

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO POR COLAGEM DE FITA AQUOSA DE ELETRÓLITOS PLANOS
DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

Celso Antonio Goulart

São Carlos

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO POR COLAGEM DE FITA AQUOSA DE ELETRÓLITOS PLANOS
DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

Celso Antonio Goulart

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dr^a Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G694o Goulart, Celso Antonio
Obtenção por colagem de fita aquosa de eletrólitos
planos de zircônia estabilizada com ítria / Celso
Antonio Goulart. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
80 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. CaCOS. 2. Zircônia estabilizada com ítria. 3.
Colagem de fita aquosa. 4. Processamento cerâmico. I.
Título.

DEDICATÓRIA

À minha família.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos (2013)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Celso Antonio Goulart, realizada em 10/03/2016:

Prof. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
UEPG

AGRADECIMENTOS

À minha família e aos meus amigos, pelo amor, carinho e apoio ao longo dos anos.

Aos meus professores, pela dedicação e conhecimento, e em especial à minha orientadora.

Aos técnicos e funcionários do DEMA, que contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM-UFSCar, pelo apoio e colaboração.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e pelo suporte financeiro dessa pesquisa.

RESUMO

As Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS) são dispositivos de conversão de energia, capazes de gerar energia limpa e renovável com alta eficiência, e consideradas como uma das tecnologias essenciais para uma futura economia baseada em hidrogênio e para a geração de energia estacionária. O estado da arte consiste de células com eletrólitos planos de Zircônia Estabilizada com Ítria. Eletrólitos planares podem ser obtidos através de diversas técnicas, no entanto, a colagem de fita é uma técnica de processamento cerâmico bem estabelecida e de baixo custo, e uma das poucas que pode ser aplicada para a fabricação de filmes cerâmicos de espessura controlada e com grandes áreas. Solventes orgânicos têm sido amplamente utilizados nesse processo, entretanto, devido a problemas de saúde, de segurança, de descarte, de custo e preocupações ambientais, as pesquisas estão se concentrando em sistemas aquosos, buscando os benefícios de usar água como solvente, uma vez que esta apresenta grande disponibilidade e baixo custo, além de não ser tóxica nem inflamável. Neste estudo, a otimização da formulação de suspensões e a análise sistemática das variáveis de processamento permitiram o uso bem-sucedido da colagem de fita aquosa na obtenção de fitas com ótimas características mecânicas (resistência à tração - 11,7-12,5 MPa, deformação - 64-49%) e microestruturas a verde homogêneas sem a necessidade de uma etapa de laminação. Por sua vez, as fitas sinterizadas apresentaram microestrutura homogênea e alta densidade ($\approx 97\%$ da densidade teórica), com boas características mecânicas e elétricas (resistência à flexão de quatro pontos - 266 MPa, condutividade elétrica - $4.42 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 800°C), o que permite sua utilização como eletrólitos em CaCOS.

OBTENTION OF PLANAR ELECTROLYTES OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA BY AQUEOUS TAPE CASTING

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are energy conversion devices, capable of generating clean and renewable energy with high efficiency, and regarded as one of the enabling key technologies for future hydrogen economy and stationary power generation. The state of the art consists of cells with Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) as electrolyte and a planar design. Planar electrolytes can be obtained employing several techniques, however, tape casting is a well-established, low cost ceramic forming process, and almost one of the few that can be applied to manufacture ceramic sheets of controlled thickness with large areas. Organic solvents have been widely used in tape casting, but due to health, safety, disposal, cost and environmental issues, researches are focusing on aqueous systems, seeking the benefits of using water as solvent, since it is widely available, non-toxic, non-flammable and cheap. In this study, the optimization of slurry formulation and the systematic analysis of processing variables allowed the successful use of aqueous tape casting for obtaining green tapes with good mechanical characteristics (tensile strength - 11.7-12.5 MPa, strain to failure - 64-49%) and homogeneous green microstructure with no laminating step. In turn, the sintered tapes showed homogeneous microstructure and high density ($\approx 97\%$ of theoretical density), with good mechanical and electrical characteristics (four-point flexural strength - 266 MPa, electrical conductivity - $4.42 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 800°C), which enables their use as electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells.

PUBLICAÇÕES

- GOULART, C. A.; DE SOUZA, D. P. F.; The effect of processing route on electrical properties of 8% mol yttria-stabilized zirconia electrolyte. *In* **XIV BRAZILIAN MRS MEETING**, Anais e Trabalho apresentado, Rio de Janeiro - RJ, 2015
- GOULART, C. A.; DE SOUZA, D. P. F.; Eletrólitos de Zircônia estabilizada com Ítria para células a combustível de alta temperatura obtidos por colagem de fitas, *In*. **2º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos**, Anais e Trabalho apresentado, São Carlos - SP, 2014

ÍNDICE GERAL

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE GERAL.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Células a Combustível.....	5
2.2 Eletrólito.....	8
2.3 Configurações.....	11
2.4 Métodos de Fabricação.....	14
2.5 Suspensões Aquosas.....	15
2.5.1 Defloculante.....	17
2.5.2 Ligante.....	21
2.5.3 Outros Aditivos.....	24
2.6 Processamento.....	25
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
3.1 Caracterização das Matérias-Primas.....	31
3.2 Formulação de Suspensões Aquosas e Processamento.....	32
3.3 Otimização do Processamento.....	34
3.4 Caracterização de Fitas a Verde.....	35
3.5 Parâmetros e Condições de Queima.....	36
3.6 Caracterização de Fitas Sinterizadas.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 Caracterização das Matérias-Primas.....	41
4.2 Formulação de Suspensões Aquosas e Processamento.....	43
4.2.1 Defloculante.....	43
4.2.2 Ligantes e outros aditivos.....	45
4.3 Otimização do Processamento e Caracterização de Fitas a Verde.....	50

4.4	Parâmetros e Condições de Queima	56
4.4.1	Otimização da Queima de Fitas Coladas.....	56
4.4.2	Obtenção de Carga de Queima de Cerâmicas Porosas	57
4.4.3	Efeito da Carga de Queima nas Fitas Sinterizadas	60
4.5	Caracterização de Fitas Sinterizadas.....	62
4.5.1	Caracterização Microestrutural	62
4.5.2	Caracterização Mecânica.....	68
4.5.3	Caracterização Elétrica	70
5	CONCLUSÕES.....	73
6	BIBLIOGRAFIA.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Ponto de ebulição e calor de vaporização de sistemas de solventes [28].....	16
Tabela 2 - Especificações dos pós comerciais de ZEI	31
Tabela 3 - Propriedades típicas de peças sinterizadas a partir dos pós de ZEI31	
Tabela 4 - Experimentos do DOE e as variáveis com seus níveis mínimos e máximos.....	35
Tabela 5 - Resultados do cálculo de área específica com base na Equação 8	42
Tabela 6 - Composição final da suspensão de ZEI-8 com PAA.....	48
Tabela 7 - Composição final da suspensão de ZEI-8 com emulsão	49
Tabela 8 - Respostas das caracterizações das fitas obtidas no DOE.....	50
Tabela 9 - Variáveis e condições testadas nas queimas de fitas coladas.....	57
Tabela 10 - Composição da suspensão dos suportes de alumina	58
Tabela 11 - Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio ..	60
Tabela 12 - Composição teórica da ZEI-8 e a calculada na análise de EDS ...	66
Tabela 13 - Energia de ativação da condutividade elétrica total	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação da eficiência de usinas para geração de energia com diferentes fontes em função da capacidade, adaptado [3].....	5
Figura 2 - Esquema geral de uma célula a combustível de óxido sólido, adaptado [4].....	6
Figura 3 - Princípio de funcionamento das células CaCOS, MCFC, PAFC, PEMCFC e ACF [5].....	7
Figura 4 - Condutividade iônica específica de alguns eletrólitos óxidos [4]	10
Figura 5 - Estrutura Fluorita da ZEI, adaptado [10].....	10
Figura 6 - Tipos de configuração de CaCOS, a) Tubular e b) Planar, adaptado [13].....	11
Figura 7 - Comparação entre os designs de uma CaCOS planar, a) Suportada pelo eletrólito e b) suportada por um dos eletrodos, nesse caso o anodo, adaptado [15].....	12
Figura 8 - Esquema da estrutura de um empilhamento de células unitárias em configuração planar, adaptado [25].....	13
Figura 9 - Princípios básicos do processo de colagem de fitas na forma mais encontrada nas empresas, adaptado [26].....	14
Figura 10 - Possíveis mecanismos de estabilização de suspensões cerâmicas - a) estabilização eletrostática, b) estabilização estérica e c) estabilização eletroestérica, adaptado [29].....	17
Figura 11 - Estrutura química do poliacrilato de amônio, um polieletrólito [42]	18
Figura 12 - Representação das conformações adotadas por um polieletrólito na superfície de uma partícula em função da carga presente, adaptado [42].....	18
Figura 13 - Formação de cargas na superfície de partículas de ZrO ₂ pela adsorção de íons em soluções ácidas ou básicas, adaptado [39]	19
Figura 14 - Variação da densidade de carga superficial da ZEI-8 em meio aquoso [34].....	20

Figura 15 - Esquema da estrutura de alguns polímeros solúveis em água, adaptado [46].....	22
Figura 16 - Esquema de um ligante na forma de uma emulsão aquosa, adaptado [46]	23
Figura 17 - Problemas comuns envolvendo ondulações e trincas em fitas obtidas por colagem de fitas após secagem, adaptado [26]	24
Figura 18 - Efeito de diferentes tempos para cada etapa de preparação das suspensões na densidade de fitas sinterizadas, adaptado [26].....	25
Figura 19 - Possíveis comportamentos reológicos para suspensões cerâmicas empregadas em colagem de fitas, adaptado [26].....	26
Figura 20 - Espessura e uniformidade das fitas em função da viscosidade da suspensão e da velocidade do substrato, adaptado [28].....	27
Figura 21 - Efeito da velocidade do substrato na espessura das fitas úmidas, adaptado [26].....	28
Figura 22 - Esquema do método de laminação para processo unidirecional (a) e processo com direções alternadas (b), adaptado [48].....	29
Figura 23 - Esquema de curva de queima.....	36
Figura 24 - Esquema do uso de peças cerâmicas como carga de sinterização.....	37
Figura 25 - Imagens de MEV dos pós de a) ZEI-8 e b) ZEI-10.....	41
Figura 26 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de a) ZEI-8 e b) ZEI-10	41
Figura 27 - Curva de defloculação para as suspensões de ZEI com 40% vol de pó	44
Figura 28 - Curva de envelhecimento da suspensão de ZEI-8 com 40% vol de sólidos e pH ajustado	45
Figura 29 - Defeitos em fitas coladas devido à falta de ligante.....	46
Figura 30 - (a) Análise de DSC da emulsão acrílica seca e (b) ampliação da região indicando a Tg	48

Figura 31 - Comportamento reológico das suspensões de ZEI-8 com PAA e emulsão	49
Figura 32 - Diagrama de Pareto representando o efeito das variáveis do DOE na a) Espessura, b) Resistência à tração e c) Deformação	51
Figura 33 - Curvas Tensão-Deformação das fitas obtidas nos experimentos do DOE	52
Figura 34 - Microestruturas características da secção transversal das fitas a verde a,b) DOE 1-2 e c,d) DOE 3-4	53
Figura 35 - Esquema do perfil de fluxo na etapa de colagem em função da razão entre a força de pressão e a força viscosa, adaptado [51].....	55
Figura 36 - Simulação matemática da espessura das fitas coladas em função dos parâmetros do DOE	55
Figura 37 - Amostras de fitas sinterizadas com (1) e sem (2) suporte de queima	56
Figura 38 - Análises de DSC e TGA da fita a verde.....	57
Figura 39 - Curva de queima das cargas porosas de alumina, adaptado [53] .	58
Figura 40 - Variação da porosidade e da densidade relativa das cargas sinterizadas em função da quantidade de amido	59
Figura 41 - Imagens de MEV das superfícies de fratura das cargas de queima sinterizadas	60
Figura 42 - Densidade relativa das fitas sinterizadas em função da carga aplicada	61
Figura 43 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra polida e atacada termicamente de fita sinterizada	62
Figura 44 - Imagem de MEV da superfície de fratura de uma fita sinterizada .	63
Figura 45 - Esquema da análise de imagem de uma secção da Figura 44	63
Figura 46 - Distribuição de tamanho dos poros da fita sinterizada.....	64

Figura 47 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra polida e atacada termicamente de pastilha sinterizada obtida por prensagem.....	64
Figura 48 - Distribuição de tamanho de grãos das fitas e pastilhas sinterizadas	65
Figura 49 - Análise em linha de EDS em fita sinterizada, mostrando a identificação e a intensidade de contagem dos elementos presentes.....	66
Figura 50 - Análise de EBSD - a) imagem MEV de referência e b) imagem de OIM (Orientation Image Microscopy) e o triângulo de referência das direções	67
Figura 51 - Distribuição de tamanho de grão calculada na análise de EBSD ..	67
Figura 52 - Microindentação em uma amostra de fita sinterizada	68
Figura 53 - Ensaio de flexão em 4 pontos em amostra de fita sinterizada	69
Figura 54 - Distribuição normal de Weibull para o ensaio de flexão em 4 pontos	70
Figura 55 - Diagrama de Nyquist a 350°C das amostras coladas e prensadas	70
Figura 56 - Curva de Arrhenius da condutividade elétrica total	71

1 INTRODUÇÃO

O rápido aumento populacional associado à industrialização e ao desenvolvimento socioeconômico experimentados recentemente na história humana foram possíveis, em grande parte, graças ao consumo de significativas quantidades de energia elétrica, que se mantém atualmente e cuja tendência é aumentar cada vez mais. Essa forte dependência energética do mundo moderno põe em xeque as fontes de energia atuais, especialmente devido às limitações relacionadas a sua capacidade produtiva, sua disponibilidade geográfica e seu esgotamento, e conseqüentes implicações políticas e econômicas de tais fatos. Soma-se a esse cenário questões ambientais e ecológicas oriundas das preocupações crescentes com a poluição e a emissão de gases causadores do efeito estufa, além dos problemas ligados à radioatividade.

Apesar das dificuldades existentes, um cenário mundial de desenvolvimento contínuo e em que todas as pessoas desfrutem de níveis de prosperidade iguais aos de países desenvolvidos representa uma das principais metas da humanidade, mas ao mesmo tempo, um grande desafio no campo de energia. Por esses motivos, grandes esforços têm sido realizados em pesquisa e desenvolvimento na busca por fontes energéticas alternativas, que gerem energia de forma limpa, renovável e sustentável. E é nesse contexto que células a combustível ganham destaque e força, como uma tecnologia promissora e factível.

As células a combustível representam uma maneira diferente de geração de energia elétrica. Como um motor de combustão, esses dispositivos utilizam um combustível como fonte de energia, mas como uma bateria, a energia química é convertida diretamente em energia elétrica. Dessa forma, as perdas associadas à conversão da energia do combustível em calor, em energia mecânica e então energia elétrica são evitadas, resultando em uma eficiência teórica maior do que os métodos tradicionais de geração de energia. Além da alta eficiência, as células a combustível são atraentes por serem capazes de operar com diversos tipos de combustível, dispensando os de origem fóssil, e por serem

ambientalmente amigáveis, uma vez que a emissão de compostos poluentes é quase insignificante quando comparada às de fontes convencionais.

As Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS) possuem as características descritas anteriormente e se encontram entre os vários tipos de tecnologia de células a combustível em desenvolvimento para aplicações em geração de energia elétrica. O aspecto principal desse tipo de célula se encontra no fato de que seus componentes ativos, como o anodo, o eletrólito e o catodo, são compostos de materiais cerâmicos e desempenham um papel essencial nas reações eletroquímicas características desses equipamentos. Atualmente, o estado da arte consiste de eletrólitos feitos de Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI), anodos a base de compósitos cerâmica-metal (cermetos) de Ni/ZEI, e catodos de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$).

Os componentes de uma CaCOS são produzidos em alguns formatos típicos, como o tubular e o planar. No entanto, o formato de placas fornece maiores densidades de potência por unidade de área, sendo o adotado nesse trabalho. E também existem várias rotas de processamento que podem ser empregadas na obtenção de eletrólitos planares, mas, muitas delas são relativamente caras e difíceis de serem aplicadas em larga escala, o que inviabiliza sua competitividade comercial. Dentre as rotas que não sofrem tais limitações, a colagem de fitas apresenta ótimas características e excelentes resultados. A colagem de fitas é um processo de baixo custo que emprega suspensões cerâmicas e possibilita a fabricação de peças planas, finas e de grandes áreas, com elevado grau de homogeneidade e microestruturas planejadas, desde peças muito porosas até totalmente densas. No entanto, apesar da simplicidade teórica, a aplicação prática dessa técnica apresenta inúmeros desafios envolvendo a escolha de materiais e o ajuste dos parâmetros de processamento.

Outra questão importante relacionada a colagem de fitas encontra-se no tipo de solvente utilizado na preparação da suspensão. Tradicionalmente, solventes orgânicos são escolhidos devido a sua capacidade de dissolver várias classes de ligantes formadores de filme e sua alta volatilidade, o que oferece vantagens práticas na colagem de fitas. Contudo, preocupações relacionadas à saúde, ao

meio ambiente e aos custos associados ao manuseio e ao descarte têm fomentado a substituição desses solventes por água, que apesar de impor maiores dificuldades quanto a trabalhabilidade, principalmente devido a maior tensão superficial, não é tóxica nem inflamável, além de apresentar baixo custo e ser facilmente acessível.

De qualquer forma, tanto em suspensões aquosas quanto não-aquosas, o processo de colagem de fitas requer suspensões bem dispersas, estáveis e que apresentem viscosidade adequada, a fim de facilitar o processo de colagem e a obtenção de fitas com homogeneidade microestrutural e resistência mecânica suficiente para que possam ser manuseadas após a secagem. A dispersão, a carga de sólido e as propriedades reológicas dependem fortemente da distribuição de tamanho das partículas e das suas interações entre si e com os aditivos presentes, assim, o controle dessas variáveis é muito importante na produção de fitas de boa qualidade, que possam ser utilizadas na produção de componentes de CaCOS.

O presente trabalho tem como objetivo definir e otimizar os parâmetros de processamento para a produção de eletrólitos planos de ZEI pela técnica de colagem de fitas utilizando suspensões aquosas, tendo como motivação a dificuldade de se obter fitas cerâmicas de qualidade e reprodutibilidade utilizando suspensões aquosas, visando os benefícios do uso da água e a aplicação dos componentes obtidos em CaCOS.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Células a Combustível

As células a combustível representam uma das formas mais eficientes de geração de energia graças à sua capacidade de converter diretamente a energia química armazenada em um combustível em energia elétrica utilizável, através de reações eletroquímicas. Desse modo, as células a combustível não sofrem das mesmas limitações termodinâmicas existentes nos métodos tradicionais, como motores de combustão interna, nos quais etapas de transformação de energia térmica para mecânica e elétrica são necessárias [1]. Assim, as células a combustível possuem vantagens importantes, pois têm potencial excepcional para aplicações em sistemas de geração de energia elétrica devido à alta eficiência, que pode alcançar até 60% na prática [2]. A Figura 1 mostra uma comparação entre a eficiência teórica de células a combustível com outras formas clássicas para produção de energia. Além disso, a conversão eletroquímica quase não produz compostos poluentes como NO_x e SO_x , e a inexistência de partes móveis reduz a possibilidade de falhas mecânicas e não gera poluição sonora.

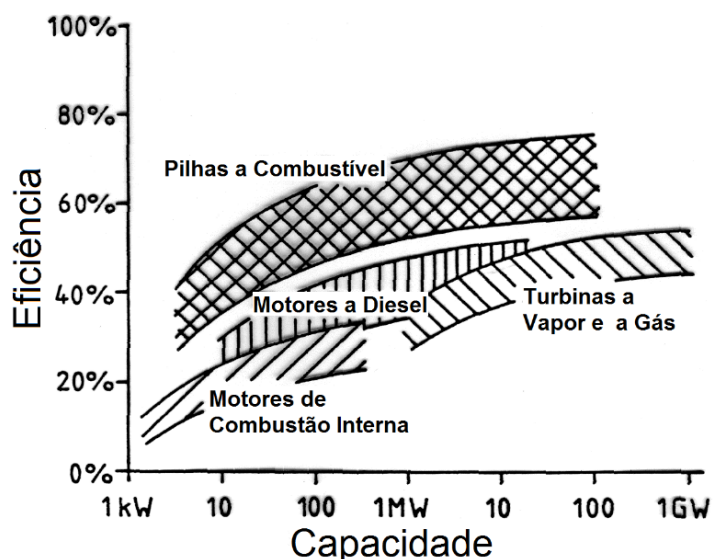


Figura 1 - Comparação da eficiência de usinas para geração de energia com diferentes fontes em função da capacidade, adaptado [3]

As células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito, e sua operação é contínua, como uma bateria, exceto pelo fato de que os reagentes e os produtos não são armazenados, mas continuamente alimentados e retirados das células. Outro aspecto desses dispositivos se caracteriza pelo fato de que há duas reações eletroquímicas parciais, que ocorrem separadamente nos dois eletrodos e são intermediadas por um eletrólito apropriado.

A Figura 2 ilustra o esquema genérico de uma célula a combustível de óxido sólido, indicando as reações que ocorrem no anodo e no catodo e a geração de energia, além da formação de água como produto da reação [4]. A redução do oxidante ocorre no catodo e se caracteriza pela geração de íons oxigênio, os quais migram através do eletrólito até o anodo, onde reagem com o combustível, oxidando-o e liberando elétrons que fluem por um circuito externo de volta para o catodo.

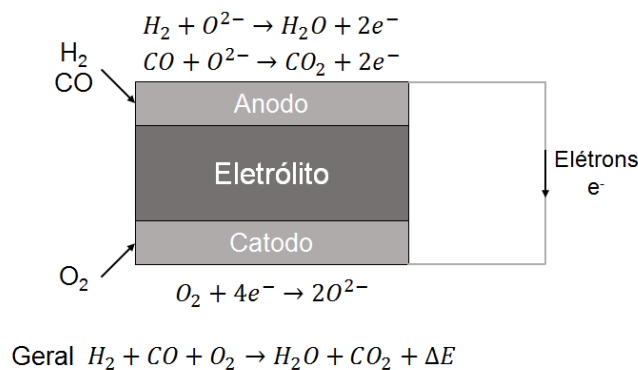


Figura 2 - Esquema geral de uma célula a combustível de óxido sólido, adaptado [4]

Os conceitos teóricos de células a combustível já têm sido desenvolvidos e trabalhados por mais de 200 anos, no entanto, apenas recentemente as pesquisas se tornaram mais intensas no assunto, tendo em vista o esgotamento dos recursos naturais, as preocupações ambientais, questões econômicas e políticas envolvidas na área de energia [2].

Há uma variedade de tipos de células que podem ser construídas, sendo que o nome, as condições e a forma de funcionamento estão relacionados

principalmente com o tipo de eletrólito utilizado. A nomenclatura usada para designar os diferentes tipos de células se baseia nas siglas em inglês, pois essas abreviações são internacionalmente utilizadas, contudo, apenas para as Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS) será utilizada a sigla em português, por se tratar do foco desse trabalho.

Os principais tipos em desenvolvimento são as células a combustível alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell), as contendo eletrólito polimérico (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), as contendo ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), as de carbonato fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell), e as células a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell ou CaCOS). A Figura 3 apresenta o desenho esquemático do princípio de funcionamento dessas células.

