

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada á Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO DO CERMET Ni-ZrO₂ POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

DOUGLAS WILL LEITE

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora:

Dra. Sonia R. H. de Mello Castanho

SÃO PAULO

2010

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada á Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO DO CERMET Ni-ZrO₂ POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

DOUGLAS WILL LEITE

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora:

Dra. Sonia R. H. de Mello Castanho

SÃO PAULO
2010

DEDICATÓRIA

A meu pai José Geraldino e minha mãe Terezinha, embora não esteja presente entre nós sua colaboração foi de extrema e fundamental importância para minha formação e conclusão deste trabalho.

Aos meus irmãos e amigos.

A minha esposa Doralice, pela compreensão e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), o Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) e a Universidade de São Paulo (USP) pela grande oportunidade de realizar este trabalho científico.

A Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho, pela valiosa orientação, dedicação, experiência e muita paciência na realização deste trabalho.

Ao Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo por toda ajuda e esclarecimentos prestados e principalmente pela amizade construída.

A Dra. Chieko Yamagata pelo apoio nas análises de BET e esclarecimentos técnicos.

Ao grande e estimável amigo Silas Cardoso por toda sua parceria, compreensão e ajuda em todos os momentos difíceis.

Ao Dr. Luiz Fernando Grespan Setz pela amizade, companheirismo e ajuda com sua experiência científica.

Ao Dr. Antônio Carlos da Silva pelo apoio, incentivo e, sobretudo pela amizade e convívio.

Ao Msc. Reinaldo Azevedo Vargas e Msc. Rubens Chiba obrigado pelo apoio a principalmente pela amizade construída.

A Srta. Cristiane Campos de Sousa do IPEI-CPQ pela ajuda e colaboração nas diversas etapas deste trabalho.

Agradeço ao Eng. Willian Naville e ao Sr. Airton Morassi do laboratório de ensaios da FEI pelo apoio na preparação das amostras para análises.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho pela gentileza e apoio ao disponibilizar o laboratório de análises térmicas no centro universitário da FEI.

Agradeço a todos os técnicos do laboratório de metalografia e tratamento térmico em especial ao Sr. Gelici Ribeiro da Silva pela sua atenção e prestatividade no desenvolvimento dos potes de aço.

Ao meu grande amigo Dr. José Carlos Rodrigues da Universidade Federal do ABC pelo incentivo e total apoio para fomentar a pesquisa e o desenvolvimento científico.

Agradeço ao Centro Universitário da FEI pelo apoio e tempo disponibilizado para o desenvolvimento deste estudo.

OBTENÇÃO DO CERMET Ni-ZrO₂ POR MOAGEM de ALTA ENERGIA

DOUGLAS WILL LEITE

RESUMO

A obtenção do *Cermet* de níquel-zircônia via moagem de alta energia (*Mechanical Alloying* – MA) foi estudado visando a preparação de anodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC). O níquel metálico foi adicionado em três concentrações: 30, 40 e 50% em volume. As operações de moagem foram conduzidas em moinho vibratório de alta energia do tipo SPEX. Estudou-se a influência do tempo de moagem, a eficiência de aditivos para controle do processo, tipo e geometria dos potes de moagem. A influência destas variáveis foram avaliadas através de análises de tamanho de partículas, determinação de área superficial e morfologia do material resultante. O uso de pote de teflon resultou em contaminação por carbono. Por outro lado, o uso de pote de aço aumenta a contaminação por impurezas metálicas. As diversas geometrias projetadas para os potes mostraram que potes com maiores raios de concordância (R.15) apresentaram melhor rendimento. Após a conformação e sinterização a 1300°C em atmosfera de argônio, as amostras apresentaram valores de densidade entre 60 a 80% da densidade teórica. As microestruturas observadas por microscopia eletrônica de varredura revelaram uma boa homogeneidade na distribuição de fases do *Cermet*. A técnica de moagem de alta energia apresentou-se como boa opção na fabricação de *Cermet* Ni-ZrO₂.

CERMET Ni-ZrO₂ BY MECHANICAL ALLOYING

DOUGLAS WILL LEITE

ABSTRACT

The ZrO₂ and metallic Ni Cermet obtained by Mechanical Alloying – MA is studied in the present work with the objective to prepare solid oxide fuel cells anodes (SOFC). Metallic Ni is added under three different concentrations: 30, 40 and 50% volume. The millings were conducted in SPEX vibratory mill where the influence of milling time, process control additives efficiency, type and geometry of milling vessels were studied. The study of the influence of these variables was made under particle size analysis, surface area determination and resulting material morphology. The use of teflon vessel causes contamination by carbon. On the other side, steel vessel increases the contamination by metallic impurities. The several geometries projected and analyzed for the vessels showed that vessels with larger bottom radius (R.15) showed the best results. After conformation and sintering at 1300°C in argon atmosphere the samples reached densities between 60 and 80% of the theoretical density. Microstructures observed by scanning electron microscopy reveal good homogeneity in the Cermet phases distribution. The mechanical alloying technique was considered a good option to obtain Ni- ZrO₂ Cermet.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3.1 Célula a combustível.....	3
3.2 Tipos de células a combustível.....	3
3.3 Célula a combustível de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> - SOFC).....	6
3.3.1 Tipos e componentes de SOFC	6
3.4 Processamento cerâmico do anodo (<i>Cermet</i>)	11
3.5 Moagem de alta energia – (MA)	12
3.5.1 Histórico de processo de moagem de alta energia	12
3.5.2 Descrição do Processo de Moagem de Alta Energia	13
3.5.3 Tipos de moinhos de alta energia	15
3.5.3.1 Moinho Atritor	15
3.5.3.2 Moinho Planetário.....	16
3.5.3.3 Moinho vibratório SPEX.....	17
3.6 Fenômeno da Sinterização.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Materiais	23
4.2 Técnicas de caracterização	23
4.2.1 Área de superfície específica	23
4.2.2 Determinação do tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica por espalhamento por laser.....	24
4.2.3 Determinação do Fator de Aglomeração - <i>Fag</i>	25
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4.2.5 Difração de Raio-X.....	25
4.2.6 Caracterização química.....	26
4.2.6.1 Determinação de carbono (LECO)	26
4.2.6.2 Espectrometria de emissão atômica (ICP/AES)	26
4.2.7 Caracterização por análise térmica.....	26
4.2.7.1 Análise dilatométrica.....	26
4.2.8 Determinação da densidade	27
5. EXPERIMENTAL	28

5.1	Moagem de alta energia (MA)	29
5.1.1	Influência do tempo na eficiência da moagem (MA).....	29
5.1.2	Seleção de materiais para a confecção dos potes do moinho (MA)....	30
5.1.3	Geometria do pote na eficiência da moagem (MA)	30
5.1.4	Seleção dos aditivos de moagem.....	31
5.2	Conformação dos pós <i>Cermet</i> Ni-ZrO ₂	31
5.3	Comportamento de sinterização do <i>Cermet</i>	32
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1	Caracterização dos materiais de partida.....	33
6.2	Influência do tempo de moagem (MA) na homogeneidade e tamanho de partículas	35
6.3	Avaliação da contaminação da mistura durante a moagem (MA)	38
6.4	Seleção do aditivo no processo MA.....	40
6.5	Influência da geometria interna do pote de aço na eficiência MA	43
6.6	Comportamento dos pós durante a MA em função da composição	44
6.7	Conformação por prensagem	46
6.7.1	Influência da pressão de compactação na densidade.....	46
6.8	Sinterização do <i>Cermet</i> Ni-ZrO ₂	47
6.8.1	Análise por dilatometria.....	47
6.8.2	Caracterização do <i>Cermet</i> Ni-ZrO ₂	49
7.	CONCLUSÃO	51
	TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS.....	53

INDICE DE TABELA

TABELA 1 - Tipos de células a combustível e suas características.....	5
TABELA 2 – Etapas da evolução da MA.....	13
TABELA 3 - Tipos e mecanismos de sinterização	19
TABELA 4 – Meios possíveis para o transporte de massa	20
TABELA 5 – Nomenclaturas utilizadas nas amostras dos <i>Cermets</i>	23
TABELA 6 – Parâmetros do processo utilizados no estudo da avaliação de contaminação pelos materiais do pote	30
TABELA 7 - Caracterização dos materiais de partida	33
TABELA 8 – Variação da área de superfície específica determinada para a amostra 30NZ-AF em função do tempo de moagem	35
TABELA 9 – Fator de aglomeração das amostras processadas variando o tempo de moagem	36
TABELA 10 – Principais características apresentadas pelos pós submetidos à moagem em potes de teflon (T) e de aço ferramenta (AF). Tempo de moagem de 2 horas	38
TABELA 11 – Principais impurezas determinadas em amostras após moagem (MA-AF) utilizando esferas de aço (técnica de análise: ICP/AES)	39
TABELA 12 - Influência do uso de aditivo na área de superfície das partículas e o <i>Fag</i>	41
TABELA 13 – Influencia dos aditivos e tipo dos potes estudados.....	43
TABELA 14 – Área de superfície específica (BET), determinada para pós 30NZ, processados em potes de aço com diferentes geometrias, submetidos a MA por 2 horas	44
TABELA 15 - Amostras com distintas concentrações com aditivo PABA R.15 e 2 horas MA.....	46
TABELA 16 – Densidades das amostras processadas por 2 horas em potes de aço com raio de concordância R.15 e adição de 0,5% em volume de PABA	47
TABELA 17 - Valores das densidades em função da composição das misturas dos pós utilizando PABA e pote de aço R.15	49

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Componentes de uma célula a combustível tipo tubular	7
FIGURA 2 – Componentes de uma célula a combustível tipo toroidal - <i>HEXIS</i>	8
FIGURA 3 – Componentes da célula a combustível do tipo SOFC planar retangular.....	8
FIGURA 4 – Esquema de funcionamento de uma SOFC	9
FIGURA 5 – Esquema básico das etapas que ocorrem durante o processo MA..	14
FIGURA 6 - Moinho Atritor	16
FIGURA 7 – Dinâmica de funcionamento do moinho Planetário.....	17
FIGURA 8 - Dinâmica de funcionamento do moinho vibratório SPEX	18
FIGURA 9 – Meios para transporte de massa durante o estágio da sinterização.	20
FIGURA 10 - Mudanças que ocorrem durante o estágio inicial de sinterização ...	21
FIGURA 11 – Mudanças do segundo estágio, ou estágio intermediário da sinterização.....	21
FIGURA 12 – Mudanças do terceiro estágio, ou estágio final da sinterização.....	22
FIGURA 13 – Diagrama do processamento dos pós	28
FIGURA 14 - Moinho vibratório SPEX 8000M com pote de teflon	29
FIGURA 15 – Potes de aço indicando o raio de concordância estudado.....	31
FIGURA 16 – Sinterização: (a) forno tubular, (b) ciclo de sinterização	32
FIGURA 17 - Morfologia dos pós de partida (a) ZrO_2 e (b) Ni metálico	34
FIGURA 18 - Difração de Raio - X dos pós de partida,.....	34
FIGURA 19 – Esquema proposto para formação de <i>Cermet</i>	36
FIGURA 20 – Micrografias das amostras (30NZ-AF) conforme o tempo de moagem	37
FIGURA 21 - Difratograma das amostras 30NZ-AF e 30NZ-T após MA.....	39
FIGURA 22 - Micrografia (MEV) das amostras: (a) 30NZ-AF e (b) 30NZ-AF Glicerol 0,5% em volume	40
FIGURA 23 – Micrografias obtidas por MEV a partir de amostras 30NZ moídas por 2horas utilizando potes de teflon (T) e aço (AF) e os aditivos (a) PABA, (b) glicerol e (c) ácido esteárico.....	42
FIGURA 24 – Micrografia das amostras com distintas concentrações	45
FIGURA 25 - Avaliação das densidades a verde (amostra 30NZ)	46

FIGURA 26– Curva de dilatométrica obtidas a partir da amostra 30NZ, com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1300°C sob fluxo de gás argônio ...	48
FIGURA 27 – Sinterização das pastilhas de Ni-ZrO ₂ (a) entrada do forno tubular, (b) pastilhas sinterizadas	48
FIGURA 28 – Micrografia das amostras (a) 30NZ, (b) 40NZ e (c) 50NZ.	50

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos no que se referem a formas alternativas de geração de energia têm concentrado seus esforços na busca de soluções ecologicamente favoráveis ao meio ambiente. Neste cenário as células a combustível (CaC) despontam como uma interessante e viável opção, para o uso de combustível não fóssil, na geração de energia elétrica.

Em contra partida a esta grande vantagem, está o elevado custo de obtenção e confiabilidade desses dispositivos. Esse custo relaciona-se com a complexidade da tecnologia e dos processos envolvidos na fabricação de seus componentes. Desta forma, o estudo da tecnologia de processos visa reduzir os custos e, simultaneamente, obter materiais que atendam às rigorosas solicitações de uso na célula a combustível, constitui importante contribuição para a implantação acessível destes dispositivos.

O processo utilizando moagem de alta energia (*Mechanical Alloying* ou *Mechanochemical*) é empregado principalmente pelas indústrias metalúrgicas na obtenção de ligas especiais e possui potencial para ser utilizado na obtenção de compósitos cerâmicos - metálicos, ou seja, *cermets*.

Nas tecnologias relacionadas com as células a combustível e, em particular, as células a combustível de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*), os anodos são predominantemente constituídos de *cermet*. A cerâmica oferece o suporte para a fase metálica, que funciona como catalisador para reação de produção de elétrons do processo. A eficiência desta reação está estreitamente relacionada com a qualidade estrutural apresentada pelo anodo. Deste modo, a busca por anodos nanoestruturados proporciona uma superfície maior para a reação e, portanto maior eficiência no processo de geração de energia elétrica.

Este desenvolvimento vem ao encontro à busca de tecnologias de menor complexidade, capazes de oferecerem componentes nanoestruturados adequados para uso em célula a combustível de óxido sólido.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o de estudar a otimização do processo de moagem de alta energia na obtenção de materiais nanoestruturados de fase cerâmica e metálica (*Cermet*), com distribuição homogênea para aplicação em anodos das células a combustível de óxido sólido (SOFC) à base de Níquel e Zircônia estabilizada com Ítria (Ni-ZrO₂). Este processo foi avaliado em função da variação de parâmetros de processamento tais como a geometria e constituição de componentes do moinho. Variáveis operacionais também foram avaliadas como o tempo de operação, aditivos de moagem e composição do *Cermet*.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Célula a combustível

Os primeiros experimentos que fundamentaram o processo básico de funcionamento das células a combustível (CaC) surgiram a partir de estudos eletroquímicos realizados por William Grove em 1839. Seu trabalho visava verificar o processo inverso da reação de eletrólise, ou seja, fazer reagir hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando eletricidade. O termo célula a combustível foi empregado pela primeira vez, 50 anos depois por Ludwig e Charles Langer em 1889 ^[1].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos compostos de dois eletrodos (anodo e catodo), separados por um eletrólito no qual um combustível e um agente oxidante reagem, convertendo diretamente a energia química em energia elétrica, térmica e água ^[2]. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, gerando um fluxo de corrente elétrica; os íons produzidos no catodo difundem-se através do eletrólito em direção ao anodo, onde ocorre a oxidação com a consequente formação de vapor d'água. As CaCs diferem das pilhas convencionais pelo fato dos eletrodos serem alimentados continuamente por um combustível e um agente oxidante ^[3].

3.2 Tipos de células a combustível

Existem vários tipos de células a combustível, sendo diferenciadas pelo tipo de eletrólito empregado e suas temperaturas de operações específicas. As mais estudadas são: célula a combustível com membrana trocadora de prótons, PEMFC (*Próton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível com uso de metanol direto DMFC (*Direct Metanol Fuel Cell*), célula a combustível de ácido fosfórico PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), célula a combustível alcalina AFC (*Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de carbonatos fundidos MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), célula a combustível de óxido sólido SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) e célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária ITSOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*).

A cinética da reação é diferente para cada tipo de célula em função da temperatura de operação e dos materiais de seus constituintes ^[4].

Devido às diferenças nas temperaturas de funcionamento das células a combustível a classificação é subdividida em dois grupos: as que utilizam altas temperaturas de operação (SOFC e MCFC), e as de baixa temperatura (PEMFC, DMFC, PAFC e AFC). Tendo surgido nos últimos anos a célula a combustível de temperatura intermediária de operação (ITSOFC), resultado de estudos direcionados a minimizar os problemas relacionados à estabilidade e resistência dos materiais em altas temperaturas ^[5]. Com exceção da célula a combustível por metanol direto (DMFC) e as de reforma interna, todas as outras utilizam hidrogênio (H₂) como combustível. Entretanto, o uso do H₂ puro encarece o processo e o que se busca é desenvolver tecnologias de reforma gasosa e utilizar mistura de gases contendo H₂, CO, CO₂ e um pouco de vapor d'água, podendo se utilizar combustíveis mais econômicos (gás natural, etanol e biomassa) ^[6]. A TAB. 1^[7] apresenta os principais tipos de células e suas características, vantagens e desvantagens bem como os níveis de potência.

