AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE SELANTES VITROCERÂMICOS PARA
USO EM SOFC PERTENCENTES AO SISTEMA
BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂) MODIFICADOS COM B₂O₃**

MAVIAEL JOSE DA SILVA

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

**Orientadora:
Profª Drª Sonia Regina Homem
de Mello Castanho**

**SÃO PAULO
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE SELANTES VITROCERÂMICOS PARA
USO EM SOFC PERTENCENTES AO SISTEMA BAS
(BaO-Al₂O₃-SiO₂) MODIFICADOS COM B₂O₃**

MAVIAEL JOSE DA SILVA

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

**Orientadora:
Profª Drª Sonia Regina Homem
de Mello Castanho**

**SÃO PAULO
2014**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha mãe Edite, ao meu pai Manoel (in memoriam), aos meus familiares e, em especial, à Inácia Borges, e ao meu filho Tafel.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), na pessoa de seu superintendente, pelo apoio para a participação em congressos, cursos oferecidos e toda a infraestrutura disponibilizada para realizar este trabalho.

À Professora Dr^a Sonia Regina Homem de Mello Castanho, pela inestimável orientação, por todo o apoio e empenho demonstrados durante a realização do trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Dr. Jose Serafín Moya Corral e ao Dr. Jose F. Barlolomé, supervisores de minha passagem (doutorado sanduíche) pelo Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) do Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (Spanish National Research Council - CSIC), que tanto me ajudaram com suas experiências profissionais, viabilizando importantes ensaios e caracterizações. Ao Dr. Signo Tadeu Reis, por suas sugestões em algumas etapas do meu trabalho.

Aos colegas de laboratório.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CCTM) da Universidade de São Paulo (USP-SAS) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - SWE).

Ubi dubium ibi libertas: onde há dúvida, há liberdade.
Provérbio latino

DESENVOLVIMENTO DE SELANTES VITROCERÂMICOS PARA USO EM SOFC PERTENCENTES AO SISTEMA BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂) MODIFICADOS COM B₂O₃

Mavíael Jose da Silva

RESUMO

O desenho planar para as células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) é melhor do que o tubular devido a sua maior densidade de corrente e menor custo de fabricação. No entanto, o projeto de SOFC planar requer selantes para evitar o vazamento de combustível e a mistura de gases em altas temperaturas. Os vidros e os vitrocerâmicos têm demonstrado serem os mais adequados por apresentarem boa compatibilidade com outros componentes da célula nas temperaturas de trabalho das SOFCs (700-1000°C). No presente estudo, uma série de composições pertencentes ao sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ (BAS) com a adição de B₂O₃ foram sintetizados tomando as proporções apropriadas de cada óxido constituinte. Propôs-se melhorar este sistema utilizando-se formadores e teores relevantes de modificadores estruturais, de forma a compatibilizar tanto o desempenho térmico por meio do coeficiente de expansão térmica (CET) como a compatibilidade química com os demais componentes da célula. A originalidade deste estudo está na busca destas características em regiões de composições ainda não exploradas, localizadas dentro do triângulo de compatibilidade BS-B₂S-BAS₂ na região rica em bário do sistema ternário. Entre estes vidros sintetizados quatro composições (BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7) foram escolhidas porque são as mais adequadas às solicitações termomecânicas exigidas para um material vítreo atuar como selante em SOFC.

Palavras-chave: Célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Selantes vitrocerâmicos. Diagrama de fases.

DEVELOPMENT OF GLASS CERAMIC SEALANTS FOR USE IN SOFC BELONGING TO BAS($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) SYSTEM MODIFIED WITH B_2O_3

Mavíael Jose da Silva

ABSTRACT

The design for planar cells Fuel Solid Oxide (SOFC) is better than the tubular due to its higher current density and lower manufacturing cost. However, the design of planar SOFC requires sealant to prevent leakage of fuel and the mixture of gases at high temperatures. Glasses and glass-ceramics have proven to be the most suitable because they have good compatibility with the other components of the cell at working temperature (700-1000°C). In the present study, a series of compositions belonging to the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS) system with the addition of B_2O_3 were synthesized having the appropriate proportions of each component oxide. It was proposed to improve this system using relevant levels of formers and structural modifiers oxides, in order to match both the thermal performance of thermal expansion coefficient (TEC) and chemical compatibility with other components of the cell. The originality of this study is to search for these characteristics in regions of compositions not yet explored, located inside the compatibility triangle BS-B₂S-BAS₂ at the barium rich part of the ternary diagram. Among the synthesized glasses four batch compositions (BAS-4, BAS-5, 6-BAS, BAS-7) were chosen because best matched the thermo-mechanical required for a glassy material to act as SOFCs sealant.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). Glass-ceramics sealants. Phase diagrams.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Componentes usados nas SOFC's.....	7
TABELA 2 – Comparação das configurações de SOFC planar para temperaturas intermediárias e altas (2).....	13
TABELA 3 – Especificações funcionais solicitadas para os selantes e parâmetros de seleção de material (8).....	17
TABELA 4 – Classificação de cátions para sistemas vítreos de acordo com Dietze (38-40).....	20
TABELA 5 – Características das unidades Qn.....	22
TABELA 6 – Modificadores mais comuns para selantes vitrocerâmicos.....	29
TABELA 7 – Sistemas vítreos compostos de alumino silicato contendo alcalino-terrosos.....	38
TABELA 8 – Composições das fases em equilíbrio no eutético ternário BAS.....	42
TABELA 9 – Coeficiente de expansão térmica (CET) das fases formadas cristalinas nos vitrocerâmicos previstas no triângulo de compatibilidade BAS103-BAS2103-BAAL2SI208 (83).....	43
TABELA 10 – Composição nominal dos vidros.....	51
TABELA 11 – Composição nominal e densidade (G/CM3) em óxidos dos vidros estudados.....	71
TABELA 12 – Posições de picos de absorção obtidas por espectros de FTIR (98, 99).....	78
TABELA 13 – Densidade (G/CM3) dos vidros estudados e sua composição nominal.....	96
TABELA 14 – Temperaturas características obtidas a partir dos termogramas DSC e os CETs calculados a partir das curvas de expansão térmica para as composições estudadas. [Valor mínimo sugerido por CET para selantes vitrocerâmicos (linha pontilhada); símbolos descritos no texto].....	107
TABELA 15 – Resultados obtidos a partir da retração linear em função da temperatura até 1000°C para as amostras vítreas: BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7 [Taxa de aquecimento: 10°C/min].....	112
TABELA 16 – Temperaturas obtidas por DSC e HSM [a diferença ($T_x - T_{ms}$) representa (Sc) o intervalo de estabilidade do vidro].....	122
TABELA 17 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos vidros BAS-4 e BAS-7.....	132
TABELA 18 – Sumário dos parâmetros eletroquímicos das amostras BAS-4 a BAS 7.....	144

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema de uma célula a combustível de oxigênio/hidrogênio do tipo óxido sólido (5).....	7
FIGURA 2 – Representação de uma secção transversal de uma unidade de SOFC planar retangular, mostrando as posições onde a selagem se faz necessária (19).....	13
FIGURA 3 – Relação entre os estados: vítreo, líquido, e sólido.....	17
FIGURA 4 – Espécies Q_n designadas como unidades estruturais em composições vítreas de silicatos. [Descrição no texto].....	22
FIGURA 5 – Efeito do bário sobre os coeficientes de expansão térmica (CET) dos vidros nos sistemas BaO-SiO ₂ -MgO e BaO-ZnO-SiO ₂ (8).....	28
FIGURA 6 – Diagrama de fases esquemático mostrando as zonas de imiscibilidade líquido-líquido e o seu contorno de fases em uma composição vítrea	31
FIGURA 7 – Selantes baseados em mica. (A): selantes planos de mica – as setas indicam vazamento de gases, (B): selantes híbridos de mica com inter-camadas vidro-interconector (73).....	34
FIGURA 8 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) e coeficientes de expansão térmica (CET) para materiais selantes em SOFC. [O retângulo representa o intervalo de CET proposto por Geasee <i>et al.</i>] (77).....	37
FIGURA 9 – Diagrama de fases do sistema BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ . Onde é mostrada a região <i>subsolidus</i> (81).....	42
FIGURA 10 – Representação das possíveis transições de fase da celsina BaO.2Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (BA2S) em função da temperatura sob condição normal de pressão (1atm) (84).....	44
FIGURA 11 – Estrutura cristalina da hexacelsiana (87).....	46
FIGURA 12 – Representação esquemática da transformação hexacelsian↔ estrutura amorfa (vidro). [A disposição do bário nas estruturas é representada pelos círculos] (88).....	47
FIGURA 13 – Região das composições vítreas no triângulo de compatibilidade B ₂ S-BS-BAS ₂ (B=BaO,A=Al ₂ O ₃ ,S=SiO ₂) (82,83).....	50
FIGURA 14 – a) Diagrama de fases do sistema BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ e (b) seção isoplética do binário BaO.SiO ₂ -BaO.B ₂ O ₃ . H = 940° ± 4°C (92).....	52
FIGURA 15 – Intensidade vs ângulo de incidência para substâncias em diversos estados de agregação.....	55
FIGURA 16 – Termograma DSC. (a) T_g (temperatura de transição vítrea), T_x e (b) T_p (temperatura do início de cristalização, temperatura do pico máximo de cristalização, respectivamente), T_{im} e (c) T_m (temperatura de início de fusão e temperatura de pico de fusão, respectivamente).....	57
FIGURA 17 – Curva de dilatação térmica que relaciona a variação dimensional em função da temperatura. [Pontos característicos como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de amolecimento dilatométrico (T_d) estão indicados]..	58