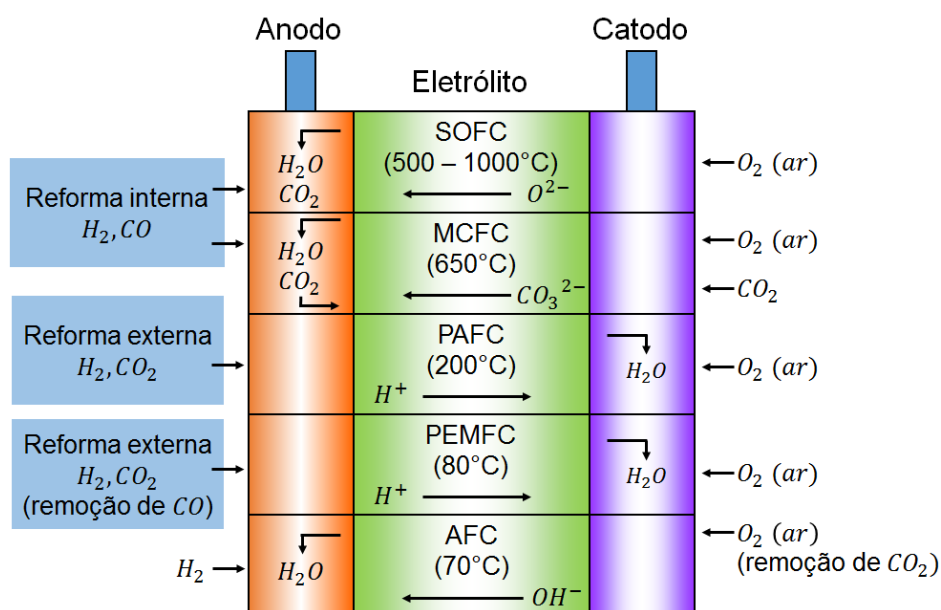


Figura 3 - Princípio de funcionamento das células CaCOS, MCFC, PAFC, PEMFC e AFC [5]

AFC, PEMFC e PAFC exigem como combustível hidrogênio de alta pureza, e como consequência, a utilização de combustíveis hidrocarbonetos ou álcoois requer um reformador externo de combustível que deve ser acoplado ao sistema, o que diminui a eficiência global, além de aumentar a complexidade e o custo do equipamento. Por outro lado, MCFC e CaCOS, por operarem em temperaturas

elevadas, apresentam a vantagem de que tanto CO e H₂ podem ser eletroquimicamente oxidados no anodo, eliminando a necessidade de um reformador de combustível externo [5].

Apesar da temperatura de operação ser inferior a 300°C, as PAFC, PEMFC e AFC, necessitam de combustíveis de alta pureza e também de catalisadores de alto custo, como a platina, para um bom desempenho. As MCFC apresentam corrosão devido ao eletrólito líquido e menor tolerância à contaminação por enxofre [5,6]. Já as CaCOS são bastante atrativas devido à alta potência gerada, à alta eficiência, à possibilidade de se utilizar vários tipos de combustíveis em função da elevada temperatura de operação e também à grande tolerância a possíveis impurezas nos combustíveis [7]. As CaCOS também apresentam outras vantagens, tais como a simplicidade de geometria do sistema e as perspectivas de operar diretamente com gás natural, além de que o calor de exaustão pode ser usado como uma fonte de calor para mover uma máquina térmica tradicional, o que permite um aumento adicional na eficiência global desse tipo de célula a combustível, alcançando valores de até 85% [2,8]. Estas vantagens fazem com que a CaCOS ocupem uma posição de destaque nas pesquisas de sistemas de geração de energia elétrica.

2.2 Eletrólito

O eletrólito empregado em CaCOS deve possuir condutividade iônica elevada, condutividade eletrônica desprezível, ser quimicamente inerte em relação aos outros componentes da célula, ser estável em diferentes tipos de atmosferas e ter estabilidade termodinâmica em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Além de todas essas características, o eletrólito sólido também deve ser completamente impermeável a gases, o que exige densidades superiores a 95%, para que não ocorra a mistura entre o gás combustível e o gás oxidante [8].

Atualmente, a maioria dos sistemas de CaCOS em desenvolvimento utilizam a Zircônia Estabilizada com Ítria (ZEI) como eletrólito. A escolha por esse material ocorre devido a sua boa estabilidade química tanto em atmosferas

oxidantes quanto redutoras, sua baixa reatividade com as outras partes da célula e sua boa condutividade iônica. Além disso, a zircônia é abundante, relativamente barata e fácil de ser produzida [4,9].

A zircônia pura (ZrO_2) apresenta estrutura monoclinica a temperatura ambiente, mas mostra transformações de fase com o aumento da temperatura, sendo que em torno de $1170^\circ C$ adota uma estrutura tetragonal e acima de $2370^\circ C$ uma estrutura cúbica. Essas transformações impossibilitam o uso direto da zircônia pura, pois envolvem grandes variações de volume que, conseqüentemente, geram tensões internas e levam a fraturas no corpo produzido.

Uma forma encontrada para tornar o uso da zircônia viável é a dopagem com óxidos de íons aliovalentes, como a ítria (Y_2O_3), a escândia (Sc_2O_3), a cálcia (CaO), a magnésia (MgO), entre outros, os quais apresentam alta solubilidade na zircônia e estabilizam a estrutura cúbica desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão, a $2780^\circ C$. Além disso, a dopagem ainda leva a um aumento da concentração das vacâncias de íons oxigênio, o que melhora significativamente a condutividade iônica do material [9].

A dopagem da zircônia com ítria é a mais utilizada por motivos de custo, disponibilidade, estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, e inércia química que esse dopante proporciona, apesar de não ser o material que produz as maiores condutividades iônicas e ser necessário o uso de altas temperaturas, como é mostrado na Figura 4.

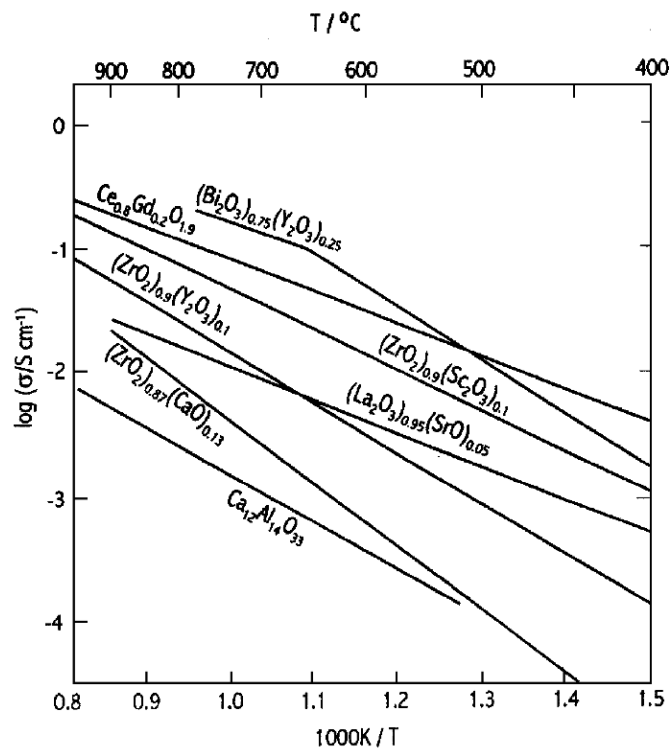


Figura 4 - Condutividade iônica específica de alguns eletrólitos óxidos [4]

A estrutura cristalina cúbica da zircônia é do tipo Fluorita, em que os íons Zr^{4+} ocupam as posições referentes a uma estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) e os íons O^{2-} se encontram nos interstícios tetraedrais da estrutura. A dopagem com íons aliovalentes, como o Y^{3+} , leva à substituição dos íons Zr^{4+} e à formação de vacâncias de oxigênio, a fim de manter a neutralidade eletrostática da estrutura, como ilustrado pela Figura 5 [10].

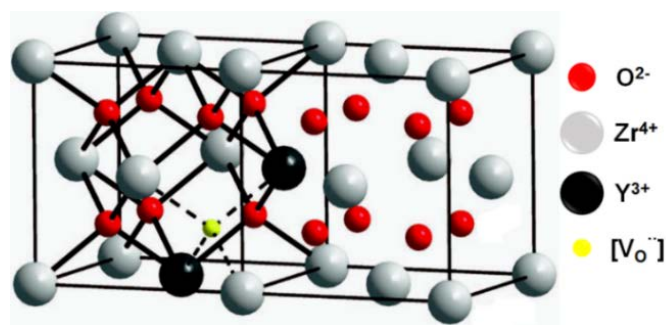


Figura 5 - Estrutura Fluorita da ZEI, adaptado [10]

O pico de condutividade iônica na ZEI ocorre próximo ao nível mínimo de dopante necessário para estabilizar totalmente a fase cúbica, sendo que com o

aumento de dopante, a condutividade iônica diminui devido à ordenação de defeitos e ao agrupamento de vacâncias por interações eletrostáticas [11,12]. A quantidade ótima de ítria na ZEI se encontra em torno de 8% em mol. A ZEI também possui uma condutividade eletrônica insignificante, o que evita curtos-circuitos durante o funcionamento de uma CaCOS. [4].

2.3 Configurações

Os principais componentes de uma CaCOS se encontram sempre dispostos como indicado na Figura 2, com o eletrólito separando o anodo e o catodo. Mas a diferença entre os designs de CaCOS está na configuração desses componentes, sendo que as principais são a tubular e a planar, como ilustrado na Figura 6 [13]. A configuração tubular, devido à sua geometria, apresenta melhor estabilidade térmica, o que auxilia em questões de ciclagem térmica e elimina a necessidade de selantes em altas temperaturas, no entanto, a densidade de potência fornecida é baixa e ao mesmo tempo que a geometria proporciona algumas vantagens, ela também dificulta a produção das peças. Dessa forma, essa geometria é preferida para aplicações móveis, as quais exigem muitos ciclos de aquecimento-resfriamento. Já a configuração planar proporciona densidades de potência maiores, pois o fluxo de corrente percorre um caminho mais curto e as perdas associadas à resistência dos eletrodos são menores. Além disso, existem muitas técnicas viáveis para a produção em massa de placas cerâmicas, o que contribui para que a configuração planar seja mais simples e barata de ser fabricada [14].

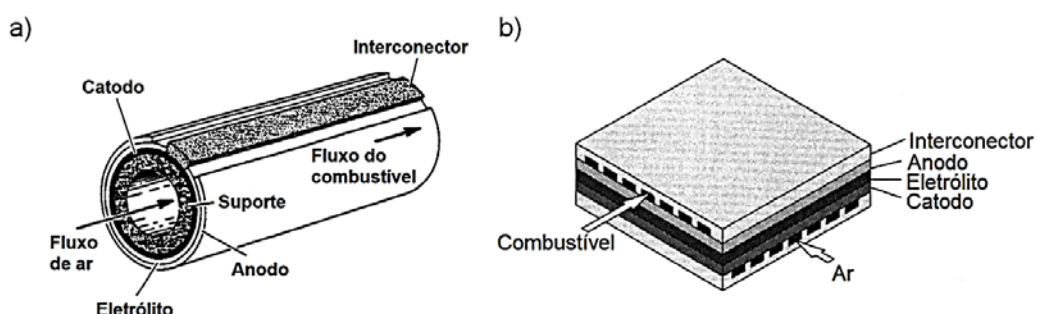


Figura 6 - Tipos de configuração de CaCOS, a) Tubular e b) Planar, adaptado [13]

Existem dois designs principais na configuração de placas, um em que a célula unitária é suportada pelo eletrólito e outro em que um dos eletrodos assume o papel de suporte, como mostrado na Figura 7. No primeiro caso, normalmente os eletrólitos possuem espessuras variando entre 100 e 200 μm [15].

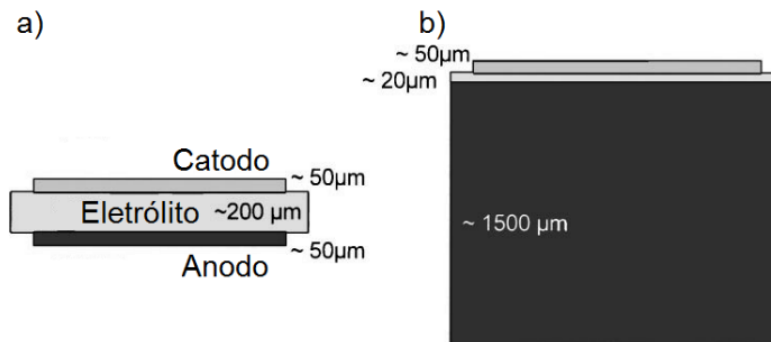


Figura 7 - Comparação entre os designs de uma CaCOS planar, a) Suportada pelo eletrólito e b) suportada por um dos eletrodos, nesse caso o anodo, adaptado [15]

As células suportadas pelo eletrólito apresentam maior resistência mecânica devido ao fato do eletrólito ser denso. Os eletrodos devem possuir porosidade suficiente para que os gases combustíveis e oxidantes penetrem nas estruturas e para que os produtos gerados sejam facilmente retirados, de forma que as reações eletroquímicas ocorram satisfatoriamente [16,17].

No caso do anodo, por exemplo, a porosidade apropriada dos cermetos Ni/ZEI para aplicação em CaCOS já foi bem definida como sendo por volta de 40% [18-20]. Esses altos valores de porosidade reduzem a resistência mecânica, e quando eletrodos são utilizados como suporte, é necessário o emprego de componentes com grandes espessuras, de modo que a resistência mecânica seja suficiente para suportar a célula.

O processamento de células suportadas pelo eletrodo é mais trabalhoso por exigir a adição de formadores de poros e maior controle da microestrutura, pois apesar da quantidade de porosidade ser importante, a estrutura, a uniformidade e a distribuição dos poros têm um papel muito mais crítico no desempenho

eletroquímico [21,22]. Além disso, as estruturas porosas dificultam a deposição e a obtenção da camada de eletrólito denso e a formação de interfaces que proporcionam bons desempenhos eletroquímicos, e requerem mais etapas de queima durante sua produção [21,23]. Em contrapartida, nas células suportadas pelo eletrólito, a deposição dos eletrodos no eletrólito denso é mais simples.

As células ilustradas na Figura 7 representam células unitárias, as quais possuem potencial em circuito aberto da ordem de 1,2 V, podendo atingir menos de 0,8 V durante o funcionamento. Assim, para alcançar uma voltagem suficiente para geração de energia elétrica, as células unitárias são ligadas em série ou em paralelo, formando empilhamentos, os quais são empregados, junto com outros componentes, como selantes e interconectores, na montagem de CaCOS, como mostrado na Figura 8. Dessa forma é possível obter potências variando de algumas dezenas de kW até centenas de MW [24].

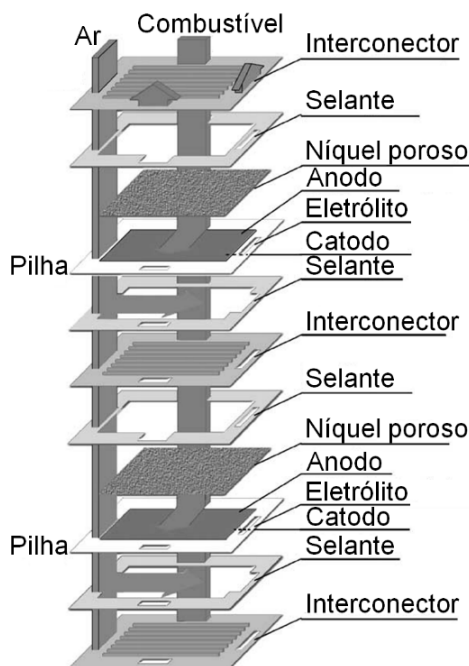


Figura 8 - Esquema da estrutura de um empilhamento de células unitárias em configuração planar, adaptado [25]

2.4 Métodos de Fabricação

A fabricação de placas cerâmicas pode se dar por meio de várias técnicas diferentes, como a deposição química de vapor, spin coating, plasma spraying, spray pyrolysis, colagem de fitas, prensagem, compactação por rolos, extrusão, etc. [14]. No entanto, além de ser um método relativamente simples, de fácil implementação industrial e de baixo custo, a maior vantagem da colagem de fitas é a sua capacidade superior de produzir placas finas (de 0,025 a 1 mm), planas e, principalmente, de grande área superficial, o que é praticamente impossível através de outras técnicas [26].

A colagem de fitas se caracteriza pelo emprego de suspensões cerâmicas com altas cargas de sólidos, contendo o pó cerâmico e aditivos, tais como defloculantes, ligantes e plastificantes, dispersos em um solvente que pode ser aquoso ou orgânico. A suspensão é despejada em um reservatório, que possui uma parte móvel, comumente chamada de *doctor blade*, que é capaz de gerar uma abertura de altura controlada pela qual a suspensão pode fluir, tanto pelo movimento do próprio reservatório como pelo movimento de um substrato abaixo dele, como ilustrado na Figura 9.

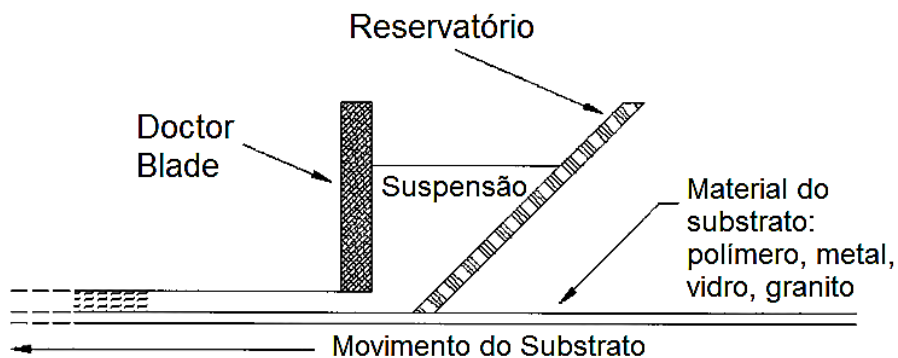


Figura 9 - Princípios básicos do processo de colagem de fitas na forma mais encontrada nas empresas, adaptado [26]

Após essas etapas, a suspensão que já se encontra na forma de filme, é secada para que ocorra a evaporação do solvente e assim seja possível obter fitas flexíveis e com bom acabamento superficial. Por fim as fitas são removidas

do substrato e podem ser armazenadas ou já seguirem para etapas de corte, perfuração, estampagem ou laminação, e queima [26].

2.5 Suspensões Aquosas

As características da suspensão influenciam o arranjo das partículas no corpo a verde, o que, por sua vez, determina o comportamento da sinterização e as propriedades finais da peça fabricada. Assim, a suspensão usada em colagem de fitas deve ser homogênea e estável, de forma que apresentem alta carga de sólidos e viscosidade processável, e essas características tem que ser preservadas durante todas as etapas do processamento.

A obtenção de suspensões homogêneas e estáveis se dá através do conhecimento das características do pó usado, como tamanho e distribuição de tamanho de partículas, da seleção adequada de aditivos, como defloculantes, ligantes, plastificantes e surfactantes, e do processamento adequado [26,27].

A primeira descrição da técnica de colagem de fitas, em 1947, envolvia o uso de água como solvente, entretanto, a descoberta das vantagens práticas de líquidos orgânicos para a mesma função fez com que o uso de solventes orgânicos se tornasse referência em colagem de fitas [26].

Solventes orgânicos possuem baixa viscosidade, baixo ponto de ebulição, baixo calor de vaporização e alta pressão de vapor, o que facilita o processo de colagem e promove uma secagem mais rápida das fitas produzidas, além de serem capazes de dissolver uma ampla gama de ligantes com capacidade de formação de filme. A Tabela 1 mostra uma comparação entre as propriedades da água e as de alguns solventes orgânicos.

Embora o uso de solventes orgânicos seja muito prático, as preocupações ambientais crescentes relacionadas ao seu uso, devido a sua alta toxicidade, associadas às dificuldades técnicas e financeiras envolvidas no manuseio, na reciclagem e na disposição desses compostos têm desempenhado um papel importante no cenário industrial, que na busca para se tornar mais “verde”, tem procurado formas de desenvolver processamentos inteiramente baseados em solventes aquosos, apesar das dificuldades inerentes ao uso de água [26,28].

Tabela 1 - Ponto de ebulição e calor de vaporização de sistemas de solventes [28]

Solvente	Ponto de Ebulição [°C]	Calor de Vaporização [J/g]
Água	100	2257
Etanol	70	856
Tricloroetileno	86	240
Etanol+Tricloroetileno	71	-

A água tem a capacidade de dissolver, até certo ponto, muitos materiais, sendo capaz de lixiviar íons de pós cerâmicos e alterar suas superfícies através da dissociação de espécies ácidas ou básicas (OH^- e H^+) presentes na superfície. Esse fato afeta diretamente as forças eletrostáticas entre as partículas e conseqüentemente a estabilidade da suspensão em que se encontram.

Enquanto a dispersão e a defloculação de partículas em um solvente orgânico é promovida pela repulsão estérica de um defloculante, geralmente um polímero de baixo peso molecular, em suspensões aquosas há a possibilidade extra de interações eletrostáticas, como ilustrado na Figura 10, através da alteração do pH da suspensão ou do uso de um polieletrólito. Isso faz com que seja possível obter suspensões com maiores cargas de sólidos, o que por sua vez contribui para reduzir os longos tempos de secagem de suspensões aquosas. As interações eletrostáticas podem ser benéficas e auxiliar na estabilidade da suspensão gerando repulsão entre as partículas, mas também podem ser prejudiciais, quando não controladas, devido a forças atrativas, as quais podem levar à aglomeração das partículas [29].

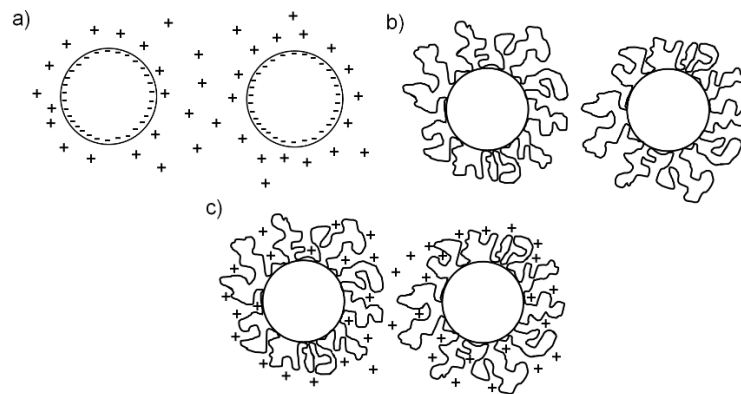


Figura 10 - Possíveis mecanismos de estabilização de suspensões cerâmicas - a) estabilização eletrostática, b) estabilização estérica e c) estabilização eletroestérica, adaptado [29]

Além disso, a água possui uma tensão superficial mais elevada do que os solventes orgânicos, assim o processamento de suspensões aquosas se torna mais complicado e as possibilidades de falhas aumentam durante a colagem e a secagem, pois a suspensão pode não molhar adequadamente o substrato, caso não seja adequadamente formulada. Apesar dos empecilhos impostos pelo uso de água como solvente, muitas pesquisas têm mostrado que sua aplicação prática é possível e viável [30-41].

2.5.1 Defloculante

A presença de forças atrativas, como forças eletrostáticas e de van der Waals, entre partículas de um pó cerâmico adicionados em água leva à floculação. Caso isso ocorra, a viscosidade da suspensão aumenta, devido a água presa na estrutura dos aglomerados, e a homogeneidade tanto da suspensão quanto da peça a verde e sinterizada é prejudicada. Ademais, dependendo do tamanho dos aglomerados, pode ocorrer sedimentação, o que descaracteriza a suspensão. Os defloculantes têm a função de manter as partículas dispersas, através dos mecanismos mostrados na Figura 10, para que as suspensões sejam fluidas e homogêneas [28].

A possibilidade de utilizar mecanismos de estabilização eletroestéricos em suspensões aquosas faz com que polieletrólitos de baixo peso molecular sejam preferíveis como agentes defloculantes. Polieletrólitos são polímeros que possuem carga ao longo da cadeia, devido à presença de algum grupo funcional que pode ser dissociados, como mostrado na Figura 11, ao contrário de outros polímeros que só apresentam carga nas pontas das cadeia [42].

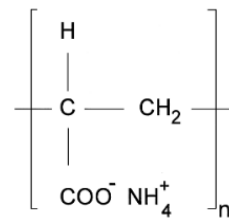


Figura 11 - Estrutura química do poliacrilato de amônio, um polieletrólito [42]

O número de cargas nas cadeias dos polieletrólitos muda em função do pH do meio e a concentração de cargas afeta a conformação da cadeia. Cadeias com grande quantidade de portadores de carga assumem uma conformação mais estendida, devido à repulsão eletrostática, e conforme a concentração de cargas diminui, a cadeia tende a assumir conformações mais enoveladas, como ilustrado na Figura 12 [43].

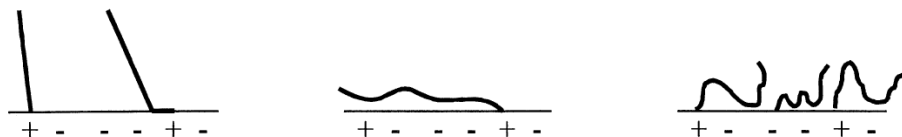


Figura 12 - Representação das conformações adotadas por um polieletrólito na superfície de uma partícula em função da carga presente, adaptado [42]

Existem os polieletrólitos catiônicos, que apresentam cargas positivas ao longo da cadeia, e polieletrólitos aniônicos, com cargas negativas [42,44]. A seleção do defloculante mais adequado depende do comportamento do pó cerâmico utilizado em meio aquoso. Na presença de água, a maioria dos óxidos metálicos se hidrata e há formação de grupos MOH na superfície. A Figura 13 ilustra a carga superficial de partículas de ZrO₂ abaixo e acima do ponto Isoelétrico (PI), o qual indica o pH em que a carga líquida das partículas é zero.