TABELA 1 - Tipos de células a combustível e suas características

Tipo	Eletrólito	Espécie Transportada	Temperatura de Operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações	Eficiência (%)
PEMFC	Polímero condutor de prótons Nafion®	H ⁺	80-90	Alta densidade de potência, Operação flexível, Mobilidade	Custo da membrana, Contaminação do catalisador com CO	Veículos, Espaçonaves e Unidades estacionárias	45-50
DMFC	Polímero condutor de prótons Nafion®	H ⁺	80-90	Oxidação direta do álcool (metanol)	Permeabilidade da membrana, Baixos valores de corrente e potência específica	Veículos automotores, Espaçonaves e Unidades estacionárias	40
PAFC	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	H ₃ O ⁺	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	Vida útil limitada pela corrosão, Controle da porosidade do eletrodo e Sensibilidade a CO (>2%)	Unidades estacionárias (100kw a alguns MW), Cogeração eletricidade/calor	40-50
AFC	KOH concentrado	OH ⁻	60-90	Alta eficiência (83%)	Sensível a CO ₂ , remoção da água, Gases ultra puros, sem reforma	Espaçonaves, Aplicações militares	> 80
MCFC	Misturas de Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	CO ₃ ⁻²	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ , Eletrodos a base de Ni, Reforma interna, Alta eficiência teórica	Corrosão do catodo, Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias (100kW a 1MW), Cogeração de eletricidade/calor	> 60
SOFC	Zircônia estabilizada (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	O ⁻²	800-1000	Alta eficiência (cinética favorável), Reforma interna	Problemas de materiais, Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor	> 60
ITSOFC	Céria-Gadolinia (Ce _{1-x} Gd _x O _{1,95})	O ⁻²	600-800	Alta eficiência (cinética favorável), Reforma interna	Problemas de materiais; Expansão térmica	Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), Cogeração de eletricidade/calor	> 60

3.3 Célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*)

As SOFCs têm a particularidade de apresentarem somente componentes sólidos, justificando seu nome característico. Porém seu funcionamento é semelhante aos demais tipos de células a combustível, ou seja, um sistema eletroquímico capaz de transformar a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, calor e água, possuindo operação contínua, devido à alimentação externa constante de combustível. Geralmente, as células são dispostas em séries ou unidades que se repetem formando os *stacks* cujo objetivo é se somar para gerar maior potencial de energia. *Stacks* de células a combustível podem ser configurados em série, paralelo, em série e paralelo, juntos ou em unidades simples, dependendo da aplicação e solicitação de consumo especificado. SOFCs podem produzir energia elétrica com eficiência de 50 a 60% de rendimento. Como resultado desta eficiência, o CO₂ liberado por KWh, de acordo com Hrovat et.al. [8], é cerca de 50% menor do que a quantidade de CO₂ liberadas por fontes geradoras baseadas em combustão. Nesta concepção, a alta temperatura de operação é necessária para a obtenção de valores apreciáveis de condutividade iônica do eletrólito. Devido a estas elevadas temperaturas de operação (800°C a 1000°C), apresenta como importante vantagem a possibilidade de reforma interna de combustível, não limitando assim o tipo de combustível utilizado [9]. Entretanto, encontrar materiais adequados que apresentem propriedades térmicas compatíveis, estabilidade química e mecânica, para operar a altas temperaturas, constitui um dos grandes desafios tecnológicos da atualidade [10].

3.3.1 Tipos e componentes de SOFC

As SOFCs, até o presente, foram projetadas com geometrias distintas visando melhorar o rendimento e solucionar problemas de estanqueidade e coleta da energia gerada. As configurações mais estudadas são a tipo tubular FIG. 1 [11], tipo toroidal FIG. 2 [12], e a tipo planar retangular FIG. 3 [13]. Embora para cada configuração o princípio de funcionamento seja o mesmo, o caminho percorrido pela corrente e fluxo dos gases bem como a forma de distribuição varia de acordo com a configuração [14].

As células de concepção tubular apresentada na FIG. 1, desenvolvidas pela *Siemens-Westinghouse*, apresentam alta estabilidade. Por possuir configuração estrutural totalmente vedada em um dos lados, evita o uso de selante de vedação. Nesta concepção, a construção de uma unidade geradora consiste de um tubo cerâmico sinterizado (catodo), usado como suporte. Os demais componentes da célula são depositados sobre esse tubo, na forma de filmes finos ^[15].

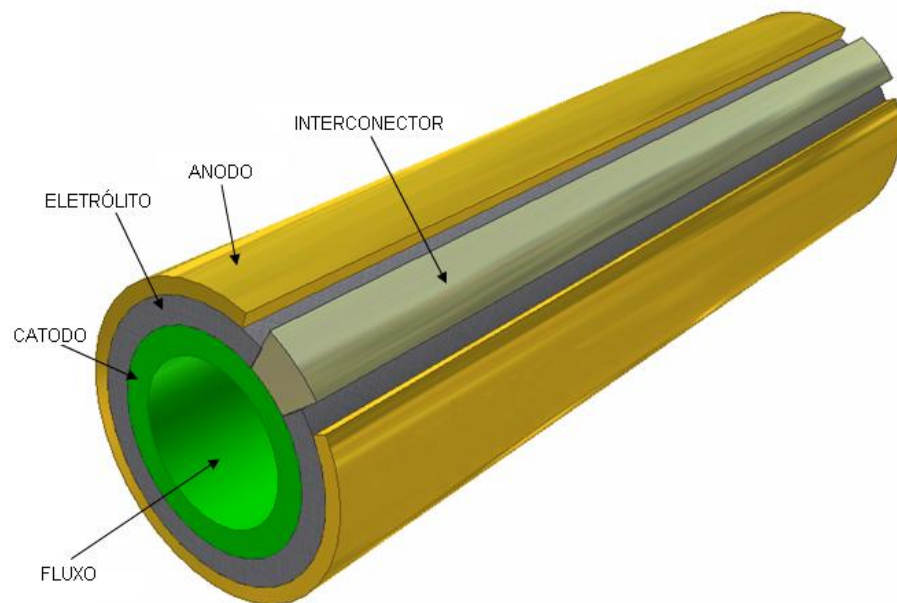


FIGURA 1 – Componentes de uma célula a combustível tipo tubular

A SOFC tipo planar circular, mostrada na FIG. 2 é geralmente indicada para uso em pequenas plantas de co-geração de energia ^[3, 16]. A célula SOFC tipo planar circular foi primeiramente desenvolvida pela empresa *Sulzer-Hexis*. Sendo *HEXIS* a junção de siglas abreviadas: *Heat Exchanger Integrated Stack*. Seu interconector fabricado em aço além da função de coletor de corrente atua como um trocador de calor ^[10].

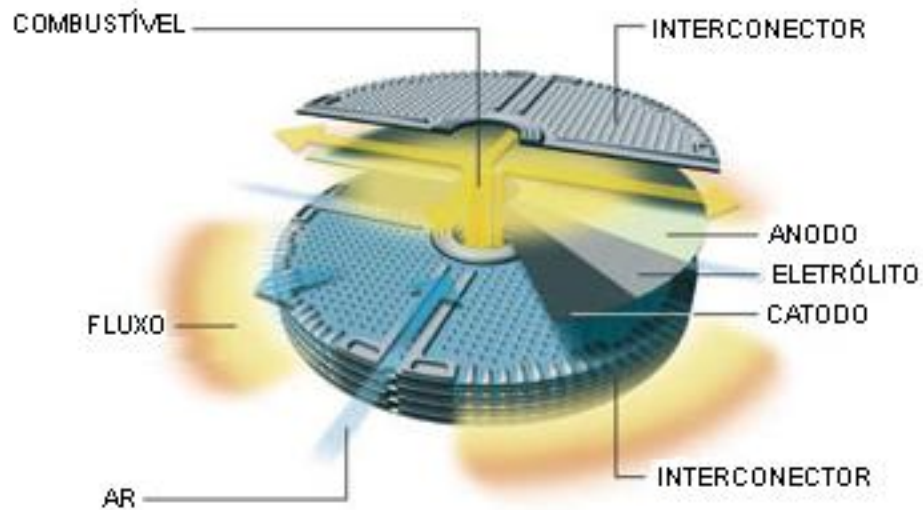


FIGURA 2 – Componentes de uma célula a combustível tipo toroidal - HEXIS

O formato planar retangular é a configuração mais eficiente entre as três geometrias apresentadas. Tem como desvantagem a fácil ocorrência de trincas, se comparada com a célula tipo tubular e toroidal, conforme descrito por Amado et. al. ^[10]. As células a combustível são constituídas de uma sequência de unidades, onde cada uma é composta por quatro componentes: interconector, anodo, eletrólito e catodo, conforme apresentado na FIG. 3. De forma geral as células unitárias não possuem aplicação prática, devendo ser conectadas em série (*stacks*) para produzir voltagens adequadas para aplicações gerais.

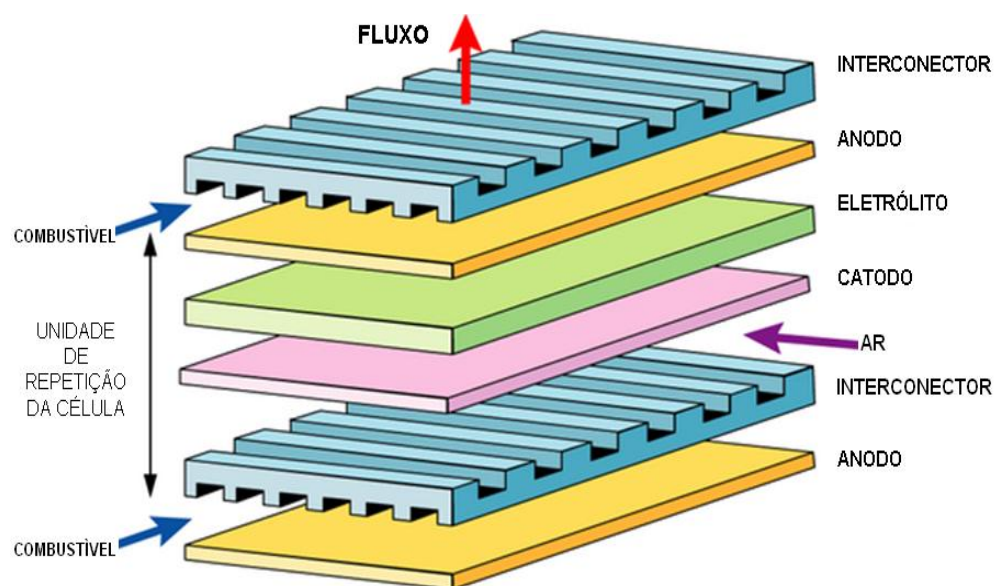


FIGURA 3 – Componentes da célula a combustível do tipo SOFC planar retangular

Na FIG. 4 ^[17] pode-se observar o funcionamento básico de uma SOFC. No catodo as moléculas de oxigênio se dividem em íons de oxigênio com a captura de dois elétrons. Estes íons de oxigênio são conduzidos através da estrutura porosa do eletrólito e combinam-se ao hidrogênio no anodo, formando água, calor e liberando elétrons para o circuito elétrico.

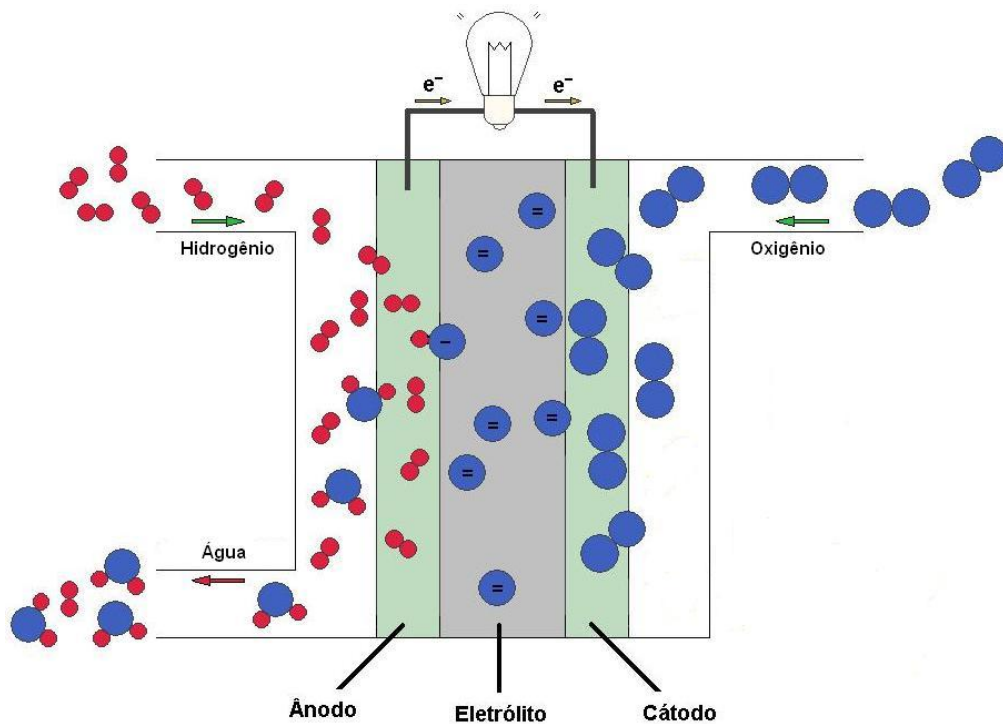
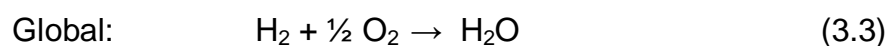
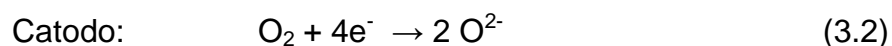
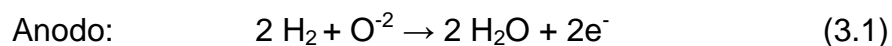


FIGURA 4 – Esquema de funcionamento de uma SOFC

As reações envolvidas em uma SOFC são apresentadas nas equações 3.1, reação no anodo, 3.2, a reação desenvolvida no catodo, e, 3.3, a reação global.



A reação de redução do oxigênio, equação 3.2, ocorre em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, concentrando-se principalmente na interface catodo/eletrólito, onde ocorre o encontro de três fases distintas: o

eletrodo catodo, com os poros contendo a fase gasosa e o eletrólito (contorno de fase tripla CFT) [9, 18]. Os principais materiais utilizados para aplicação como catodos são as cerâmicas à base de manganita de lantânio (LaMnO_3) [19, 20].

As vantagens do uso de eletrólitos sólidos podem ser apresentadas como sua longa vida útil, capacidade de operar em altas temperaturas e boa estabilidade térmica. O material cerâmico mais utilizado em SOFC como eletrólito é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), pois possui um adequado nível de condutividade iônica, devido as vacâncias, e exibe estabilidade em ambas as atmosferas, oxidante e redutora, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas [21].

Os materiais no interconector de uma SOFC necessitam cumprir exigências bem rigorosas, ou seja, apresentar boa resistência química simultaneamente em ambas as atmosferas, oxidante de um lado e redutora do outro, nas temperaturas usuais de operação de uma SOFC (em torno de 1000°C). Além disso, precisa ser denso e possuir boa condutividade eletrônica. O cromito de Lantânio (LaCrO_3) dopado com estrôncio tem sido estudado para esta aplicação [22, 23].

O anodo de uma célula a combustível faz fronteira com o combustível e o eletrólito, suas principais funções são: permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface eletrodo/eletrólito, conduzir as reações eletroquímicas catalíticas de oxidação do gás combustível com os íons provenientes do eletrólito, transportar para o interconector (circuito externo) os elétrons que são gerados e remover os produtos secundários.

O anodo da célula a combustível de óxido sólido está exposto a uma atmosfera redutora que pode conter, por exemplo, H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e H_2O . A escolha e as propriedades do anodo estão diretamente relacionadas ao combustível utilizado, estando sujeito à presença, em diferentes concentrações, de materiais particulados, hidrocarbonetos e compostos de enxofre [24].

O material de anodo deve possuir, nas condições de operação da célula a combustível, boa estabilidade física e química, compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e o interconector, alta condutividade eletrônica e iônica e atividade catalítica para a oxidação do combustível [25].

De maneira geral, o desempenho do anodo é definido por suas propriedades elétricas e eletroquímicas e, portanto, tem uma forte dependência

da sua microestrutura. Desta forma, o controle dos parâmetros no processamento do *Cermet* são muito importantes para aperfeiçoar o desempenho do material do anodo da célula a combustível de óxido sólido [26].

Compósitos do tipo *cermet*, tipicamente à base de Ni, são os mais estudados para serem utilizados como material convencional para anodo nas SOFC [27, 28]. O Ni é utilizado porque, possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas, além do baixo custo, comparado com os demais metais. Em termos microestruturais, o compósito deve apresentar uma dispersão homogênea de partículas finas de seus componentes, em particular, do metal, tendo como consequência uma elevada área de superfície específica e alta porosidade ($\approx 40\%$). A distribuição de tamanho e a forma das partículas e dos poros devem ser adequadas para permitir a permeação do gás combustível. Para que o *cermet* apresente condutividade elétrica é necessário que a concentração relativa de níquel esteja no limite de percolação sendo aproximadamente 30 %vol.^[10]; abaixo desta concentração a condutividade é apenas iônica característica da zircônia. Acima desta concentração a condutividade aumenta, correspondendo a uma mudança do mecanismo de condução, que passa a ser eletrônica. Sendo necessária a presença dos dois mecanismos de condução no *Cermet*, a condução eletrônica através de fase níquel metálico e a condução iônica através da fase zircônia^[10].

3.4 Processamento cerâmico do anodo (*Cermet*)

O processo convencional de obtenção do *Cermet* Ni-ZrO₂ ocorre a partir da mistura mecânica dos óxidos NiO e YSZ. Posteriormente o NiO é reduzido a Ni metálico através de tratamento térmico em atmosfera redutora (H₂), ou mesmo quando em uso, no ambiente redutor das SOFC [9, 29, 30]. A retração produzida pela redução de NiO a Ni é pequena e, para manter a porosidade do anodo numa faixa apropriada (20 a 40% de porosidade), adicionam-se aos pós materiais formadores de poros como o grafite^[31].

