térmica diferencial pouco pronunciada com seu máximo em 930°C atribuída ao início da fusão das fases cristalinas, T_m .

A análise de raios X mostrou a presença das fases cristalinas espodumênio- β , silicato de zircônio, metassilicato de lítio e óxido de zircônio como observado em estudos anteriores deste material e a análise quantitativa realizada em termos de intensidade (altura) dos picos mostrou que a fase cristalina ZrSiO_4 cresce acentuadamente com a temperatura, formação esta oriunda da reação do ZrO_2 , que apresenta um leve declínio na sua curva, com a SiO_2 da fase vítrea residual.

As curvas de densificação e retração linear das pastilhas produzidas e as análises estatísticas realizadas mostraram que a mudança no tempo de patamar de 60 para 120min não teve influência significativa nestes comportamentos. Apenas a temperatura influenciou significativamente. Observou-se também densificação máxima a 750°C em patamar de 60min, 95,2%, e retração máxima entre $775\text{-}800^\circ\text{C}$, 17,2%, intervalo coincidente com o pico de cristalização. Tanto os valores de densidade relativa das pastilhas sinterizadas quanto de retração linear diminuíram acentuadamente a partir de 900°C . Nesta temperatura, a densidade relativa variou entre 90-93%.

A partir do delineamento experimental proposto, 2³, 6 suspensões otimizadas foram caracterizadas e processadas para colagem de fitas. As análises estatísticas mostraram que o fator tempo de moagem tem influência significativa na homogeneidade e estabilidade das suspensões e o teor de ligante na viscosidade. Foram produzidas fitas flexíveis, homogêneas, livre de trincas e de fácil descolagem do substrato com espessura entre $130\text{-}140\mu\text{m}$. O uso do ligante acrílico, WB4101, na composição de aditivos também foi eficiente para o processo de laminação, pois foram obtidos laminados multicamadas de

alta densidade a verde, ~60%, maior do que as pastilhas compactadas, ~55%, processados por termo-prensagem sem a necessidade do uso de soluções adesivas para junção das fitas.

A curva de densificação dos laminados foi similar ao comportamento das pastilhas, com exceção dos laminados produzidos pelas fitas da formulação 6 (55S-20L-24-18) sendo os laminados da formulação 2 (50S-20L-24-18) os de maior densidade relativa (95%) e mais reprodutíveis (menores desvios padrão). Na temperatura de operação da célula, 900°C a densidade relativa caiu para 91,6%. A curva de retração linear para os laminados 10 camadas LZSA evidenciou a expansão a partir de 900°C e valores até 10% menor do que os valores medidos nas pastilhas.

As microestruturas revelaram laminados multicamadas densos, homogêneos, refinados, livre de trincas e delaminações (750-800°C). A porosidade aumentou a partir de 850°C sendo mais evidente e numerosa a 900°C chegando a um tamanho de poros > 10µm para as diferentes formulações com exceção da formulação 2, que foi determinada como a formulação ótima deste estudo. De acordo com a literatura [19, 22, 30] as fases cristalinas identificadas nos difratogramas das pastilhas foram visualizadas nas microestruturas dos laminados LZSA. A formulação 2 apresentou indícios de ótima aderência e molhabilidade ao aço interconector quando laminada e sinterizada a 800°C por 60min. A 900°C, a estrutura LZSA 2 / AISI 430 não apresentou resistência termomecânica quando resfriada, descolando o selante do aço, devido à devitrificação ocorrida.

As propriedades dielétricas medidas nas pastilhas já tratadas a 900°C por 60min, não se mostraram muito atrativas quando comparadas a isolantes típicos como Al_2O_3 e SiO_2 por exemplo, apresentando alta perda dielétrica (tangente de perda 10-20 vezes maior) e resistividade cerca de 8 ordens de grandeza menor do que estes. Contudo que o material apresenta problemas observados nos tratamentos a 900°C como aumento da porosidade e incompatibilidade com o metal interconector testado, pode-se concluir a princípio que esta composição precursora do sistema LZSA em estudo apresenta problemas para operação em temperaturas próximas a 900°C.

Entretanto, a aplicação deste selante em células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias (SOFC-IT) torna-se interessante devido aos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, podendo-se determinar aqui como temperatura limite 800°C, por terem sido alcançadas densidades relativas acima de 95%, amostras com microestruturas refinadas e homogêneas, e ótima compatibilidade química e termomecânica do material selante com o metal interconector nos tratamentos até 800°C.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o processamento via *tape casting*, é sugerido:

- maior controle da distribuição e tamanho das partículas, aumentando a dispersão de tamanhos visando um melhor empacotamento das partículas;
- planejamento experimental com maiores variações no teor de sólidos, a fim de determinar um percentual limite e encontrar formulações que atinjam componentes ainda mais densos;
- exposição dos laminados multicamadas e bicamadas selante/aço nas temperaturas de operação determinadas para SOFC-IT por maiores períodos de tempo como patamares de 10, 50, 100 e 1000h, por exemplo, para observação da integridade das estruturas.