Abaixo do PI, a adsorção de íons H^+ leva a uma superfície carregada positivamente, enquanto acima dele, a adsorção de íons OH^- produz uma superfície carregada negativamente [39].

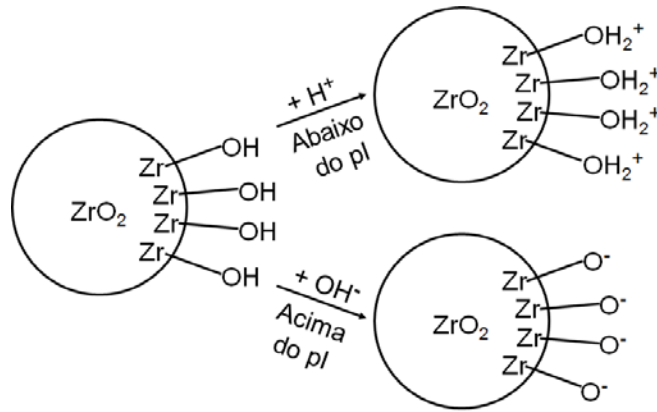
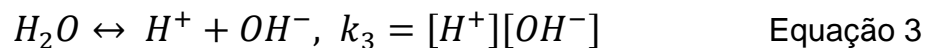
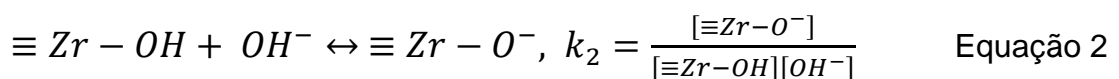
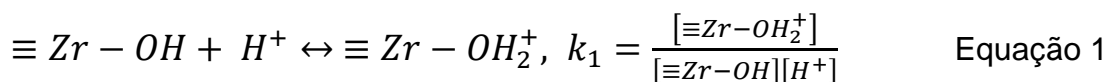


Figura 13 - Formação de cargas na superfície de partículas de ZrO_2 pela adsorção de íons em soluções ácidas ou básicas, adaptado [39]

Dessa forma, a adsorção química de moléculas de água faz com que haja a formação de grupos hidroxila na superfície, que podem adsorver íons H^+ e OH^- , dependendo do pH do meio. O equilíbrio das reações de adsorção pode ser descrito através das Equações 1, 2 e 3.



No PI, como a carga líquida das partículas é zero, a relação $[\equiv Zr - OH_2^+] = [\equiv Zr - O^-]$ é considerada válida, sendo possível definir a concentração de íons H^+ em função das constantes de equilíbrio (Equação 4).

$$[H^+]_{PI} = \left(\frac{k_2 \cdot k_3}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 4}$$

Através da definição de pH ($pH = -\log[H^+]$) e da Equação 4, o PI pode ser escrito de acordo com a Equação 5.

$$pH_{pI} = \frac{14 + \log k_1 - \log k_2}{2} \quad \text{Equação 5}$$

Com o valor do PI do óxido é possível substituí-lo na Equação 5 e definir uma razão entre as constantes k_1 e k_2 de forma a determinar qual reação é dominante durante a adsorção química da água. Para pós comerciais de Zircônia Estabilizada com 8% em mol de Ítria (ZEI-8), o PI se encontra próximo de 8.4, como ilustrado na Figura 14 [34,45]. Esse valor fornece as relações indicadas nas Equações 6 e 7, as quais mostram que em torno do PI a reação dada pela Equação 1 é dominante, e portanto a densidade de cargas superficiais positivas é maior.

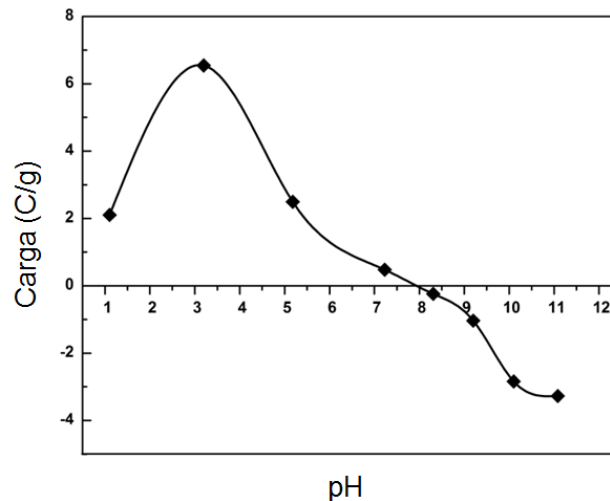


Figura 14 - Variação da densidade de carga superficial da ZEI-8 em meio aquoso [34]

$$\frac{\log k_1 - \log k_2}{2} = 1 \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 10^2 \quad \text{Equação 7}$$

Com o aumento do pH, esse cenário se inverte, lentamente no início, e as partículas passam a ter uma superfície majoritariamente negativa (Figura 14). Portanto, para a ZEI-8, um polieletrólito aniônico como o poliacrilato de amônio (Figura 11) é um bom candidato a agente defloculante, tendo em vista que o pH em que o polímero possui maior carga ao longo da cadeia é compatível com o comportamento da superfície do óxido em água. As cargas negativas ao longo

do polímero são atraídas pelas poucas cargas positivas existentes na superfície e a repulsão entre as cargas negativas tanto da superfície quanto das cadeias contribui para que o polímero assuma uma conformação mais estendida, o que maximiza o efeito de estabilização eletroestérico [42].

2.5.2 Ligante

O ligante usado na produção de fitas cerâmicas é o aditivo mais importante na formulação da suspensão. Após a colagem e a secagem, o ligante é responsável por formar uma rede que mantém todos os outros componentes juntos para etapas posteriores de processamento. Basicamente, a fita a verde é uma matriz polimérica carregada com uma grande quantidade de material cerâmico. Por ser a única fase contínua, o ligante tem um grande efeito nas propriedades da fita, como resistência, flexibilidade, plasticidade, capacidade de ser laminada, durabilidade, dureza e acabamento superficial. Dos vários tipos de ligantes existentes, uma única coisa é comum a todos, a capacidade de formação de filme, a qual é a característica obrigatória na colagem de fitas [26].

Os ligantes passíveis de serem utilizados em suspensões aquosas podem ser divididos em duas classes, os polímeros solúveis em água e emulsões aquosas de polímeros insolúveis. A natureza desses ligantes é significativamente diferente, o que afeta o processamento, o comportamento reológico, as características de secagem, o empacotamento de partículas e o comportamento de sinterização das suspensões e das fitas [46].

Dentre os solúveis em água, os principais e mais utilizados na indústria são o álcool polivinílico (PVA), os éteres de celulose, e o ácido poliacrílico (PAA). A Figura 15 ilustra esses polímeros e suas diferenças. Os derivados da celulose possuem um monômero com uma estrutura muito rígida, o que faz com que o polímero permaneça em uma conformação estendida até quando dissolvido, resultando em soluções com altas viscosidades. O PVA apresenta viscosidades menores, mas ainda assim os valores são muito elevados, mesmo em soluções com baixas quantidades em peso do polímero.

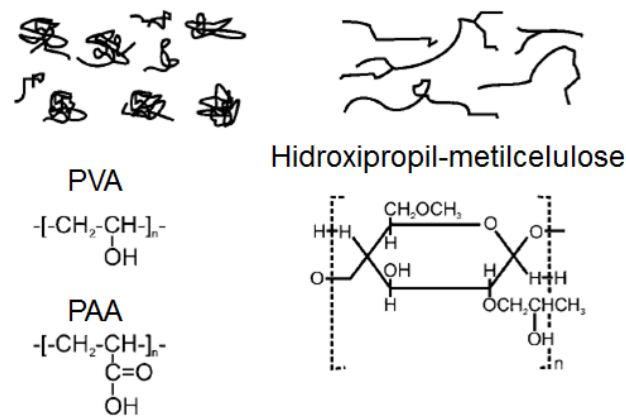


Figura 15 - Esquema da estrutura de alguns polímeros solúveis em água, adaptado [46]

Dessa forma, o emprego desses ligantes introduz muita água no sistema, uma vez que geralmente são usadas soluções com apenas 10% em peso de ligante para que as viscosidades sejam processáveis, o que reduz o volume de sólidos da suspensão. Suspensões diluídas aumentam a retração da peça durante a secagem e também a probabilidade de defeitos nas fitas, além de dificultar a densificação na sinterização [26]. O PAA, por ser um polieletrólito aniônico, pode apresentar grandes quantidades de carga ao longo das cadeias em função do pH, o que aumenta sua solubilidade em água, sendo possível obter soluções com até 35% em peso com viscosidades menores do que soluções de baixa concentração de PVA [43].

No entanto, os ligantes solúveis em água requerem a adição de plastificantes, como a glicerina e o polietileno glicol (PEG), em grandes quantidades (relação 1 -1 de ligante/plastificante), para que as fitas possuam propriedades mecânicas adequadas, o que pode reduzir a densidade a verde das fitas [34,40]. Uma opção alternativa dentre os polímeros solúveis em água que tem se mostrado viável como ligante é a gelatina, um polímero de origem biológica com ótima capacidade de formação de filme. Entretanto, sua natureza frágil também exige a adição de plastificantes e a existência de um ponto de gelificação impõe dificuldades em relação ao processamento devido a necessidade de aquecimento constante, sendo necessário um maior controle do processo [33,34].

Um ligante na forma de emulsão, diferente dos solúveis em água, se caracteriza por uma dispersão de partículas de polímeros insolúveis através de um surfactante (Figura 16) [46]. Por isso, o uso de emulsões implica no fato de que o ligante não é uma fase contínua na suspensão, a qual passa a ser uma dispersão de partículas orgânicas e inorgânicas. O ligante só passa a ser uma fase contínua durante a secagem, em que ocorre a quebra da emulsão. Assim, o meio químico da suspensão, como o pH, deve ser compatível com a natureza da emulsão e, após a adição do ligante, a mistura mecânica deve ser suficiente para que haja homogeneização, mas ao ponto que não afete a integridade da emulsão. Caso ocorra a quebra antes do momento adequado, a liberação do polímero insolúvel “coalha” a suspensão, o que a torna inutilizável [26]. Assim, a preparação de suspensões aquosas com emulsões geralmente é realizada em duas etapas, uma de dispersão do pó, que pode ser realizada em moinhos de alta energia ou de bolas, e outra, após a adição do ligante, realizada sob baixa agitação, que pode ser manual ou magnética, por exemplo.

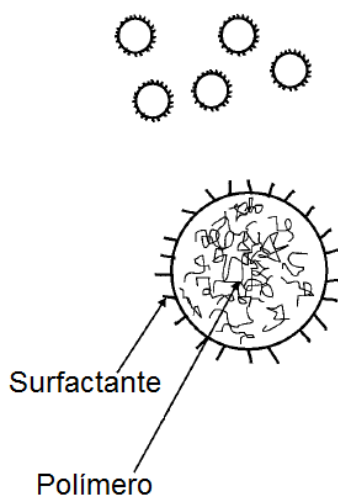


Figura 16 - Esquema de um ligante na forma de uma emulsão aquosa, adaptado [46]

Emulsões de polímeros acrílicos, por possuírem natureza aniônica, apresentam compatibilidade química com suspensões de ZEI-8, devido ao pH básico. Isso também contribui para uma fácil dispersão e homogeneização na suspensão, aliado a baixas viscosidades mesmo em emulsões com até 50% em peso de sólidos. Essas características fazem com que o teor de sólidos na

suspensão final seja alto, o que reduz o tempo de secagem e a probabilidade de defeitos, além de facilitar a laminação e a sinterização, e aumentar a resistência mecânica das fitas a verde. Outras vantagens desse tipo de ligante são as temperaturas de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, o que reduz a necessidade de plastificantes e também facilita a laminação, além da resistência da fita seca à umidade, a qual é proporcionada pelo polímero insolúvel [30,41].

2.5.3 Outros Aditivos

Além do solvente, do dispersante, do ligante e do plastificante, ainda pode ser necessário a adição de outros aditivos na formulação da suspensão, como surfactantes e antiespumantes, dependendo da natureza dos elementos selecionados e das condições de processamento. Surfactantes são empregados a fim de melhorar a molhabilidade da suspensão no substrato de colagem a fim de evitar os problemas ilustrados na Figura 17 e também facilitar a remoção das fitas secas. Antiespumantes são necessários quando há formação de espuma devido a algum outro aditivo, principalmente o surfactante, e também para auxiliar na remoção de ar preso na suspensão na etapa de homogeneização final. A natureza química dos aditivos deve ser compatível entre si para que a suspensão possua estabilidade e qualidade para ser colada [26].

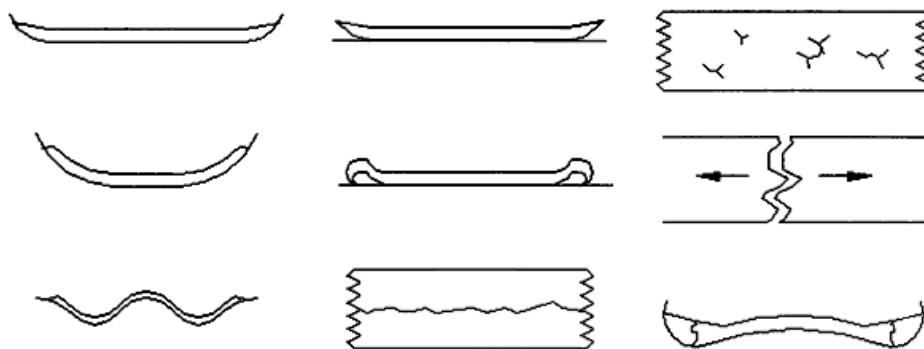


Figura 17 - Problemas comuns envolvendo ondulações e trincas em fitas obtidas por colagem de fitas após secagem, adaptado [26]

2.6 Processamento

Suspensões bem dispersas e desaglomeradas são a base para a obtenção de altas densidades e microestruturas homogêneas a verde, principalmente quando comparadas com suspensões parcialmente floculadas ou com a presença de aglomerados. E essas características desempenham um papel extremamente importante na evolução da microestrutura durante a etapa de sinterização [28]. Paralelamente, maiores densidades de peças sinterizadas são obtidas em processos em que o ligante é adicionado a suspensões bem defloculadas. Processos de moagem e homogeneização em duas etapas são os mais eficientes para a colagem de fitas. Nesses processos, a dispersão do pó é realizada em um primeiro momento, seguida da adição de outros aditivos e homogeneização, e estudos apontam o tempo ótimo de 24h no caso de uso de ligantes solúveis em água (Figura 18). O uso de emulsões como ligante reduz o tempo da segunda etapa, uma vez que uma boa homogeneização é atingida dentro de meia hora, graças aos baixos valores de viscosidades, e também pelo fato de que o excesso de agitação pode quebrar a emulsão [26].

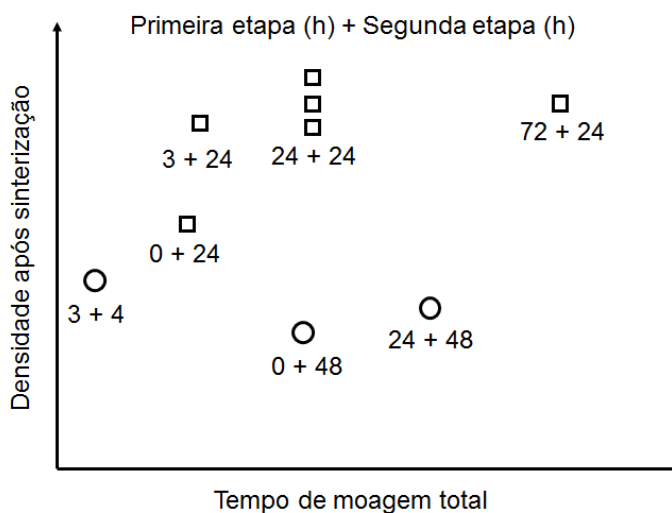


Figura 18 - Efeito de diferentes tempos para cada etapa de preparação das suspensões na densidade de fitas sinterizadas, adaptado [26]

A etapa de desaeração é realizada por vácuo ou por agitação suave com o auxílio de um antiespumante, durante a segunda etapa. Para situações em que

haja componentes muito voláteis na composição, o vácuo não é indicado por levar à perda desses compostos, o que pode afetar a estabilidade da suspensão, como quando há amônia presente e sua perda altera o pH do meio. Nesses casos a agitação leve é mais indicada [26].

Ao final da preparação, o comportamento reológico da suspensão é caracterizado, uma vez que ele afeta diretamente a colagem de fitas. Existe uma ampla gama de comportamentos reológicos que suspensões cerâmicas podem apresentar (Figura 19). O comportamento pseudoplástico é caracterizado pela redução da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento e é desejado para aplicações em colagem de fitas por promover microestruturas homogêneas e bom acabamento superficial. Isso ocorre pois ao passar pelo *doctor blade* a taxa de cisalhamento sofrida pela suspensão aumenta, a viscosidade diminui, e dessa forma a suspensão é conformada mais homogeneamente. Após a passagem, a taxa de cisalhamento diminui e a viscosidade aumenta, o que auxilia na manutenção do formato e reduz a probabilidade de defeitos.

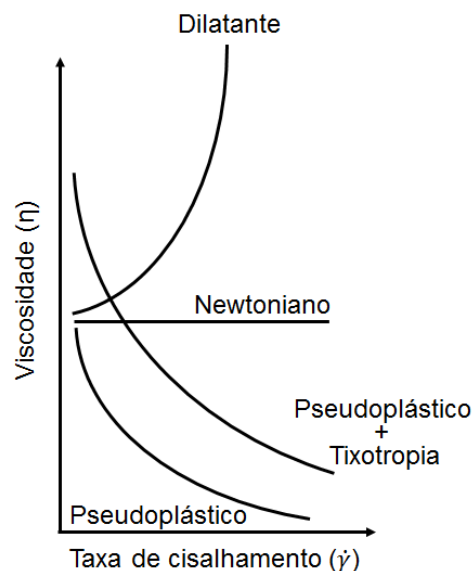


Figura 19 - Possíveis comportamentos reológicos para suspensões cerâmicas empregadas em colagem de fitas, adaptado [26]

Tixotropia é um fenômeno frequente em suspensões com aglomerados fracos entre as partículas, no qual ocorre uma redução na viscosidade da suspensão para uma taxa de cisalhamento fixa em função do tempo devido a quebra dos aglomerados. Quanto menor a tixotropia apresentada pela suspensão, maior é a sua estabilidade, o que permite que sua homogeneidade e estabilidade sejam mantidas por maiores períodos de tempo [47].

Os parâmetros de colagem, como altura do *doctor blade* e a velocidade do substrato, também são afetados pela reologia da suspensão (Figura 20) e devem ser selecionados de forma a evitar os problemas mostrados na Figura 17 e na Figura 21, durante e após a colagem.

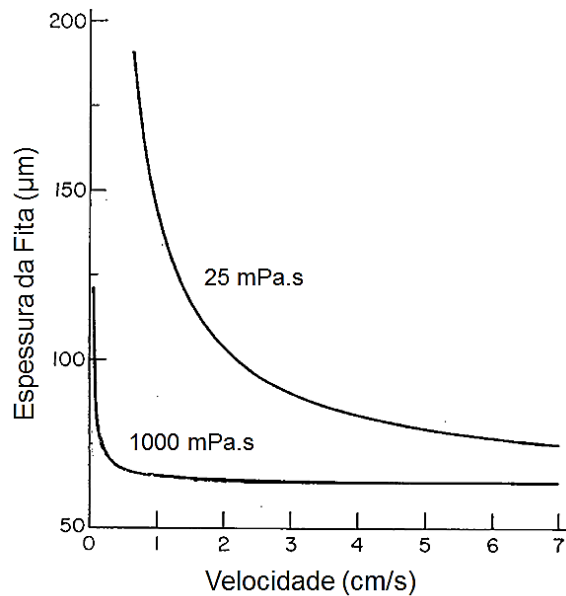


Figura 20 - Espessura e uniformidade das fitas em função da viscosidade da suspensão e da velocidade do substrato, adaptado [28]

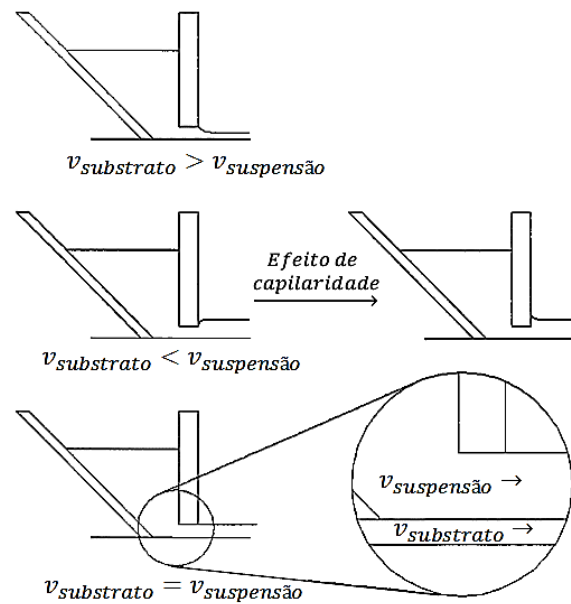


Figura 21 - Efeito da velocidade do substrato na espessura das fitas úmidas, adaptado [26]

O processamento de materiais cerâmicos empregando grandes quantidades de aditivos orgânicos, além da necessidade de tratamentos térmicos lentos para eliminação total de resíduos antes da sinterização, implica em altos valores de porosidade no corpo sinterizado final [38]. Assim, a laminação se tornou uma etapa importante na produção de componentes planos e densos, pois auxilia na eliminação de defeitos introduzidos na microestrutura a verde nas etapas anteriores do processamento, melhorando a densidade a verde das peças e, conseqüentemente, reduzindo a porosidade final.

A laminação ocorre pela união de várias fitas, através da aplicação de tensões compressivas, e empregando temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do ligante. Portanto, as propriedades do ligante e a presença de plastificantes determinam os limites mínimo e máximo de temperatura que podem ser empregados na laminação. O número de fitas utilizadas e sua espessura afetam a espessura final do laminado e conseqüentemente a espessura final da peça sinterizada. Além disso, essas características afetam a transmissão de calor ao longo do empilhamento, assim o tempo também se torna uma variável importante no processo para a obtenção

de laminados uniformes. Para o sucesso da técnica, o contorno entre as fitas deve desaparecer após a compressão, caracterizando uma peça monolítica [26].

Durante a secagem, devido à ação da gravidade, pode haver segregação de ligante na parte inferior das fitas, portanto é aconselhável realizar a laminação colocando a parte superior de uma fita em contato com a parte inferior de outra na formação do empilhamento, o que evita a existência de regiões pobres em ligante e a possibilidade de delaminação em etapas posteriores. Outro aspecto a ser observado é a ordem das fitas no empilhamento com relação à direção de colagem. O mais indicado para redução de defeitos e aumento da homogeneidade no laminado é o empilhamento de fitas usando uma rotação de 90° da direção de colagem de uma fita em relação a outra (Figura 22). A realização desse método também contribui para que a planicidade seja mais uniforme no laminado e auxilia na relaxação de tensões internas no laminado [48].