Através da Moagem de Alta Energia – MA, pode-se prever um novo processo capaz de obter diretamente o *Cermet* para aplicação em anodos de SOFC sem a necessidade da etapa do tratamento térmico e adição de materiais formadores de poros.

3.5 Moagem de alta energia – (MA)

3.5.1 Histórico de processo de moagem de alta energia

A técnica *Mechanical Alloying* (MA) começou a ser desenvolvida em 1966 por John Benjamin e colaboradores do laboratório de pesquisas Paul D. Merica na *International Nickel Company* (INCO)^[32, 33]. Este desenvolvimento foi o resultado do programa de produção de superligas à base de níquel^[34, 35]. As partículas de níquel eram reforçadas com a dispersão de óxido para endurecimento por precipitação para aplicação em indústrias aero espaciais como descrito por IVANOV et. al.^[36]. Mais tarde, nos anos 80, verificou-se a possibilidade de obtenção da fase amorfa em compostos intermetálicos. A partir destes resultados, teve início pesquisas visando a obtenção de materiais sintéticos com fases intermetálicas apresentando estruturas cristalinas, amorfas e soluções contínuas super saturadas^[37, 38]. Acompanhando-se este desenvolvimento, verificou-se que a mistura de pós pode ser mecanicamente ativada produzindo reações químicas, ou seja, reações mecanoquímicas em temperatura ambiente ou pelo menos a uma temperatura muito menor do que a exigida normalmente em processos de obtenção de metais puros, nanocompósitos ou mesmo ligas metálicas diversas^[39]. No início dos anos 90 o esforço era para compreender o fundamento do processo de MA nos modelos usados. Em função de suas características especiais, este processo vem sendo aplicado em diversos materiais tais como: metais, cerâmicas, polímeros e materiais compósitos. Alguns aspectos relevantes de expansão do uso desta técnica ao longo do tempo, são apresentados na TAB. 2^[37, 46].

TABELA 2 – Etapas da evolução da MA

Ano de Acontecimento	Desenvolvimento
1960	Super liga à base de níquel
1970	Patenteamento do MA
1980	Amorfização de intermetálicos Amorfização de misturas elementares Síntese de fases nanocristalinas Uso de MA em sistemas imiscíveis Moagem reativa Síntese de fases cristalinas
1990	Aço ferramenta, ligas especiais de alumínio, carbonetos, hidretos e nitretos, cerâmicos, compósitos, intermetálicos, nanocristalinos, materiais magnéticos.

3.5.2 Descrição do Processo de Moagem de Alta Energia

Moagem de alta energia (MA) é uma das técnicas de processo em estado sólido utilizada para misturar e moer pós de forma a se obter compostos ultrafinos. Trata-se de um processo complexo, cujos parâmetros têm importante influência nas características finais do pó. Os parâmetros importantes nesta técnica são: tipo de moinho, tempo de moagem, material de confecção do pote de moagem, material de confecção das esferas, razão em massa de pó e de esferas e de aditivos controles de processo ^[40]. Os moinhos utilizados na moagem de alta energia empregam esferas capazes de promover simultaneamente ações de colisão, atrito e de cisalhamento, onde o impacto de alta energia é suficiente para proporcionar a mistura de elementos de difícil ligação ^[41] e promover a formação de materiais amorfos e compostos por reação no estado sólido ^[42], sendo por este motivo também conhecido como “síntese por mecanoquímica” ^[43, 44]. Muitos materiais intermetálicos difíceis de serem preparados por técnicas de processamento convencionais devido à necessidade das elevadas temperaturas

envolvidas, pelo processo MA podem ser sinterizados com estrutura e composição definidas e homogêneas [45]. Na operação de moagem por alta energia, MA, há dois fatores fundamentais envolvidos, que são as repetidas fraturas e soldagens entre as partículas cujo adequado controle evita a formação de aglomerados.

A sequência do ciclos de deformação, soldagem e fragmentação é repetida até se conseguir um estado de equilíbrio no sistema. A criação de interfaces aumenta a área de superfície específica reduzindo o tamanho médio das partículas. Esse fenômeno ocorre exclusivamente em materiais metálicos, devido sua característica dúctil. Os materiais cerâmicos apresentam como principal característica a fratura frágil. O mecanismo básico do processo de moagem de alta energia está apresentado na FIG. 5 [46].

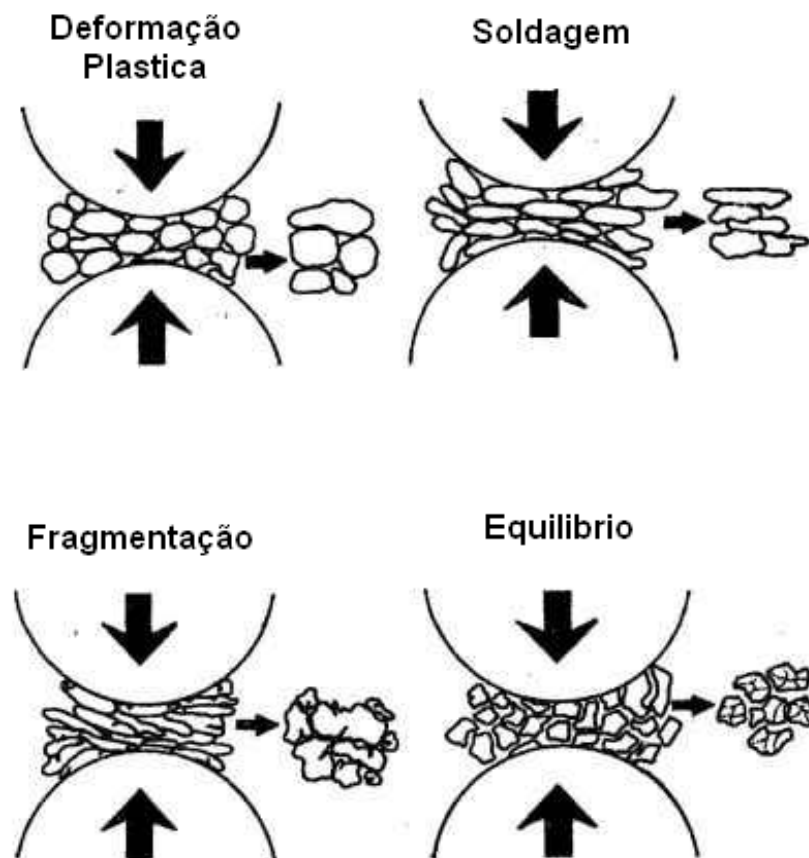


FIGURA 5 – Esquema básico das etapas que ocorrem durante o processo MA

3.5.3 Tipos de moinhos de alta energia

3.5.3.1 Moinho Atritor

É um moinho que consiste em um rotor vertical e impulsores horizontais com movimento giratório dentro de um reservatório cilíndrico com esferas, conforme apresentado na FIG. 6 ^[37]. A taxa de moagem é proporcional à velocidade de rotação e o aumento da velocidade de rotação, faz com que a força centrífuga atue sobre as esferas excedendo a força da gravidade. As esferas, em contato com a parede do cilindro, durante o movimento irão causar forte atrito entre os meios de moagem e o material, ocorrendo assim a ação da moagem de alta energia ^[47]. O moinho Atritor pode ser operado utilizando-se diversas variações de massa de amostra. Atualmente no mercado, é possível encontrar este tipo de moinho com capacidade de carga variando entre 0,5 a 40 Kg por batelada. Quando comparado com os demais modelos, o moinho atritor é o que apresenta menor velocidade, conseqüentemente menor é a energia adicionada ao processo. Os reservatórios ou recipientes de moagem são fabricados geralmente utilizando-se aço inoxidável ou aço inoxidável internamente revestido com diversos materiais tais como: alumina, carboneto de tungstênio, zircônia, borracha e poliuretano. Os meios de moagens utilizados são: vidro, cerâmica, zircônia, aço inoxidável, aço carbono, liga de cromo e carbeto de tungstênio ^[37].

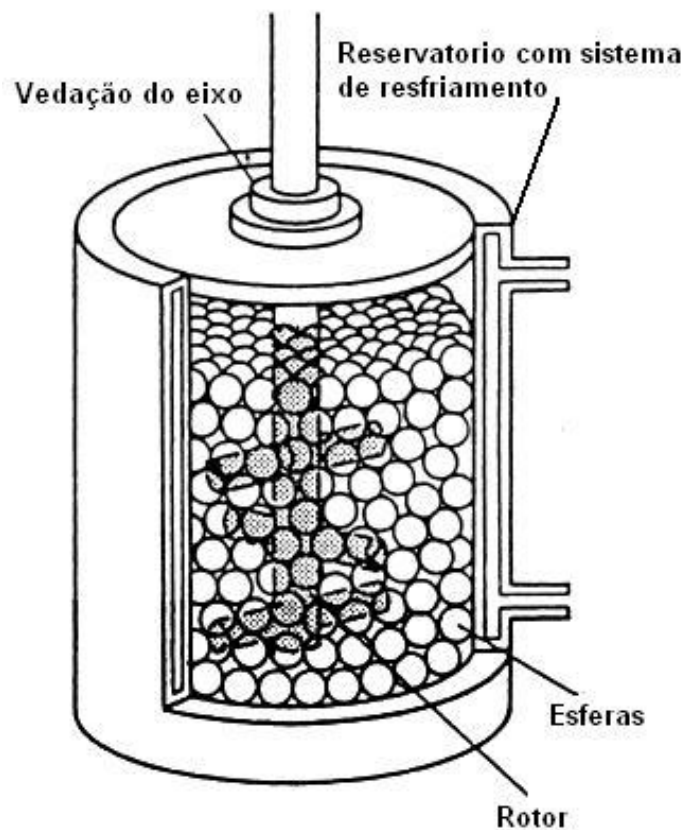


FIGURA 6 - Moinho Atritor

3.5.3.2 Moinho Planetário

O nome moinho Planetário foi empregado devido ao movimento que os potes de moagem realizam durante a operação do equipamento. Nesse tipo de equipamento os vasos de moagem ou potes são dispostos sobre um disco giratório com um mecanismo de movimentação que gira em torno de seu próprio eixo. Pela movimentação, infligem ao material a ser moído e às esferas uma força centrífuga gerada com a movimentação. Os potes de moagem e o disco giratório giram em sentidos opostos à força centrífuga atuando alternadamente em sentido oposto, isto faz com que as esferas e o material sejam submetidos a impactos mecânicos nas paredes internas do vaso realizando a moagem do material ^[48, 49]. A FIG. 7 apresenta um esquema de funcionamento ^[40].

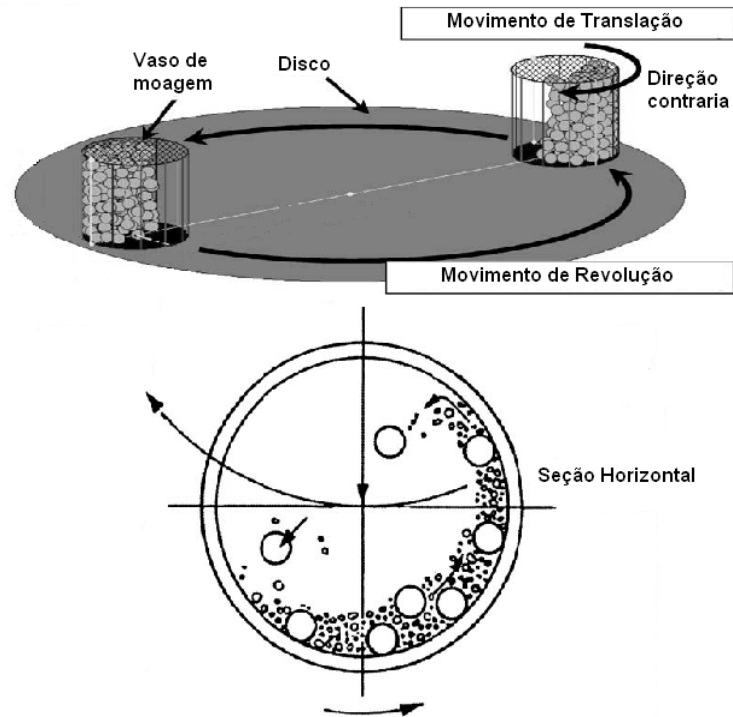


FIGURA 7 – Dinâmica de funcionamento do moinho Planetário

3.5.3.3 Moinho vibratório SPEX

O moinho vibratório recebe popularmente o nome de seu fabricante, SPEX (SPEX *CertPrep Metuchen*, EUA). Seu funcionamento baseia-se em dois movimentos simultâneos que são agitação e rotação. Durante a operação, o movimento de agitação que é para frente e para trás (tipo *shaker*). A frequência de movimento, é de aproximadamente 1080 ciclos por minuto, é combinado com o movimento lateral das extremidades do pote, descrevendo o movimento da trajetória como um oito, conforme FIG. 8 ^[50]. Os eixos X Y Z correspondem ao sistema inerte da origem (O) coincidindo com o ponto de apoio da haste (L). O sistema não inerte é indicado pelos eixos x y z da origem (o) localizada no centro do pote de moagem. Com este movimento, as esferas impactam de encontro ao material e a extremidade do pote, ambas as ações proporcionam moagem e mistura simultânea dentro do moinho. Atualmente nos equipamentos para laboratório, a amplitude é de aproximadamente 5 centímetros (cm) e a velocidade de movimentação chega a atingir aproximadamente 1200 rotações por minuto (RPM).

Como resultado, a velocidade das esferas é elevada, da ordem de 5 metros por segundo (m/s). Devido ao elevado nível de energia envolvido nestas operações, este tipo de moinho é considerado de alta energia ^[51]. Nesse tipo de equipamento, a moagem pode ser realizada a seco ou com adição de algum líquido para auxiliar o processo. Porém, quando a moagem é conduzida com a adição de aditivos para auxiliar o processo, é necessária grande atenção nesta escolha, pois o aditivo não deve alterar as características da amostra ou danificar o pote de moagem ^[52]. Este equipamento permite a variação dos materiais utilizados para confecção do pote de moagem e das esferas. Os materiais utilizados podem ser por exemplo: aço, carbeto de tungstênio, alumina, ágata, zircônia, metacrilato, polietileno e teflon. A contaminação também é minimizada utilizando-se como meio de moagem, esferas do mesmo material da confecção do pote ^[52].

Embora no moinho Planetário a velocidade linear alcançada pelas esferas seja superior, o moinho do tipo SPEX, apresenta a frequência dos impactos superior aos demais modelos, sendo considerado o moinho de maior energia ^[37, 48].

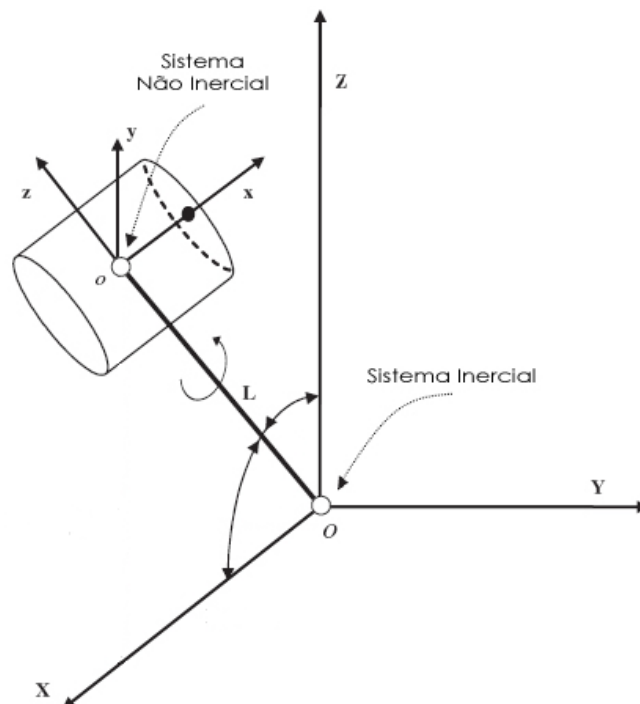


FIGURA 8 - Dinâmica de funcionamento do moinho vibratório SPEX

3.6 Fenômeno da Sinterização

O processo de sinterização pode ser definido como sendo a coalescência das partículas de um agregado de pós por difusão, o qual é conseguido por queima em alta temperatura, ou ainda, como um processo de aquecimento visando à aglomeração de pequenas partículas, pela formação de uma fase líquida ou através de difusão no estado sólido ^[53, 54]. Para Richerson et. al. ^[55] sinterização é a denominação técnica para a densificação de partículas cerâmicas compactadas. A sinterização consiste essencialmente da remoção de poros entre as partículas iniciais (acompanhada pela ligação entre os componentes), combinada com crescimento e aumento da resistência das partículas adjacentes. Para que o processo de sinterização ocorra é necessária a existência de duas condições: (i) haver mecanismos de transporte de massa e, (ii) haver uma fonte de energia para ativar e manter esses mecanismos ^[55]. Como consequências deste processo há um aumento na resistência mecânica dos materiais e redução na energia do sistema ^[55, 56].

A sinterização pode ocorrer sob uma variedade de mecanismos, como apresentado, de forma esquemática na TAB.3 ^[55]. Cada mecanismo pode agir sozinho ou combinado com outro de forma a aumentar a densificação.

TABELA 3 - Tipos e mecanismos de sinterização

Tipo de Sinterização	Mecanismo de Transporte de Massa	Força Motriz
Fase vapor	Evaporação-condensação	Diferença na pressão de vapor
Estado sólido	Difusão	Diferenças na energia livre ou potencial químico
Fase líquida	Fluxo viscoso, Difusão	Pressão capilar, tensão superficial
Líquido reativo	Fluxo viscoso, Solução-precipitação	Pressão capilar, tensão superficial

Os meios pelos quais ocorrem o transporte de massa durante o estágio inicial de sinterização e seus respectivos mecanismos são apresentados de forma esquemática na FIG.9 ^[56], e numerados conforme apresentado na TAB.4 ^[56].