FIGURA 18 – (A) Perfil inicial da amostra sem alteração, (B) temperatura de deformação ou início de sinterização, (c) temperatura de máxima sinterização, (D) temperatura de esfera, (E) temperatura de semiesfera, (F) temperatura de fluxo.....	60
FIGURA 19 – O vetor no ângulo mágico (ângulo $\Theta=54,74^\circ$ entre o campo magnético e o eixo de rotação) representado como a diagonal espacial de um cubo.....	63
FIGURA 20 – Curva de polarização mostrando o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}).....	65
FIGURA 21 – Máquina de ensaios mecânicos (cisalhamento) com carga aplicada	67
FIGURA 22 – Em (A) pode-se verificar o desenho esquemático de um penetrador Vickers. Em (B) pode-se ver uma micrografia típica após a endentação.....	69
FIGURA 23 – Diagrama de blocos demonstrativo da rota experimental adotada	70
FIGURA 24 – Difrátogramas de Raios X das amostras obtidos após fusão.....	72
FIGURA 25 – Espectros FT-IR das amostras vítreas BAS-0 a BAS-3. Onde: região Iv (1800 a 1200 cm^{-1}), região IIv (1200 a 800 cm^{-1}), região IIIv (800 a 400 cm^{-1}).....	74
FIGURA 26 – Espectros FT-IR das amostras vítreas BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7.....	76
FIGURA 27 – Espectros de ^{29}Si RMN-MAS das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7	80
FIGURA 28 – Incorporação do Ba^{++} na rede vítrea (104).....	81
FIGURA 29 – Espectros ^{11}B NMR-MAS das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7..	82
FIGURA 30 – Conversão de equilíbrio entre unidades BO_3 e BO_4 (102).....	82
FIGURA 31 – Espectros ^{27}Al RMN-MAS das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7	84
FIGURA 32 – Micrografias obtidas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) a partir das amostras BAS-0 (A) tipo interconectada e BAS-1 (B) morfologia mista (espessura da amostra 1 cm).....	86
FIGURA 33 – Micrografias obtidas por MEV a partir das amostras BAS-2(A) e BAS-3(B) morfologia <i>wormlike</i> (interconectada) superfície não polida (espessura da amostra 1 cm).....	88
FIGURA 34 – Microscopias MEV das amostras BAS-4 e BAS-5 apresentando mecanismo de separação de fases tipo nucleação e crescimento (<i>Droplets</i>)....	90
FIGURA 35 – Microscopias obtidas por microscopia óptica das amostras BAS-6 e BAS-7 constituídas por fases distintas.....	92
FIGURA 36 – Curva que relaciona o teor de Ba com a densidade das amostras vítreas. Coeficiente de determinação: (R^2)=77%.....	94

FIGURA 37 – Curvas DSC das amostras vítreas BAS-0 (a), BAS-1 (b), BAS-2 (c) e BAS-3 (d).....	97
FIGURA 38 – Derivadas primeiras em função da temperatura das curvas DSC para a amostra BAS-1.....	98
FIGURA 39 – Termogramas DSC das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7 em ar com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	99
FIGURA 40 – Padrões de difração DRX dos vidros da série BAS tratados termicamente a 850°C for 2h.....	102
FIGURA 41 – Curvas de dilatométrica para as amostras BAS-0, BAS-1, BAS-2 e BAS-3. [Os Coeficientes de Expansão Térmica (CET) em unidades $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$) foram obtidos entre RT e 700°C , com taxa de aquecimento de 10°C/min em Ar]	104
FIGURA 42 – Curvas de dilatométrica – variação dimensional relativa em função da temperatura (10°C/min) até 700°C para as composições BAS-4 BAS-5 BAS-6 e BAS-7.....	105
FIGURA 43 – Variação da resistência à devitrificação ($\Delta T_x = T_x - T_g$) e do CET em função da relação $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nas amostras estudadas. [A linha pontilhada indica o valor mínimo de CET para selantes vítreos nas SOFC's].....	109
FIGURA 44 – Taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras vítreas BAS-4 a BAS-7. [Taxa de aquecimento, 10°C/min].....	110
FIGURA 45 – Micrografias obtidas por MEV a partir das amostras BAS-4 e BAS-5 submetidas à devitrificação ($850^{\circ}\text{C}/2\text{h}$), ilustrando as fases presentes formadas durante os tratamentos térmicos.....	113
FIGURA 46 – Micrografias obtidas por MEV das amostras BAS-6 (A) e BAS-7(B) após tratamento térmico a 850°C durante 2h, em superfície polida.....	115
FIGURA 47 – Micrografia obtida por MEV da amostra BAS-7 e o correspondente espectro EDS da plaqueta hexagonal [Área destacada].....	117
FIGURA 48 – Detalhe dos perfis referentes às principais ocorrências no fator forma dos corpos de provas dos vidros BAS-5 a BAS-7 ensaiados por HSM...	119
FIGURA 49 – Variação de área (A/A_0) normalizada das composições vítreas estudadas. Dados obtidos da técnica de microscopia de calefação como função da temperatura. [T_{FS} = ponto de início de retração e T_{MS} = ponto de máxima sinterização].....	120
FIGURA 50 – Curvas combinadas consistindo de termogramas (DSC) e variação de área (A/A_0) obtidas de Microscopia de calefação em uma mesma escala de temperatura com a mesma taxa de aquecimento (10°C/min) (a) BAS-4 e (B) BAS-5. [T_{FS} = ponto de primeira retração e T_x = ponto de início do primeiro pico de cristalização].....	123
FIGURA 51 – Curvas combinadas consistindo de termogramas (DSC) e variação de área (A/A_0) obtidas de Microscopia de calefação em uma mesma escala de temperatura com a mesma taxa de aquecimento(10°C/min) (a) BAS-6 e (B) BAS-7. [T_{FS} = ponto de primeira retração e T_x = ponto de início do primeiro pico de cristalização].....	124

FIGURA 52 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para os vidros de BAS-4 a BAS-7 a partir de dados de microscopia de calefação. [Os dados foram ajustados de acordo com o modelo proposto pela Equação de Vogel–Fulcher–Tamman (VFT), com coeficiente de determinação (R^2) em torno de 98%]	125
FIGURA 53 – Curvas tensão-deformação para as composições das amostras vítreas	128
FIGURA 54 – Resistência ao Cisalhamento e Coeficiente de Expansão Térmica (CET) das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7, relacionada ao seu conteúdo de Ba (%-m/m)	129
FIGURA 55 – Influência do conteúdo de Ba sobre as propriedades mecânicas (E, Hv) da série vítrea BAS-4 a BAS-7	130
FIGURA 56 – Perfis de cisalhamento das amostras vítreas BAS-4 e BAS-5 mapeados sobre substrato de YSZ. [Região A= substrato YSZ; Região B= vitrocerâmico]	133
FIGURA 57 – Perfis de cisalhamento das amostras vítreas BAS-4 e BAS-5 mapeados sobre substrato de YSZ. [Região A= substrato YSZ; Região B= vitrocerâmico]	134
FIGURA 58 – Imagem por MEV da amostra BAS-7 após os ensaios de cisalhamento na qual se verifica: (A) morfologia dendrítica e a presença de um resíduo vítreo (B) plaquetas de silicatos de bário	135
FIGURA 59 – Microindentações de Vickers impressas sobre a superfície dos vidros da série BAS-4 a BAS-7	137
FIGURA 60 – Curvas de polarização para as amostras BAS-0 a BAS-6. [Eletrólito NaOH (3 M) T= 80°C]	140
FIGURA 61 – Curvas de polarização das amostras BAS-4 a BAS-7. [Eletrólito: HCl (2M) T= 80 °C]	143
FIGURA 62 – E_{corr} e i_{corr} das amostras vítreas como função da relação B_2O_3/SiO_2	145
FIGURA 63 – E_{corr} e i_{corr} das amostras vítreas em função da relação B_2O_3/SiO_2	146
FIGURA 64 – Micrografias obtidas por MEV na região da interface vidro/YSZ após tratamento térmico a 850°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. [(A) BAS-4, (B) BA-5, (C) BAS-6 e (D) BAS-7; Interface polida]	148
FIGURA 65 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface YSZ/BAS-4	151
FIGURA 66 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface YSZ/BAS-5	152
FIGURA 67 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface BAS-6/YSZ	153
FIGURA 68 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia(MEV) da interface BAS-7/YSZ	154