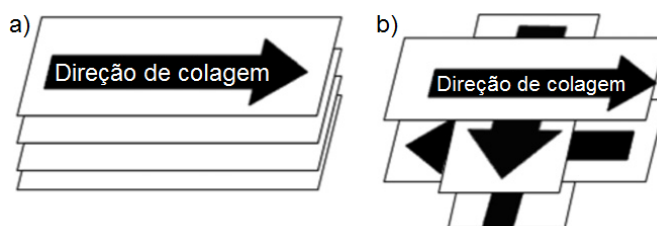


Figura 22 - Esquema do método de laminação para processo unidirecional (a) e processo com direções alternadas (b), adaptado [48]

O processo de laminação pode ser otimizado e facilitado através da colagem das fitas usando soluções diluídas do próprio ligante como cola na montagem do empilhamento, a fim de reduzir as pressões e as temperaturas empregadas [38]. Outra alternativa é o uso de laminação isostática, em que a compressão do empilhamento é realizada em uma prensa isostática. Dessa forma, há uma distribuição mais uniforme da pressão aplicada, o que reduz possíveis distorções durante a sinterização, e a retração da peça também ocorre mais uniformemente. Há também um ganho de eficiência com o uso de prensas isostáticas, uma vez que vários laminados podem ser produzidos ao mesmo tempo, ao contrário de uma uniaxial [26]. De qualquer forma, o processo de laminação, quando

necessário, introduz mais variáveis de processo, como tempo, temperatura e pressão, o que exige um bom controle para a obtenção de bons resultados, e aumenta as etapas de processamento [38,49]

Tanto as fitas individuais quanto os laminados podem ser caracterizados mecanicamente, em testes de tração, a fim de determinar se a formulação utilizada é capaz de fornecer fitas com resistências suficientes para serem manuseadas e processadas, sem prejudicar sua integridade. Outras características como a densidade também podem ser determinadas a fim de comparação com os resultados finais. Após a laminação, as peças são submetidas a uma queima otimizada para a eliminação total de todos os aditivos e uma sinterização satisfatória. Ao fim de todas as etapas, as peças sinterizadas são caracterizadas física e eletricamente como forma definitiva de determinar o sucesso de todas as etapas de formulação e processamento.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas selecionadas para esse trabalho foram os pós comerciais de Zircônia estabilizada com 8 e 10% em mol de Ítria (ZEI-8 e ZEI-10) (TZ-8YS e TZ-10YS Tosoh, Japão), cujas especificações definidas pelo fabricante na ficha técnica que acompanhou o lote utilizado são apresentadas na Tabela 2. As propriedades típicas de peças sinterizadas obtidas com esses pós também são fornecidas pela empresa e são indicadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Especificações dos pós comerciais de ZEI

CARACTERÍSTICA DO PÓ	TZ-8YS	TZ-10YS
Y ₂ O ₃ (%mol)	8	10
Área específica (m ² /g)	16 ± 3	6 ± 2

Tabela 3 - Propriedades típicas de peças sinterizadas a partir dos pós de ZEI

PROPRIEDADE	TZ-8YS	TZ-10YS
Densidade (g/cm ³)	5,90	5,80
Resistência à flexão (MPa) ¹	300	200
Dureza (Hv 10) ²	1250	
Resistência elétrica (Ω.cm) a 800°C ³	19,8	27,3
Condutividade elétrica logσ (S/cm) a 800°C ³	-1,30	-1,44

¹ - Norma JIS R1601 (ensaio 3 pontos)

² - Norma JIS R1610

³ - Ensaio 4 pontos (DC)

Inicialmente, a morfologia e o tamanho das partículas dos pós foram observados em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Magellan 400L FEI). Para isso, os pós foram dispersos em álcool isopropílico com o auxílio de um aparelho de ultrassom. O tamanho e a distribuição de tamanho das partículas foram calculados através da análise das imagens obtidas no MEV em software de processamento de imagens (ImageJ) e do tratamento dos dados em software

de análises estatísticas Minitab® (Versão 17, Minitab Inc.). Foram analisadas mais de 500 partículas por amostra e também calculado o Desvio Padrão Geométrico (DPG) da distribuição de tamanho para determinar sua largura.

A ZEI-8 é o material escolhido para ser utilizado na produção do eletrólito devido às características definidas na revisão bibliográfica. A ZEI-10 apresenta desempenho elétrico inferior à ZEI-8, mas também foi analisada para fins de comparar o efeito do tamanho e da distribuição de tamanho de partículas nas etapas iniciais de processamento, tendo em vista que as características físicas dos pós são diferentes, mas as propriedades químicas, principalmente em meio aquoso, são semelhantes.

3.2 Formulação de Suspensões Aquosas e Processamento

O defloculante selecionado para esse trabalho foi uma solução a base de poliacrilato de amônio de médio peso molecular (Liosperse 511, Miracema-Nuodex), e sua quantidade ideal para obtenção de suspensões aquosas com a menor viscosidade foi determinada através do levantamento de curvas de defloculação.

A preparação inicial das suspensões se deu através da adição de pó em água destilada com o defloculante em jarros de polietileno de alta densidade (Nalgene) contendo esferas de zircônia de 5 mm (YTZ Grinding Media Tosoh, Japão) como meio de moagem. A agitação foi realizada em moinho vibratório por 24h. A quantidade de bolas foi selecionada visando a homogeneização da suspensão e não moagem do pó, dessa forma, foi selecionada uma razão de 3 -1 de massa de bolas para massa do pó.

A viscosidade das suspensões foi medida com o auxílio de um reômetro (Haake Viscotester 550) com sensor tipo cone-placa (HAAKE PK100D) em função de quantidade de defloculante. As medidas foram realizadas com taxa de cisalhamento constante (300 s^{-1}) para fins de comparação, e o volume de sólidos também foi variado para determinar o volume máximo que poderia ser empregado para a utilização da suspensão no processo de colagem de fitas.

Após definida a quantidade ideal de defloculante, o envelhecimento estático a temperatura ambiente das suspensões foi avaliado para definir a melhor janela de tempo, na qual a evolução do equilíbrio de cargas presentes melhora a dispersão, para seguir com as etapas seguintes do processamento. Curvas de envelhecimento foram levantadas, nas quais a viscosidade foi medida ao longo do tempo, enquanto a suspensão permaneceu em repouso. As medidas novamente foram realizadas com taxa de cisalhamento constante (300 s^{-1}).

Os ligantes disponíveis para serem utilizados em meio aquoso, e os quais foram avaliados nesse trabalho, foram o PVA (Álcool Polivinílico P.S., Vetec), o PAA (Polyacrylic acid, Sigma-Aldrich), a gelatina (gelatina comercial de uso culinário) e uma emulsão acrílica comercial (dispersão aquosa aniônica de um copolímero 100% acrílico, isenta de plastificantes, AQ-1650, Águia Química). A seleção do ligante ocorreu através da avaliação de seu efeito nas características reológicas das suspensões e nas propriedades mecânicas das fitas, assim como no comportamento das suspensões durante as etapas de colagem e de secagem. Cada ligante apresenta uma natureza física e química particular, portanto, para cada caso, os outros aditivos (plastificantes, surfactantes e antiespumantes) foram selecionados visando sua compatibilidade e seu desempenho com o todo o sistema. A fim de melhorar a dispersão, o pH das suspensões foi controlado e modificado com o auxílio de uma solução 25% de hidróxido de amônio (Merck) empregando um medidor de pH (pH-metro B374, Micronal). Após a mistura inicial e o tempo de envelhecimento, o ligante e os outros aditivos foram adicionados e misturados à suspensão em um agitador magnético por 4h.

O objetivo nessa fase da formulação foi utilizar o menor número de aditivos possíveis, assim como as menores quantidades dos mesmos, de modo a obter todos os efeitos desejados para a obtenção de suspensões estáveis e com o maior volume de sólidos possível passíveis de serem coladas. Para isso, foi adotada uma abordagem heurística, em que foram realizados vários testes de interação das diferentes formulações com quantidades incrementais de cada aditivo com o substrato de colagem.

O comportamento reológico das suspensões foi caracterizado em reômetro variando a taxa de cisalhamento entre 0 e 300 s⁻¹. Antes de cada medida, a suspensão foi submetida a um cisalhamento de 100 s⁻¹ por um minuto, seguido de um período de repouso de 1 minuto, de forma a garantir que todas as suspensões apresentassem o mesmo histórico de cisalhamento.

Antes de serem coladas, as suspensões foram peneiradas em malha fina de nylon para remoção de possíveis aglomerados e bolhas. A colagem foi realizada em um filme de polietileno tereftalato recoberto com silicone (Mylar carrier film G10JRM, Richard E. Mistler), usando um equipamento de colagem de fitas de escala laboratorial com apenas um *doctor blade* e substrato móvel (CC-1200, Richard E. Mistler). Após a colagem, a secagem das fitas foi realizada em temperatura ambiente por 24h. As características físicas das fitas também foram empregadas como critério de avaliação, tendo em vista os defeitos descritos na secção de revisão da literatura (Figura 17).

A caracterização térmica do ligante selecionado e das fitas coladas foi realizada por varredura diferencial calorimétrica (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimeter*) e análises termogravimétricas (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) (DSC Q2000, TA Instruments - ligante), (DSC+TGA STA 419, Netzsch - fita) com o intuito de obter informações para as etapas posteriores de processamento, como determinação das condições de queima e laminação.

3.3 Otimização do Processamento

Após a definição da melhor formulação capaz de fornecer suspensões aquosas passíveis de serem coladas, o foco passou a ser a determinação dos melhores parâmetros de colagem. Foram selecionadas duas variáveis importantes para a colagem, a altura do *doctor blade* e a velocidade do substrato. O volume de suspensão no reservatório foi mantido fixo. As respostas selecionadas para análise de cada experimento foram a espessura, a resistência à tração e a deformação das fitas a verde.

Um planejamento de experimentos (DOE, do inglês *Design of Experiments*) do tipo fatorial foi empregado para definir um número mínimo e suficiente de experimentos de forma que as respostas obtidas fossem passíveis de serem empregadas em análises estatísticas, as quais indicaram a influência de cada parâmetro nas respostas estudadas, assim como possíveis combinações de efeitos, e dessa forma determinar as melhores condições de colagem.

No DOE fatorial, os experimentos são definidos através da combinação de valores mínimos e máximos atribuídos para cada variável, como indicado na Tabela 4. Os valores de mínimo e máximo foram determinados pelas limitações do equipamento, como no caso da velocidade, e pela faixa desejada de aplicação, no caso da altura.

Tabela 4 - Experimentos do DOE e as variáveis com seus níveis mínimos e máximos

EXPERIMENTO	Velocidade do substrato (mm/s)	Altura <i>doctor blade</i> (μm)
DOE 1	(-) 2.2	(-) 200
DOE 2	(+) 8.8	(-) 200
DOE 3	(-) 2.2	(+) 600
DOE 4	(+) 8.8	(+) 600

3.4 Caracterização de Fitas a Verde

Após a secagem, a espessura das fitas a verde foi aferida com o uso de um micrometro como parte das respostas analisadas no DOE. A resistência à tração e deformação das fitas foram medidas seguindo a norma ASTM D882-12 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*) usando uma máquina de ensaios mecânicos (Instron 5544). As secções transversais das fitas a verde foram analisadas em MEV (Magellan 400L FEI) a fim de determinar qualitativamente o efeito das variáveis de colagem na microestrutura e auxiliar no DOE.

3.5 Parâmetros e Condições de Queima

O perfil de queima das fitas foi otimizado a fim de se obter peças sem defeitos e com as características desejadas. Curvas de queima com 5 passos, como ilustrado na Figura 23, foram utilizadas na determinação dos parâmetros ideais.

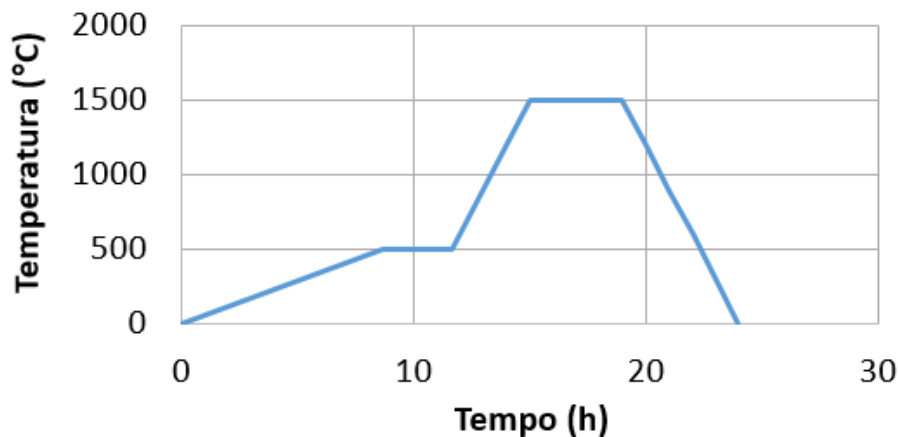


Figura 23 - Esquema de curva de queima

Como mencionado anteriormente, a análise térmica das fitas permitiu determinar a melhor temperatura de eliminação de orgânicos, e experimentos práticos foram utilizados na determinação da taxa de aquecimento, nesse primeiro passo, de forma a evitar que a saída de voláteis causasse defeitos nas peças finais. Também foram realizadas várias queimas com diferentes condições para definir a taxa de aquecimento e a temperatura de sinterização, com o intuito de favorecer os mecanismos de sinterização que levassem a maior densificação possível.

A queima de fitas sem qualquer carga leva ao empenamento das peças sinterizadas devido às formas diferentes de transferência de calor e densificação entre a superfície da fita em contato com a base do forno e a superfície em contato com o ar. É necessário o uso de peças cerâmicas sobre a placa a ser queimada, como indicado na Figura 24, pois a planicidade das peças obtidas através da sinterização das fitas é um ponto chave na aplicação em CaCOS, tão importante quanto a densidade. Os eletrólitos devem ser planos e não devem apresentar deformações que possam prejudicar sua resistência mecânica e o funcionamento da célula.



Figura 24 - Esquema do uso de peças cerâmicas como carga de sinterização

As peças cerâmicas que atuam como carga devem apresentar porosidade aberta suficiente para não atrapalhar na eliminação de voláteis, e também um bom acabamento superficial para que não introduzam defeitos nas fitas durante a queima. Dessa forma, um estudo envolvendo a formulação e processamento de cerâmicas porosas foi realizado com o objetivo de obter peças para o uso na queima das fitas.

Peças porosas de alumina foram produzidas através da adição de amido de milho como formador de poros e um regime de queima propício. Inicialmente, o pó de alumina (A1000, Almatiss) em conjunto com o amido de milho (comercial de uso culinário) e Polivinil Butiral (PVB) (B98, Butvar), um ligante, foram adicionados nas quantidades adequadas em álcool isopropílico e misturados em moinho vibratório. Em seguida, foi realizada a secagem da suspensão e granulação do pó, o qual foi prensado, em prensa uniaxial e isostática, e queimado. A densidade e a porosidade dos suportes produzidos foram determinadas através de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (5000 psi – USA, Aminco) e pelo método baseado no princípio de Arquimedes.

Apesar de auxiliar na questão da planicidade, o uso desses suportes introduz uma carga nas peças ao longo da queima, o que pode afetar suas características finais, assim, um estudo sobre o efeito de cargas durante a queima também foi realizado, em que a densidade das peças sinterizadas foi analisada em função da carga aplicada durante a queima.

3.6 Caracterização de Fitas Sinterizadas

Após a obtenção de fitas sinterizadas com todos os parâmetros de colagem e queima otimizados, a retração linear das peças foi calculada e foram realizadas

as caracterizações física, microestrutural, mecânica e elétrica. A densidade aparente das peças sinterizadas foi calculada pelo método baseado no princípio de Arquimedes, usando uma balança analítica de precisão (Mettler-Toledo AX204) e álcool isopropílico como meio de imersão. Os resultados da densidade aparente são expressos como porcentagem da densidade relativa à densidade teórica do material.

A caracterização elétrica foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Impedância (EI), a qual forneceu espectros característicos das amostras e permitiu o cálculo da condutividade elétrica e da energia de ativação. Nessa etapa, foi realizada também a caracterização elétrica de pastilhas preparadas com o mesmo pó usado na formulação das suspensões, por prensagem (40 MPa em prensagem uniaxial seguida de 200 MPa em prensagem isostática), a fim de comparar o desempenho das peças obtidas na colagem com um processo simples e bem estabelecido como a prensagem.

As medidas de EI foram realizadas ao ar em $300 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$, empregando um impedancímetro (Impedance Analyser, HP 4192 A LF) e eletrodos de platina (Demetron 308A), na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com nível de tensão de 0,5 V. Os espectros de impedância obtidos foram analisados com o auxílio do software ZView® (Versão 3.0, Scribner Associates Inc.)

A microestrutura das peças foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura MEV (Magellan 400L FEI) e por difração de elétrons retroespalhados (EBSD, do inglês *Electron Backscatter Diffraction*) (FEI Inspect S50). Nas análises de MEV, foram observadas superfícies de fratura e polidas da secção transversal das peças. As amostras polidas foram obtidas através do lixamento em lixas de carbeto de silício, com granas entre 400-1200, seguido de polimento com pastas de diamante com granulometria entre $6\text{-}\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$, e de ataque térmico por 5 minutos a uma temperatura 50°C menor do que a temperatura de sinterização, para revelar os contornos de grão. Os tamanhos de grãos foram medidos pela técnica do intercepto e a distribuição de tamanho foi calculada no software Minitab®. Na análise de EBSD, as amostras apenas foram polidas como descrito acima e não passaram por ataque térmico.

A resistência mecânica das fitas sinterizadas foi avaliada através de ensaios de resistência à flexão em 4 pontos, seguindo a norma ASTM C1161-13 (*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*) em equipamento de ensaio mecânico (DL 5000/10000, Emic). A dureza das peças foi determinada seguindo a norma ASTM C1327-15 (*Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*), e usando um durômetro (Micro Hardness Tester HMV-2, Shimadzu).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

As imagens de MEV dos pós de ZEI-8 e ZEI-10 estão mostradas na Figura 25, e a Figura 26 mostra as distribuições de tamanho de partículas calculadas.

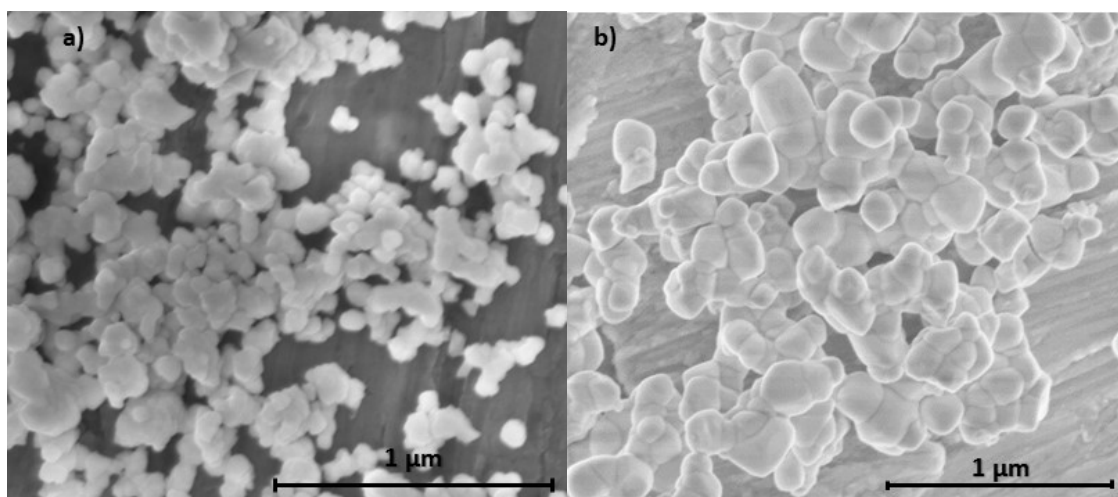


Figura 25 - Imagens de MEV dos pós de a) ZEI-8 e b) ZEI-10

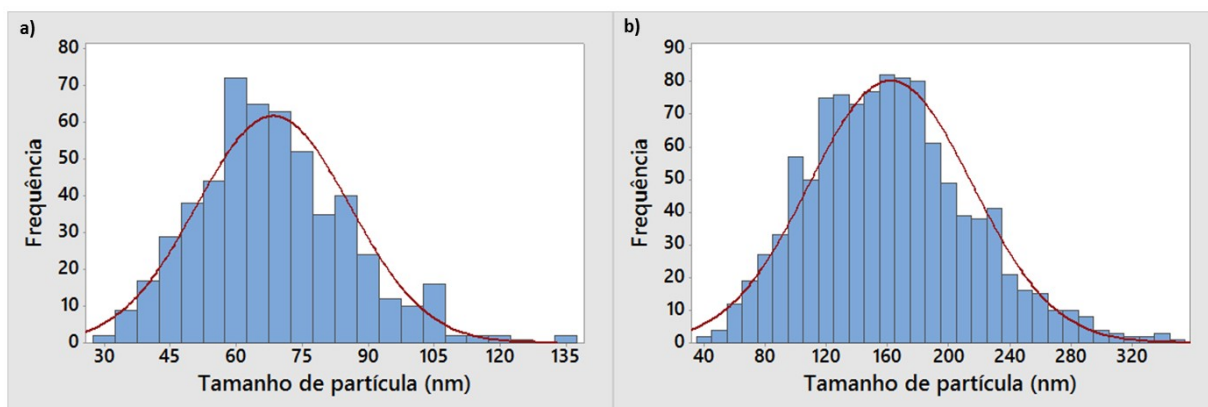


Figura 26 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de a) ZEI-8 e b) ZEI-10

O pó de ZEI-8 apresenta tamanho médio de partícula (d_{50}) de 68.5 nm, d_{10} de 46.2 nm e d_{90} de 90.7 nm. Já o pó de ZEI-10 apresenta tamanho médio de partícula (d_{50}) de 162.2 nm, d_{10} de 93.9 nm e d_{90} de 230.5 nm. Esses resultados mostram que ambos os pós possuem uma distribuição de tamanho de partículas estreita, sendo que a da ZEI-8 é mais estreita do que a da ZEI-10. Os valores encontrados para os tamanhos médios de partícula de cada pó concordam com

os dados de área específica fornecidos pelo fabricante (Tabela 5). Empregando a Equação 8, em que SA é a área específica (m^2/g), ρ é a densidade do material (g/cm^3) e d_{50} é o tamanho médio da partícula (μm), é possível calcular a área específica equivalente de um tamanho médio de partícula, assumindo uma geometria esférica para as partículas [45].

$$SA = \frac{6}{\rho \cdot d_{50}} \quad \text{Equação 8}$$

Tabela 5 - Resultados do cálculo de área específica com base na Equação 8

	SA fabricante (m^2/g)	SA calculada (m^2/g)
ZEI-8	16 ± 3	14,85
ZEI-10	6 ± 2	6,38

O desvio padrão geométrico calculado para o pó de ZEI-8 foi de 1.3 e para o pó de ZEI-10 de 1.4, o que corrobora com a afirmação das distribuições de tamanho serem estreitas [50]. O empacotamento de partículas está diretamente relacionado com a distribuição de tamanho, de forma que quanto mais larga a distribuição, melhor o empacotamento e menor a concentração de interstícios entre as partículas. Dessa forma, na produção de suspensões cerâmicas, pós com distribuições de tamanho estreitas geralmente levam a valores de viscosidade mais elevados do que pós com distribuições mais largas, pois grande parte do solvente permanece presa nos interstícios e não participa do fluxo. Entretanto, distribuições mais largas podem aumentar a heterogeneidade da microestrutura a verde, devido à grande diferença entre os tamanhos de partículas, com consequências prejudiciais à sinterização, como crescimento anormal de grãos. Portanto, foi decidido utilizar os pós originais e não modificar o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas, tanto através de calcinação ou moagem quanto da mistura com pós com diferentes características.

4.2 Formulação de Suspensões Aquosas e Processamento

4.2.1 Defloculante

Inicialmente foram realizados testes a fim de determinar o volume máximo de sólidos nas suspensões (% vol de pó) de ZEI-8 e 10, os quais consistiram apenas da dispersão de quantidades calculadas de pó em água destilada sem defloculante, através de agitação em moinho vibratório, seguido pela observação do comportamento da suspensão. Foram testados os seguintes valores - 35, 40, 45, 50 e 55% vol.

Para a ZEI-8, o maior valor que proporcionou a obtenção de uma suspensão foi 40% vol, quantidades maiores de pó levaram à formação de pastas, e para a ZEI-10 essa quantidade foi de 45% vol. Apesar de ser possível obter suspensões com até 55% vol através da adição de defloculante, foi decidido o uso de 40% vol de sólidos, tendo em vista que a ZEI-8 é o foco de estudo desse trabalho, e a viscosidade final da suspensão não poderia ser muito elevada para a colagem, e também para evitar a formação de aglomerados já nos primeiros passos de preparação das suspensões.

A Figura 27 mostra as curvas de defloculação levantadas, nas quais os valores de viscosidade das suspensões de ZEI são apresentados em função da concentração de dispersante (porcentagem em peso em relação à massa de pó % wt) a uma taxa de cisalhamento de 300 s^{-1} . O valor mínimo de viscosidade foi alcançado com 1.8% wt de dispersante para a ZEI-8 e 0.8% wt para a ZEI-10. Acima desses pontos, a quantidade adicional de moléculas de dispersante não é adsorvida na superfície das partículas, permanecendo livres na suspensão, o que atrapalha o fluxo e faz com que a viscosidade aumente. Como esperado a partir dos resultados de tamanho e distribuição de tamanho de partículas, a suspensão de ZEI-8 requer mais defloculante do que a ZEI-10 para atingir o mínimo e apresenta maior viscosidade nesse ponto, devido à maior área específica apresentada pelo pó e sua distribuição estreita.