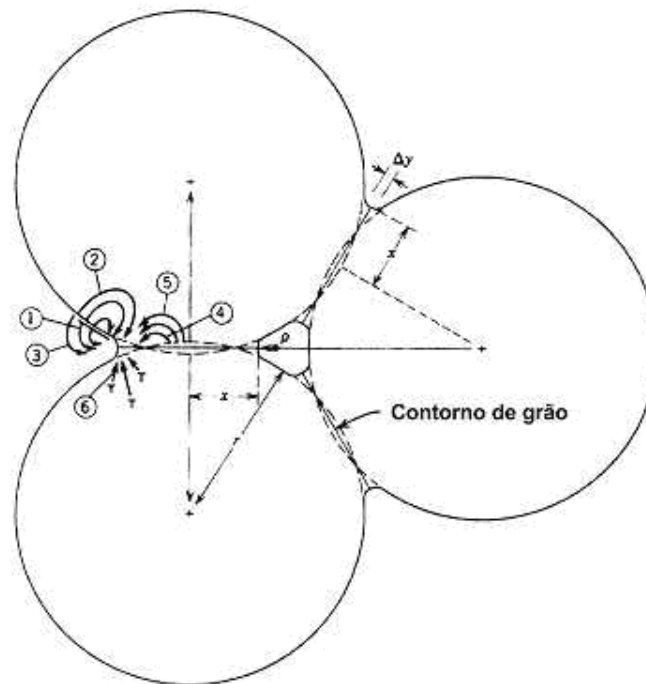


FIGURA 9 – Meios para transporte de massa durante o estágio da sinterização

TABELA 4 – Meios possíveis para o transporte de massa

Mecanismo	Meio de transporte	Origem do material	Destino
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão no volume	Superfície	Pescoço
3	Transporte por fase vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão nos contornos de grãos	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão no volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão no volume	Defeitos	Pescoço

A sinterização frequentemente é dividida em três estágios ou fases, de acordo com as mudanças físicas que ocorrem nos contornos de grão junto com a eliminação da porosidade. Esta representação, entretanto, é simplificada e serve apenas para ilustrar as alterações e mecanismos envolvidos. No estágio inicial ocorre o rearranjo das partículas e início da formação de pescoços entre os pontos de contato entre cada partícula. O rearranjo consiste de leves movimentos ou rotações das partículas adjacentes, causando um aumento no número de pontos de contato. Nesse primeiro estágio, o número de poros ainda é grande e se encontram interligados. As ligações sempre ocorrem nos pontos de contato

onde pode haver o transporte de massa e onde a energia de superfície (tensão superficial) é alta. As mudanças que ocorrem durante o primeiro estágio, estão ilustradas na FIG.10, sendo (a) partículas iniciais, (b) rearranjo e (c) formação de pescoços ^[55].

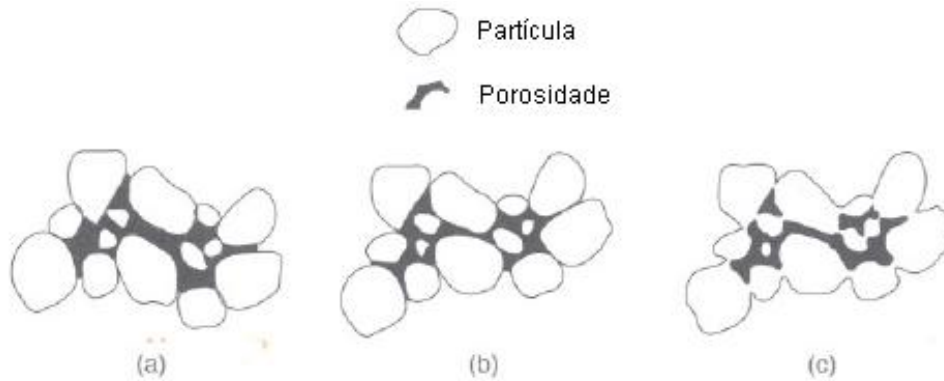


FIGURA 10 - Mudanças que ocorrem durante o estágio inicial de sinterização

O segundo estágio é denominado estágio intermediário de sinterização e está ilustrado na FIG. 11. Nesta etapa, o tamanho dos pescoços entre as partículas aumenta, há certa redução na porosidade e os centros de massa das partículas iniciais aproximam-se. Os contornos de grãos iniciam o movimento para que uma partícula (agora chamada grão) comece o crescimento enquanto o grão adjacente é consumido. Isto produz mudanças geométricas necessárias para acomodar o crescimento dos pescoços e remoção da porosidade. O estágio intermediário continua até que os poros estejam isolados. A maioria das ligações durante a sinterização ocorre nesse estágio.

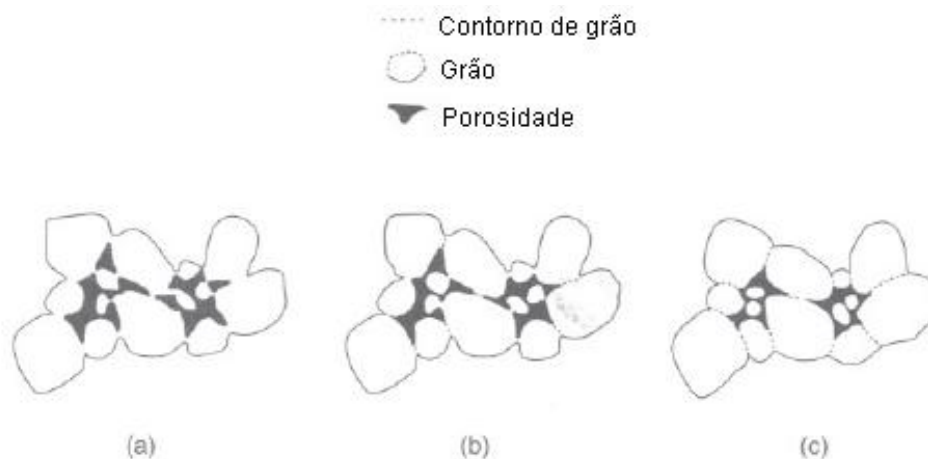


FIGURA 11 – Mudanças do segundo estágio, ou estágio intermediário da sinterização

Conforme apresentado na FIG. 11, (a) crescimento de pescoço e redução de volume, (b) aumento dos contornos de grãos e (c) continuidade no crescimento dos pescoços e aumento dos contornos de grãos, redução de volume e crescimento de grãos ^[55].

O terceiro estágio é chamado de fase final de sinterização. Envolve a remoção da porosidade final. A porosidade é removida por difusão das vacâncias ao longo dos contornos de grãos e, portanto, os poros podem permanecer próximos aos contornos de grão. A remoção dos poros e a difusão das vacâncias são auxiliadas pelos movimentos dos contornos de grãos e também pelo crescimento controlado dos grãos. Entretanto, se o grão crescer rápido demais, os contornos de grãos poderão mover-se também com grande rapidez e assim, isolar os poros dentro dos grãos. Enquanto o grão continua a crescer, o poro tende a separar-se no contorno de grão e assim a sua eliminação fica cada vez mais difícil. Dessa forma, o crescimento dos grãos deve ser controlado para que se consiga reduzir ao máximo a porosidade. Etapa final ilustrada na FIG.12, conforme apresentado (a) sendo crescimento de grãos com descontinuidade dos poros, (b) crescimento de grãos com redução da porosidade e (c) crescimento de grãos com eliminação da porosidade ^[55].

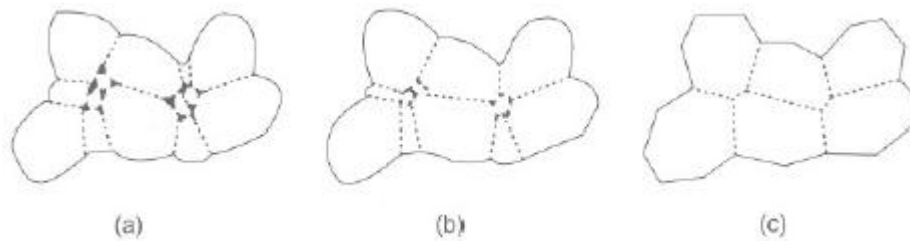


FIGURA 12 – Mudanças do terceiro estágio, ou estágio final da sinterização

O crescimento dos grãos é conduzido pela energia superficial. O processo reduz a área superficial ao mínimo, minimizando a energia livre superficial. A distribuição final de grãos e poros é denominada de microestrutura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para se obter o *Cermet* Ni-ZrO₂, utilizou-se como material de partida os pós de zircônia estabilizada com 8 mol% Y₂O₃ (Tosoh - USA) e, níquel metálico (+99,9%, 400mesh, Cromato Prod. Químicos - Brasil).

Inicialmente os pós foram submetidos à secagem em estufa a 105°C por 1 hora. Após secagem, foram preparadas misturas de níquel e zircônia considerando as concentrações previamente definidas, visando a percolação elétrica, para uso em SOFC [10, 26].

Estudou-se as composições apresentadas na TAB. 5.

TABELA 5 – Nomenclaturas utilizadas nas amostras dos *Cermets*

Identificação	Composição	Densidade da mistura
30NZ	30%vol.Ni metálico + 70% vol. ZrO ₂	6,88 g/cm ³
40NZ	40%vol.Ni metálico + 60% vol. ZrO ₂	7,17 g/cm ³
50NZ	50%vol.Ni metálico + 50% vol. ZrO ₂	7,46 g/cm ³

Como aditivos, foram utilizados: ácido poliamino benzóico (PABA) (C₇H₇NO₂) 99%, Aldrich – Alemanha, glicerol C₃H₅(OH)₃, Dinâmica – Brasil, ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂) 95%, Dinâmica – Brasil.

4.2 Técnicas de caracterização

As técnicas utilizadas para caracterização das matérias primas, amostras de acompanhamento e avaliação do processo e do produto final são descritas a seguir.

4.2.1 Área de superfície específica

A área de superfície específica foi utilizada para determinar a área superficial dos pós de partida e após processamento.

A área superficial é a superfície apresentada em um grama de material (m².g⁻¹) utilizando-se os princípios estabelecidos por Brunauer, Emmet e Teller

(BET). Esta área é determinada a partir das medidas do volume ocupado por uma monocamada de gás adsorvida na superfície de uma amostra na forma de pó, de massa conhecida, em temperaturas próximas às de condensação do gás. Com o aumento da pressão, o volume do gás adsorvido (monocamada) é medido e seu valor é utilizado no cálculo da área superficial da amostra de acordo com a equação 4.1. Para essa análise em geral utiliza-se o gás N₂.

$$S = \frac{N_A \cdot V_m \cdot A_m}{V_{mol} \cdot M_s} \quad (4.1)$$

Onde: S = área de superfície específica (m².g⁻¹), N_A = número de Avogadro, V_m = volume de gás adsorvido para formar a monocamada, A_m = área ocupada pela molécula de gás N₂ (16,2 x 10⁻²⁰ m²), V_{mol} = volume de um mol do gás N₂ na temperatura e pressão padrão e o M_s = massa da amostra.

O valor de BET obtido pode ser relacionado com o tamanho médio das partículas do material utilizando-se a equação de Johnson (equação 4.2) [57].

$$d = \frac{6}{S_w \cdot p} \quad (4.2)$$

Onde: d = diâmetro médio do pó (µm), 6 = considera partícula esférica, S_w = área da superfície esférica do pó (m².g⁻¹) e p = densidade da amostra (g/cm³).

Os valores de BET foram obtidos com equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000.

4.2.2 Determinação do tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica por espalhamento por laser

A determinação do tamanho médio de partículas foi realizado utilizando-se o princípio do espalhamento de um feixe de laser baseado nos fenômenos de difração e de interferência deste ao atravessar o meio onde se encontram as partículas em suspensão. O equipamento utilizado foi o CILAS modelo granulometer 1064.

4.2.3 Determinação do Fator de Aglomeração - *Fag*

O fator de aglomeração é determinado pela relação entre o diâmetro médio calculado pelas técnicas de sedimentação ou ópticas e o diâmetro médio das partículas determinado por BET, conforme equação 4.3. A tendência natural de pós ou partículas finas é aglomerar-se devido às forças de atração secundárias desenvolvidas durante o processamento, manipulação ou mesmo durante os processos de síntese. O índice *Fag*, é indicativo do estado de aglomeração do material e permite a comparação entre os processos de preparação dos pós. Quanto mais o valor de *Fag* se aproxima do número um, menos aglomeradas as partículas dos pós se encontram.

$$Fag = \frac{d_{v50}}{d_{BET}} \quad (4.3)$$

Onde: d_{v50} é o diâmetro da distribuição 50% (μm), d_{BET} é o diâmetro médio calculado a partir do valor de área de superfície específica.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada na avaliação da morfologia e do estado de agregação dos pós processados. O equipamento utilizado foi o MEV marca PHILIPS, modelo XL30.

As amostras na forma de pó foram dispersas em álcool e depositadas sobre um porta-amostra polido e posteriormente recobertas com uma película de ouro (deposição por vapor). As amostras após sinterizadas foram embutidas em baquelite e polidas até 1micron (pasta de diamante).

4.2.5 Difração de Raio-X

A técnica de difratometria (DRX) foi utilizada para avaliar as fases e estruturas dos pós de partida e acompanhar possíveis reações decorrentes do processamento dos pós. Utilizou-se o equipamento da marca RIGAKU, modelo MULTIFLEX. Para obtenção do difratograma utilizou-se o intervalo de 20 a 80° ou 10 a 90° e passo de $\Delta 2\theta$ de 0,020°.

4.2.6 Caracterização química

As técnicas utilizadas para determinar a composição inicial e possíveis contaminações como consequências das diversas condições do processo, foram realizadas através da determinação do teor de carbono e de diversos metais residuais.

4.2.6.1 Determinação de carbono (LECO)

O teor de carbono foi determinado utilizando-se a técnica de indução direta, ou seja, combustão e medida de volume dos gases liberados durante a queima da amostra. Para essa análise o equipamento usado foi o LECO, modelo CS 230 – USA. Foram analisadas amostras com massa de 0,5g.

4.2.6.2 Espectrometria de emissão atômica (ICP/AES)

A técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, ICP/AES foi utilizada por permitir a determinação de traços de metais (ppm), sendo selecionada para acompanhar as possíveis contaminações envolvidas durante as etapas de processo. O equipamento utilizado foi o da marca Spectro, modelo Spectroflame (Alemanha). As amostras (0,5g) foram preparadas por digestão em meio ácido (água régia).

4.2.7 Caracterização por análise térmica

4.2.7.1 Análise dilatométrica

As análises por dilatometria foram utilizadas para se avaliar o comportamento de retração/expansão com o aumento de temperatura, coeficiente de expansão térmica dos materiais e, também, determinar os parâmetros para as operações posteriores de sinterização. Essas análises foram realizadas utilizando-se o dilatômetro da marca SETARAM, modelo Setsys Evolution, França.

Para estes ensaios as amostras foram compactadas e submetidas a aquecimento com velocidade de 10°C/min até 1300°C, com patamar de 1 hora nessa temperatura, e resfriamento de 10°C/min até temperatura ambiente. Todas

as análises foram realizadas em atmosfera de gás argônio. O coeficiente de expansão térmica foi calculado a partir da variação dimensional com temperatura e velocidade de aquecimento constante.

4.2.8 Determinação da densidade

O método para se determinar a densidade aparente foi o geométrico. Após a etapa de conformação (pastilhas a verde) e sinterização, as amostras foram pesadas e medidas, para obtenção da densidade relativa. Os valores de densidade teórica para as composições foram calculados a partir da regra das misturas, utilizando-se como base de cálculo as densidades teóricas do fabricante. Para o óxido de zircônio a densidade teórica considerada é de 6,01 g/cm³ e para o níquel foi o valor de 8,9 g/cm³.

5. EXPERIMENTAL

A preparação das misturas com as composições pré determinadas foram realizadas conforme literatura sobre processamento de *Cermets* para utilização em anodos de SOFC [58, 59, 60].

A FIG. 13 mostra diagrama de blocos com as principais etapas do processo utilizado para a obtenção do *Cermet* Ni-ZrO₂ e as tomadas de amostras para as análises de acompanhamento do processo e do produto final.