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔT_x : estabilidade vítrea durante o aquecimento (unidades: degrau de temperatura representado por °C ou K)

BO: Oxigênio ponte (*Bridging Oxygen*)

CET (α_L): Coeficiente de expansão térmica linear: ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 10^{-6} K^{-1} ou ppm/K)

CN: Número de coordenação do cátion

(SiO₂): Cristobalita, forma cristalina polimórfica da sílica, dióxido de silício

DRX: Difração de raios -X

DSC: Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

E: Módulo de Young (GPa)

E_{cor} : Potencial de corrosão ou circuito aberto (V)

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva (*Energy dispersive spectroscopy*)

FT-IR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform-Infra red*)

HSM: Dilatômetro óptico com microscópio óptico acoplado ou Microscopia de calefação (*Hot Stage Microscopy*)

H_v: Microdureza (MPa)

I_{cor}: Densidade de corrente (Acm⁻²)

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

K_{lc}: Tenacidade (MPa.m^{1/2})

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NBO: Oxigênio não ponte (*non bridging oxygen*)

Q_n: notação que expressa o número de BO's(n) por tetraedro numa estrutura vítrea

RMN-MAS: Ressonância magnética nuclear-rotação em torno do ângulo mágico

S_c: parâmetro de sinterabilidade (unidades: degrau de temperatura representados por °C ou K)

SOFC: Células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

T_{FS}: Temperatura de início de retração (°C)

T_g: Temperatura de transição vítrea (°C)

T_{MS}: Temperatura de máxima retração e/ou densificação (°C)

T_p: Temperatura do primeiro pico exotérmico de cristalização (°C)

T_s: Temperatura de amolecimento (°C)

T_{sel}: Temperatura de selagem (°C)

T_x: Temperatura de início de cristalização (°C)

YSZ: Zircônia estabilizada com Ytria

Z: Carga do cátion

η: viscosidade (Pa.s)

σ_s: Resistência ao Cisalhamento (MPa)

Sumário

AGRADECIMENTOS	III
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Exposição do tema a ser estudado	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Células a combustível de óxidos sólidos	6
3.2 Componentes das Células a Combustível de Óxido Sólido	8
3.3 Selantes para SOFC	12
3.4 Classificação de selantes para SOFC	15
3.4.1 Selantes rígidos.....	15
3.5 Sistema ternário BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (BAS)	41
3.5.1 Estrutura cristalina da hexacelsiana	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Materiais	49
4.2 Cálculos das composições vítreas para selantes.....	49
4.2.1 Critério de escolha das composições.....	49
4.3 Procedimento experimental	53
4.3.1 Fusão das composições vítreas.....	53
4.3.2 Processamento das amostras vítreas	54
4.3.3 Técnicas de caracterização utilizadas.....	54
4.3.4 Diagrama de Blocos do Procedimento Experimental	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1 Estudo estrutural das composições vítreas obtidas.....	72
5.1.1 Difratogramas de Raios X para as amostras vítreas	72
5.1.2 Análise estrutural dos vidros por FT-IR.....	73
5.1.3 RMN-MAS	79
5.2 Morfologia	85
5.2.1 Análise das micrografias dos sistemas vítreos	85
5.3 Determinação da densidade das amostras vítreas.....	93
5.4 Comportamento térmico das amostras vítreas	97
5.5 Difratogramas de Raios X para as amostras desvitrificadas	100
5.6 Comportamento de dilatométrica	102
5.6.1 Determinação dos Coeficientes de Expansão Térmica (CET).....	102
5.6.2 Determinação da temperatura de máxima densificação	108
5.7 Micrografias das composições vítreas após desvitrificação	111

5.8 Comportamento de amolecimento dos vidros com o aumento de temperatura	117
5.8.1 Perfis de temperatura por dilatométrica acoplada à microscopia óptica	117
5.8.2 Curvas de densificação obtidas por microscopia de calefação	118
5.8.3 Determinação das curvas de viscosidade com a temperatura.....	124
5.9 Propriedades mecânicas	126
5.9.1 Resistência à compressão	126
5.9.2 Resistência ao cisalhamento (σ_s).....	127
5.9.3 Perfis de cisalhamento.....	129
5.9.4 Micro-indentação Vickers	135
5.10 Estabilidade química	136
5.10.1 Resistência ao ataque químico em meio básico (OH^-)	136
5.10.2 Resistência ao ataque em meio ácido (H^+)	139
5.11 Compatibilidade entre o eletrólito (YSZ) e o selante vitrocerâmico	144
6 CONCLUSÕES	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

1. INTRODUÇÃO

1.1 Exposição do tema a ser estudado

A célula a combustível é uma unidade de conversão de energia que converte um combustível gasoso em energia elétrica e calor pela combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante. Uma vez que é operada eletroquimicamente e, portanto, não é limitada pelo ciclo de Carnot, menores emissões de NO_x , ou CO_2 são produzidas a partir de células de combustível mesmo em comparação com processos de combustão mais limpa. Devido à sua elevada eficiência de conversão e aceitabilidade ambiental, a célula a combustível é considerada como um processo eficiente para a produção de eletricidade a partir de componentes químicos. A aplicação das tecnologias de células de combustível para sistemas avançados de geração de energia representa o avanço mais significativo na conservação de energia, e proteção ambiental para a próxima década (1, 2).

Uma dessas tecnologias é a célula de combustível de óxido sólido (SOFC), que é uma das mais eficientes e ambientalmente amigáveis tecnologias disponíveis para a geração de energia a partir de hidrogênio, gás natural, e outros combustíveis. Grandes sistemas de geração de energia baseadas em SOFC chegaram a fases de demonstração em escala piloto nos Estados Unidos, Europa e no Japão. Os sistemas de geração de energia elétrica baseados na tecnologia das Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) são caracterizados pela utilização eficiente de combustível e virtual eliminação de emissões de poluentes como óxidos de nitrogênio e enxofre (3).

Estas características podem ser melhoradas pelo ajuste adequado dos dispositivos eletroquímicos, de forma a eliminar tanto as perdas das etapas intermediárias associadas com a energia térmica e mecânica para a conversão energética como a formação de produtos indesejáveis de combustão, comum para a maioria das tecnologias convencionais de geração de energia. Estes potenciais benefícios constituem a base que justifica os esforços da pesquisa na

condução dos desenvolvimentos de SOFC's, para que esta tecnologia possa ser comercialmente viável (4).

Apesar de suas características positivas, as SOFC's não alcançaram o *status* comercial devido a problemas relacionados com a durabilidade, confiabilidade e custo. A importância destes dois primeiros problemas (ou seja, durabilidade e confiabilidade) é refletida nos esforços significativos de pesquisas, dentro da comunidade científica mundial que estuda este tema, com o objetivo de investigar os mecanismos de degradação que afetam os sistemas SOFC e as ferramentas de previsão/diagnóstico a elas relacionadas. A degradação total de desempenho da célula geralmente é originada a partir da deterioração dos componentes individuais, bem como a partir de interações mútuas entre os componentes da célula (5).

Além disso, as severas condições de operação no ambiente das SOFC's limitam a escolha de materiais apropriados e representa desafio importante para a estabilidade de diferentes componentes das células. Problemas termomecânicos, tais como a delaminação do eletrodo e fratura do eletrólito, fenômenos termoquímicos, tais como a reoxidação do ânodo, o crescimento da camada de óxido, o envenenamento do eletrodo e possíveis danos a microestrutura podem ser identificados. A natureza destes mecanismos é variada, assim como suas potenciais ações corretivas (3).

Portanto, um dos grandes desafios para implementar as SOFC's é o desenvolvimento de materiais estruturais que atuem adequadamente, e entre estes, os que se destinam ao uso como selantes. Estes materiais devem minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da célula, além de manter-se íntegro física e quimicamente. Várias abordagens têm sido utilizadas para alcançar a necessária aderência, integridade mecânica e estabilidade que estes materiais necessitam. Os selantes podem ser classificados como Rígidos: sem carga aplicada durante a operação, e Compressíveis: com carga aplicada durante a operação (7-9).

Estes tipos de selantes apresentam algumas desvantagens tais como: a pouca estabilidade frente aos critérios exigidos para um selante ideal e a necessidade de uma estrutura mecânica de carga para manter a tensão compressiva. Deve-se ainda considerar o efeito em longo prazo da carga

compressiva sobre a estabilidade dimensional com os outros componentes, o qual não é ainda totalmente elucidado (10).

Os selantes rígidos, em especial os vítreos e/ou vitrocerâmicos, têm atraído o interesse de vários grupos de pesquisa por apresentarem flexibilidade de adequação ao projeto de célula através do controle de suas propriedades termofísicas. Uma das características interessantes destes selantes é o fato de aliviarem as tensões térmicas, devido ao fluxo viscoso, nas condições de operação das células SOFC (700 a 900°C). É condição interessante que estes vidros apresentem um comportamento de “auto-cura” (*self-healing*), ou seja, cristalização muito lenta ou a não ocorrência de cristalização. Estes selantes são constituídos basicamente por óxidos formadores de vidros (8).