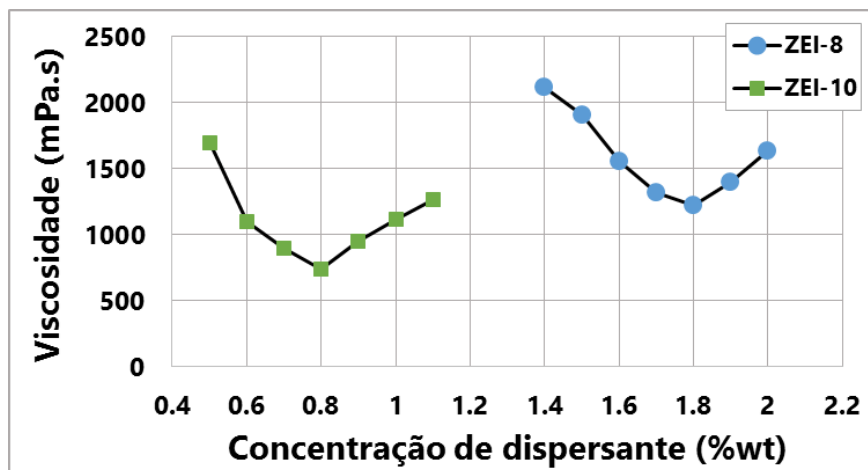


Figura 27 - Curva de defloculação para as suspensões de ZEI com 40% vol de pó

Inicialmente, a água destilada apresenta pH de aproximadamente 5.4, levemente ácida devido à dissolução de gás carbônico da atmosfera. Esse valor passa para 7.8 com a adição do dispersante polieletrólito aniônico (Figura 11). Nesse ponto, as partículas de ZEI apresentam uma concentração maior de cargas positivas na superfície quando em meio aquoso (PI em torno de pH 8.4 [34,45]), e portanto, as cadeias do dispersante são adsorvidas na superfície das partículas. Ao atingir o equilíbrio, após a adição do pó à água com dispersante, a mistura possui um pH de 8.8 (acima do PI), no qual tanto as partículas quanto as cadeias de dispersante apresentam cargas negativas, fazendo com que a suspensão fique bem dispersa devido às repulsões eletrostáticas.

Em seguida, o pH da suspensão foi ajustado de 8.8 para aproximadamente 11, com base na Figura 14, com o uso de solução de hidróxido de amônio, a fim de aumentar a densidade de cargas e assim melhorar a repulsão e reduzir a viscosidade. Essa redução de viscosidade pode ser observada comparando os valores apresentados na Figura 27 e Figura 28, em que a viscosidade da suspensão de ZEI-8 passa de aproximadamente 1200 mPa.s para 1000 mPa.s. A Figura 28 mostra a curva de envelhecimento levantada para a suspensão de ZEI-8 com pH ajustado, após a homogeneização por 24h em moinho vibratório, em que a evolução da viscosidade é dada em função do tempo de repouso.

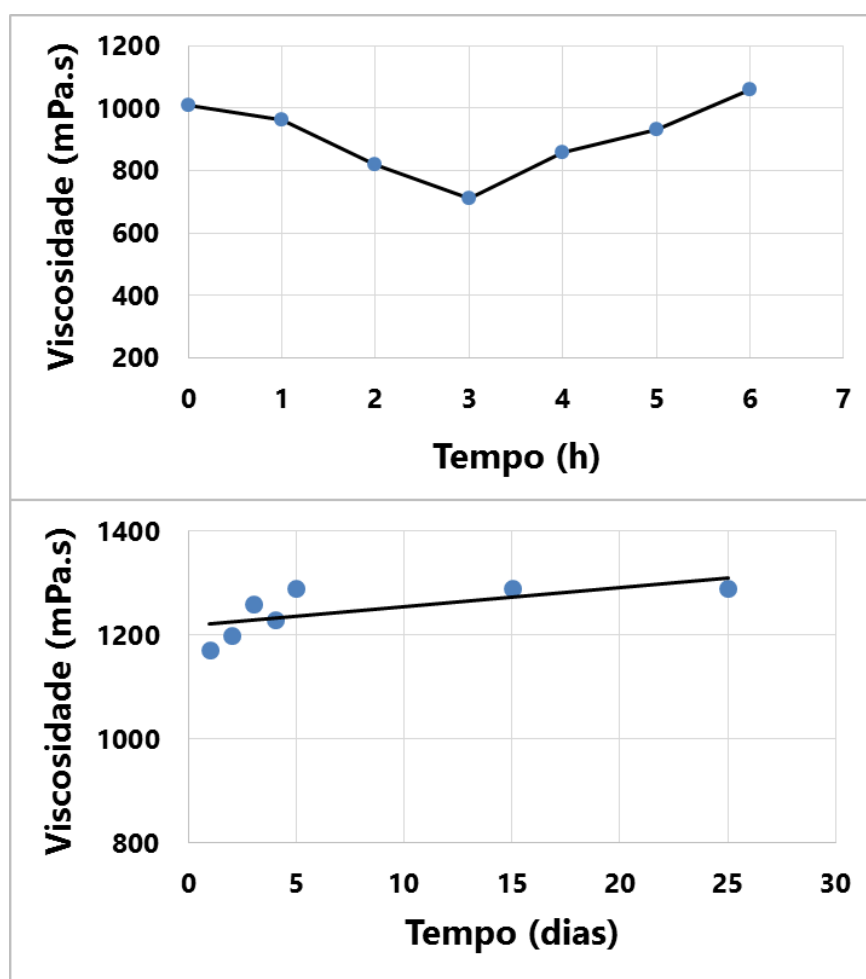


Figura 28 - Curva de envelhecimento da suspensão de ZEI-8 com 40% vol de sólidos e pH ajustado

Após 3 horas em repouso, a suspensão apresenta a menor viscosidade, indicando a melhor dispersão e o melhor momento para seguir com o processamento através da adição dos outros aditivos e homogeneização. Após vários dias, a suspensão ainda se apresentava estável, sem sinais de sedimentação. Houve apenas um leve aumento da viscosidade, o que se deve provavelmente à mudança nas cargas e consequente formação de flocos.

4.2.2 Ligantes e outros aditivos

A principal dificuldade envolvida no uso de sistemas aquosos para colagem de fitas está no número limitado de ligantes que sejam solúveis em água e apresentem boa capacidade de formação de filme, como apresentado na revisão da literatura. Dos ligantes pesquisados nesse trabalho (PVA, PAA, gelatina e

emulsão), foi possível formular suspensões para colagem com todos menos a gelatina.

As soluções de gelatina precisam de aquecimento constante para que não ocorra a gelificação, sendo que concentrações acima de 5% wt gelificam à temperatura ambiente. No entanto, foi observado que concentrações dessa magnitude não foram suficientes para formar fitas contínuas após à colagem, pois não havia quantidade suficiente de moléculas para formação de uma rede contínua, principalmente com a alta carga de sólidos das suspensões. Em todas as formulações foram observados defeitos como os apresentados na Figura 29, quando a quantidade mínima de ligante não era atingida. Portanto, a gelatina foi descartada como candidata à ligante, devido às dificuldades envolvidas no processamento e os possíveis problemas que poderiam ocorrer na microestrutura caso o aquecimento não fosse feito e/ou mantido corretamente, por exemplo.

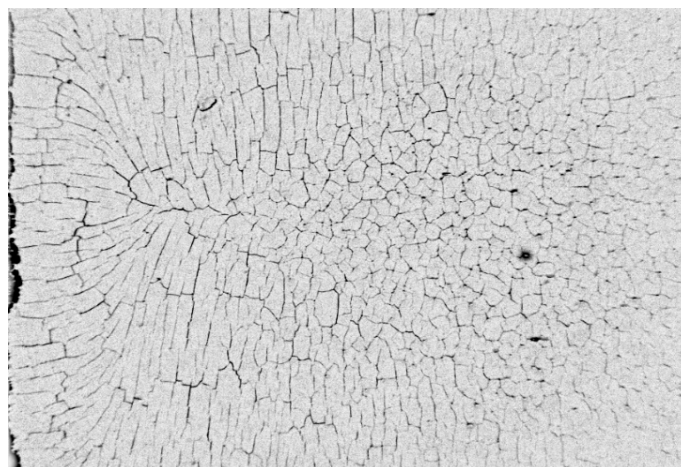


Figura 29 - Defeitos em fitas coladas devido à falta de ligante

O PVA e o PAA são polímeros que apresentam solubilidade em água devido à polaridade de seus grupos funcionais (Figura 15), sendo o PAA mais solúvel que o PVA, e são empregados como ligantes na forma de soluções. Diferentemente, as emulsões poliméricas se caracterizam por uma dispersão de partículas de polímeros insolúveis em água através de um surfactante. Por serem polímeros de cadeias longas ($M_n \approx 250.000$), soluções de PVA e PAA apresentam elevada viscosidade em função da concentração, enquanto as

micelas das emulsões permitem alcançar altas concentrações com baixos valores de viscosidade. Comparativamente, uma solução de 10 %wt de PVA apresentou uma viscosidade por volta de 700 mPa.s a 300 s^{-1} , enquanto a emulsão selecionada, a qual possui uma concentração de sólidos de 52% wt, apresentou uma viscosidade de cerca de 900 mPa.s nas mesmas condições.

Além disso, a adição da quantidade mínima necessária para a formação de filme no caso do PVA introduz uma grande quantidade de água no sistema. Foi possível obter fitas com formulações contendo apenas 5% wt desse ligante em relação à massa de pó. Assim, para 100 g de pó, seria necessário a adição de 5 g de PVA, mas considerando sua solubilidade e viscosidade, a quantidade final adicionada seria de 50 g de solução 10% wt de PVA, introduzindo dessa forma 45 g de água. Comparativamente, a quantidade mínima de ligante encontrada no caso da emulsão foi de 25% wt em relação à massa de pó, e mesmo assim, tendo em vista a concentração de sólidos na emulsão (52% wt), a quantidade extra de água adicionada para 100 g de pó seria de apenas 23 g. Esse excesso de água contribui para a redução do volume de sólidos total da suspensão, e no final, o volume de sólidos da suspensão de PVA seria de aproximadamente 19%, enquanto o da emulsão seria de 26%. E como mencionado na revisão da literatura, quanto maior o volume de sólidos da suspensão, melhores serão suas propriedades após a secagem e queima. O PAA, por apresentar uma maior solubilidade (soluções com 35% de sólidos), pode ser uma solução quando comparado ao PVA graças a sua maior concentração de sólidos, mas ainda apresenta um desempenho inferior às emulsões.

É importante notar, que além das questões de viscosidade e concentração, o PVA e o PAA também requerem mais aditivos complementares que a emulsão para a obtenção de fitas de qualidade. Isso se deve, principalmente, pela presença inerente de surfactante na emulsão, e também por sua baixa temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 18^\circ\text{C}$), o que reduz a quantidade necessária de plastificante. A T_g do PAA fornecida pelo fabricante é de cerca de 106°C . Complementarmente, o mesmo componente selecionado como antiespumante na formulação da emulsão funcionou como agente plastificante. A T_g do polímero

acrílico presente na emulsão é indicada na Figura 30 e se caracteriza pela mudança de inclinação da linha base. A Tabela 6 e a Tabela 7 mostram as formulações finais otimizadas para os ligantes PAA e emulsão.

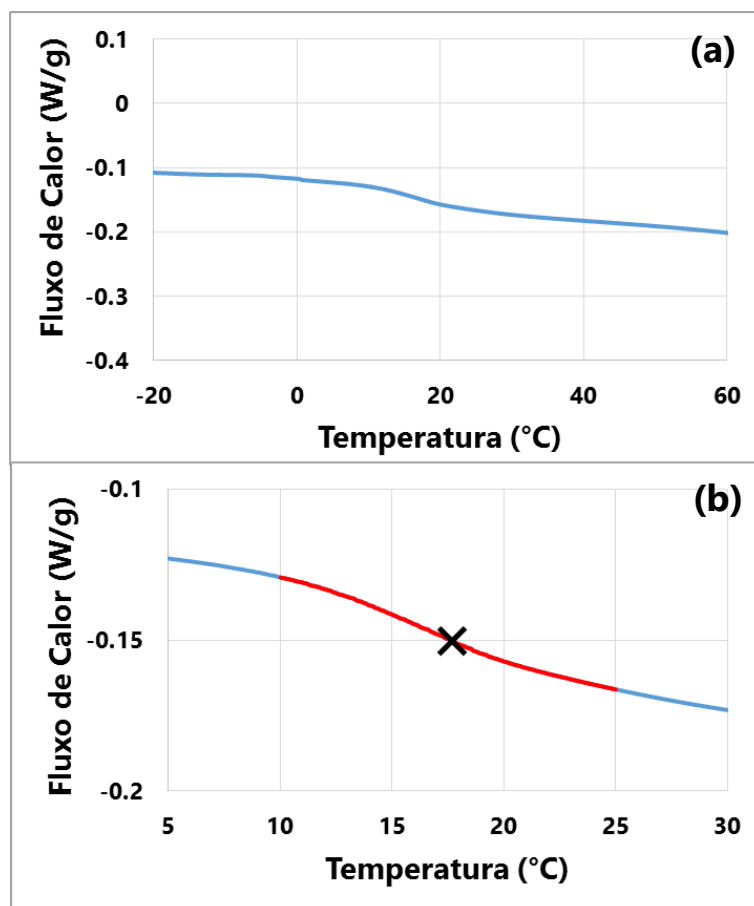


Figura 30 - (a) Análise de DSC da emulsão acrílica seca e (b) ampliação da região indicando a T_g

Tabela 6 - Composição final da suspensão de ZEI-8 com PAA

COMPONENTE	FUNÇÃO	QUANTIDADE
ZEI-8	<i>Pó cerâmico</i>	<i>40% vol</i>
Água	<i>Solvente</i>	<i>60% vol</i>
Poliacrilato de amônio	<i>Dispersante</i>	<i>1.8% wt¹</i>
PAA	<i>Ligante</i>	<i>5% wt¹</i>
Polietileno glicol 400	<i>Plastificante</i>	<i>5% wt¹</i>
Octanol	<i>Antiespumante</i>	<i>0.8% wt¹</i>
Triton X100	<i>Surfactante</i>	<i>1.6% wt¹</i>

¹ em relação à massa de pó

Tabela 7 - Composição final da suspensão de ZEI-8 com emulsão

COMPONENTE	FUNÇÃO	QUANTIDADE
ZEI-8	<i>Pó cerâmico</i>	40% vol
Água	<i>Solvente</i>	60% vol
Poliacrilato de amônio	<i>Dispersante</i>	1.8% wt ¹
Emulsão acrílica	<i>Ligante</i>	25% wt ¹
Octanol	<i>Antiespumante / Plastificante</i>	2% wt ²

¹ em relação à massa de pó. ² em relação à massa de emulsão

A Figura 31 apresenta a caracterização do comportamento reológico das suspensões de ZEI-8 com PAA e emulsão, em que os valores de viscosidade se encontram em função da taxa de cisalhamento. Ambas as suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico característico, no qual a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

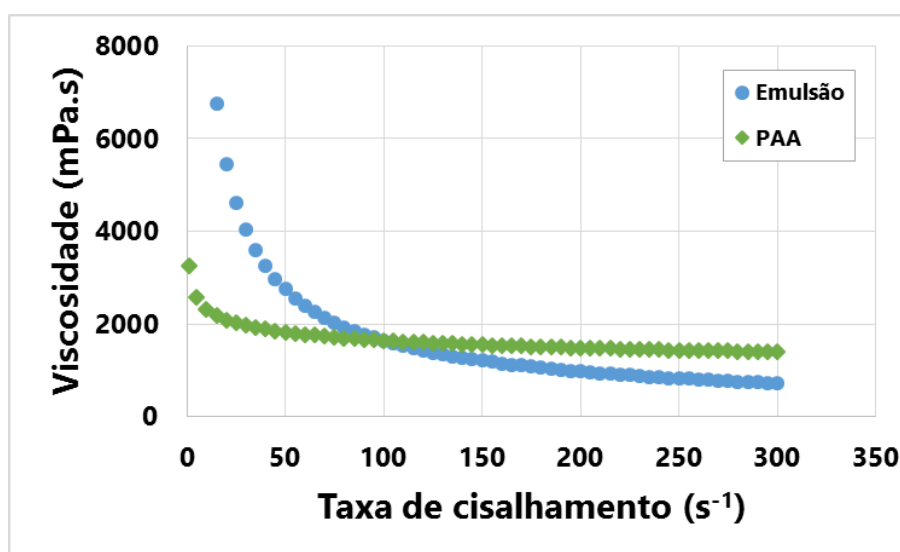


Figura 31 - Comportamento reológico das suspensões de ZEI-8 com PAA e emulsão

O comportamento pseudoplástico é desejado na colagem de fitas, pois durante o processo, há um aumento do cisalhamento sofrido pela suspensão durante a passagem pelo *doctor blade*, o que faz com que a viscosidade diminua e que a suspensão flua melhor e adquira o formato desejado de fita. Após essa passagem, a taxa de cisalhamento diminui e a viscosidade aumenta, o que resulta em uma redução da mobilidade da suspensão, favorecendo a

manutenção do formato adquirido e a homogeneidade da microestrutura, uma vez que é reduzida a possibilidade de sedimentação das partículas.

É interessante notar que a viscosidade da suspensão com emulsão é maior em taxas de cisalhamento baixas e apresenta uma variação maior ao longo da faixa estudada do que a suspensão com PAA. Isso ocorre devido à diferença entre os volumes de sólidos das suspensões e também devido à natureza dos próprios ligantes. Portanto, considerando que o processo de colagem ocorre em um regime de tensões de cisalhamento baixas, de acordo com as informações apresentadas na revisão da literatura (Figura 20), o controle da espessura da fita é mais fácil na suspensão com emulsão. Além disso, as fitas obtidas com a suspensão com emulsão apresentaram uma secagem mais rápida, estando quase completamente secas 5 h após a colagem, o que também pode ser atribuído à maior carga de sólidos.

Dessa forma, a emulsão foi selecionada como ligante e a formulação apresentada na Tabela 7 foi utilizada no restante do trabalho, tendo em vista os resultados obtidos dos experimentos de formulação e as informações levantadas na revisão da literatura.

4.3 Otimização do Processamento e Caracterização de Fitas a Verde

A Tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização das fitas a verde de acordo com os experimentos definidos no DOE, e a Figura 32 mostra os resultados das análises estatísticas realizadas a partir dos dados do DOE.

Tabela 8 - Respostas das caracterizações das fitas obtidas no DOE

EXPERIMENTO	Velocidade do substrato (mm/s)	Altura <i>doctor blade</i> (μm)	Espessura fita seca (μm)	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)
DOE 1	(-) 2.2	(-) 200	60	14.0 \pm 0.4	20 \pm 2
DOE 2	(+) 8.8	(-) 200	50	15.3 \pm 0.6	15 \pm 2
DOE 3	(-) 2.2	(+) 600	210	11.7 \pm 0.5	64 \pm 7
DOE 4	(+) 8.8	(+) 600	200	12.5 \pm 0.2	49 \pm 3

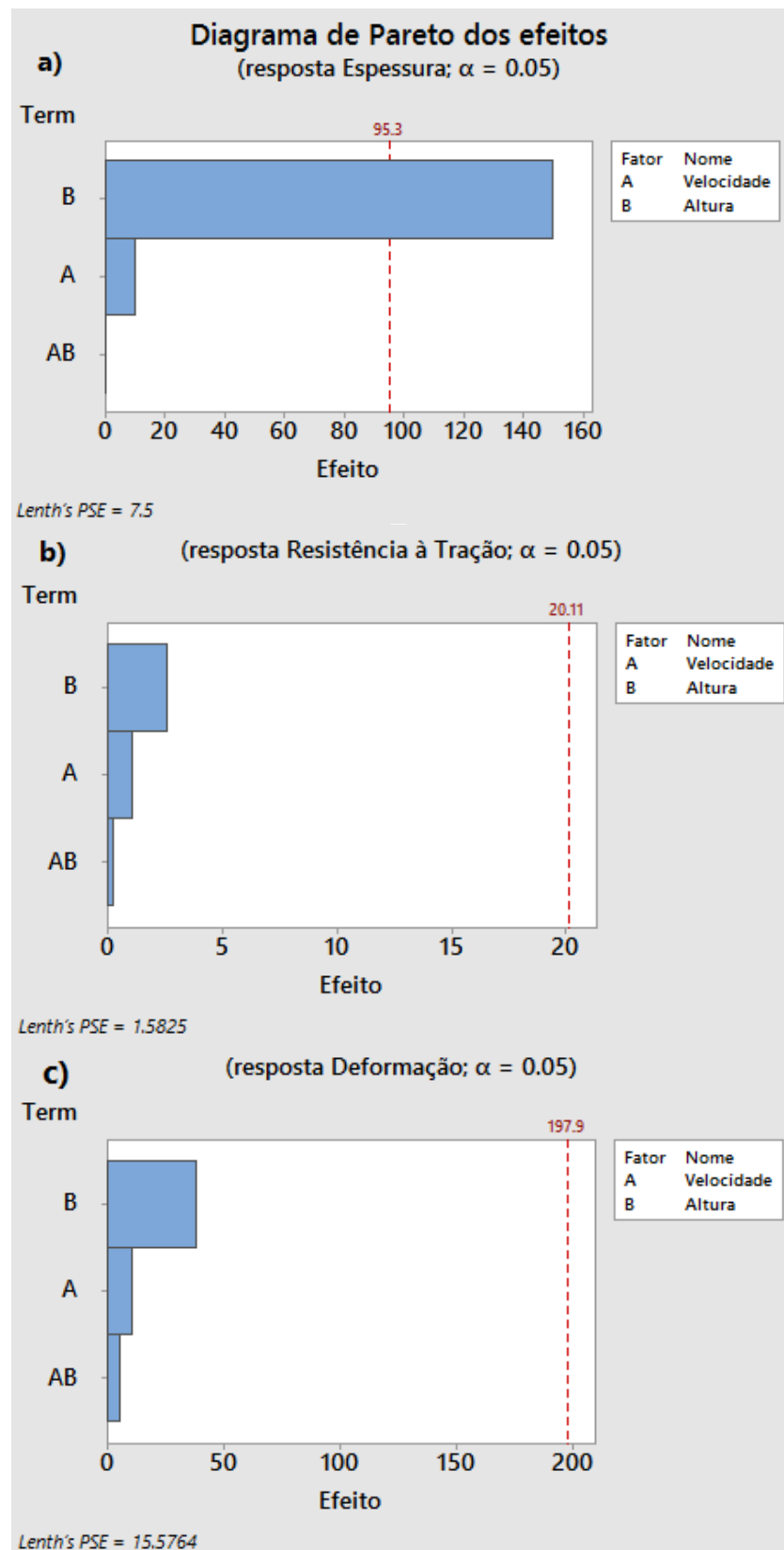


Figura 32 - Diagrama de Pareto representando o efeito das variáveis do DOE na
a) Espessura, b) Resistência à tração e c) Deformação

Os resultados das análises estatísticas mostram que a abertura do *doctor blade* é o único parâmetro que possui um efeito significativo na espessura final das fitas a verde, sendo que a velocidade e a combinação de efeito da abertura com a velocidade não são estatisticamente significantes, como indicado na Figura 32 a). Além disso, a abertura, a velocidade e a interação desses parâmetros não apresentam nenhum efeito estatisticamente significativo na resistência à tração e a deformação das fitas, como apresentado na Figura 32 b) e c).

Esses resultados são um forte indicativo do porquê os parâmetros da colagem de fitas serem sempre selecionados de forma arbitrária e tendo em vista, principalmente, a dimensão final das fitas. No entanto, as análises são apenas quantitativas e possuem condições de contorno limitadas, não sendo capazes de abranger informações do ponto de vista da ciência e engenharia de materiais, como a microestrutura.

Dessa forma, a análise qualitativa das curvas tensão-deformação e das microestruturas das fitas a verde fornecem mais informações para a compreensão dos efeitos dos parâmetros de processamento nas características das fitas a verde. A Figura 33 ilustra os resultados dos ensaios mecânicos de tração, e a Figura 34 apresenta as microestruturas das fitas a verde.