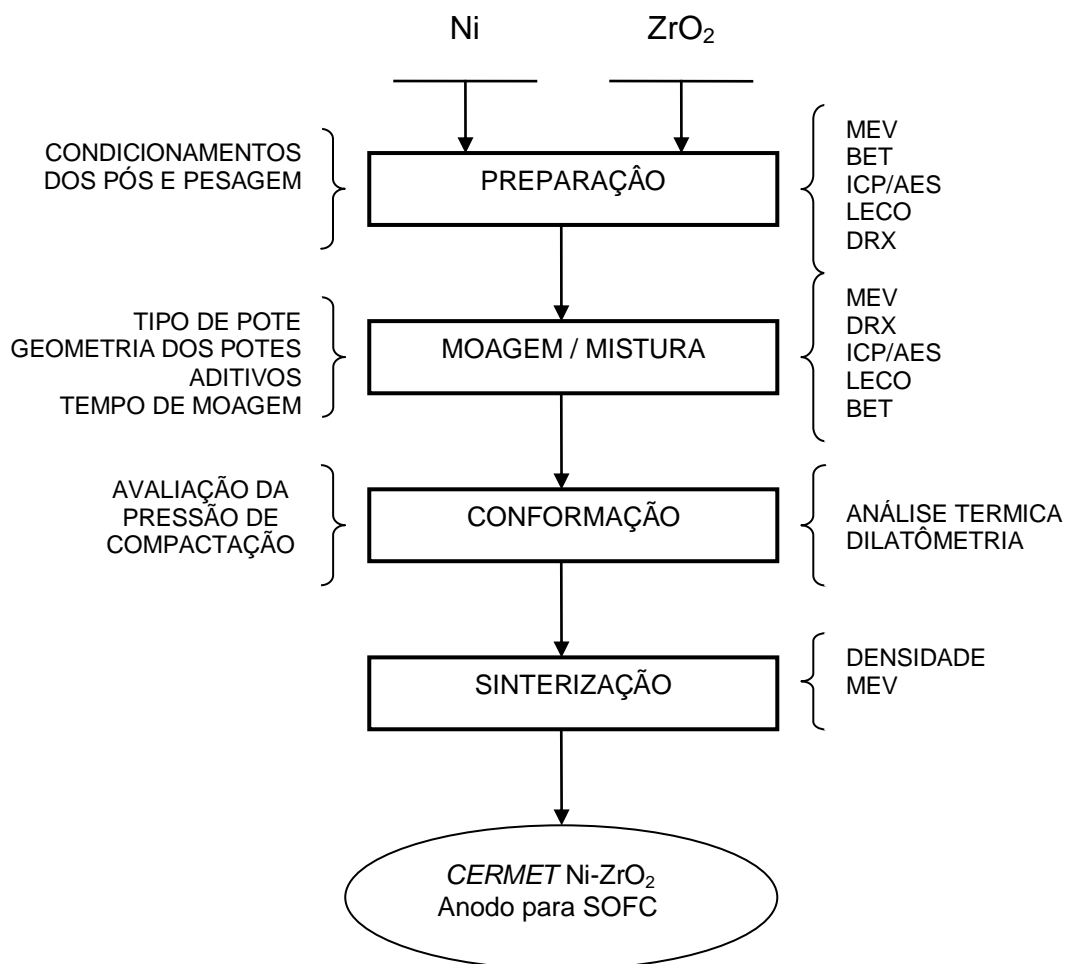


FIGURA 13 – Diagrama do processamento dos pós

5.1 Moagem de alta energia (MA)

A moagem e a mistura dos pós foram realizadas utilizando-se os fundamentos de MA (item 3.5.2 pg. 13). Nesta etapa foram estudados o tipo de material de confecção do pote de moagem, as distintas geometrias dos potes, seleção do aditivo de moagem e a influência do tempo de moagem na eficiência do processo. A influência de cada parâmetro e variável do processo foram avaliados em função da homogeneidade, tamanho de partículas e área superficial dos pós obtidos.

A FIG. 14 mostra o moinho utilizado para preparação das misturas (SPEX CertiPrep, modelo 8000M Mixer/Mill), com frequência constante de 19Hz.



FIGURA 14 - Moinho vibratório SPEX 8000M com pote de teflon

5.1.1 Influência do tempo na eficiência da moagem (MA)

A eficiência da moagem de alta energia com o tempo de operação foi avaliada em função da redução do tamanho de partículas dos pós, tipo de aglomerado resultante e aspecto morfológico dos mesmos. Foram realizadas moagens utilizando-se intervalos de tempo entre 1 a 4 horas.

5.1.2 Seleção de materiais para a confecção dos potes do moinho (MA)

No processo de moagem de alta energia a contaminação é um aspecto crítico, devido aos altos impactos e atritos que ocorrem como consequência do desgaste da parte interna do pote e do meio de moagem. Assim, fez-se um estudo sobre a influência do material do pote visando avaliar o nível de contaminação como decorrência deste desgaste. Utilizou-se potes de teflon (T) e de aço ferramenta (AF). Os potes foram confeccionados com o aço ferramenta VC131, polido internamente com pasta de diamante, e os meios de moagem de mesmo material. No caso do pote de teflon os meios de moagem foram esferas de zircônia. As condições utilizadas nestes ensaios são apresentadas na TAB 6.

TABELA 6 – Parâmetros do processo utilizados no estudo da avaliação de contaminação pelos materiais do pote

Material	Volume do pote interno (cm ³)	Meio de moagem	Relação peso esferas/pós	Tempo de operação
Aço ferramenta (AF)	120	Esferas de aço Ø 0,5 mm	10:1	2 horas
Teflon (T)	120	Esferas de zircônia Ø 0,5 mm	10:1	2 horas

Após cada operação de moagem, o material aderido nas esferas foi removido por peneiramento vibratório e enviadas para caracterização e verificação dos possíveis contaminantes.

5.1.3 Geometria do pote na eficiência da moagem (MA)

O processo de MA é fundamentado principalmente no impacto entre o meio de moagem e as paredes do pote. Visando aumentar esta interação e reduzir o desgaste da superfície interna do pote, foi feitas variações na geometria interna do pote. A usinagem do pote foi feita visando aumentar o raio de concordância entre a parede lateral e a base do fundo do pote. Os raios de concordâncias (R) utilizados foram de 5, 10 e 15 milímetros (mm), de acordo com a ilustração da FIG. 15. Sendo o pote R.5 similar a configuração convencional.

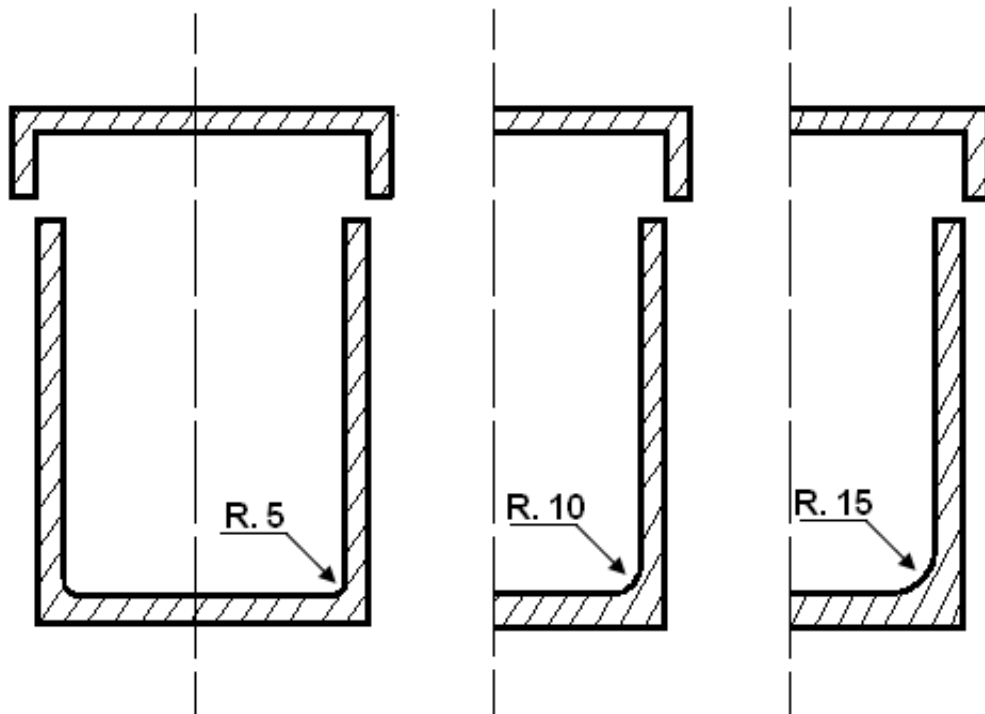


FIGURA 15 – Potes de aço indicando o raio de concordância estudado.

5.1.4 Seleção dos aditivos de moagem

A seleção dos aditivos de moagem foi realizada analisando-se comparativamente o uso dos aditivos, ácido poliamino benzóico (PABA) ^[61], o glicerol e o ácido esteárico ^[62]. Os aditivos foram utilizados na concentração de 0,5% em volume, tendo como base a concentração de níquel.

A eficiência da moagem em cada operação foi avaliada utilizando-se o fator de aglomeração (F_{ag}) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2 Conformação dos pós *Cermet* Ni-ZrO₂

A partir dos pós homogêneos e moídos, as amostras com composições preparadas de *Cermet* foram compactadas uniaxialmente na forma de pastilhas cilíndricas utilizando matriz de duplo efeito e camisa flutuante de 7 mm de diâmetro em uma máquina de ensaio mecânico universal, MTS 810, USA).

Otimizou-se a pressão de compactação em função da variação de densidade a verde, aplicando-se pressões entre 75 e 200 MPa.

5.3 Comportamento de sinterização do *Cermet*

A sinterização foi realizada em um forno tubular (Químis, QM5 – Brasil) e baseando no ensaio térmico de dilatométrica e em estudos anteriores, fixou-se a velocidade de aquecimento de 10°C/min, temperatura de 1300°C e tempo de 1 hora em fluxo constante de argônio [63]. A curva de tratamento térmico com o tempo de operação é apresentada na FIG 16.

As amostras foram acondicionadas em navículas de alumina. Após a sinterização, as amostras obtidas, foram avaliadas em função da microestrutura e densidade relativa. Esses dados foram utilizados para avaliar a eficiência do processo de moagem de alta energia (MA) na obtenção de *Cermet* à base de Ni-ZrO₂.

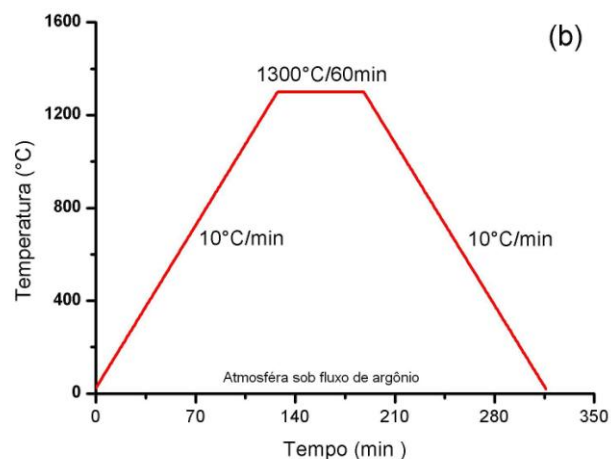
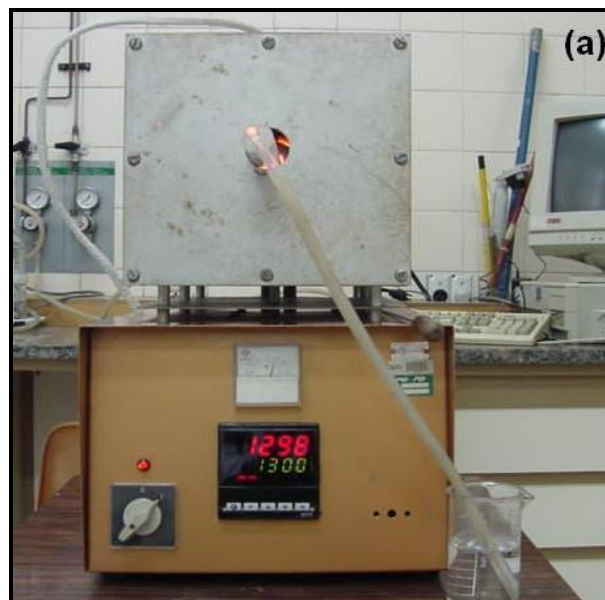


FIGURA 16 – Sinterização: (a) forno tubular, (b) ciclo de sinterização

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos materiais de partida

As principais características dos materiais de partida são apresentadas na TAB. 7. De acordo com estes dados, eles apresentam diferenças significativas entre os tamanhos de partículas e conseqüentemente, de área de superfície específica. Deste modo, conseguir uma microestrutura homogênea em níveis micrométricos requer tratamentos ou condicionamentos prévios ao processo de conformação e sinterização.

TABELA 7 - Caracterização dos materiais de partida

Material	ZrO₂	Ni
Área de superfície específica - BET	13 m ² .g ⁻¹	< 1 m ² .g ⁻¹
Densidade – fornecido pelo fabricante	6,01 g/cm ³	8,9 g/cm ³
Tamanho médio de partícula - CILAS	d(50)= 0,3µm	d(50)= 27,2µm
Pureza	≥ 99,9%massa	≥ 99,4%massa

O níquel (Ni) apresentou pureza superior a 99,4% em massa, sendo que as principais impurezas encontradas foram o Zn (0,3%), Co (0,2%) e Fe (0,1%).

A FIG. 17 mostra as micrografias dos pós de Ni e ZrO₂ como recebido. A ZrO₂ apresenta-se bastante fina e homogênea, em coerência, com os valores medidos de distribuição e tamanho de partículas (TAB. 7). O aspecto irregular e heterogêneo apresentado pelo pó de Ni é característico dos pós obtidos por processos de atomização.

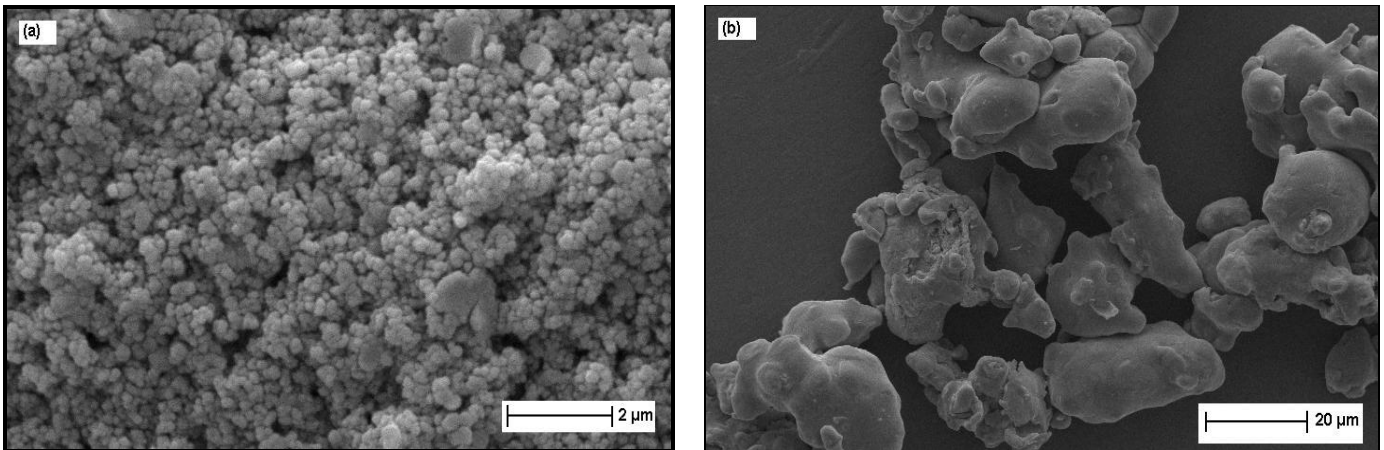


FIGURA 17 - Morfologia dos pós de partida (a) ZrO_2 e (b) Ni metálico

A FIG. 18 mostra os difratogramas obtidos por DRX relativos ao óxido de zircônio estabilizado com óxido de ítria (YSZ) (JCPDF n. 82-1246) e de níquel metálico (Ni) (PDF n. 88-2326). Esses espectros revelam materiais com estruturas cristalinas bem definidas, sendo a YSZ aquela indexada como estrutura cúbica.

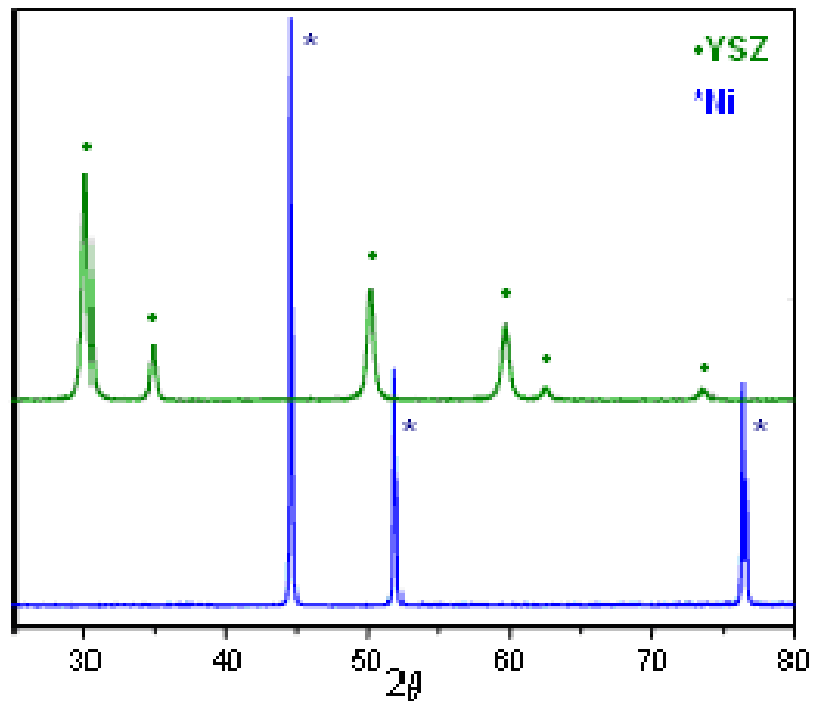


FIGURA 18 - Difração de Raio - X dos pós de partida, zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e níquel metálico (Ni)

6.2 Influência do tempo de moagem (MA) na homogeneidade e tamanho de partículas

A TAB. 8 apresenta os resultados da caracterização dos materiais submetidos à MA em função do tempo para a composição 30NZ utilizando pote de aço. Observa-se que, os valores de área de superfície específica e tamanho médio de partículas diminuem com o aumento no tempo de moagem. Esse comportamento não é o esperado em se tratando de pós cerâmicos de fratura frágil. Entretanto, com a presença do níquel, com sua ductilidade característica sob o impacto durante o processo MA, favorecerá a formação de lâminas finas, que ao coalescerem agrupam as partículas metálicas facilitando o envolvimento destas em torno das partículas cerâmicas de ZrO_2 , contribuindo para a formação de aglomerados.