Devido a estes fatores, os selantes mais utilizados são os selantes rígidos à base de vidro e/ou vitrocerâmicos, materiais cujas propriedades podem ser adaptadas especificamente para uso em SOFC's, através da variação e ajuste da composição química. Dentre os materiais estudados para esta aplicação, as cerâmicas têm se mostrado inerentemente frágeis, por este motivo selantes metálicos, metálico-cerâmicos, vítreos e compósitos estão sendo desenvolvidos (11).

As composições de vidros pertencentes ao sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ constituem uma das classes utilizadas para esta aplicação. Entretanto, elas não têm demonstrado desempenho plenamente satisfatório quando em uso na célula principalmente devido às incompatibilidades, em alguns casos, térmica e principalmente química (12).

A originalidade deste estudo está na busca destas características em regiões de composições ainda não exploradas deste sistema, com o acréscimo de formadores de vidros (B₂O₃) para controle de viscosidade em alta temperatura a fim de manter a fluidez após o amolecimento e, ao mesmo tempo, a rigidez mecânica, mesmo após sua parcial desvitrificação. Outro aspecto da originalidade do trabalho se refere ao uso de critérios alternativos de desenho para selantes, ao lado da caracterização convencional das propriedades vítreas tais como: o planejamento das composições em função das relações de fases dos sistemas descritos, a determinação da temperatura de máxima densificação e a avaliação da resistência ao meio utilizando-se a determinação das densidades de

corrente de corrosão das composições selecionadas, visto que estes materiais serão submetidos a atmosferas oxidantes e/ou redutoras.

2. OBJETIVOS

Visando atender às solicitações de viabilização de uso de células combustíveis de óxidos sólidos, este trabalho propõe o desenvolvimento de materiais para uso como selantes capazes de suportar as condições de uso em células a combustíveis de óxido sólido (SOFC), pertencentes ao sistema BAS ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), empregando como agente modificador e de acerto funcional a adição de óxido de boro ao sistema analisado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a combustível de óxidos sólidos

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) são reatores eletroquímicos que geram energia elétrica a partir de reações químicas produzidas no seu interior. Devido à sua alta eficiência na conversão de energia, pois operam a altas temperaturas (700 a 1000°C), oferecem a mais alta eficiência dentre todas as células a combustível. São usualmente classificadas pelo eletrólito empregado, uma vez que este determina a temperatura de operação, e também pelo tipo de configuração da célula (1, 2, 4).

Entretanto, essa elevada temperatura de operação, que favorece a cinética das reações eletroquímicas e permite a reforma do combustível no interior da própria célula, também é responsável pelos baixos valores de potencial reversível de célula ($\approx 0,9V$). Além disso, poucos materiais apropriados são disponíveis para os componentes da célula e a busca por estes ainda é alvo de intensiva *P & D* (13).

As SOFC's pertencem à classe de células a combustível que possuem somente componentes sólidos. Estas células apresentam como principais vantagens a possibilidade de obtenção de potência elevada, boa resistência física e química, aceitável vida útil quando comparada com outros geradores, trabalho em larga escala de potência e reduzidos problemas de emissão de poluentes (3).

Existem diversas configurações propostas para as SOFC's, entretanto, as mais aceitas até o momento, devido às suas características de projeto, são as de geometria tubular e planar. Dentre estas, a geometria planar é a que apresenta o melhor desempenho nas condições de trabalho devido as seguintes razões: i apresenta alta densidade de potência, ii operam em uma ampla faixa de temperatura, iii apresentam a possibilidade de aplicação para uso móvel e/ou estacionário, iv flexibilidade de projeto e fácil construção. Por exemplo, uma densidade de corrente de $\approx 350 \text{ mAcm}^{-2}$ pode ser alcançada em células de configuração planar enquanto que na geometria tubular, nas mesmas condições de operação, no máximo 290 mA.cm^{-2} (1, 2).

Este trabalho focará exclusivamente a configuração de células tipo planar retangular. O princípio de funcionamento de uma unidade de célula a combustível, tipo óxido sólido, é ilustrado na Figura 1.

FIGURA 1 – Esquema de uma célula a combustível de oxigênio/hidrogênio do tipo óxido sólido. (5)

As SOFC's operam baseadas na equação de *Nernst* gerando potencial elétrico (E) a partir da variação da pressão parcial do oxigênio nos eletrodos:

$$E - E_0 = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{p_{O_2(C)}}{p_{O_2(A)}} \right)$$

Onde R é a constante universal dos gases, E_0 representa o potencial de equilíbrio (ou potencial de circuito aberto), T a temperatura, F a constante de *Faraday* $p_{O_2(C)}$ e $p_{O_2(A)}$ são as pressões parciais do Oxigênio no catodo e anodo, respectivamente, a diferença $E - E_0$ é o Sobrepotencial ou sobrevoltagem que mede o grau de polarização de um eletrodo. As diversas formulações neste trabalho serão analisadas em função de sua trabalhabilidade (viscosidade, escoabilidade) e em relação às propriedades térmicas, estruturais e

eletroquímicas (densidades de corrente, potencial de circuito aberto e reações redox) (14).

Para a configuração Planar Retangular são necessários selantes ao longo das bordas dos componentes da célula; estes materiais são componentes críticos das SOFC de geometria planar, pois vedam a interface *stack*/célula e previne vazamento de gases. Em virtude da utilização de suprimento de combustível, o contato entre gases oxidantes e redutores pode acelerar a degradação da célula (2,15).

Embora as SOFC's ainda apresentem elevados custos de fabricação, as possibilidades mais promissoras para reduzi-los estão relacionadas com os processos de fabricação dos componentes utilizados no núcleo das células, filmes finos (eletrodos, interconectores e eletrólitos), materiais de partida utilizados, ou ainda a redução da temperatura de operação da célula resultando no aumento de opções de materiais alternativos. Neste desenvolvimento, além da integridade dos materiais, é consenso que um dos maiores desafios à aplicação em larga escala desta tecnologia seja o desenvolvimento de materiais para serem utilizados como selantes e interconectores (1, 2).

3.2 Componentes das Células a Combustível de Óxido Sólido

Um sistema de produção de energia por meio de células combustíveis, à semelhança das células eletroquímicas, é composto pela associação ou “empilhamento” de várias células unitárias, de forma a produzir a potência projetada. Estes conjuntos são denominados *stacks*. As células unitárias são constituídas por camadas de materiais que desempenham as funções de catodo, eletrólito, anodo, interconector ou placa bipolar e selante. Na Tabela 1 estão listados os principais componentes, assim como os materiais comumente empregados (5).

TABELA 1 – Componentes usados nas SOFC's (13)

Componentes	materiais
Eletrólito	YSZ: $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$
Ânodo	Ni- YSZ
Cátodo	$(\text{LSM})\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,10$ a $0,15$)
Interconectores	$\text{LaCr}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02$ a $0,10$)
Selantes	Vidros, vitro-cerâmicos, compósitos

Geralmente, os eletrodos catódicos mais estudados são à base de manganitas e apresentam, normalmente, espessura de aproximadamente mais de 100 μm , no caso deste ser o suporte da célula (10). Uma membrana de óxido de zircônia estabilizada com ítria é o eletrólito mais utilizado nas SOFC's. O anodo que possui uma estrutura porosa é composto por um compósito tipo CerMet à base de YSZ (*Ytria Stabilized Zirconia*) e partículas de Níquel finamente disperso (Tabela 2). Entre os materiais cerâmicos, o mais usado como interconector é o Cromito de Lantânio (LaCrO_3), dopado com aço-cromo (16).

As SOFC's planares também podem receber uma classificação mais geral como: auto-suportadas e externamente suportadas. Na configuração auto-suportada um dos componentes da célula, geralmente o mais espesso, atua como suporte estrutural da célula. Portanto, as unidades de células podem ser projetadas como suportadas pelo eletrólito, pelo anodo ou suportadas pelo catodo. Para a configuração de células externamente suportadas, as unidades de células são configuradas como camadas finas sobre a placa bipolar ou sobre um substrato poroso.

Para as SOFC's planares que apresentam o YSZ como suporte estrutural, o eletrólito é geralmente mais espesso do que 100 μm , e esta espessura requer uma temperatura de operação da ordem 900-1000°C a fim de minimizar as perdas ôhmicas causadas pelo eletrólito. Para configuração de células com camadas finas (5-20 μm) de eletrólito YSZ (suportadas pelo anodo) é permitida a operação em menores temperaturas (<800°C) (17).