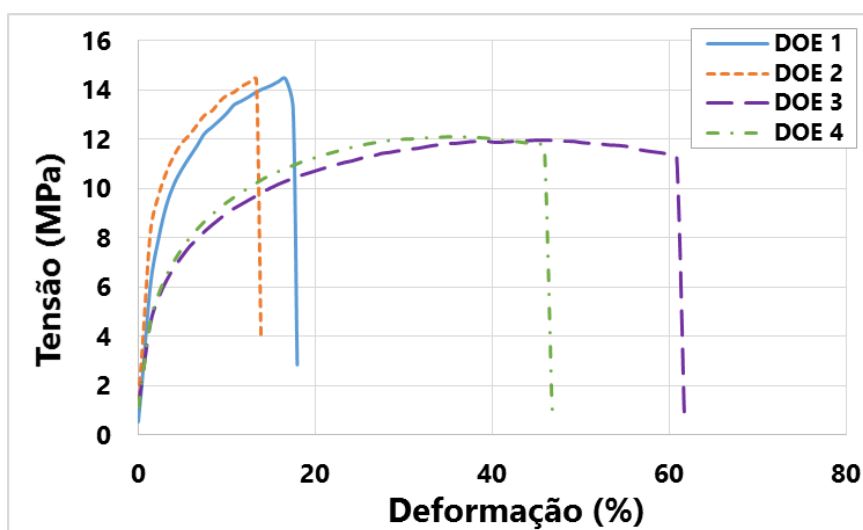


Figura 33 - Curvas Tensão-Deformação das fitas obtidas nos experimentos do DOE

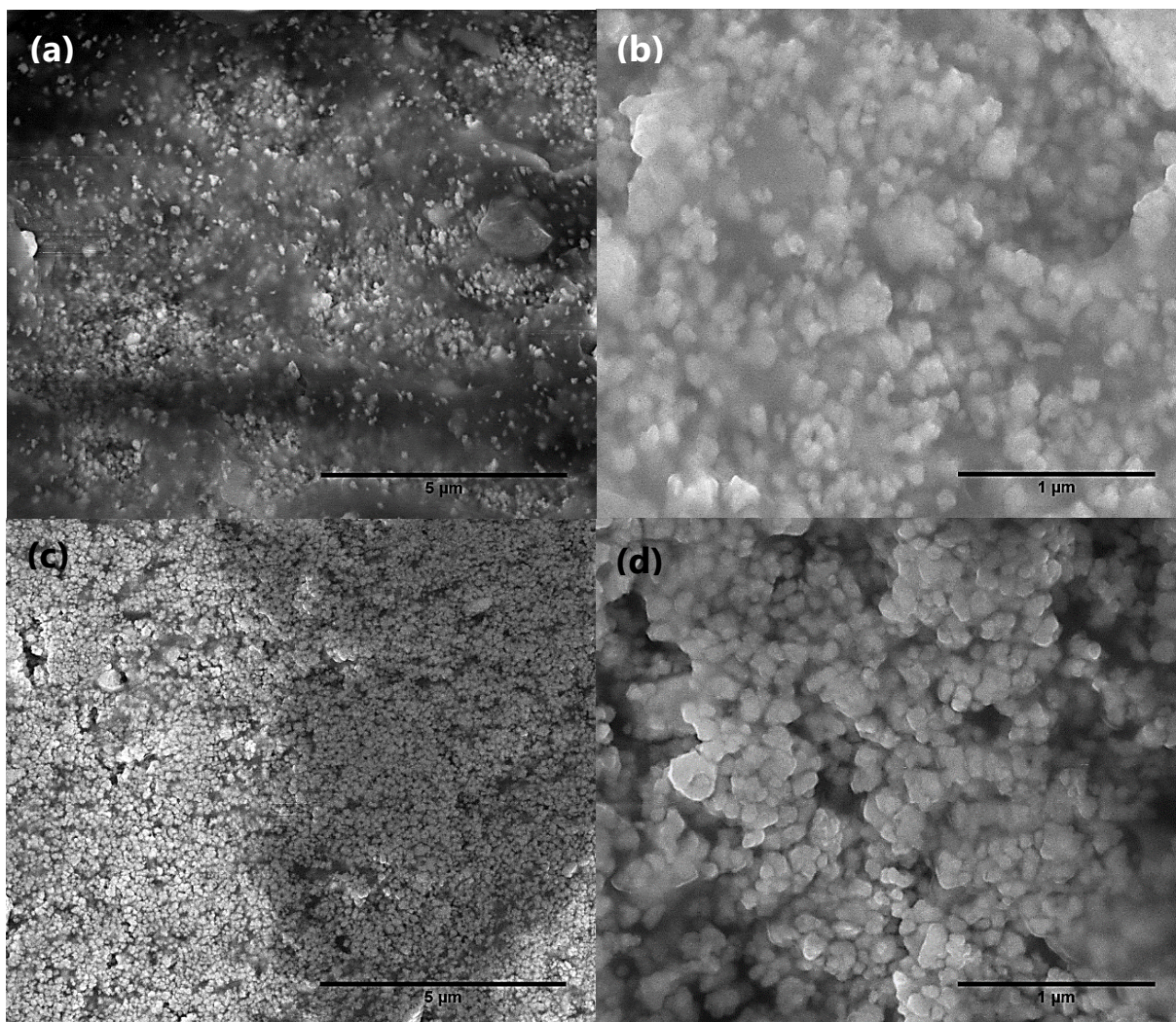


Figura 34 - Microestruturas características da secção transversal das fitas a verde a,b) DOE 1-2 e c,d) DOE 3-4

As microestruturas das fitas a verde foram observadas ao longo de toda a secção transversal, mas não foram observadas diferenças entre a parte superior, inferior e o meio das fitas. As imagens de MEV mostram que o parâmetro abertura possui uma grande influência na microestrutura a verde. As fitas obtidas nos experimentos DOE 1 e 2, as quais foram coladas com a menor abertura, apresentam uma microestrutura mais heterogênea, com mais aglomerados e partes sem a presença de partículas, apenas de ligante, como mostra a Figura 34 a) e b). Por outro lado, as fitas dos DOE 3 e 4 apresentam uma microestrutura com uma dispersão mais homogênea das partículas. Além disso, é possível notar uma diferença significativa na tensão de ruptura e na deformação entre os

DOE 1 e 2 e os DOE 3 e 4, indicando um efeito da microestrutura no comportamento mecânico. Os DOE 1 e 2, devido à heterogeneidade da microestrutura, apresentam um comportamento mais próximo do característico de materiais frágeis. Analogamente, os DOE 3 e 4 exibem um comportamento mecânico similar ao de termoplásticos, indicando uma distribuição uniforme de polímero e carga ao longo das fitas.

Uma razão para as diferenças nas microestruturas e consequentes comportamentos mecânicos pode estar no fato de que o ligante empregado não se apresenta na forma de cadeias longas, mas como pequenas partículas carregadas em suspensão. Se por um lado a distribuição de uma carga cerâmica é mais eficiente quanto maior for a taxa de cisalhamento aplicada, como no caso de processamento de polímeros, para o sistema em questão (suspensão aquosa com partículas carregadas), maiores taxas pode ter o efeito contrário.

Para um mesmo sistema de suspensão, em que a força viscosa é mantida constante, e há aumento da força de pressão, a qual é dada em função da abertura do *doctor blade*, a razão Π entre essas duas forças muda, alterando o perfil do fluxo da suspensão durante a colagem, como indicado na Figura 35. Assim, quanto menor for a abertura, maior é a velocidade desenvolvida pelo fluido e, conseqüentemente, maior é a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = v/h$). Dessa forma, são geradas forças que podem ser fortes o suficiente para vencerem as forças repulsivas entre as partículas, resultando em aglomeração durante o próprio processo de colagem e, conseqüentemente, nos defeitos observados na microestrutura [52]. Além disso, como mencionado anteriormente, o comportamento reológico pseudoplástico também contribuiria para esse efeito.

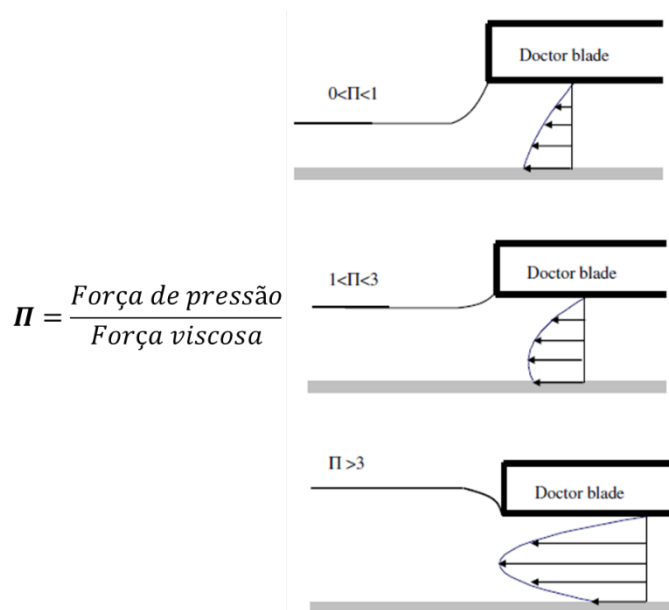


Figura 35 - Esquema do perfil de fluxo na etapa de colagem em função da razão entre a força de pressão e a força viscosa, adaptado [51]

Portanto, as condições ideais de colagem foram definidas como sendo velocidades baixas e aberturas não muito pequenas, a fim de reduzir as taxas de cisalhamento sofridas pela suspensão durante a colagem. Foram utilizados os seguintes parâmetros para a obtenção das fitas finais - velocidade de 5 mm/s e abertura entre 400 e 500 μm , tendo em vista a espessura final de um eletrólito para CaCOS (entre 100 e 200 μm). Os parâmetros foram selecionados a partir da simulação matemática obtida através dos resultados do DOE (Figura 36).



Figura 36 - Simulação matemática da espessura das fitas coladas em função dos parâmetros do DOE

4.4 Parâmetros e Condições de Queima

4.4.1 Otimização da Queima de Fitas Coladas

A Figura 37 mostra imagens de duas amostras de fitas sinterizadas, uma com carga de queima e outra sem. Amostras sinterizadas sem nenhuma carga apresentam empenamento devido à eliminação diferenciada de orgânicos e às diferentes formas de transferência de calor e densificação entre a superfície da fita em contato com a base do forno e a superfície em contato com o ar, o que inviabiliza o uso da peça. Desse modo, o uso de cargas de queima é imprescindível para a obtenção de peças planas.

Inicialmente, a queima das fitas foi otimizada usando uma carga de queima arbitrária, tendo como diretrizes melhorar a densificação e obter peças sem defeitos. A Figura 38 mostra os resultados das análises de DSC e TGA das fitas a verde, que foram utilizados para determinar a temperatura de eliminação dos orgânicos (500°C). A Tabela 9 sumariza todas as condições e variáveis de queima testadas e os resultados obtidos. Os resultados apresentados provêm de várias combinações realizadas entre as variáveis taxa de aquecimento (sinterização) e isoterma (sinterização). Os resultados em negrito na Tabela 9 representam as condições selecionadas para a queima das fitas.

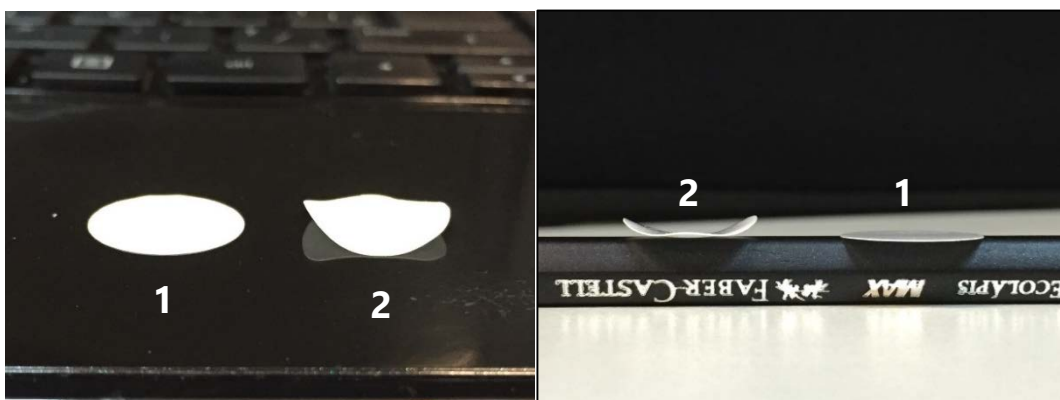


Figura 37 - Amostras de fitas sinterizadas com (1) e sem (2) suporte de queima

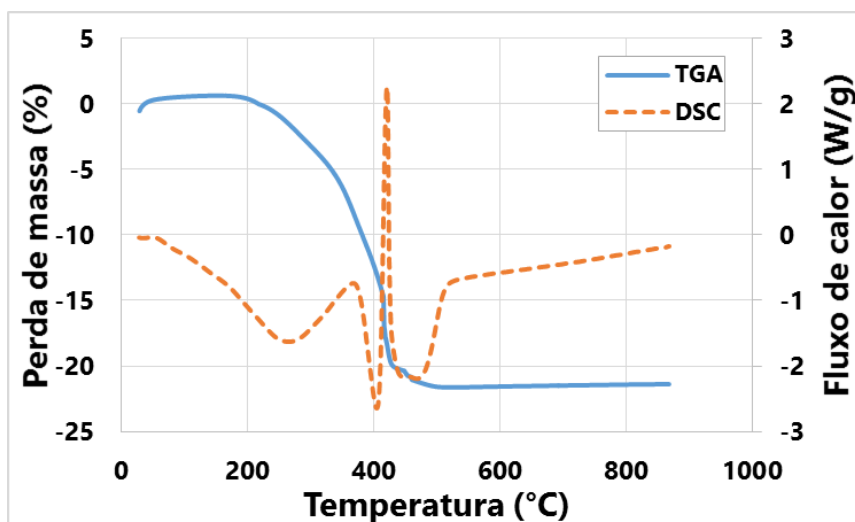


Figura 38 - Análises de DSC e TGA da fita a verde

Tabela 9 - Variáveis e condições testadas nas queimas de fitas coladas

FUNÇÃO	PROGRAMA	RESULTADOS
Taxa de aquecimento (eliminação de orgânicos)	0.5°C/min	Bom
	> 0.5°C/min	<i>Empenamento</i>
Isoterma (eliminação de orgânicos)	500°C, 30 min	Bom
	<i>T < 500°C</i>	<i>Empenamento</i>
	<i>t > 30 min</i>	<i>Indiferente</i>
Taxa de aquecimento (sinterização)	<i>3°C/min</i>	<i>Prejudicial para a densificação (~94%DT)</i>
	5°C/min	Bom (~97%DT)
	<i>10°C/min</i>	<i>Empenamento</i>
Isoterma (sinterização)	<i>T < 1500°C</i>	<i>Baixa densificação (~92%DT)</i>
	1500°C, 4 h	Bom (~97%DT)
	<i>t < 4 h</i>	<i>Baixa densificação (~92%DT)</i>
	<i>t > 4 h</i>	<i>Indiferente</i>
	<i>1600°C, 2h</i>	<i>Bom (~96%DT)</i>
Taxa de resfriamento	5°C/min	Bom

4.4.2 Obtenção de Carga de Queima de Cerâmicas Porosas

Em seguida, são apresentados os resultados referentes à formulação e à queima das peças de alumina utilizadas como carga de queima. A Figura 39 mostra o regime de queima, o qual foi baseado em [53], e a Tabela 10 apresenta a formulação final da suspensão das peças cerâmicas de alumina desenvolvidas para uso como carga de queima das fitas.

O álcool isopropílico foi usado como solvente pois o amido de milho interage com a água, passando de uma estrutura particulada para uma fibrilar, a qual não é suficiente para agir como formadora de poros [53]. As temperaturas de queima, os tempos de permanência e as taxas de aquecimento foram determinados com base na decomposição dos orgânicos, com o objetivo de preservar a estrutura porosa, e também visando a temperatura de operação das peças.

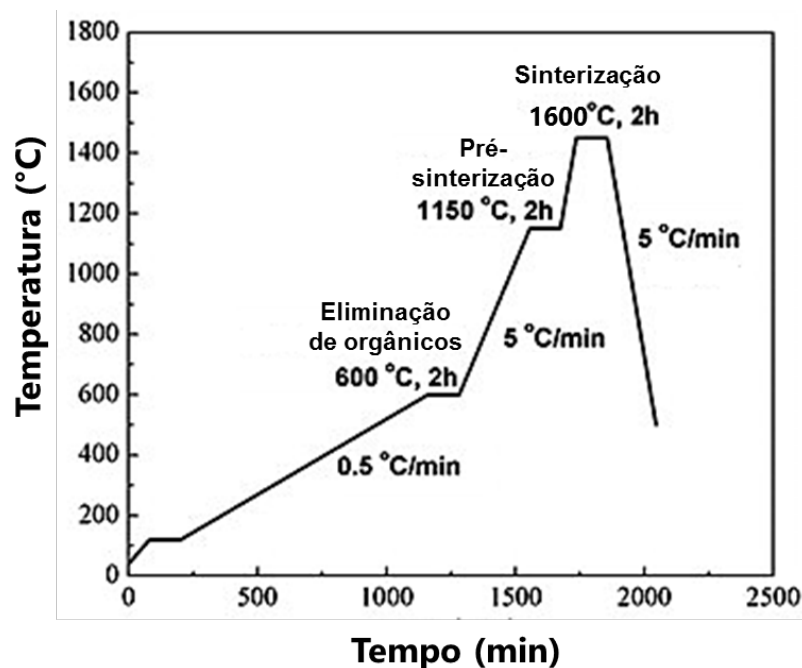


Figura 39 - Curva de queima das cargas porosas de alumina, adaptado [53]

Tabela 10 - Composição da suspensão dos suportes de alumina

COMPONENTE	FUNÇÃO	QUANTIDADE
Alumina	<i>Pó cerâmico</i>	30% vol
Álcool isopropílico	<i>Solvente</i>	70% vol
Amido	<i>Formador de poros</i>	17% wt ¹
PVB	<i>Ligante</i>	2% wt ¹

¹ em relação à massa de pó

A Figura 40 ilustra a variação da porosidade e da densidade relativa das cargas sinterizadas em função da quantidade de amido adicionada, e a Figura 41 mostra a evolução da microestrutura das diferentes formulações apresentadas na Figura 40 e identificadas pelos números 1, 2 e 3. Os valores de porosidade e de densidade relativa foram calculados através do método baseado

no princípio de Arquimedes. Esses resultados auxiliaram na seleção da quantidade ideal de amido (17% wt) com base na porosidade final (~40%). A Tabela 11 apresenta os valores obtidos no ensaio de porosimetria da peça final. A quantidade de porosidade aberta, o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos poros das peças porosas mostram que a eliminação de orgânicos durante a queima das fitas pode ocorrer eficientemente e sem causar defeitos nas fitas. Além disso, o tamanho médio das partículas do pó de alumina ($\approx 1 \mu\text{m}$) e o processamento empregado proporcionaram um ótimo acabamento superficial, sem que houvesse a necessidade de etapas de acabamento após a sinterização.

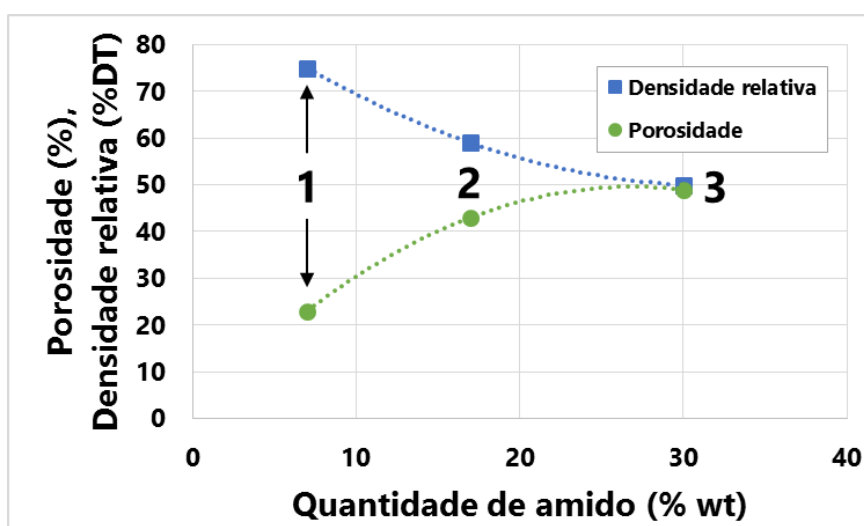


Figura 40 - Variação da porosidade e da densidade relativa das cargas sinterizadas em função da quantidade de amido

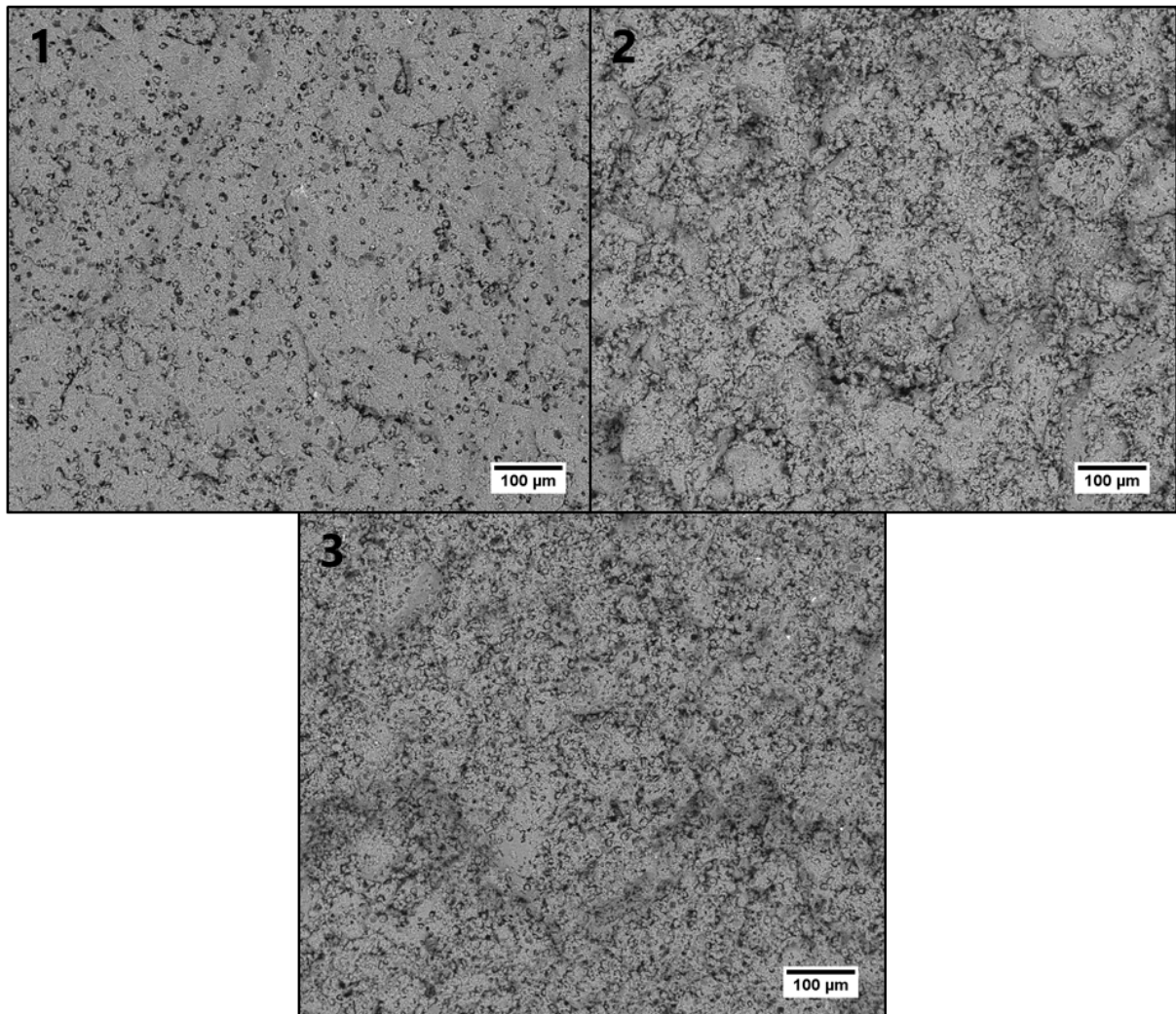


Figura 41 - Imagens de MEV das superfícies de fratura das cargas de queima sinterizadas

Tabela 11 - Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio

Porosidade (%)	<i>40.22</i>
80% dos poros entre (μm)	<i>0.13 – 0.97</i>
Diâmetro médio (μm)	<i>0.56</i>

4.4.3 Efeito da Carga de Queima nas Fitas Sinterizadas

A Figura 42 apresenta os resultados dos testes de sinterização com diferentes cargas de queima, as quais foram calculadas pela massa da carga em relação à área das fitas a verde. Observa-se que o aumento da carga aplicada auxilia na densificação. No entanto, as peças com cargas maiores que 2 g/cm², apesar da maior densificação, apresentaram maior fragilidade, quebrando

facilmente apenas com o manuseio, o que pode estar relacionado com possíveis tensões residuais. Seria possível eliminar essas tensões com um tratamento térmico posterior, mas isso implicaria no acréscimo de mais uma etapa de forno, o que não é desejado, e também, a densidade alcançada com cargas menores já preenche o pré-requisito para aplicações em CaCOS ($> 95\%DT$). Assim, foram selecionadas como ideais cargas em torno de 1.9 g/cm^2 , as quais propiciaram uma boa densidade relativa ($\sim 97\%DT$), sem os efeitos prejudiciais das tensões residuais.