TABELA 8 – Variação da área de superfície específica determinada para a amostra 30NZ-AF em função do tempo de moagem

Tempo de moagem	Área de superfície específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamanho médio de partícula ($d_{50} - \mu m$) CILAS
1 hora	13	9,68
2 horas	9	8,05
4 horas	< 1	7,91

O mecanismo provável pelo qual este fato ocorre é proposto no esquema da FIG 19. Com o aumento do tempo de processo MA, ocorre o rompimento de aglomerados de mesmo material e formação de aglomerados homogêneos do sistema Ni- ZrO_2 , portanto, tendo em vista esse mecanismo, é de se esperar que a área de superfície diminua com o tempo de moagem.

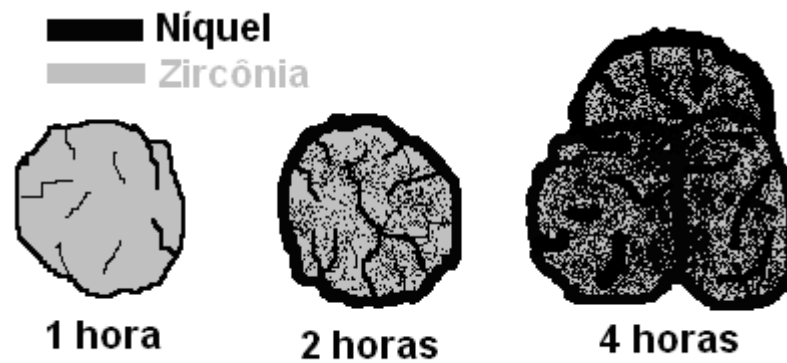


FIGURA 19 – Esquema proposto para formação de Cermet
Partículas de zircônia recoberta por níquel metálico

Os valores do fator de aglomeração calculados para as diferentes condições de moagem, apresentados na TAB. 9, mostram que o tempo de moagem de 2 horas foi suficiente para que os pós apresentassem valores de aglomerados bastante próximos aos de partículas calculados pelo BET. O fator de aglomeração obtido no tempo de moagem de 4 horas indica um valor muito superior devido ao aumento de aglomerados do *Cermet*, ou seja, partículas cerâmicas envolvidas por lamina metálicas.

TABELA 9 – Fator de aglomeração das amostras processadas variando o tempo de moagem

Amostras	Fator de Aglomeração (<i>Fag</i>)
1 hora	0,75
2 horas	0,90
4 horas	35,95

Avaliando as micrografias de MEV (FIG. 20) obtidas para amostras após distintos tempos de moagem, verifica-se a diferença entre os tamanhos de partículas conforme o tempo de moagem. Na FIG. 20 (a), nota-se que após 1 hora de moagem a amostra apresenta vários fragmentos soltos. A estrutura revelada após 2 horas de moagem na FIG. 20 (b) se apresenta em uma forma bem homogênea, fina e desagregada. Após 4 horas de moagem, na FIG. 20 (c), observa-se a formação de pequenos aglomerados formados com partículas muito finas.

De acordo com esses resultados, constatou-se que o melhor tempo de moagem nas condições fixadas foi o de 2 horas, obtendo-se *Cermet* Ni-ZrO₂ com estrutura fina, homogênea e dispersa com menor tamanho de partícula.

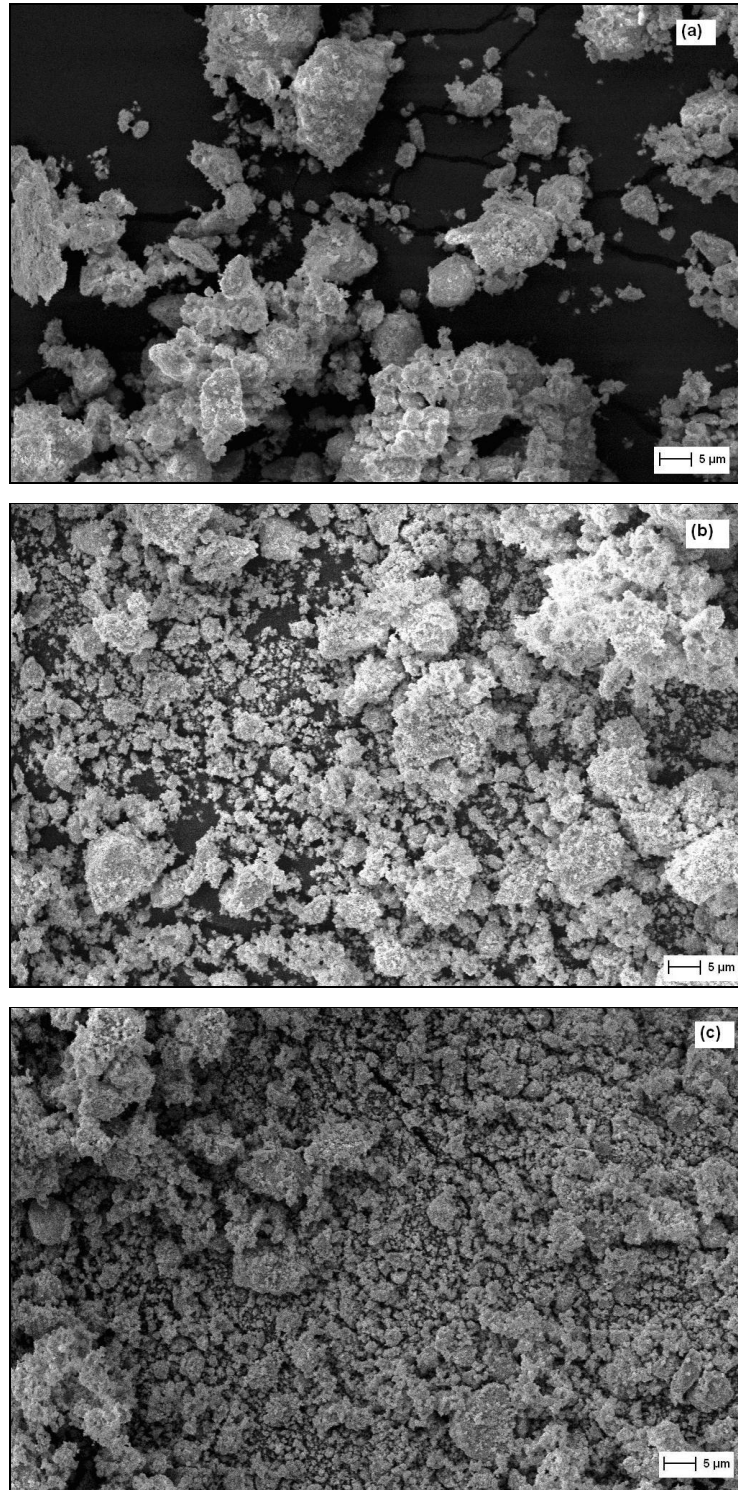


FIGURA 20 – Micrografias das amostras (30NZ-AF) conforme o tempo de moagem (a) 1 hora de moagem, (b) 2 horas de moagem e (c) 4 horas de moagem

6.3 Avaliação da contaminação da mistura durante a moagem (MA)

Utilizando-se pote de teflon (T) e de aço ferramenta (AF) acompanhou-se o desgaste destes potes por meio da contaminação causada nos pós durante a moagem. Para a concentração 30 NZ, o tempo foi de 2 horas. As amostras de pós extraídas após as operações de MA foram analisadas e as principais características são apresentadas na TAB. 10. Observa-se que o pote de aço (AF) mostrou ser mais eficiente no processo de redução de tamanho de partículas quando comparado ao pote de teflon (T). Este comportamento é esperado, uma vez que, o teflon por apresentar características plásticas/elásticas tem as ações de impacto reduzidas e, portanto, os resultados de redução de tamanho de partícula são inferiores. Porém, justamente devido a essa característica plástica/elástica, o teflon é facilmente usinado e, portanto, pode ser utilizado com custo de usinagem bem menor que o aço ferramenta. As moagens realizadas em potes de aço (AF), apresentaram menor contaminação por carbono, este fato foi atribuído ao tipo de material utilizado no pote e possivelmente ao tempo de processo. O carbono deve ser evitado durante as operações com a célula a combustível, pois pode precipitar na superfície do Ni e prejudicar a ação catalítica deste no anodo da SOFC.

TABELA 10 – Principais características apresentadas pelos pós submetidos à moagem em potes de teflon (T) e de aço ferramenta (AF). Tempo de moagem de 2 horas

ENSAIOS	Pote de Teflon	Pote de Aço
	30NZ-T	30NZ-AF
Área de superfície específica – BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1,61	3,98
Tamanho de Partícula - calculado (μm)	0,54	0,22
Teor de Carbono (%Massa)	0,69	0,05

As análises químicas para os demais elementos, realizadas nas amostras submetidas ao processo MA estão apresentadas na TAB. 11. Nota-se os níveis de impurezas provenientes do desgaste do pote e esferas AF (VC 131).

TABELA 11 – Principais impurezas determinadas em amostras após moagem (MA-AF) utilizando esferas de aço (técnica de análise: ICP/AES)

Amostra	Impurezas em (% massa)		
	Cobalto	Ferro	Fósforo
Pó processado MA	0,07	0,30	0,03

Devido aos elevados níveis de energias desenvolvidos durante o processo MA, a possibilidade de ocorrer reação química entre os componentes, ZrO_2 e Ni, foi avaliada por difratometria de Raios-X. Os difratogramas das amostras 30NZ-T e 30NZ-AF são apresentados na FIG. 21. Mostrando apenas picos relativos a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e níquel metálico (Ni). Para os limites de detecção da técnica, não foram identificadas fases intermetálicas contendo zircônio ou níquel e nem a presença de picos relativos a carbono, carbeto ou ainda óxido de níquel.

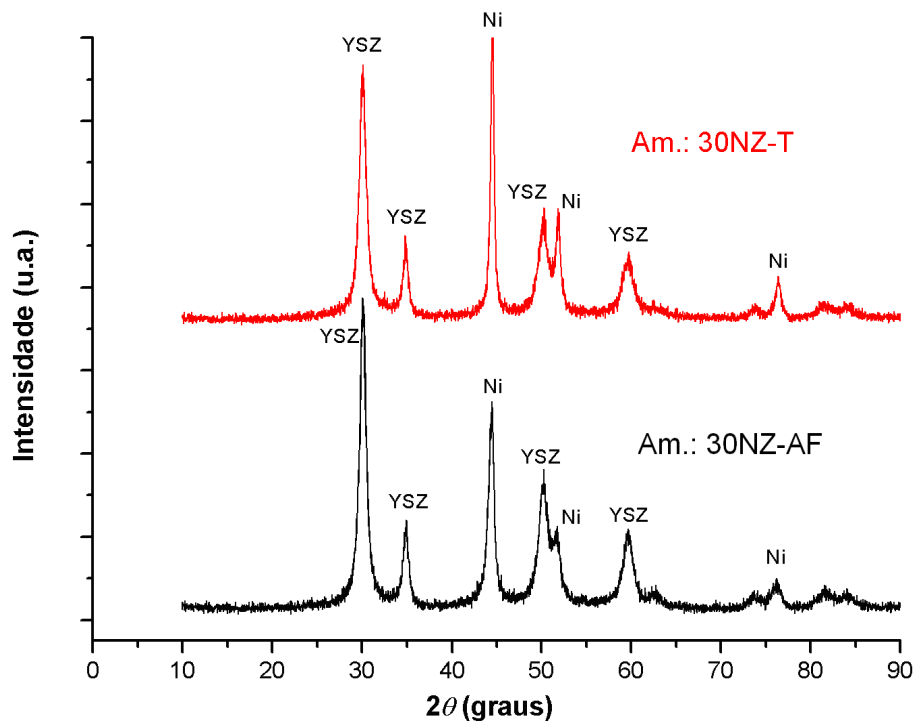


FIGURA 21 - Difratograma das amostras 30NZ-AF e 30NZ-T após MA

A amostra moída no pote de teflon (30NZ-T) apresenta os picos indexados referentes às famílias de planos cristalinos mais estreitos, quando comparados com os picos indexados na amostra moída em pote de aço (30NZ-AF). Este fato pode estar relacionado à maior eficiência na redução do tamanho de cristalito ou amorfização das amostras 30NZ-AF após o processo de moagem MA.

6.4 Seleção do aditivo no processo MA

O uso de aditivo durante o processamento dos pós evita a formação excessiva de aglomerados, e possivelmente, a coalescência entre as partículas metálicas, melhorando a homogeneidade da mistura. A FIG.22 mostra a variação da morfologia dos pós quando processados por MA sem aditivo na FIG.22(a) e utilizando 0,5% em volume de glicerol na FIG.22(b).

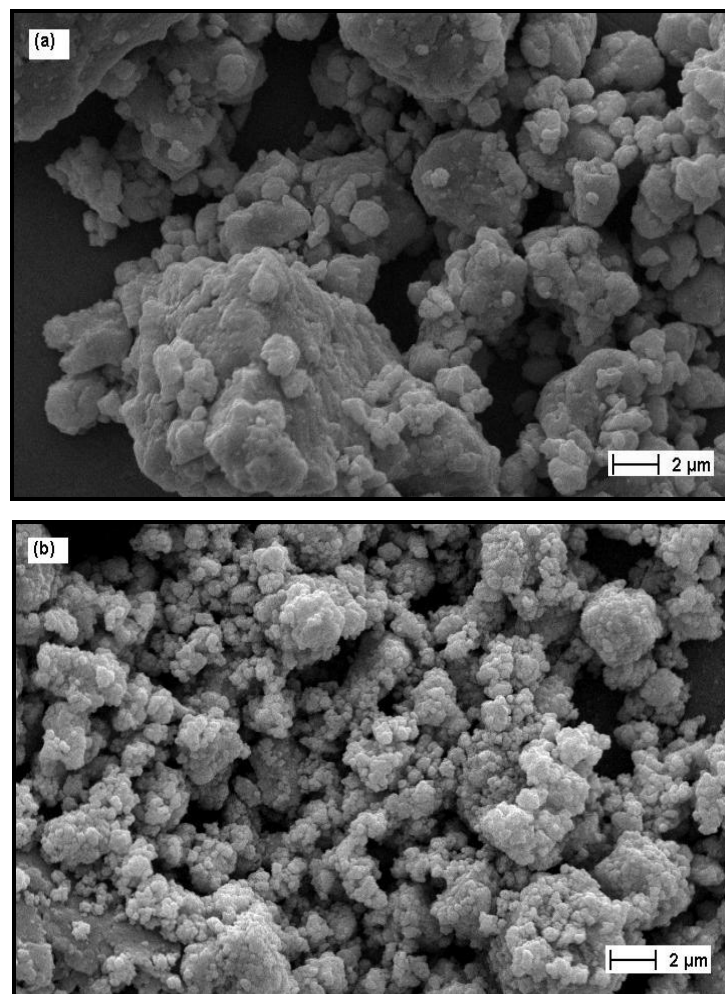


FIGURA 22 - Micrografia (MEV) das amostras: (a) 30NZ-AF e (b) 30NZ-AF Glicerol 0,5% em volume

Na TAB. 12 são apresentados os valores do tamanho de aglomerado, área de superfície específica e o fator de aglomeração obtidos em amostras de pós após MA sem aditivo e com 0,5% em volume de glicerol. Observa-se que o uso do glicerol resulta em pós com número de partículas e área superior que os resultados encontrados para os pós moídos sem o aditivo. Avaliando-se os *Fags* calculados para as amostras processadas com e sem o glicerol, observou-se que o aditivo também reduz o tamanho de aglomerados resultante.

TABELA 12 - Influência do uso de aditivo na área de superfície das partículas e o *Fag*

Amostras	Tamanho de aglomerado (μm)	BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	<i>Fag</i>
30NZ-AF (a)	5,81	4,09	1,42
30NZ-AF Glicerol (b)	6,40	5,57	1,15

O aspecto do aglomerado resultante desta etapa é ilustrado na FIG. 23. Observa-se que os aglomerados são constituídos por partículas extremamente finas (aproximadamente 0,1 μm ou 100 nm) em todas as condições de moagem. Por outro lado, ha algumas diferenças no tamanho e homogeneidade dos aglomerados resultantes da utilização dos distintos potes e aditivos. Destacando-se o interesse em pequenos aglomerados com dimensões homogêneas e dispersas, tal condição é observada na FIG. 23 (a-AF), sendo essa a melhor condição devido a menor quantidade de partículas aglomeradas ($Fag = 1,02$), conforme apresentado na TAB.13.