A respeito das propriedades intrínsecas do material propõe-se:

- um estudo mais aprofundado sobre a cristalização do sistema como quantificação exata de fases cristalinas e amorfas nas diferentes temperaturas de operação bem como a influência das mesmas sobre as propriedades dielétricas do material.
- aperfeiçoamento da preparação de amostras para caracterização dielétrica e realização de medidas de propriedades dielétricas em corpos de prova sinterizados (pastilhas e fitas) a temperaturas inferiores a 900°C, para verificação destas condições em temperaturas intermediárias (700-800°C) submetidos às temperaturas determinadas para operação das células durante os testes e a maiores frequências.

Enfim, para aplicação deste material como selante propriamente dito para células a combustível de óxido sólido é necessário também a determinação de um sistema de eletrodos com ótima eficiência e compatíveis química e termomecânica com o selante e o interconector em temperaturas intermediárias (até 800°C). Sendo o eletrólito o condutor iônico e o componente determinante das SOFC na temperatura de operação, estudos recentes [50, 51] mostram que compostos a base de óxido de bismuto, céria dopada e galato de lantânio dopado são alternativas promissoras para eletrólitos operantes em SOFC-IT em substituição aos eletrólitos mais comumente utilizados de YSZ que têm sua condutividade iônica prejudicada a temperaturas intermediárias como 600-800°C.

Com a vantagem das possibilidades de modificação da composição inicial do vidro precursor para ajuste de propriedades como CTE e temperaturas críticas (T_g , T_s , T_c , T_m) os materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA podem se tornar selantes alternativos para a tecnologia de SOFC-IT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SERRA, E.D.; FURTADO, J.G.M.; SOARES, G.F.W.; NETO, A.C. Células a Combustível: Uma alternativa para geração de energia e a sua inserção no mercado brasileiro. Rio de Janeiro: CEPEL, 2005. 186p.
- [2] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, 50, p. 275-294, 2004.
- [3] GARCIA, R. H. L. Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido. 2007. 128 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). IPEN- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.
- [4] NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica*, 55, n. 333, 2009.
- [5] TARÔCO, H. A.; ANDRADE, S. T. de P.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). *Química Nova*, p.1-9, 2009.
- [6] MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S.; FONSECA, F.C.; FRANÇA, Y.V.; PORFIRIO, T.C.; FLORIO, D.Z.; BERTON, M.A.C.; GARCIA, C.M. Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells with slurry-coated electrolyte and cathode. *Journal of Power Sources*, 156, p.455-460, 2006.
- [7] FERGUS, J. W. Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 147 p. 46–57, 2005.
- [8] SMEACETTO, F.; SALVO M.; FERRARIS M.; CASALEGNO V.; ASINARI P.; CHRYSANTHOU, A. Characterization and performance of glass–ceramic sealant to join metallic interconnects to YSZ and anode-supported-electrolyte in planar SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, p. 2521–2527, 2008.
- [9] SMEACETTO, F.; SALVO M.; FERRARIS M.; CASALEGNO V.; ASINARI P. Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, p. 611–616, 2008.
- [10] SINGH, P. SOFC Seal Meeting, SECA Core Technology Program, July, 2003.

- [11] SCHWICKERT, T.; SIEVERING, R.; GEASSE, P.; CONRADT, R. Glass ceramic materials as sealants for SOFC applications. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 33, p.363-366, 2002.
- [12] SINGH, RAJ N. Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). *International Journal Applied Ceramic Technology*, 4 [2], p. 134–144, 2007.
- [13] CHANG, Hsiu-Tao; LIN, Chih-Kuang; LIU, Chien-Kuo. High-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 189, p. 1093–1099, 2009.
- [14] GOVINDARAJU, N.; LIU, W.N.; SUN, X.; SINGH, P.; SINGH, R.N. A modeling study on the thermomechanical behavior of glass-ceramic and self-healing glass seals at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, 190, p. 476–484, 2009.
- [15] PANNHORST, W. Overview. In: BACH H.; KRAUSE D. *Low thermal expansion glass ceramics*. Alemanha: Springer, 1995. p. 1-12.
- [16] MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; KLEIN, A. N.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Caracterização de precursores vitrocerâmicos do sistema LZSA. *Anais do 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Curitiba, PR, 2004.
- [17] MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Processamento e caracterização de vitrocerâmico do sistema LZSA obtido por laminação de pós. *Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Blumenau, SC, 2006.
- [18] BERTAN, F. M.; MONTEDO, O. R. K.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Materiais vitrocerâmicos do sistema LZSA reforçados com partículas de $ZrSiO_4$. *Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Blumenau, SC, 2006.
- [19] NOVAES DE OLIVEIRA, A. P.; ALARCON, O. E. Vitrocerâmicos: aracterísticas, propriedades e aplicações industriais. *Cerâmica Informação*, n.1, 1996.
- [20] REED, J.S. Principles of ceramic processing. 2ª edição, Nova York, Willey, 1995. 640p.
- [21] BARSOUM, M.W. Fundamentals of Ceramics. New York, McGraw-Hill, 1997. 668p.
- [22] MONTEDO, O. R. K. Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA. 2005. 147 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