As vantagens da redução da temperatura de operação das células SOFC's consistem na amplitude de escolha de materiais (especialmente materiais de baixo custo para interconectores), aumento da vida útil da célula, redução das tensões térmicas que diminui potencialmente os custos da célula. As principais desvantagens são a cinética de reação mais lenta dos eletrodos, em razão da alta polarização, e a reduzida energia térmica que pode ser extraída dos vapores quentes de exaustão pela turbina ou pelo trocador de calor (1, 2, 4,15).

Na Tabela 2 é descrita a comparação entre as duas configurações de célula, onde é possível observar que a espessura da camada de eletrólito resulta em um alto sobrepotencial ôhmico devido à alta resistência para o transporte de íons do óxido através do eletrólito. De maneira similar, as células estruturalmente suportadas pelos eletrodos (catodo e/ou anodo) apresentam alta resistência ao transporte de massa através dos poros dos eletrodos, resultando, portanto, em elevado Sobrepotencial de concentração (13).

TABELA 2 – Comparação das configurações de SOFC planar para temperaturas Intermediárias e Altas (2)

SOFC	Altas temperaturas (900°C → 1000°C)	Temperaturas intermediarias (700°C → 800°C)	
Estrutura da Célula	Suportado pelo Eletrolito	Suportado pelo Anodo	Suportada pelo Catodo

Espessura			
Catodo	50µm	50µm	300 -1500µm
Eletrolito	≥150µm	<20µm	<150µm
Anodo	50µm	300 - 1500µm	50µm
Principal Limitação	Elevada Polarização Ohmica	Elevada Polarização de concentração	

Além dos componentes anteriormente descritos, as SOFC's planares exigem materiais que atuem como selantes para isolar, em um empilhamento, as câmaras catódicas das anódicas e também para conectar os interconectores à célula. Portanto, a determinação de materiais que atendam a todas as exigências

necessárias a esse componente deve ser um dos principais focos de pesquisa na área de materiais utilizados em *SOFC* (8,9).

3.3 Selantes para SOFC

Quando se utiliza o empilhamento de células unitárias com geometria planar é necessário que haja um material para selar as câmaras do anodo e do catodo ao longo de cada célula unitária (anodo-eletrolito-catodo e interconectores) de todo o empilhamento, para que os gases redutor e oxidante mantenham-se separados durante o período de operação da célula. Os materiais que exercem esta função são denominados selantes (7–10,17,18).

Na Figura 2 é mostrada a localização de uso de selantes em uma unidade de *SOFC* de geometria planar retangular, no qual são utilizados entre o suporte metálico e a célula (S1), entre o suporte metálico e o interconector metálico (S2), entre o suporte/interconector, sendo também nesta posição o espaçador (isolante elétrico) (S3) entre o empilhamento e a base das placas de distribuição de gases (câmaras) (S4) (8).

FIGURA 2 – Representação de uma secção transversal de uma unidade de SOFC planar retangular, mostrando as posições onde a selagem se faz necessária (19)

As principais características necessárias em um material para o seu emprego como selante em células a combustível tipo SOFC são apresentadas na Tabela 3. Como pode ser observado, entre as principais propriedades exigidas para estes materiais está a de apresentar um bom comportamento como isolante elétrico, de forma a prevenir interações inadequadas em arranjos de empilhamento (9).

Além disso, o selante deve ser compatível quimicamente com os demais componentes da célula e do empilhamento, deve ser estável tanto em atmosferas redutoras quanto oxidantes, e é desejável que apresente um coeficiente de expansão térmica próximo aos coeficientes dos outros componentes da célula para evitar tensões mecânicas. É importante também que exiba uma boa aderência aos demais componentes da célula (8–10,18).

TABELA 3 – Especificações funcionais solicitadas para os selantes e parâmetros de seleção de material (8)

Especificação Funcional	Descrição
Mecânica	<ul style="list-style-type: none"> • Hermeticidade(ou próximo dessa condição) • Compatibilidade de coeficiente de expansão térmica (CET) (ou habilidade de torcer e se deformar para minimizar as tensões devido às diferenças de CET) • Resistência ao escoamento (ou deformação sob compressão) • Estabilidade sob ciclos térmicos • Resistência ao impacto e vibrações (para aplicações móveis)
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilidade química por longos períodos sob meios combustíveis e oxidantes /úmidos • Compatibilidade química em longo prazo com outros componentes da célula • Resistência à fragilização ou corrosão por H₂
Elétrica	<ul style="list-style-type: none"> • Não – condutor
Fabricação	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Reprodutibilidade no que se refere à formação de um selante hermético • Compatibilidade com outros componentes do conjunto de células

O desenvolvimento das células a combustível de óxido sólido (SOFC) encontra ainda algumas dificuldades técnicas e, dentre essas, uma das mais importantes é a ausência de materiais selantes duráveis e estáveis mecânica e quimicamente durante os ciclos térmicos normais de operação das células. As especificações encontradas na literatura estabelecem que a integridade deva manter-se por períodos em torno de 40000h de operação (20).

3.4 Classificação de selantes para SOFC

Os selantes em SOFC são utilizados em geral em duas situações: sob esforços de compressão e os rígidos. Os selantes sob compressão, por não serem fixados rigidamente aos demais componentes da célula, sofrem deformações, fazendo com que a sua compatibilidade térmica com os demais componentes da célula não seja condição determinante. Por outro lado, os selantes rígidos são fixados aos outros componentes da célula de modo a não requer o uso de pressão aplicada, mas apresentam exigências mais restritas quanto à aderência, resistência a trincas e dilatação térmica correspondente (21–23).

3.4.1 Selantes rígidos

Os selantes rígidos apresentam a tecnologia melhor estabelecida, embora necessitem do ajuste de coeficiente de expansão térmica e de estabilidade química compatíveis com as solicitações durante a operação da célula. Um dos materiais mais utilizados para fabricação de selantes rígidos, em razão da sua plasticidade no ajuste das propriedades requeridas para este uso, são os vidros e/ou vitrocerâmicos. Estes são constituídos por óxidos multicomponentes compostos por formadores da rede vítrea, modificadores da rede, intermediários e, em alguns casos, aditivos (8, 9).

A maior parte dos selantes para SOFC descritos na literatura aberta são classificados como rígidos, de acordo com Singhal (24), e Fergus (8). Esta quase unanimidade é devido ao fato de que os selantes classificados como “sob compressão” necessitam de uma carga aplicada que torna complexa o projeto da célula e aumenta os custos de fabricação. Entretanto, mesmo apresentando vantagens tecnológicas, os selantes rígidos, em virtude de sua natureza, podem gerar tensões sobre a frágil estrutura eletrólito/eletrodos, levando a fraturas dos componentes cerâmicos e até mesmo danos ao próprio selante, caso não se

tome precauções quanto ao CET dos materiais que compõem uma unidade de célula.

Portanto, novos conceitos cujo foco seja minimizar as tensões internas nas condições estacionárias e transiente têm sido o principal desafio conceitual e tecnológico para o desenvolvimento de selantes classificados como rígidos (17).

Embora alguns vidros contendo metais alcalinos sejam usados como selantes em SOFC's, geralmente estes são evitados em razão da possibilidade de reagir com outros materiais do empilhamento das células, e também por aumentarem a volatilidade do cromo, o qual é largamente usado tanto como interconector metálico quanto em cerâmicos (25).

Uma limitação inerente a qualquer liga que contenha cromo, nas condições de operação das SOFC's, é a formação de espécies voláteis (Cr^{6+}) que, consequentemente, pode causar o envenenamento do compartimento catódico. Entretanto, pesquisas vêm sendo realizadas propondo alternativas de interconectores que dispõem de revestimentos de óxidos que neutralizam os átomos de cromo (26). Deste modo, a cinética da oxidação de Cr (difusão), material que faz parte da composição dos interconectores tais como a liga metálica Crofer22APU®, tem sido reduzida modificando sua composição pela adição de óxidos de elementos de terras raras como: La, Ce e Y (16, 27–30).

Abordagens que relacionam propriedades térmicas/composicionais /estruturais têm sido descritas por diversos autores. Reis *et al.* (31) Meidhardt (32) descreveram o grau de cristalização em função do tamanho de partícula e, deste modo, cinéticas de devitrificação mais altas são obtidas com menor tamanho de partículas e se relacionam aos efeitos de cristalização superficial.

A estabilidade vítrea frente à cristalização também é afetada pelo tamanho de partícula, segundo Fergus (8), indicando que nesta forma é mais difícil controlar a cristalização quando pós de vidro apresentam menor granulometria ($<20\text{ }\mu\text{m}$) do que partículas com tamanho $>45\text{ }\mu\text{m}$ que apresentam cristalização mais lenta.

3.4.1.1 Definição de vidros

Os vidros, devido às suas características estruturais, não apresentam um ponto de fusão definido ou temperatura *liquidus*, ou seja, a temperatura na qual a fase sólida coexiste em equilíbrio com a fase fundida (33). Ao contrário da temperatura de Fusão (T_m), que representa uma transição termodinâmica de primeira ordem, acompanhada por uma descontinuidade no volume específico, a Temperatura de Transição Vítrea (T_g) não é uma temperatura bem definida, mas sim um intervalo de temperatura (34).