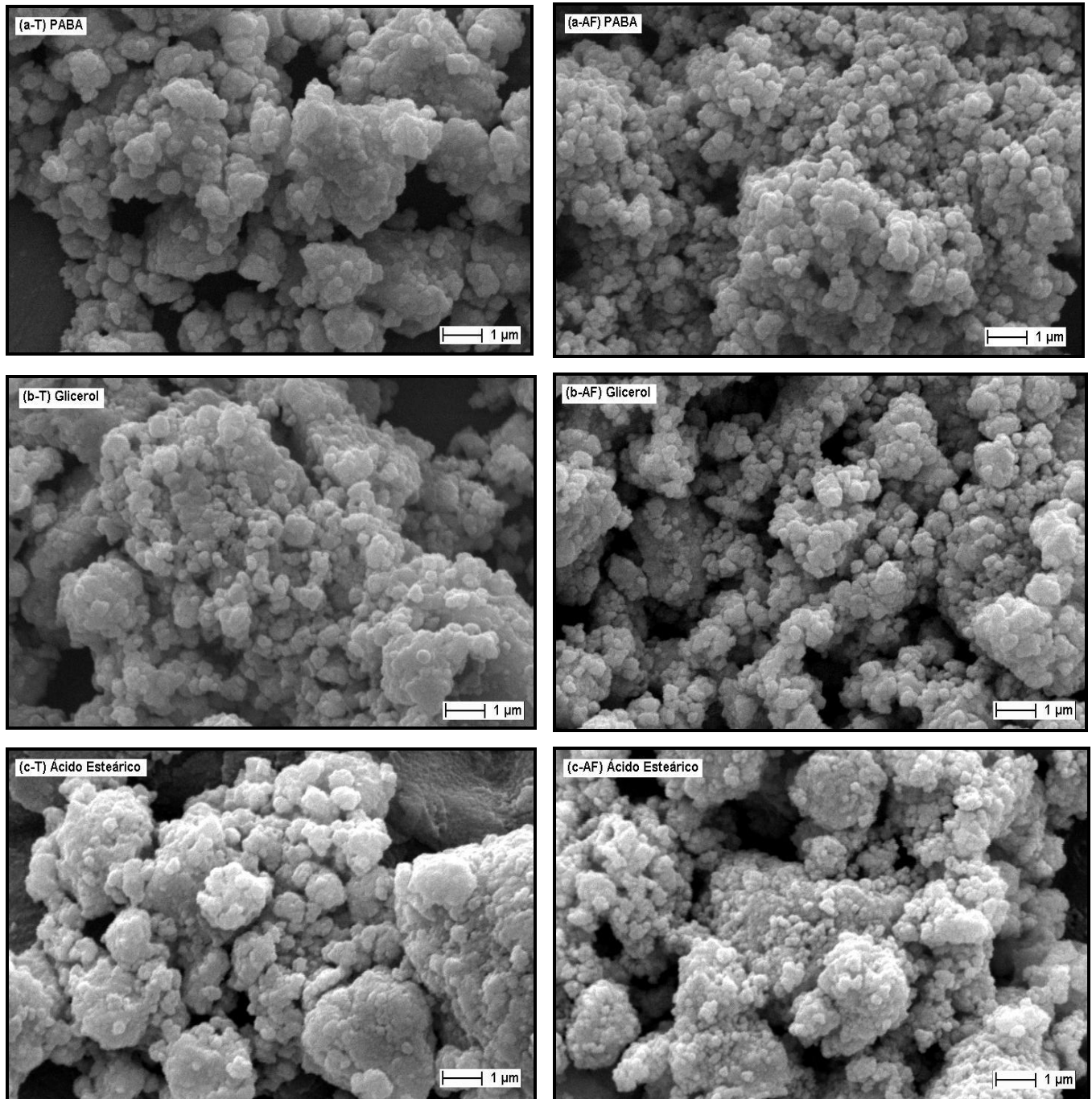


FIGURA 23 – Micrografias obtidas por MEV a partir de amostras 30NZ moídas por 2 horas utilizando potes de teflon (T) e aço (AF) e os aditivos (a) PABA, (b) glicerol e (c) ácido esteárico

Observou-se que a eficiência na redução de aglomerados é maior quando se utiliza o ácido poliamino benzóico (PABA) em ambos os potes. Por outro lado o ácido esteárico se mostrou menos eficiente quando comparado com os demais aditivos.

TABELA 13 – Influencia dos aditivos e tipo dos potes estudados

Aditivos	<i>Fag</i> - pote de Aço	<i>Fag</i> - pote de Teflon
PABA	1,02	1,11
Glicerol	1,15	1,37
Ácido Esteárico	1,32	1,54

6.5 Influência da geometria interna do pote de aço na eficiência MA

Os ensaios utilizando potes de aço, com raios de concordância entre a parede lateral e a base do fundo dos potes com 5, 10 e 15 milímetros (mm), foram realizados com o objetivo de minimizar as áreas de acúmulo de material (considerada área de canto morto), durante o processo de moagem e desta forma, aumentar a eficiência do mesmo, melhorando a mobilidade do pó e meio de moagem. Amostras de mesma composição processadas nos potes de distintas geometrias, ou seja, diferentes ângulos de curvatura de base foram caracterizados e os resultados apresentados na TAB. 14. Observa-se que ocorreu um aumento na área de superfície específica em função do aumento do ângulo da base do pote. Também uma redução no acúmulo de materiais nas paredes dos potes com maior ângulo de inclinação, foi visualmente observada. Desse modo, à medida que se aumenta o ângulo de inclinação, também se observa um aumento na eficiência do processo de MA. Nas geometrias ensaiadas, o melhor resultado foi o apresentado no processo MA utilizando-se pote de aço, com raio 15mm (R.15) para a preparação do pó de *Cermet 30NZ-AF*.

TABELA 14 – Área de superfície específica (BET), determinada para pós 30NZ, processados em potes de aço com diferentes geometrias, submetidos a MA por 2 horas

Amostra	BET (m ² .g ⁻¹)	Tamanho médio de partícula calculado (µm)
R.5	3,5	0,25
R.10	3,9	0,22
R.15	5,5	0,16

6.6 Comportamento dos pós durante a MA em função da composição

O processamento por MA foi realizado utilizando as condições preestabelecidas anteriormente considerando os parâmetros estudados de melhor desempenho. Acompanhou-se a variação da morfologia dos pós em função das concentrações das misturas (30NZ-AF, 40NZ-AF e 50NZ-AF). Observando-se as micrografias da FIG.24 é possível diferenciar a morfologia apresentada em cada composição.

A amostra (a) de concentração 30NZ-AF apresentou boa dispersão entre as partículas e homogeneidade do pó. A amostra (b) de concentração 40NZ-AF apesar de apresentar aspecto aglomerado possui partículas finas em seu meio. A amostra de concentração 50NZ-AF (c) também apresenta aspecto com partículas aglomeradas provavelmente pelo alto teor de níquel, cuja característica dúctil conduz a este efeito.

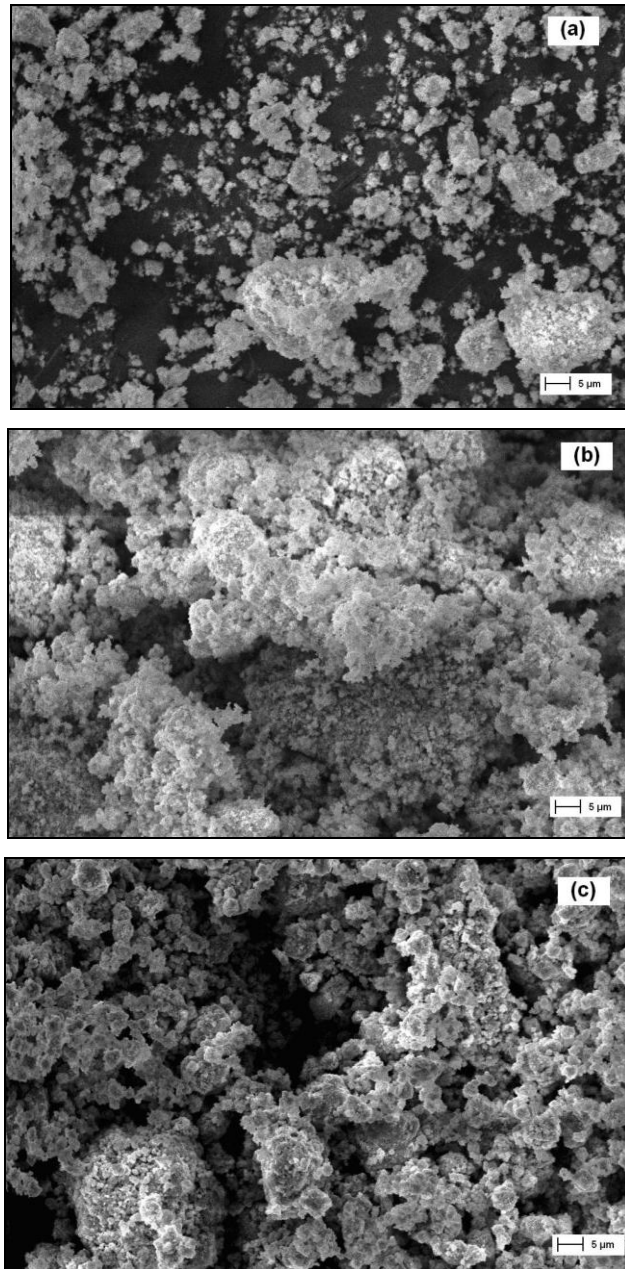


FIGURA 24 – Micrografia das amostras com distintas concentrações (a) 30NZ-AF, (b) 40NZ-AF e (c) 50NZ-AF

Os resultados apresentados na TAB. 15 mostram que as condições de processo na obtenção de *Cermet* Ni-ZrO₂, é influenciado pela composição do mesmo, ou seja, pela relação entre a fase dúctil (metálica) e a rígida (cerâmica), as variáveis de processo devem ser reavaliadas.

O aumento da relação entre Ni e ZrO₂ não resultou em *Cermets* com menores valores de BET quando comparados com a composição de relação 30%vol. de Ni (30NZ). Ou seja, maior concentração de metal, maior a possibilidade de formação de laminas ou películas em torno das partículas

cerâmicas devido à maior facilidade de laminação e/ou coalescimento apresentado pelo componente metálico deste sistema.

TABELA 15 - Amostras com distintas concentrações com aditivo PABA R.15 e 2 horas MA

Amostras	BET m ² .g ⁻¹
30NZ-AF	12,54
40NZ-AF	9,49
50NZ-AF	4,51

6.7 Conformação por prensagem

6.7.1 Influência da pressão de compactação na densidade

Observa-se na FIG. 25 que as densidades relativas à verde aumentam com o aumento da pressão de compactação até 150MPa, a partir da qual permanecem praticamente inalteradas. A pressão de compactação utilizadas nos ensaios foi de 150MPa por se mostrar suficiente para se conseguir o maior empacotamento das partículas.

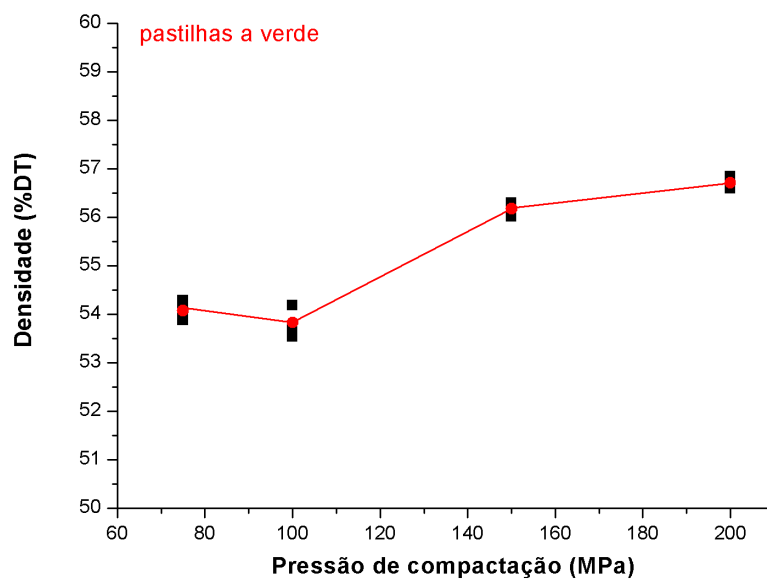


FIGURA 25 - Avaliação das densidades a verde (amostra 30NZ)

As densidades das pastilhas a verde são apresentadas na TAB. 16. Observou-se que a densidade aumentou com o aumento da concentração de níquel nas amostras.

TABELA 16 – Densidades das amostras processadas por 2 horas em potes de aço com raio de concordância R.15 e adição de 0,5% em volume de PABA

Amostras	Densidade a verde (g/cm ³)
30NZ	3,91 ± 0,03
40NZ	3,97 ± 0,03
50NZ	4,13 ± 0,04

6.8 Sinterização do *Cermet* Ni-ZrO₂

6.8.1 Análise por dilatometria

Utilizando-se os pós de composição 30NZ, moídos nas condições otimizadas, ou seja, processada em pote de aço com raio de concordância de R.15, com aditivo PABA e 2 horas de MA e compactado a 150MPa. Os ensaios de dilatometria foram realizados com atmosfera de argônio, de forma a evitar a oxidação do níquel, conforme mostrados na FIG.26. De acordo com estes resultados, pode se considerar que o início da sinterização ocorre na temperatura de 841°C. Com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 1300°C, apresentando uma retração de 12% em relação à dimensão inicial. Nestas condições a velocidade máxima de retração atingida foi de 26µm/min a 1300°C.

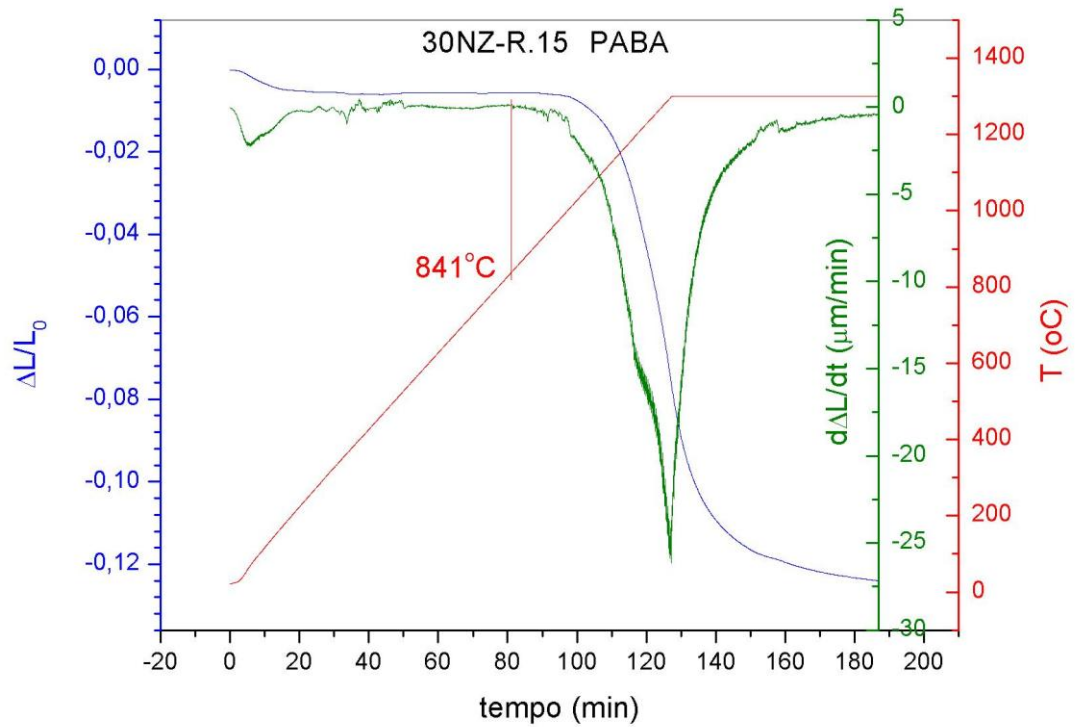


FIGURA 26– Curva de dilatométrica obtidas a partir da amostra 30NZ, com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1300°C sob fluxo de gás argônio

As amostras compactadas foram sinterizadas a 1300°C em navículas de alumina, conforme mostrado na FIG 27.

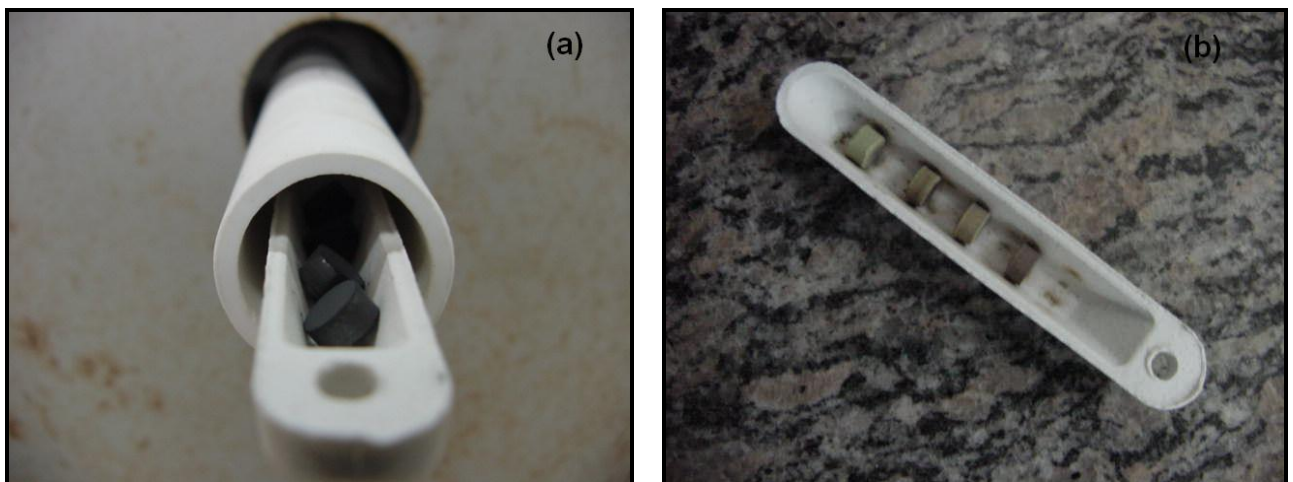


FIGURA 27 – Sinterização das pastilhas de Ni-ZrO₂ (a) entrada do forno tubular, (b) pastilhas sinterizadas

6.8.2 Caracterização do *Cermet* Ni-ZrO₂

Todas as composições estudadas foram sinterizadas a 1300°C por 1 hora. As densidades das amostras sinterizadas são mostradas na TAB. 17. Comparando-se os valores de densidade apresentados nesta tabela, observou-se que as mesmas aumentam com o aumento da concentração de níquel. A amostra 50NZ-AF apresenta o maior valor, provavelmente pelo fato do níquel contribuir para uma maior retração devido à formação de fase líquida durante a sinterização. A amostra 40NZ-AF mostrou uma densificação além do esperado, apresentando porosidade por volta de 30%.