- [23] NOVAES DE OLIVEIRA, A. P.; ALARCON, O. E.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; SILIGARDI, C. Crystallization kinetics of a 2.3Li₂O-1.1ZrO₂-6.6SiO₂ glass. *Physics and chemistry of glasses*, 41, n. 2, p. 100 – 103, 2000.
- [24] NAVARRO, J.M.F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El Vidrio. 2a ed., Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.
- [25] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics. 2^a ed., New York, John Wiley & Sons, 1976.
- [26] ZANOTTO, E. D. The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. *Thermochimica Acta*, 280-281, p. 73-82, 1996.
- [27] RABINOVICH, E. M. Review – Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*, 20, n.12, p. 4259-4297, 1985.
- [28] MONTEDO, O. R. K., OLIVEIRA, A. P. N., KLEIN, A. N. Design, characterization and preparation of glass-ceramic glazes belonging to the LZSA glass system. *Anais do PTECH2001*. Florianópolis, Brasil. Novembro, 2001.
- [29] MISTLER, R.E.; TWINAME, E.R. Tape casting theory and practice. Ohio: The American Ceramic Society, 2000. 298p.
- [30] GOMES, C. M. Obtenção e caracterização de laminados vitrocerâmicos do sistema Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (LZSA) por manufatura de objetos laminados (LOM). 2008. 122 p.. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [31] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. *Cerâmica*, 43 (283-284) p. 157-164, 1997.
- [32] PAGNOUX, C.; CHARTIER, T.; GRANJA, M. F.; DOREAN, F.; FERREIRA, J. M.; BAUMARD, J. F. Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders. *Journal of the European Ceramic Society*, 18, p. 241–247, 1998.
- [33] BITTERLICH, B.; LUTZ, C.; ROOSEN, A. Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process, *Ceramics International*, 28, p. 675-683, 2002.
- [34] FERREIRA, J.M.F.; MEI, S.; GUEDES, M. Aqueous processing of ceramic and glass-ceramic substrates: the future trends in tape casting technology. *Materials Science Forum*, 442, p. 27-36, 2003.
- [35] HOTZA, D.; GREIL, P. Review: Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders. *Materials Science and Engineering A* 202 (11), p. 206-217, 1995.

- [36] SNIJKERS, F.; DE WILDE, A.; MULLENS, S.; LUYTEN, J. Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, p. 1107–1110, 2004.
- [37] ALBANO, M. P.; GARRIDO, L. B. Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering*, A 420, p. 171-178, 2006.
- [38] MORENO, R. The role of slip additives in tape casting technology: part I – solvents and dispersants. *American Ceramic Society Bulletin*, 71(10), p. 1521-1531, 1992.
- [39] DOREAU, F.; TARI, G.; GUEDES, M.; CHARTIER, T.; PAGNOUX, C.; FERREIRA, J.M.F. Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, p. 2867-2873, 1999.
- [40] SHAW, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4 ed. London: Butherworth-Heinemann, 1992. p. 174-209.
- [41] HUNTER, R. J. Zeta Potential in Colloid Chemistry. Nova York: Academic Press, 1981. p. 219-257.
- [42] KARAS, A.; KUMAGAI, T.; CANNON, W. R. Casting behavior and tensile strength of cast barium titanate tapes as the organic composition is varied. *Advanced Ceramic Materials*, 3 (4) 374-7, 1988.
- [43] CANNON, W. R.; MORRIS, J. R.; MIKESKA, K. R. Dispersants for non-aqueous tape casting. In: BLUM, J. B.; CANNON, W. R. (Ed). Multilayer ceramic devices. Advances in ceramics. V. 19. Westerville (OH). *American Ceramic Society*, 1986.
- [44] YANG, Z.; STEVENSON, J. W.; MEINHARDT, K. D. Chemical interactions of barium–calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. *Solid State Ionics*, 160, p. 213– 225, 2003.
- [45] GROSS, S. M.; KOPPITZ, T.; REMMEL, J.; BOUCHE, J. B.; REISGEN, U. Joining properties of a composite glass-ceramic sealant. *Fuel Cells Bulletin*, 2006, p. 12-15, 2006.
- [46] SIMHA, R. The influence of Brownian movement on the viscosity of solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 44, p. 25–34, 1940.
- [47] MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 4 ed., Nova York: John Wiley and Sons, 1997. 672 p.
- [48] RICHERSON, D. W. Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design. 2 ed., Nova York, 1992. 851 p.
- [49] KEMETHMUELLER, S. Kristallisations- und Verdichtungsverhalten von Glas-Keramik- Kompositen. 2006. 226 p..

Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2006.

[50] GHITULESCU, M.; VELCIU, G.; CIOROIANU, L.; CIOROIANU, G.; PROROCU, G. Special ceramic materials for SOFC-IT type fuel cells. 1st Meeting of “Romanian Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform”. Calimanesti-Caciulata, Valcea, outubro, 2005.

[51] RALPH, J. M.; SCHOELER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 36, p. 1161-1172, 2001.