Na Figura 3 é ilustrada a variação de volume em função da temperatura entre um vidro e um cristal da mesma composição química. Quanto mais rápido o resfriamento do líquido, maior será o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) para o vidro obtido.

FIGURA 3 – Relação entre os estados: vítreo, líquido, e sólido

Zachariasen (35) estabeleceu as bases estruturais para a formação de vidros por fusão/resfriamento e foi o primeiro a propor que a estrutura atômica nos vidros era caracterizada por uma rede tridimensional estendida, que apresenta

ausência de simetria e periodicidade e, ainda, que as forças interatômicas são comparáveis às de um material cristalino com a mesma composição – conhecida como a “hipótese da rede aleatória” de Zachariasen. Segundo este autor, “deve ser francamente admitido que não conhecemos praticamente nada sobre a estrutura atômica dos vidros”.¹ Até o presente, após 82 anos da publicação do trabalho pioneiro de Zachariasen (35, 36), os sistemas vítreos mais estudados, por exemplo os baseados em SiO₂ e B₂O₃, ainda são objeto de controvérsia, mesmo depois do seu estudo por meio das ferramentas de elucidação estrutural da física e da química do estado sólido atualmente disponíveis (35).

Normalmente, a maioria dos vidros é formada por compostos inorgânicos, porém, os vidros metálicos e os vidros orgânicos são bastante estudados atualmente. Pode-se fabricar vidros inorgânicos, que não contêm sílica na sua formulação. Portanto, material de partida para formulações não pode ser usado como critério para definir vidros. A definição de vidro ainda encontra imprecisões, e na literatura científica ainda existem definições que carecem de rigor conceitual.

Gupta (34) afirmou que algumas definições de vidros são errôneas, pois consideram como vidros os sólidos amorfos. Os sólidos não-cristalinos podem ser subdivididos em: vidros e sólidos amorfos, portanto seriam dois tipos de materiais distintos, já que diferem tanto termodinamicamente quanto estruturalmente. Sólidos amorfos não apresentam relaxamento estrutural para o estado líquido e, conseqüentemente, não apresentam uma transição vítrea. Em vez disso, após aquecimento, tanto pode relaxar para outro estado sólido, passar por uma transição de primeira ordem para o estado líquido super-resfriado, ou até cristalizar-se.

Portanto, um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não cristalinos seriam aqueles materiais que apresentam uma rede com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não cristalino seria um vidro quando apresenta o fenômeno de

¹ “It must be frankly admitted that we know practically nothing about the atomic arrangement in glasses”. (ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 196, n. 1, p. 3841–3851, 1932)

transição vítrea. Consequentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibem a transição vítrea (34).

Diante do acima exposto, um vidro poderia ser definido como um sólido não-cristalino, por consequência, apresenta ausência de simetria e periodicidade a longo alcance, que exhibe o intervalo de temperaturas em que se dá início à relaxação estrutural (transição vítrea), podendo ser obtido a partir de qualquer material de partida, inorgânico, orgânico ou metálico e formado por uma grande variedade de processos tais como: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel (34).

3.4.1.2 Extensão à hipótese da Rede Aleatória: Dietzel e a Regra da Aditividade

Dietzel (37) ampliou as considerações de Zacariasen a respeito de sua hipótese da rede aleatória, aplicando a influência da interação de forças existentes entre cátions e ânions durante o processo de resfriamento dos vidros, utilizando-se do princípio físico da força de atração e repulsão de cargas em função da distância.

Portanto, considerou a influência da intensidade dos campos dos cátions constituintes na rede vítrea levando em conta as interações de Coulomb (38–40). Dietzel introduziu o termo “intensidade de campo”(F) para caracterizar o efeito para um único cátion, assumindo que o ânion seja o oxigênio(O^{2-}). Deste modo, a interação de forças entre cátions e ânions(F), durante a solidificação de uma mistura, é expressa pela seguinte relação:

$$F = \frac{Z_C}{a^2} \quad [2]$$

Onde:

F= Força de interação de entre cátions e ânions ou intensidade de campo

Z_C = Valência do cátion

$a = r_C + r_{O^{2-}}$ (raio do cátion + raio do O^{2-})

Na Tabela 4 é exemplificada a relação entre a classificação de Zachariasen (modificadores, formadores, e intermediários) e o modelo de

intensidade de campo proposto por Dietzel. Para modificadores de rede ($F \approx 0,1$), para formadores ($F = 1,4$ a 2) e para intermediários ($0,4 \leq F \leq 1,3$). O aumento da intensidade de campo (F) representado na Equação (2) implica em alta energia de ligação entre cátion-oxigênio.

O conceito proposto por Dietzel apresenta explicações para o comportamento de uma composição vítrea que não poderiam ser entendidas baseadas somente nas hipóteses de Zachariasen. O conceito da eletronegatividade atribuído a Pauling conduz a uma classificação semelhante, entretanto, neste trabalho, será adotada a abordagem da “intensidade de campo”², que é a mais aplicada na tecnologia vítrea (38).

TABELA 4 – Classificação de cátions para sistemas vítreos de acordo com Dietze (38–40)

Classificação de Cátions	$\frac{Z_C}{a^2}$ (unidades de Valência)
Formadores	$>1,3$
Intermediários	$0,4 \leq F \leq 1,3$
Modificadores	$< 0,4$

Segundo Mahapatra (9, 41), de acordo com a “regra da aditividade”, as propriedades dos selantes vítreos podem ser previstas e/ou modificadas variando os constituintes para uma dada composição vítrea. O termo “aditividade” implica que a contribuição de um óxido particular para as propriedades físicas dos vidros são proporcionais às suas concentrações, ou seja:

$$P = \sum_{i=1}^n C_i P_i \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

P é a propriedade a ser estimada (ex: CET, Tg)

Pi são os fatores ponderados ou contribuição específica

² No texto, o termo intensidade campo, ou força de campo, quando houver, representará a intensidade de força de ligação entre cátion-oxigênio em unidades de valência (u.v.).

Ci a concentração do i-esimo componente

n é o número total de componentes no sistema vítreo considerado.

Entretanto, desvios da regra da aditividade são frequentemente observados devido à interação a curto-alcance dos diversos tipos de modificadores. Esse fenômeno é chamado de “efeito dos íons combinados”. Portanto, existem exceções a esta abordagem: (i) o desvio da “regra da aditividade” devido ao efeito dos íons combinados na rede vítrea, (ii) a anomalia do Boro e (iii) a ausência de dados a respeito da relação entre as propriedades térmicas, composicionais e estruturais .

3.4.1.3 Estrutura dos Vidros Silicatos

A estrutura da sílica vítrea proposta por Zachariasen (35), é representada por um tetraedro tetra-coordenado formado por sílica-oxigênio, sendo utilizado como representação das unidades básicas formadoras da rede vítrea. Esta estrutura total poderia ser vista como uma rede de tetraedros de sílica-oxigênio que ocasionalmente quebra a sua conectividade formando NBO's.

Um sistema de nomenclatura que descreve a concentração de oxigênios-ponte, oxigênio que liga dois tetraedros pelos vértices, fazendo uma ponte, e oxigênios não pontes por cada tetraedro de sílica, é conhecido como a notação Qn (unidades quaternárias), onde o índice n representa o número de oxigênios-ponte. Um tetraedro completamente ligado à rede vítrea, por meio de oxigênios-ponte (estrutura tri-dimensional com ligações cruzadas), é designado como Q4, cadeias ramificadas e silicatos em folha Q3, anéis e grupos conectados são unidades Q2, pares de tetraedros de silicatos (SiO_4^{4-}) isolados como Q1, enquanto que um tetraedro isolado sem oxigênios-ponte é designado como uma unidade Q0. O valor de n, portanto, indica o número de oxigênios-ponte em um dado tetraedro.

O cálculo das unidades Qn baseia-se no conhecimento prévio de uma determinada estrutura. Neste caso, a sílica vítrea, a qual é definida como sendo composta por 100% de unidades Q4. A adição de um óxido modificador qualquer, por exemplo, RO (onde R representa o cátion), formará NBOs. As características básicas de várias unidades Qn são sumarizadas na Tabela 5 (39).

TABELA 5 – Características das unidades Qn

Característica	Q ₄	Q ₃	Q ₂	Q ₁	Q ₀
Oxigênio-ponte	4	3	2	1	0
Oxigênios-não ponte/tetraedro	0	1	2	3	4

Habitualmente, a rede é considerada um conjunto de vértices (representando centros de átomos) conectados por fortes ligações de curto alcance (ou seja, covalentes), logo, existe um caminho de ligação entre quaisquer dois vértices. De acordo com este ponto de vista, os sistemas fracamente ligados não possuem estrutura de rede. As redes podem ser cristalinas (com periodicidade de translação, que é uma forma especial de ordem de posicionamento a longo alcance), *quasi*-cristalina (tendo ordem posicional de longo alcance sem periodicidade translacional) ou não-cristalina (por falta de ordem posicional de longo alcance). Aqui, o termo ordem de curto alcance (*Short Range Order*) é utilizado em lugar do poliedro de coordenação. Na Figura 4 são representadas as combinações de unidades Qn (39).