TABELA 17 - Valores das densidades em função da composição das misturas dos pós utilizando PABA e pote de aço R.15

Amostras	Densidade do sinterizado	Densidade relativa
30NZ-AF	4,68 g/cm ³	68%
40NZ-AF	5,10 g/cm ³	71,2%
50NZ-AF	5,96 g/cm ³	80%

As microestruturas das pastilhas sinterizadas são apresentadas na FIG. 28. Observou-se que o Ni se apresenta em formas circulares mais claras formando veios (fase contínua), revelando a formação de fase líquida durante a sinterização. As estruturas apresentadas em todas as micrografias indicam boa homogeneidade com significativa porosidade. Na medida em que a concentração de Ni aumenta, a quantidade de fase clara, que indica a formação de fase líquida durante o processo de sinterização, também aumenta.

Os resultados obtidos para a amostra 30NZ-AF está de acordo com as características necessárias para aplicação do *Cermet* em anodos de SOFC.

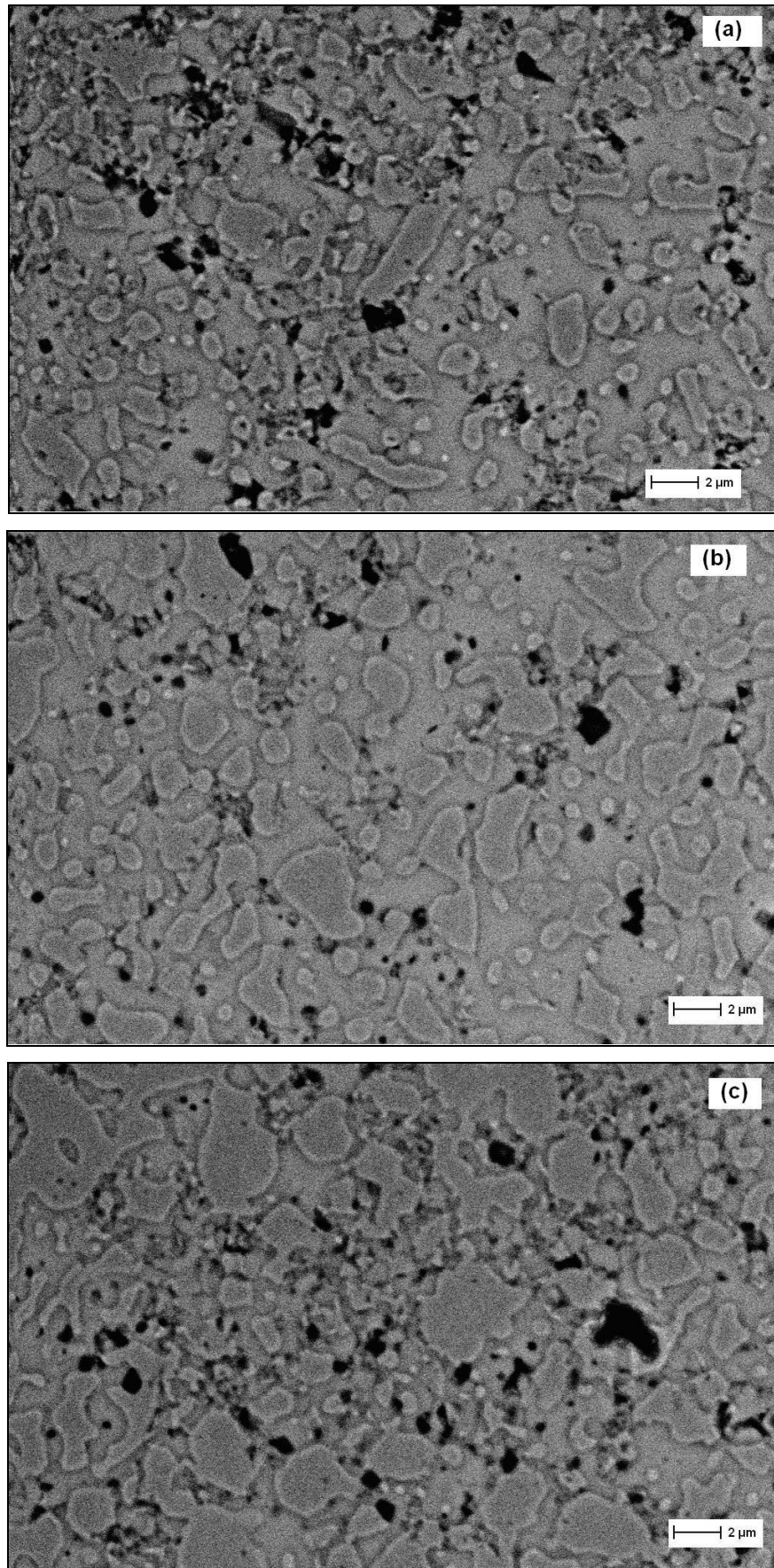


FIGURA 28 – Micrografia das amostras (a) 30NZ, (b) 40NZ e (c) 50NZ.

7. CONCLUSÃO

Na busca de formas alternativas para geração de energia economicamente favorável, como as células a combustível de óxido sólido (SOFC), e economicamente viável, o processamento via moagem de alta energia (MA) mostra ser bastante efetivo na obtenção de *Cermets* nanoestruturados com boa homogeneidade para a fabricação de anodos.

No estudo e desenvolvimento deste processo, pode-se concluir adicionalmente que comparando os potes confeccionados em teflon e aço ferramenta (VC 131), o pote de aço se mostrou mais eficiente na redução de tamanho de partículas, menor contaminação do material moído e portanto menor desgaste. Este fato também é indicativo de contribuir com seu uso, para um maior tempo de uso do equipamento. Dentre as geometrias estudadas o pote que indicou melhor rendimento foi o com raio de concordância interno de 15 mm (R.15), o qual foi desenvolvido neste trabalho.

Verificou-se que o tempo de operação para as condições estudadas apresenta um valor ótimo de duas horas que resulta em pós com pequenos tamanhos de partículas e menos aglomerados ($F_{ag}=0,90$). Em tempos maiores ocorre um aumento no tamanho de aglomerado ($F_{ag}=35,95$).

Entre os aditivos estudados o ácido poliamino benzóico (PABA) foi o mais ativo por resultar em misturas homogêneas e com aglomerados homogêneos e de pequenas dimensões ($F_{ag}=1,02$).

O aumento da concentração de metal diminui a área de superfície dos pós de *Cermet* resultante. Provavelmente devido à competição entre os dois efeitos: Plasticidade do metal e a fratura frágil da cerâmica. E, neste caso com o aumento do volume do metal, efeitos como laminação e coalescimento passam a predominar.

Após as sinterizações realizadas a 1300° por 1 hora sob atmosfera de gás argônio, todas as composições estudadas apresentaram microestrutura e valores de densidades compatíveis para aplicações em SOFC, ou seja, boa homogeneidade microestrutural e densidades do sinterizados em torno de 75% de densidade teórica.

TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar relação meio de moagem e material.
- Fazer estudos de dispersabilidade utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão.
- Avaliar a condutividade elétrica e expansão térmica nas condições de operação das células combustíveis de óxido sólido.

REFERÊNCIAS

1. LINDEN, D., Handbook of Batteries and Fuel Cells. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1984.
2. BLOMEN, J.M.J., MUGERWA, M.N., Fuel Cell Systems. New York: Plenum Press, 1993.
3. WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E. M., Célula a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Quim. Nova*, v.25, n.3, p. 470-476, 2002.
4. ALBADÓ, R. Célula Combustível a Hidrogênio: fonte de energia de nova era. São Paulo, SP.: Artliber Editora Ltda, 2004.
5. CABOURO, G., CABOCHE, G., CHEVALIER, S., PICCARDO, P. Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property. *Journal of Power Sources* 156. 39-44, 2006.
6. JOENSEN, F., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. *Journal of Power Sources* 105. 195-201, 2002.
7. VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H. A., Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, applications. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
8. HROVAT, M., BERNIK, S., HOLC, J., KUSCER, D., KOLAR, D. Preliminary data on solid solubility between LaCrO₃ and LaFeO₃ or LaMnO₃. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 16, p. 143-146, 1997.
9. MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76, p. 563-588, 1993.
10. AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., MEDEIROS, M. E., Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Quim. Nova*, vol. 30, n°1, 189-197, 2007.

-
11. TUBULAR SOFC DE EDIT.PNG: banco de dados. Disponível em: <http://www.commons.wikimedia.org/wiki/file:tubular_sofc_de_edit.png>. Acesso em 29 setembro 2009.
12. HEXIS: banco de dados. Disponível em: <http://www..hexis.com/brennstoffzelle_prinzip_e.htm>. Acesso em 30 setembro 2009.
13. SOLID OXIDE FUEL CELLS: banco de dados. Disponível em: <<http://people.bath.ac.uk/cf233/images/sofc2.gif>>. Acesso em 29 setembro 2009.
14. TARÔCO, H. A., ANDRADE, S. T. P., BRANT, M. C., DOMINGUES, R. Z., MATENCIO, T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), Quim. Nova, vol. 32, nº 5, 1297-1305, 2009.
15. LIU, Y., HASHIMOTO, S. I., NISHINO, H., TAKEI, K., MORI, M., SUZUKI, T., FUNAHASHI, Y. Fabrication and characterization of micro-tubular cathode-supported SOFC for intermediate temperature operation. Journal of Power Sources 174, 95–102, 2007.
16. SCHMIDT, M. The Hexis Project: Decentralised electricity generation with waste heat utilisation in the household. Fuel Cell Bulletin, vol.1, issue1, pages 9-11, 1998.
17. FUEL CELL TEST AND EVALUATION CENTER – FCTec: banco de dados. Disponível em: <http://www.fctec.com/fctec_types_sofc.asp>. Acesso em: 25 agosto 2009.
18. BACKHAUS-RICOULT, M. Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. SolidState Ionics 177, 2195-2200, 2006.

-
19. MONTERRUBIO-BADILLO, C., AGEORGES, H., CHARTIER, T., COUDERT, J. F., FAUCHAIS, P., Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes, *Surface & Coatings Technology* 200, 3743-3756, 2006.
20. SETZ, L. F. G., *Processamento coloidal de cromito de lantânio*. São Paulo, 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
21. HAN, M., HUIYAN, X. T., PENG, S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. *Journal of Power Sources* 165, 757-763, 2007.
22. FURTADO, J. G. M., OLIVEIRA, R. N. Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. *Revista matéria* vol. 13 n°1, 2008.
23. SFEIR, J. LaCrO₃-based anodes: stability considerations. *J. Power Sources*, v. 118, p. 276-285, 2003.
24. NASCIMENTO, A. C., MOHALLEM, N. D. S. Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells. *Cerâmica* 55, 46-52, 2009.
25. RESTIVO, T. A. G., WILL-LEITE, D., MELLO-CASTANHO, S. R. H., Anodos múlti-metálicos para aplicações em células a combustível de óxido sólido. In: 53 Congresso brasileiro de cerâmica, Guarujá, 2009.
26. RESTIVO, T. A. G., WILL-LEITE, D., MELLO-CASTANHO, S. R. H., Advanced multi-metallic SOFC anode development by mechanical alloying route. In: *Materials*, Lisboa, 2009.

-
27. PRIYATHAM, T., RANJIT BAURI, Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni-YSZ cermet anode for SOFC, *Materials Characterization*, doi: 10.1016/j.matchar.2009.10.005 – 2009.
28. WILL-LEITE, D., RESTIVO, T. A. G., MELLO-CASTANHO, S. R. H., Processamento de Cermets Ni-YSZ via moagem de alta energia, In: 18° CBECiMat, Porto de Galinhas – PE, 2008.
29. SANKAR, J., XU, Z., YARMOLENKO, S., FY 2005 Progress Report for Heavy Vehicle Propulsion Materials, 4D. Processing and Characterization of Structural and Functional Materials for Heavy-Vehicle Applications, 89-97, 2006.
30. SUN, C., STIMMING, U. J. *Power Sources*, oi: 10.1016/j.jpowsour.06.086, 2007.
31. RAJARAM, G. , DESAI, S., XU, Z., PAI, M. D., SANKAR, J. “Systematic studies on Ni-YSZ anode material for Solid Oxide Fuel Cell (SOFCs) applications”, *Int. J. Manufacturing Research*, Vol. 3, No. 3, pp. 350-359, 2008.
32. MCCORMICK, P. G., FROES, F. H., The fundamentals of mechanochemical processing, *JOM* November 1998.
33. BENJAMIN, J. S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metallurgical Transaction*, v.1, p. 2943-51, 1970.
34. BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. *Scientific American*, v.234, p. 40-8, 1976.
35. COELHO, R. E., SILVA, M. C. A., AMBROZIO, F., Estudo de ligas Ti-Ni processadas por moagem de alta energia seguidas de conformação a quente sob vácuo, In: 17° CBECiMat, Foz do Iguaçu – PR, 2006.

-
36. IVANOV, E., SURYANARAYANA, C., Materials and process design through mechanochemical routes, *Journal of materials synthesis and processing*, vol. 8, Nos. 3/4, 2000.
37. SURYANARAYANA, C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, vol. 46, pg. 1-184, 2001.
38. WEEBER, A. W., BAKKER, H., Amorphization by ball milling, *Physica B* 153, 93-135 North-Holland, Amsterdam, 1988.
39. SURYANARAYANA, C., IVANOV, E., BOLDYREV, V. V., The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering.*, A304-06, 2001.
40. IRIKUCHI, E. E., Obtenção de fases quase-cristalinas no al-cu-fe-cr. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, PR.
41. GUICHARD, J. L., TILLEMENT, O., MOCELLIN, A. *Journal of the European Ceramic Society* 18, 1143- 1152, 1998.
42. KOCH, C.C., *Metallurgical Transactions A*, 19A, 2867-74, 1988.
43. TAKACS, T., Solid state reactions induced by ball milling, *Hyperfine Interactions* 111, 245-250, 1998.
44. MATTEAZZI, P., CAER, G. L., MOCELLIN, A., Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying. *Ceramics International* 23, 39-44, 1997.
45. MURTY, B. S., RANGANATHAN, S., Novel materials synthesis by mechanical alloying/ milling [J], *Int Mater Rev* 43 (3), pp. 101-141, 1998.

-
46. SALGADO, L., Processamento da liga ferro-níquel-cobre-molibdênio por moagem de alte energia. São Paulo, 2002. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
47. KOCH, C. C., WHITTENBERGER, J. D., Mechanical milling/ alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4, 339-355, 1996.
48. GAFFET, E., Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram, *Materials Science and Engineering, A* 132, 181-193, 1991.
49. MIO, H., KANO, J., SAITO, F., Scale-up method of planetary ball mill, *Chemical Engineering Science* 59, 5909 – 5916, 2004.
50. CONCAS, A., LAIA, N., PISU, M., CAO, G. Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill. *Chemical Engineering Science* 61, 3746 – 3760, 2006.
51. HERNÁNDEZ, E. P., Propriedades estruturais e magnéticas de pós nanocristalinos de MnO/FeCo obtidos por mecano-síntese. 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pernambuco, PE.
52. 8000M MIXER/MILL: banco de dados. Disponível: <<http://www.gsm.co.uk/pdfs/8000MManual.pdf>>, Acessa em: 09 outubro 2009.
53. CALLISTER JÚNIOR, C.D. *Materials science and engineering: an introduction*. 4.ed. New York, N.Y.: Wiley, 1997.
54. VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. 7ª reimpressão, São Paulo, S.P.: Editora Edgard Blücher LTDA, 1985.
55. RICHERSON, D., *Modern Ceramic Engineering, properties, processing and use in design.*, 2.ed. Marcel Dekker, 1992.

-
56. CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D ;KINGERY,W.D. *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*, The MIT Series in Material Science and Engineering., 1. ed. John Wiley & Sons, 1997.
57. REED, J.S. *Principles of Ceramics Processing*. New York: John Wiley & Sons, 2 ed, 1995.
- 58 . HONG, H. S., CHAE, UI-SEOK., CHOO, SOO-TAE., LEE, K. S., Microstruture and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying, *Journal of Power Sources* 149, 84-89, 2005.
- 59 . WILKENHOENER, R., VABEN, R., BUCHKREMER, H. P., STOVER, D., Mechanically alloyed Ni/8YSZ powder mixtures: preparation, powder characterization and sintering behavior, *Journal of materials science* 34, 257-265, 1999.
60. RESTIVO, T. A. G., MELLO-CASTANHO, S. R. H., Nickel-Zirconia cermet processing by mechanical alloying for solid oxide fuel cell anodes, *Journal of Power Sources* 185, 1262-1266, 2008.
- 61 . PIERRI, J. J., MAESTRELLI, S. C., PALLONE, E. M. J. A., TOMASI, R. Dispersion of nanoparticles of ZrO₂ for the production of ZrO₂ nanocomposites in Al₂O₃ matrix, *Cerâmica* 51, 08-12, 2005.
62. LU, L.; LAI, M. O. *Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
63. PRATIHAR, S. K., DASSHARMA, A., MAITI, H. S., Processing microstructure property correlation of porous Ni-YSZ cermets anode for SOFC application, *Materials Research Bulletin* 40, 1935-1944, 2005.