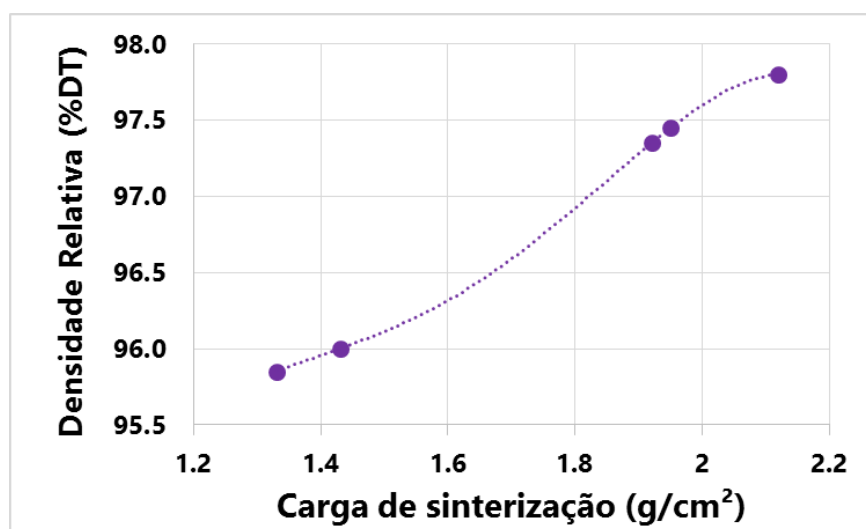


Figura 42 - Densidade relativa das fitas sinterizadas em função da carga aplicada

Durante a etapa de eliminação de orgânicos na queima das fitas, há o surgimento de uma fase líquida, oriunda do amolecimento do ligante, a qual, por forças de capilaridade, preenche os poros da microestrutura a verde e também é capaz de aproximar as partículas cerâmicas, de forma a melhorar o empacotamento, de forma similar à sinterização de corpos cerâmicos com a presença de fase líquida [54]. Assim, considerando a boa homogeneidade microestrutural apresentada pelas fitas coladas com parâmetros otimizados optou-se por não realizar a laminação das fitas, o que também implicou na redução das etapas de processamento. As fitas apresentavam uma densidade a verde baixa, em torno de $45\%DT$, devido à grande quantidade de orgânicos, como mencionado anteriormente a fita a verde é uma matriz polimérica carregada com uma grande quantidade de material cerâmico. Apesar disso, foi possível atingir bons níveis de densificação das fitas sinterizadas, mesmo sem a

etapa de laminação, o que corrobora com as afirmações acima. A confirmação desses pontos se deu pela observação da microestrutura das fitas sinterizadas.

4.5 Caracterização de Fitas Sinterizadas

4.5.1 Caracterização Microestrutural

As fitas apresentaram retração de queima isotrópica nas direções do plano de colagem (direções x e y) de aproximadamente 30%, e uma retração menor, de cerca de 25%, na direção z . Esse comportamento também indica que a microestrutura a verde é homogênea e com bom empacotamento de partículas [52,55]. A Figura 43 mostra a microestrutura de uma amostra polida e atacada termicamente e a Figura 44 mostra a superfície de fratura, ambas de uma amostra de fita sinterizada.

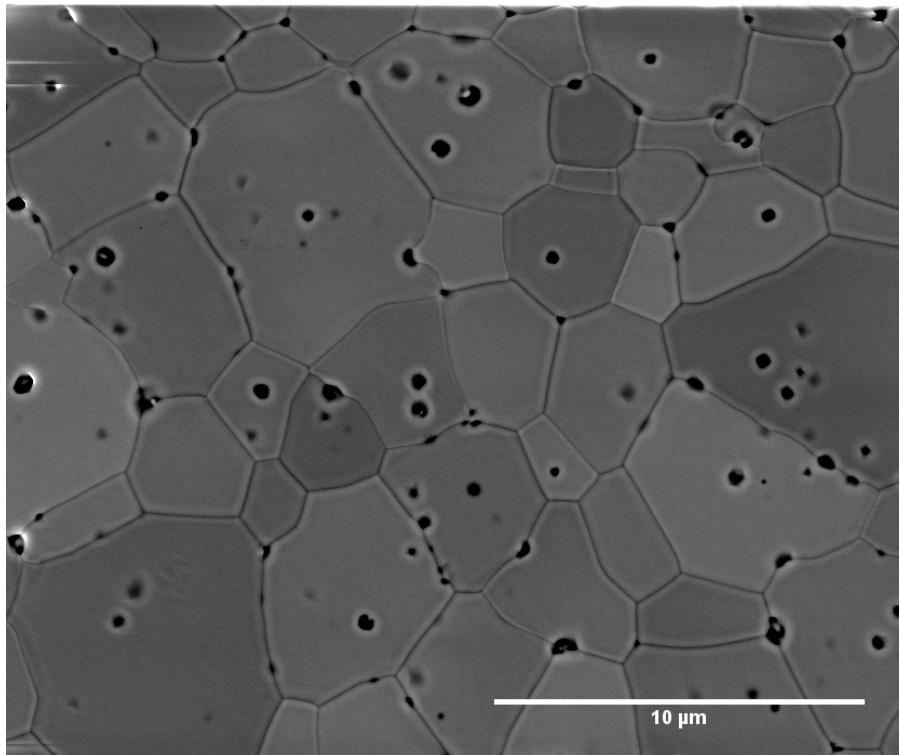


Figura 43 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra polida e atacada termicamente de fita sinterizada

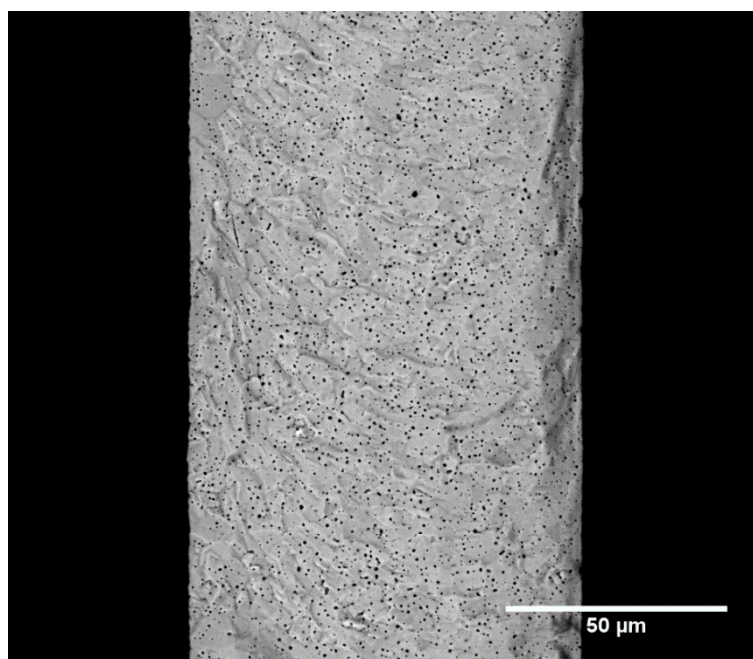


Figura 44 - Imagem de MEV da superfície de fratura de uma fita sinterizada

As fitas sinterizadas apresentaram uma densidade de aproximadamente 97%DT com uma quantidade residual de porosidade fechada. A análise da Figura 44 no software de análise de imagem ImageJ (Figura 45) forneceu informações em relação ao tamanho médio ($\sim 0.49 \mu\text{m}$) e a distribuição de tamanho dos poros, as quais são apresentadas na Figura 46. A análise também indicou que os poros ocupam cerca de 3.2% da imagem, o que é coerente com o valor calculado de densidade relativa.

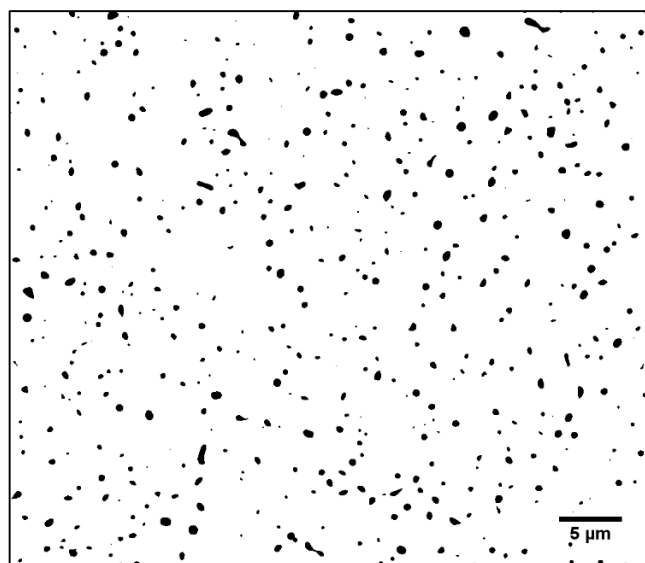


Figura 45 - Esquema da análise de imagem de uma secção da Figura 44

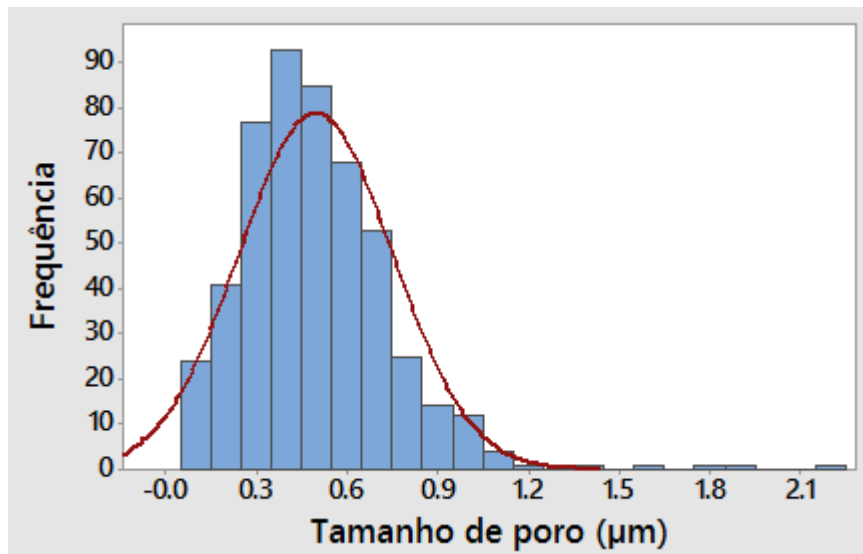


Figura 46 - Distribuição de tamanho dos poros da fita sinterizada

Para fins de comparação, a Figura 47 mostra a microestrutura de uma amostra polida e atacada termicamente de uma pastilha obtida por prensagem do mesmo pó usado na colagem de fitas. As pastilhas apresentaram densidade relativa de aproximadamente 99%DT.

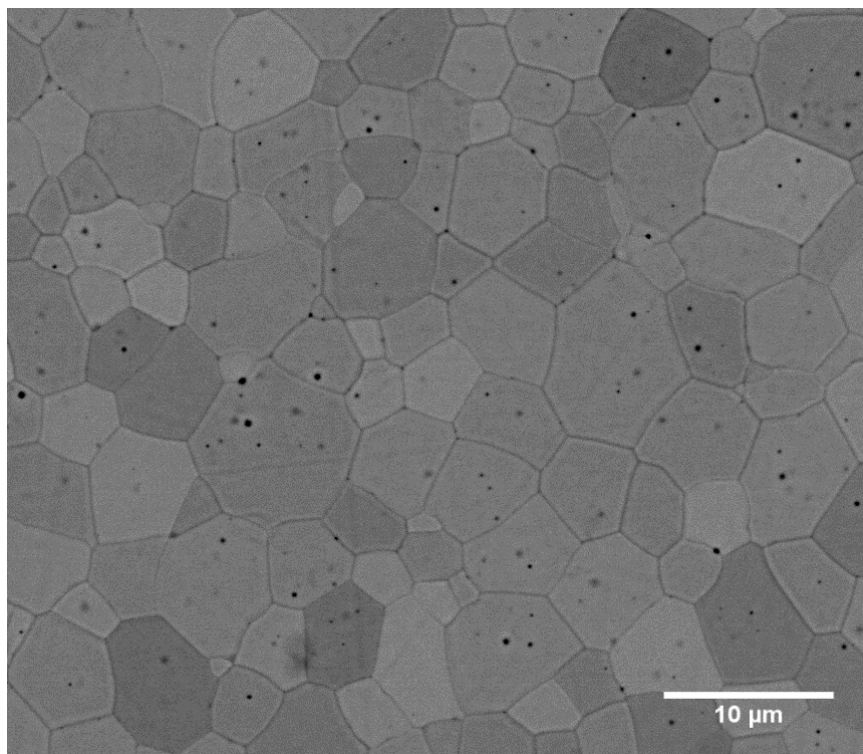


Figura 47 - Imagem de MEV da microestrutura de uma amostra polida e atacada termicamente de pastilha sinterizada obtida por prensagem

A Figura 48 apresenta a distribuição de tamanho de grãos das amostras obtidas por colagem e por prensagem. As fitas apresentaram um tamanho médio de grão de $3.4 \pm 0.4 \mu\text{m}$ com uma distribuição estreita, e as pastilhas apresentaram um tamanho médio de $5.1 \pm 0.8 \mu\text{m}$ com uma distribuição mais larga. Esses dados são outro indício de que a microestrutura das fitas a verde estava homogênea, com menos aglomerados do que as pastilhas, por exemplo.

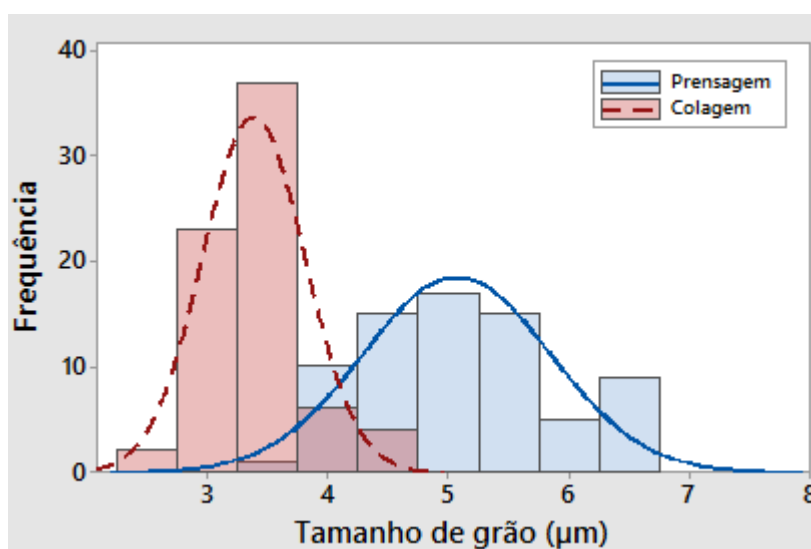


Figura 48 - Distribuição de tamanho de grãos calculada das fitas e pastilhas sinterizadas

A Figura 49 e a Tabela 12 apresentam os resultados da análise de EDS, e a Figura 50 mostra as imagens da análise de EBSD. As fitas sinterizadas não apresentaram nenhuma contaminação significativa de nenhum aditivo ou etapa de processamento. Contaminações, principalmente Si, são prejudiciais à condutividade elétrica [56] e, portanto, não são desejadas. Os resultados da análise de EBSD mostram que as peças produzidas não apresentam orientação preferencial, a qual é indicada pela aleatoriedade dos planos cristalográficos de cada grão. A análise de EBSD também oferece a possibilidade de se calcular automaticamente a distribuição do tamanho de grãos (Figura 51) através das imagens geradas, o que pode ser uma alternativa simples e confiável em relação ao método dos interceptos, o qual geralmente fornece tamanhos de grãos levemente menores do que os reais.

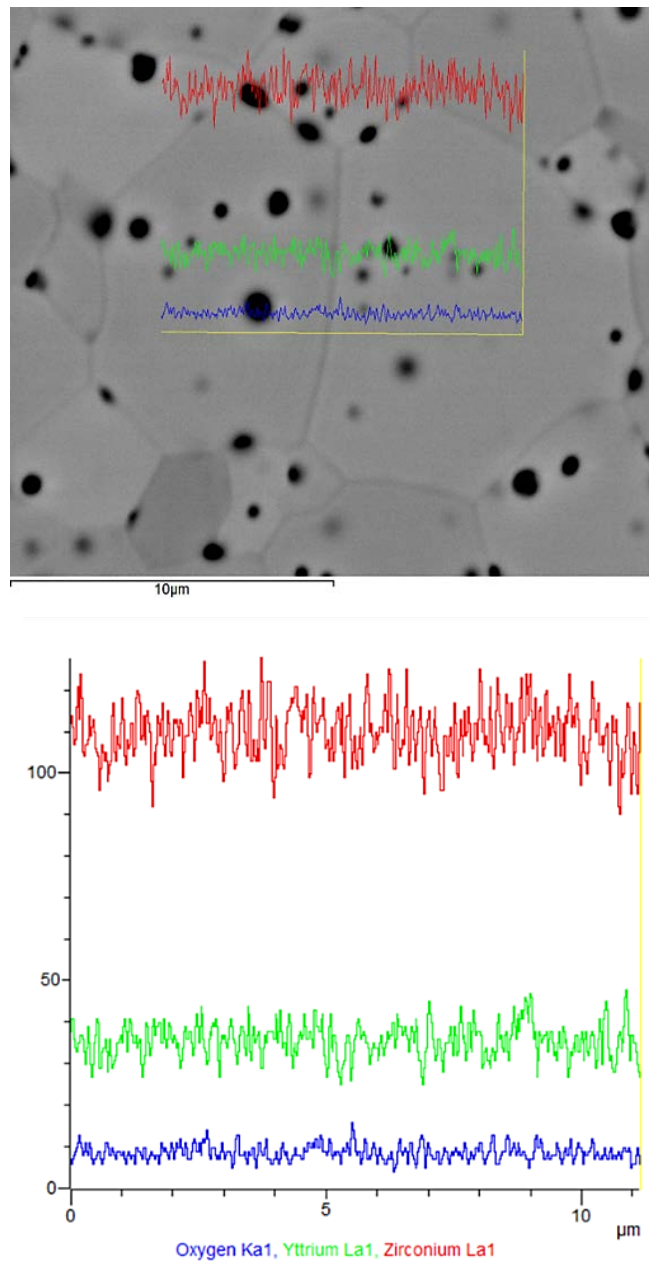


Figura 49 - Análise em linha de EDS em fita sinterizada, mostrando a identificação e a intensidade de contagem dos elementos presentes

Tabela 12 - Composição teórica da ZEI-8 e a calculada na análise de EDS

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO TEÓRICA (%at)	COMPOSIÇÃO CALCULADA (%at)
Zr	28.97	27.88
Y	5.52	5.78
O	65.52	66.34

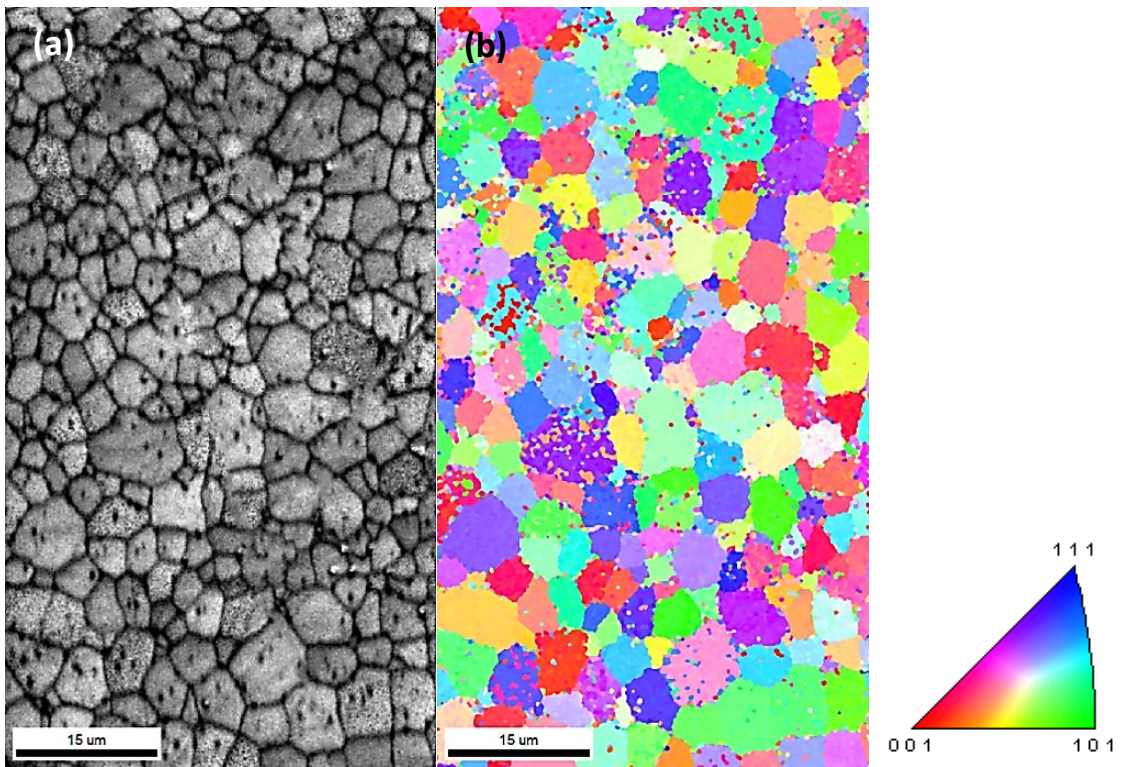


Figura 50 - Análise de EBSD - a) imagem MEV de referência e b) imagem de OIM (*Orientation Image Microscopy*) e o triângulo de referência das direções

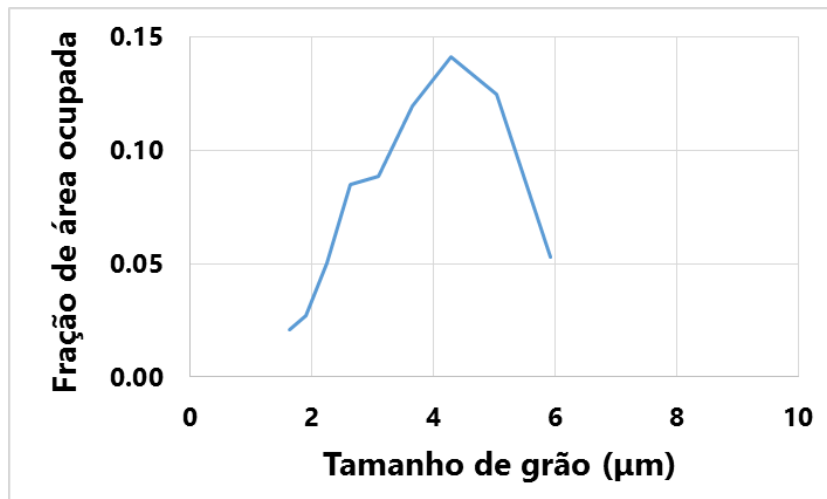


Figura 51 - Distribuição de tamanho de grão calculada na análise de EBSD

4.5.2 Caracterização Mecânica

A Figura 52 ilustra uma indentação realizada em uma amostra de fita sinterizada no ensaio de dureza Vickers. O valor médio calculado da dureza foi de 1233 ± 20 Hv ou 12.1 ± 0.2 GPa, que é coerente com o valor apresentado pelo fabricante do pó (1250 Hv - Tabela 3).