FIGURA 4 – Espécies Q_n designadas como unidades estruturais em composições vítreas de silicatos. [Descrição no texto]

3.4.1.4 Habilidade de formação vítrea *versus* estabilidade vítrea

A habilidade de formação vítrea, do ponto de vista das teorias cinéticas, pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema em se cristalizar durante o resfriamento do fundido. Logo, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos (42).

Entretanto, as duas etapas podem ocorrer simultaneamente, embora possam ser distintas com relação à lei de velocidades que obedecem. A etapa de nucleação é importante, pois, se não houver núcleos presentes, a cristalização jamais ocorrerá. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, portanto, o material, ainda poderá ser considerado um vidro. Neste contexto, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado (42).

Dentre os fatores que favorecem a formação dos vidros, o mais importante, sem dúvida, é o intervalo entre T_g e T_m (Figura 3). Considerando que a formação de um vidro requer o resfriamento a partir de T_m até T_g , um intervalo pequeno entre T_g e T_m indica que uma composição pode formar vidro com maior facilidade. A justificativa pode ser dada considerando que, se o intervalo entre a T_g e T_m é pequeno, a perda da mobilidade das cadeias ocorre com bastante rapidez. Consequentemente, uma grande diferença de composição entre o cristal e o líquido irá dificultar a separação da fase cristalina.

Sakka e Mackenzie (43) estabeleceram a chamada regra dos "dois terços", afirmando que, para a grande maioria dos sistemas formadores de vidro, a relação entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão T_m , é da ordem de dois terços:

$$T_g/T_M \cong 2/3 \quad (4)$$

Temperaturas expressas em *kelvin*

Enquanto a habilidade para formar um vidro é definida em termos da resistência à cristalização durante o resfriamento de um fundido, a estabilidade do vidro, por outro lado, é a resistência à cristalização durante o reaquecimento do vidro. Esta última se torna importante nos processos que envolvem o redesenho de um vidro já pronto, tais como o processamento de fibras ópticas, ou, como neste caso, para a obtenção de um vitrocerâmico desenhado para atuar como selante em SOFC's. Embora estas duas propriedades não sejam idênticas, são frequentemente confundidas. É comum assumir que um vidro que apresente insuficiente habilidade de formação vítrea será também pouco estável e apresentará uma baixa resistência à cristalização. Isto nem sempre ocorre, como exemplo pode-se citar os vidros de alumino silicatos de cálcio, que exibem insuficiente habilidade de formação vítrea, mas uma vez formados se mostram estáveis. Muitas outras composições vítreas exibem comportamento semelhante (33).

A estabilidade vítrea é caracterizada pela diferença entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a ocorrência do início da cristalização (T_x), para uma amostra aquecida a uma determinada taxa linear de aquecimento.

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad [6]$$

A exata definição espacial de T_x e T_g , ou seja, onde estes pontos se localizam na escala de temperatura do termograma, é objeto de preferência do pesquisador, bem como a escolha da taxa apropriada de aquecimento para os ensaios. Normalmente, se define a T_x como a temperatura do primeiro máximo exotérmico no espectro térmico, alguns autores a definem como a temperatura extrapolada do início da cristalização relacionada à primeira exoterma de cristalização. Outros autores preferem normalizar a expressão (2) por T_g , T_x ou T_m , (temperatura de fusão) da fase cristalina envolvida, para comparar o comportamento de vidros que se cristalizam em intervalos diversos de temperatura (38).

Hruby (40) propôs o parâmetro K_H , obtido por termogramas (ADT ou DSC), que mede a estabilidade do vidro frente à cristalização durante o aquecimento de vidros. O parâmetro de Hruby é definido pela expressão:

$$K_H = \frac{T_X - T_g}{T_m - T_X} \quad [5]$$

Onde T_X , T_g e T_m são definidos como: início cristalização (no aquecimento), a transição vítrea e temperaturas de fusão, respectivamente, estimados pela análise térmica. De acordo com Hruby, quanto maior K_H para um determinado sistema vítreo, maior será sua estabilidade contra a cristalização durante aquecimento e, possivelmente, maior seu grau de vitrificação quando submetido a resfriamento.

Diante do exposto, não há um único critério universalmente aceito para definir a estabilidade vítrea. O mais importante é que as composições sejam comparadas usando sempre o mesmo critério. E este procedimento garante que os resultados obtidos sejam similares mesmo usando parâmetros diferentes, mas com significados similares. O que se evidencia é que entre os critérios para se selecionar um selante vítreo, os mais importantes são: o intervalo de temperatura entre a transição vítrea e início da cristalização, e também o Coeficiente de Expansão Térmica (CET).

O coeficiente de expansão térmica (CET) do selante deve ser compatível com o de outros componentes da célula, tais como eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), ou com os interconectores, para minimizar as tensões termomecânicas decorrentes dos diferentes comportamentos de expansão e retração durante as ciclagens térmicas das células com distintos CET's. Kumar *et al.* (44) relataram que um CET em torno de 8,0 ppm/°C é compatível com as exigências funcionais para selantes, e podem ser comparados por aproximação aos coeficientes dos outros componentes das SOFC's, como interconectores (10,6 ppm/°C) e eletrólito (10,0 ppm/°C). Portanto, valores adequados de CET para selantes vitrocerâmicos podem ser da ordem de ≥ 8 a 12 ppm/°C (7–10,17,18).

3.4.1.5 Parâmetro de sinterabilidade (Sc)

Uma adequada sinterização durante o processo de selagem também é um requisito fundamental para esta aplicação. O processo de selagem deve ser avaliado durante o aquecimento, nas condições de trabalho das SOFCs. Uma vez que o procedimento utilizado para a aplicação de selantes vitrocerâmicos consiste na aplicação de um pó vítreo compactado, que é aquecido acima da temperatura de transição vítrea, T_g , uma competição entre a sinterização e a cristalização ocorre. Portanto, em se tratando de materiais vítreos, a densificação é obtida através do fluxo viscoso, que é responsável pelo transporte mássico que produz a densificação a temperaturas ligeiramente mais elevadas do que a temperatura de transição vítrea (42, 45, 46).

A ordem desejada de eventos em um processo de sinterização da composição vítrea ocorre quando o processo de sinterização é concluído antes do começo da cristalização. Nestas condições, obtêm-se materiais densos. Infelizmente, o processo de densificação nem sempre segue a sequência descrita acima. De acordo com a composição do vidro, a cristalização pode também ocorrer antes ou simultaneamente com o processo de sinterização. Geralmente, estas condições levam a materiais parcialmente sinterizados e consequentemente porosos (46).

Vários autores têm discutido a competição entre sinterização e cristalização, Uhlmann *apud* Prado; Nascimento *et al.* (42) combinou curvas de transformação TTT (temperatura, transformação, tempo) para descobrir se a densificação de um material vítreo poroso sem cristalização simultânea seria possível. Zarzycki *apud* Prado; Nascimento *et al.*; Nascimento; Smiljanic *et al.* (42, 45) observou que a densificação e cristalização são igualmente dependentes da viscosidade; assim, uma diminuição da viscosidade faz com ambos os processos sejam acelerados.

Devido a este fato, Scherer (47) mostrou que a competição real ocorre entre as forças motrizes para sinterização e cristalização. Enquanto que a força motriz para a sinterização – a energia superficial sólido-vapor – é independente da temperatura, a força motriz para cristalização depende em grande medida da temperatura. Portanto, uma temperatura de sinterização acima do intervalo, no qual a força motriz para a cristalização é muito alta, favorecerá a sinterização.

Este comportamento pode ser avaliado por meio do parâmetro de S_C , ou parâmetro de sinterabilidade, proposto por Lara *et al* (42, 45, 48) que estima a competição entre a sinterização e a cristalização do vidro durante o aquecimento. O parâmetro de sinterabilidade é proposto para avaliar as condições de sinterização de vidro das composições estudadas e é definido como:

$$S_C = T_x - T_{MS} \quad (7)$$

Onde:

T_x = temperatura inicial de cristalização

T_{MS} = temperatura de máxima retração

A diferença entre o início da cristalização e a temperatura de máxima retração é uma medida da capacidade de sinterização contra cristalização: quanto maior esta diferença, mais independente é a cinética de ambos os processos. A competição entre a cinética de sinterização e de cristalização, que ocorre durante a preparação de um vitrocerâmico, é caracterizada por dilatometria acompanhada de microscópio óptico combinada com termogramas DSC nas mesmas condições de taxas de aquecimento (49).