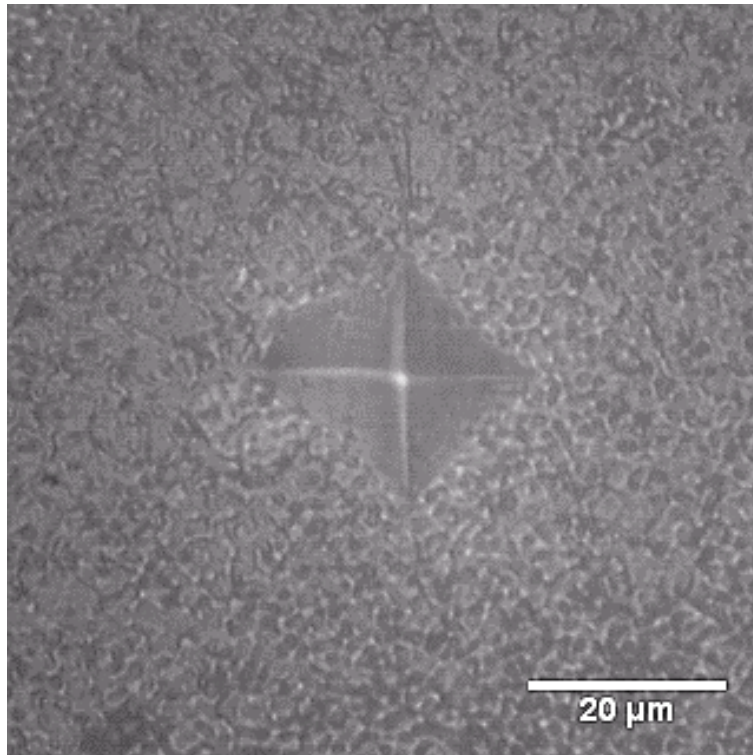


Figura 52 - Microindentação em uma amostra de fita sinterizada

A Figura 53 mostra o ensaio de flexão em 4 pontos sendo realizado em uma amostra de fita sinterizada, o qual forneceu o valor médio de resistência à flexão de 266 ± 26 MPa. Esse resultado se aproxima do valor apresentado pelo fabricante do pó (300 MPa - Tabela 3), mas é importante notar que o ensaio utilizado pelo fabricante foi o de flexão em 3 pontos, que proporciona valores superiores, devido a menor porção de material diretamente testada nesse tipo de ensaio.

A Figura 54 mostra o gráfico da distribuição normal de Weibull das tensões obtidas no ensaio de flexão em 4 pontos. O módulo de Weibull (m) indica a reprodutibilidade da resistência mecânica de um produto, e quanto maior for seu

valor, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica. O módulo calculado para a resistência à flexão das fitas foi de aproximadamente 10.2, indicando boa reprodutibilidade, o que pode ser relacionado com a homogeneidade da microestrutura das peças sinterizadas e uma validação de todo o processo de produção.

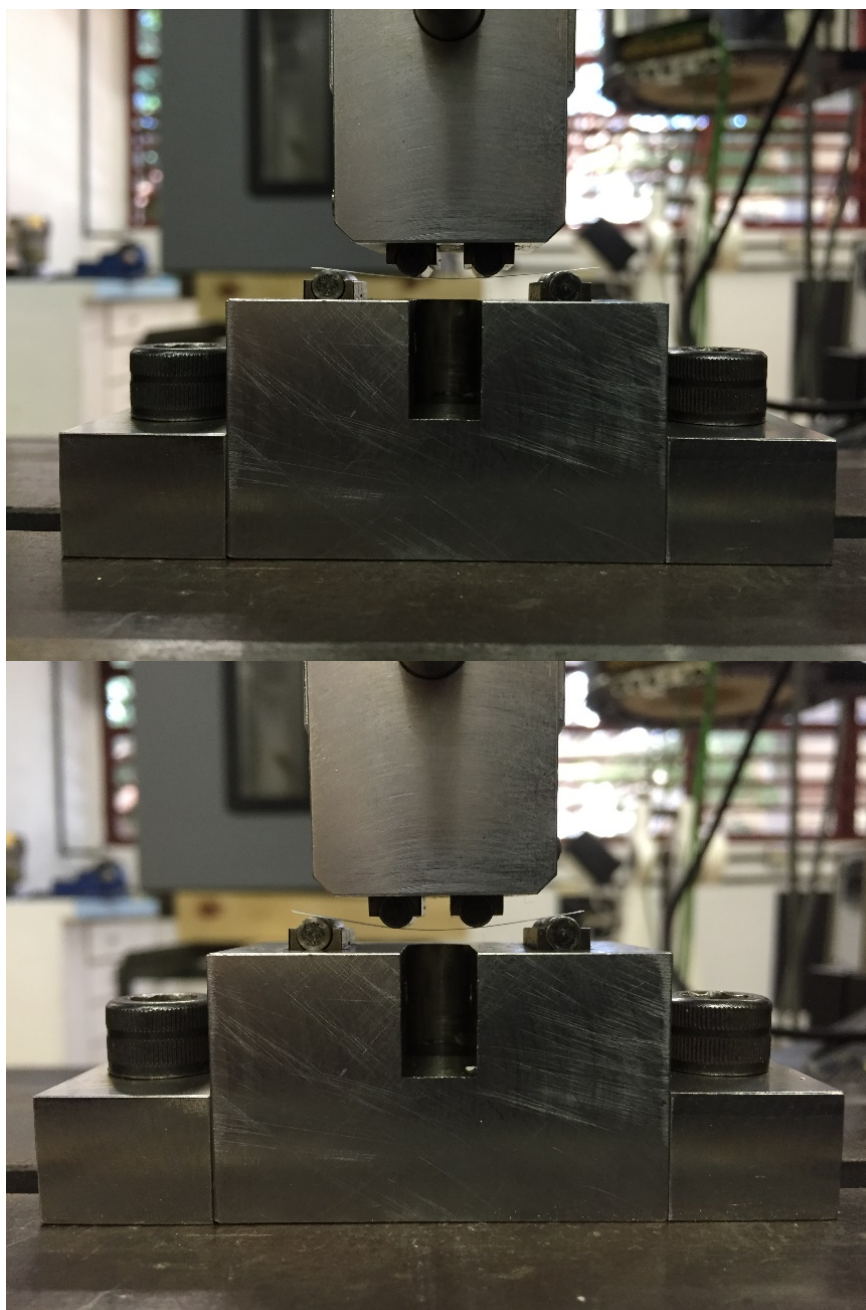


Figura 53 - Ensaio de flexão em 4 pontos em amostra de fita sinterizada

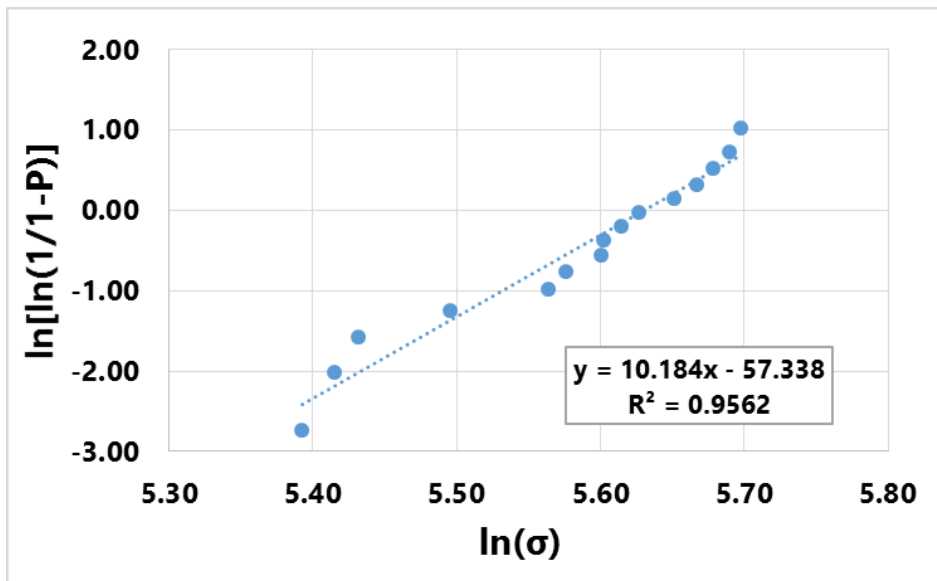


Figura 54 - Distribuição normal de Weibull para o ensaio de flexão em 4 pontos

4.5.3 Caracterização Elétrica

A Figura 55 mostra os espectros de impedância obtidos das amostras de ZEI-8 coladas e prensadas, a Figura 56 apresenta a curva de Arrhenius para o processo de condução elétrica total dessas mesmas amostras, e a Tabela 13 mostra os valores calculados para a energia de ativação.

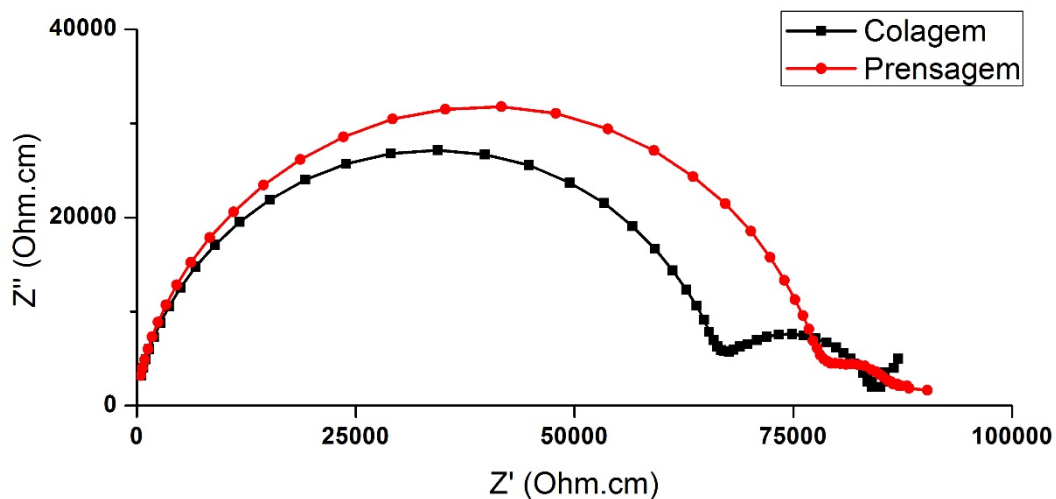


Figura 55 - Diagrama de Nyquist a 350°C das amostras coladas e prensadas

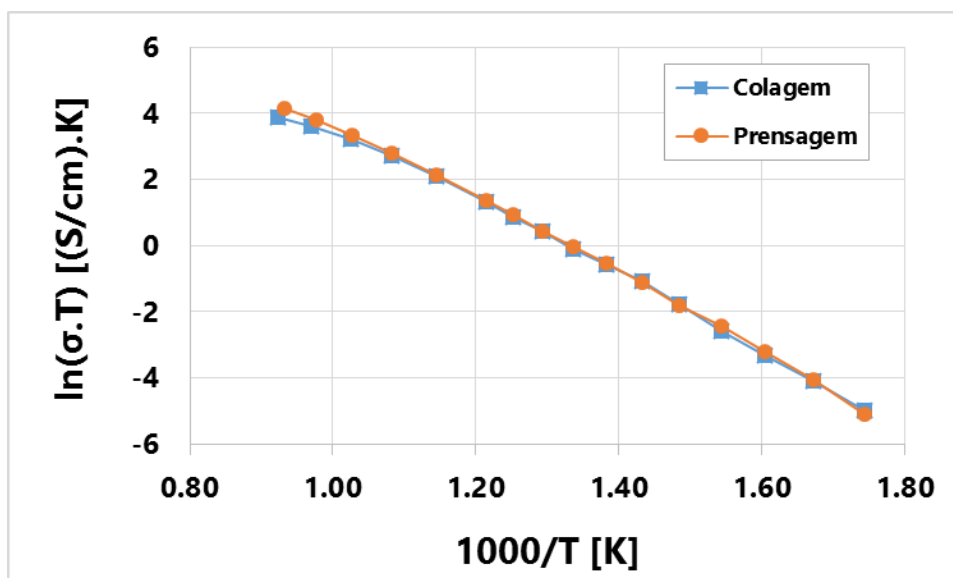


Figura 56 - Curva de Arrhenius da condutividade elétrica total

Tabela 13 - Energia de ativação da condutividade elétrica total

TEMPERATURA (°C)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (eV)	
	Colagem	Prensagem
T < 650	1.01 ± 0.01	1.02 ± 0.01
T > 650	0.63 ± 0.04	0.79 ± 0.02

É possível notar uma pequena diferença na forma dos espectros, a qual pode ser explicada pelas diferenças nas microestruturas das amostras, em que as fitas apresentam grãos menores e uma maior densidade de contornos e as pastilhas o contrário. No entanto, as resistividades totais das amostras são semelhantes. Ambas as amostras apresentaram uma mudança de inclinação na curva de Arrhenius a partir de 650°C, que está relacionada com a quebra de associações de defeitos e consequente redução da energia de ativação [57,58]. As fitas apresentaram condutividade total a 800°C de $4.42 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, e as pastilhas $5.99 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, valores na mesma ordem de grandeza, e de acordo com o valor apresentado pelo fabricante do pó ($5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ - Tabela 3), o que também valida o processo de produção dos eletrólitos planos.

5 CONCLUSÕES

O trabalho de otimização da formulação em conjunto com a análise sistemática do processamento permitiu a obtenção de suspensões aquosas com comportamento reológico adequado para o processo de colagem, e a produção de fitas com ótima homogeneidade microestrutural, rápidos tempos de secagem e ótimas características mecânicas, e também forneceu uma melhor compreensão do efeito das variáveis de processo nas características das fitas a verde e permitiu a otimização da colagem.

O uso da água como solvente ofereceu a possibilidade de estabilização eletroestéricas, o que não é possível com solventes orgânicos. Esse mecanismo de estabilização possibilitou a obtenção de suspensões estáveis com altas cargas de sólidos, usando pós comerciais nanométricos e com distribuição estreita de tamanho de partículas. Além disso, a seleção de uma emulsão acrílica como ligante contribuiu para a manutenção da estabilidade e da alta carga de sólidos das suspensões devido sua natureza aniônica associada a baixas viscosidades e altos teores de polímero.

As boas características das fitas a verde em conjunto com a otimização dos parâmetros e condições de queima levaram à obtenção de fitas planas e densas com propriedades mecânicas e elétricas suficientes para o uso como eletrólito em aplicações de Células a Combustível de Óxido Sólido, sem a necessidade de etapas extras de processamento como a laminação.

Portanto, apesar da literatura ser enfática em apresentar as vantagens do uso de solventes orgânicos em relação à água na produção de suspensões cerâmicas para a colagem de fitas, a compreensão e o controle de aspectos fundamentais da ciência e do processamento de materiais cerâmicos permitiram obter fitas cerâmicas de qualidade e com reprodutibilidade, empregando as características da água tidas como prejudiciais de forma positiva, e aliando os benefícios do uso da água e a aplicação dos componentes obtidos na geração de energia limpa, renovável e sustentável.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. "Chapter 2 - Principles of operation" in Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Oxford, Elsevier Science Ltd, pp. 15-40, 1995.
- [2] ANDÚJAR, J. M. and SEGURA, F. "Fuel cells - History and updating. A walk along two centuries" Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [3] KORDESCH, K. and SIMADER, G., Fuel Cells - and Their Applications, VCH Publications, 1996.
- [4] ORMEROD, R. M. "Solid oxide fuel cells" Chemical Society Reviews, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [5] STEELE, B. C. and HEINZEL, A. "Materials for fuel-cell technologies" Nature, vol. 414, pp. 345-352, 2001.
- [6] CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A., and STIMMING, U. "Fuel Cells - Principles, Types, Fuels, and Applications" ChemPhysChem, vol. 1, pp. 162-193, 2000.
- [7] JACOBSON, A. J. "Materials for Solid Oxide Fuel Cells" Chemistry of Materials, vol. 22, pp. 660-674, 2010.
- [8] WACHSMAN, E. D. and LEE, K. T. "Lowering the temperature of solid oxide fuel cells" Science, vol. 334, pp. 935-939, 2011.
- [9] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. "Chapter 4 - Electrolyte" in Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Oxford, Elsevier Science Ltd, pp. 69-116, 1995.
- [10] SCHWARZ, K. "Materials design of solid electrolytes" Proc Natl Acad Sci U S A, vol. 103, p. 3497, 2006.
- [11] CHOUDHARY, C. B., MAITI, H. S., and SUBBARAO, E. C. "Defect Structure and Transport Properties" in Solid Electrolytes and Their Applications, Springer US, pp. 1-80, 1980.
- [12] BOGICEVIC, A., WOLVERTON, C., CROSBIE, G., and STECHEL, E. "Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles" Physical Review B, vol. 64, 2001.

[13] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. "Chapter 9 - Stack design and fabrication" in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Oxford, Elsevier Science Ltd, pp. 233-306, 1995.

[14] SINGHAL, S. C. and KENDALL, K., *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications - Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, Elsevier, 2003.

[15] SIMWONIS, D., THÜLEN, H., DIAS, F. J., NAOUMIDIS, A., and STÖVER, D. "Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix® process" *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 92-93, pp. 107-111, 1999.

[16] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. "Chapter 6 - Anode" in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Oxford, Elsevier Science Ltd, pp. 147-164, 1995.

[17] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. "Chapter 5 - Cathode" in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Oxford, Elsevier Science Ltd, pp. 117-146, 1995.

[18] ANSELMI-TAMBURINI, U., CHIODELLI, G., ARIMONDI, M., MAGLIA, F., SPINOLO, G., and MUNIR, Z. A. "Electrical properties of Ni/YSZ cermets obtained through combustion synthesis" *Solid State Ionics*, vol. 110, pp. 35-43, 1998.

[19] KAWASHIMA, T. and HISHINUMA, M. "Analysis of electrical conduction paths in Ni/YSZ particulate composites using percolation theory" *Materials Transactions, JIM*, vol. 37, pp. 1397-1403, 1996.

[20] HU, W. Y., GUAN, H. R., SUN, X. F., LI, S. Z., FUKUMOTO, M., and OKANE, I. "Electrical and thermal conductivities of nickel-zirconia cermets" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 2209-2212, 1998.

[21] SARIKAYA, A., PETROVSKY, V., and DOGAN, F. "Effect of the anode microstructure on the enhanced performance of solid oxide fuel cells" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 11370-11377, 2012.

[22] LEE, J.-H., MOON, H., LEE, H.-W., KIM, J., KIM, J.-D., and YOON, K.-H. "Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet" *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 15-26, 2002.

[23] HORRI, B. A., SELOMULYA, C., and WANG, H. "Electrochemical characteristics and performance of anode-supported SOFCs fabricated using carbon microspheres as a pore-former" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 19045-19054, 2012.

[24] TARÔCO, H. A., ANDRADE, S. T. D. P., BRANT, M. C., DOMINGUES, R. Z., and MATENCIO, T. "Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)" *Química Nova*, vol. 32, pp. 1297-1305, 2009.

[25] WEN, T. L., WANG, D., TU, H. Y., CHEN, M., LU, Z., ZHANG, Z., NIE, H., and HUANG, W. "Research on planar SOFC stack" *Solid State Ionics*, vol. 152, pp. 399-404, Dec 2002.

[26] MISTLER, R. E. and TWINAME, E. R., *Tape Casting - Theory and Practice*, Wiley, 2000.

[27] HOTZA, D. "Artigo revisão - colagem de folhas cerâmicas" *Cerâmica*, vol. 43, pp. 159-166, 1997.

[28] REED, J. S., *Principles of Ceramics Processing*, Wiley, 1995.

[29] CASTRO, A. L. D. and PANDOLFELLI, V. C. "Revisão - conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil" *Cerâmica*, vol. 55, 2009.

[30] BELTRAN-LOPEZ, J. F., LAGUNA-BERCERO, M. A., GURAUSKIS, J., and PEÑA, J. I. "Fabrication and Characterization of Graded Anodes for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells by Tape Casting and Lamination" *Electrocatalysis*, vol. 5, pp. 273-278, 2014.

[31] XUE-MIN, C., SHI-XI, O., YONG, H., ZHI-YONG, Y., SHI-KE, Z., and CHANG-AN, W. "Aqueous tape casting process with styrene-acrylic latex binder" *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 19, pp. 90-93, 2004.

[32] WANG, C., LUO, L., WU, Y., HOU, B., and SUN, L. "A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell" *Materials Letters*, vol. 65, pp. 2251-2253, 2011.

[33] SNIJKERS, F., DE WILDE, A., MULLENS, S., and LUYTEN, J. "Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1107-1110, 2004.

[34] NAYAK, S., SINGH, B. P., BESRA, L., CHONGDAR, T. K., GOKHALE, N. M., BHATTACHARJEE, S., and FRANKS, G. "Aqueous Tape Casting Using Organic Binder - A Case Study with YSZ" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 3742-3747, 2011.

[35] GUTIÉRREZ, C. A. and MORENO, R. "Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al₂O₃" *Materials Research Bulletin*, vol. 36, pp. 2059-2072, 2001.

[36] LUO, L. H., TOK, A. I. Y., and BOEY, F. Y. C. "Aqueous tape casting of 10mol%-Gd₂O₃-doped CeO₂ nano-particles" *Materials Science and Engineering - A*, vol. 429, pp. 266-271, 2006.

[37] HASHIMOTO, N., NIIJIMA, S., and INAGAKI, J.-I. "Fabrication of 80mm diameter-sized solid oxide fuel cells using a water-based NiO–YSZ slurry" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 3039-3043, 2009.

[38] GURAUSKIS, J., SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J., and BAUDÍN, C. "Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 3403-3411, 2005.

[39] FU, Y.-P., LIU, Y.-C., and HU, S.-H. "Aqueous tape casting and crystallization behavior of gadolinium-doped ceria" *Ceramics International*, vol. 35, pp. 3153-3159, 2009.

[40] ALBANO, M. P. and GARRIDO, L. B. "Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia" *Materials Science and Engineering - A*, vol. 420, pp. 171-178, 2006.

[41] MORENO, V., BERNARDINO, R. M., and HOTZA, D. "Mechanical Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia Aqueous Cast Tapes and Laminates" *Journal of Ceramics*, vol. 2014, pp. 1-5, 2014.

[42] DAVIES, J. and BINNER, J. G. P. "The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1539-1553, 2000.

[43] ZHANG, S., YAN, J., QIN, A., SUN, J., and TANG, B. Z. "Probing the pH-dependent chain dynamics of poly(acrylate acid) in concentrated solution by using a cationic AIE fluorophore" *Science China Chemistry*, vol. 56, pp. 1253-1257, 2013.

[44] TANG, F., UCHIKOSHI, T., OZAWA, K., and SAKKA, Y. "Dispersion of SiC Suspensions with Cationic Dispersant of Polyethylenimine" *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 113, pp. 584-587, 2005.

[45] HANIFI, A. R., ZAZULAK, M., ETSELL, T. H., and SARKAR, P. "Effects of calcination and milling on surface properties, rheological behaviour and microstructure of 8mol% yttria-stabilised zirconia (8 YSZ)" *Powder Technology*, vol. 231, pp. 35-43, 2012.

[46] KRISTOFFERSSON, A., RONCARI, E., and GALASSI, C. "Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 2123-2131, 1998.

[47] FONSECA, C. G., BASAGLIA, R. M. F., BRANT, M. C., MATENCIO, T., and DOMINGUES, R. Z. "Study of the rheological behavior of an anode slurry and the microstructural properties of an anode functional film obtained by spray coating" *Powder Technology*, vol. 192, pp. 352-358, 2009.

[48] PARK, H.-G., MOON, H., PARK, S.-C., LEE, J.-J., YOON, D., HYUN, S.-H., and KIM, D.-H. "Performance improvement of anode-supported electrolytes for planar solid oxide fuel cells via a tape-casting/lamination/co-firing technique" *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2463-2469, 2010.

[49] TIMURKUTLUK, B. "The role of lamination conditions on electrochemical and mechanical performance of ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells" *Ceramics International*, vol. 41, pp. 2057-2068, 2015.

[50] MA, J. and LIM, L. C. "Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2197-2208, 2002.

[51] KIM, H. J., KRANE, M. J. M., TRUMBLE, K. P., and BOWMAN, K. J. "Analytical fluid flow models for tape casting" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 2769-2775, Sep 2006.

[52] HEUNISCH, A., DELLERT, A., and ROOSEN, A. "Effect of powder, binder and process parameters on anisotropic shrinkage in tape cast ceramic products" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 3397-3406, 2010.

[53] LI, S., WANG, C.-A., and ZHOU, J. "Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics" *Ceramics International*, vol. 39, pp. 8833-8839, 2013.

[54] FU, Z., ROOSEN, A., and MENON, M. "Shrinkage of Tape Cast Products During Binder Burnout" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 20-29, 2015.

[55] FU, Z., POLFER, P., KRAFT, T., and ROOSEN, A. "Three-dimensional shrinkage behavior of green tapes derived from spherical-shaped powders - Experimental studies and numerical simulations" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 2413-2425, 2015.

[56] GUO, X. and WASER, R. "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors - Acceptor-doped zirconia and ceria" *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.

[57] MANNING, P. "The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia" *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 1-10, 1997.

[58] ZHANG, C., LI, C.-J., ZHANG, G., NING, X.-J., LI, C.-X., LIAO, H., and CODDET, C. "Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte" *Materials Science and Engineering - B*, vol. 137, pp. 24-30, 2007.