3.4.1.6 Vitrocerâmicos

Vitrocerâmicos são materiais compósitos obtidos pela cristalização controlada de um vidro. O fenômeno da desvitrificação ou cristalização nos vidros ocorre com o aumento de temperatura favorecendo as precipitações ou formação de fases cristalinas de maior estabilidade, ou seja, com menos energia livre de formação do que seu estado vítreo equivalente. Evidentemente, irá depender a composição química destes materiais. A previsão das fases pode ser observada na carta termodinâmica ou nos diagramas de equilíbrio referentes aos sistemas analisados (50). A devitrificação é o resultado do processo de nucleação de cristais seguido de seu crescimento que ocorre nos vidros quando estes são submetidos a temperaturas acima de T_g e menores que T_m (38, 51).

Os primeiros núcleos estáveis em um processo de cristalização irão ocorrer quando a solicitação de redução de energia com a formação de uma fase ordenada (cristalina) for maior. Este processo pode ocorrer tanto na superfície do material (redução da energia de superfície) como no interior, quando as

composições precursoras da fase cristalina forem homogêneas. Esse comportamento também pode ser previsto ao se utilizar os diagramas de equilíbrio de fase reportados, principalmente os que apresentam superfícies *liquidus* de equilíbrio termodinâmico (52, 53).

O efeito do processo de cristalização altera de modo substancial o comportamento de CET (que, como já anteriormente mencionado, é uma importante propriedade térmica para seleção de selantes para uso em SOFC). Como o CET é uma função do volume médio, e as variações de expansão térmica ocorrem para cada transição de fase, a formação de cristais com CET's diferentes do estado vítreo inicial modificam o comportamento de expansão do vitrocerâmico formado. Na Figura 5, por exemplo, é demonstrado que os coeficientes de expansão térmica para os vidros pertencentes aos sistemas BaO-SiO₂-MgO e BaO-ZnO-SiO₂ sobem com o aumento de conteúdo de BaO, em sistemas onde se mantém constante as concentrações de SiO₂ (54).

FIGURA 5 – Efeito do bário sobre os coeficientes de expansão térmica (CET) dos vidros nos sistemas BaO-SiO₂-MgO e BaO-ZnO-SiO₂ (8)

Nestes sistemas, o aumento no coeficiente de expansão térmica pode ser atribuído à formação de Silicato de Bário (BaSiO₃), que exibe um elevado coeficiente de expansão térmica entre $(12 \rightarrow 14) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, em comparação à

esteatita, MgSiO_3 : $(7 \rightarrow 9) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Entre os componentes dos vitrocerâmicos deve ser considerada a presença do alumínio. Este pode apresentar coordenação tetraédrica e, desta forma, substituir o silício na rede vítrea, entretanto, com o aumento de sua concentração, em geral, apresenta coordenação trigonal e desta forma atua como um modificador de rede (55). Devido a esse duplo papel, o óxido de alumínio Al_2O_3 tem sido relatado tanto como inibidor quanto promotor da cristalização. Este aspecto também pode ser previsto em função da possibilidade termodinâmica estabelecida nos diagramas de equilíbrio. Na Tabela 6 apresentam-se uma série de modificadores que são adicionados a fim de alterar as propriedades dos vitrocerâmicos (7–10,17,18).

TABELA 6 – Modificadores mais comuns para selantes vitrocerâmicos

Modificador	Função
Al_2O_3	Exerce controle sobre a viscosidade através da velocidade de cristalização
B_2O_3	Reduz CET, T_G , T_x e a viscosidade e melhora o molhamento
BaO , CaO , MgO	Reduz T_G e T_x e aumenta CET nos vitrocerâmicos
Cr_2O_7 , V_2O_5	Reduz a tensão superficial
La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3	Usado como modificador de viscosidade e como estabilizador do CET ao longo do tempo
CuO , NiO , CoO , MnO	Aumenta a superfície de aderência
TiO_2 , ZrO_2 , SrO	Agentes de nucleação

Como os selantes vitrocerâmicos e o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria são em geral compatíveis quimicamente, silicatos contendo bário, cálcio e/ou magnésio têm sido relatados como formadores de interfaces aderentes e estáveis com a zircônia estabilizada com Ytria. Neste caso, as reações se dão predominantemente com os materiais interconectores, principalmente devido à presença do cromo, que tipicamente compõe tanto materiais interconectores:

cerâmicos ou metálicos. Embora os vitrocerâmicos oriundos de vidros silicatos sejam os selantes mais utilizados, outros sistemas têm sido investigados, por exemplo, à base de fosfato. Estes vidros, no entanto, geralmente apresentam baixo coeficiente de expansão térmica (19, 54, 56–62).

3.4.1.7 Imiscibilidade em sistemas vítreos

As regiões de imiscibilidade em sistemas vítreos binários e ternários são normalmente representadas como curvas de imiscibilidade ou contornos de imiscibilidade, em um diagrama isobárico composição (%) vs temperatura (T), onde são plotadas as composições das fases estáveis que coexistem no sistema em função da temperatura (Figura 6).

O tratamento teórico da separação de fases em sistemas vítreos é baseado na termodinâmica de mistura das fases e na aplicação dos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. O mecanismo de separação de fases determina que tipo de microestrutura o sistema vítreo apresentará, e também exerce forte influência sobre importantes propriedades, notadamente: T_g , viscosidade, condutividade elétrica, durabilidade química (63).

Portanto, como pode ser verificado na Figura 6, a separação de fases em sistemas vítreos ocorre de modo a formar duas fases vítreas. A região de imiscibilidade está localizada entre as linhas de imiscibilidade e a de temperatura de transição vítrea (T_g). O tipo de separação de fases é afetado principalmente pela razão entre as duas fases vítreas imiscíveis (64–66).

A região de imiscibilidade está localizada entre a cúpula (domo) de imiscibilidade e a linha de temperatura de transição vítrea (T_g). O tipo de separação de fases é afetado principalmente pela razão entre as duas fases vítreas imiscíveis. A morfologia tipo gotícula ocorre para as composições vítreas localizadas dentro da região de imiscibilidade (regiões II e III), enquanto a separação de fases do tipo espinodal (ou interconectada) ocorre para as composições localizadas no centro da região de imiscibilidade (região I).

FIGURA 6 – Diagrama de fases esquemático mostrando as zonas de imiscibilidade líquido-líquido e o seu contorno de fases em uma composição vítrea

Na região de imiscibilidade, os vidros de composição homogênea irão apresentar separação de fases em duas fases vítreas imiscíveis, entre a temperatura consoluta superior (T_{cs}), que é a temperatura acima da qual a mistura líquida não se separa em duas fases para nenhuma composição, e a temperatura de transição vítrea, T_g . As composições das fases são determinadas pela interseção da linha de amarração (*tie-line*) horizontal (a-b) com a curva binodal, a curva que separa as duas fases. Quanto às quantidades de cada fase, essas são determinadas pela regra da alavanca (52, 53).

Existem basicamente dois mecanismos pelos quais a separação de fases pode ocorrer em vidros. O primeiro mecanismo é similar à precipitação de cristais em uma dada composição, onde um núcleo é formado e então cresce com o tempo. Por analogia, o mecanismo é chamado nucleação e crescimento. Os mesmos fatores que controlam a formação de cristais também podem afetar a separação de fases por esse mecanismo. O segundo mecanismo envolve a

variação gradual na composição das duas fases até que seja alcançado o limite de solubilidade (67, 68).

A morfologia tipo gotícula ocorre para as composições químicas perto dos lados da região de imiscibilidade, enquanto na do tipo espinodal (ou interconectada) a separação de fases ocorre para as composições próximas do centro da região de imiscibilidade. A composição de vidros escolhida no presente estudo está localizada no centro da cúpula de imiscibilidade (38).

Os mecanismos de nucleação e crescimento e decomposição espinodal resultam em diferentes microestruturas no vidro formado, como a nucleação e crescimento se assemelham à cristalização, a microestrutura formada por esse processo tem alguma similaridade com a encontrada em amostras que sofrem cristalização. O crescimento ocorre em núcleos individuais, isolados, portanto, as regiões de segunda fase são separadas. Sendo a segunda fase líquida, a energia superficial será minimizada para a configuração em gotículas(40).

Assim, a fase secundária ocorrerá como sendo gotículas isoladas de uma composição em equilíbrio aleatoriamente dispersa ao longo da matriz da outra composição em equilíbrio. A conectividade local entre as gotículas pode eventualmente ocorrer quando estiverem localizadas próximas uma da outra, em uma determinada região, entretanto, a conectividade da fase de menor composição geralmente será mais restrita (14, 67, 69,70).

A morfologia desenvolvida pela decomposição espinodal será bem diferente daquela apresentada pela imiscibilidade classificada como nucleação e crescimento. Ambas as fases, na decomposição espinodal, mudarão contínua e gradualmente suas composições até alcançar as composições dos líquidos em equilíbrio. A interface entre as fases serão inicialmente bem difusas, porém, acentuadas com o tempo. A segunda fase será regularmente distribuída no espaço e caracterizada por tamanho regular; ambas as fases apresentarão um alto grau de conectividade, tal morfologia é chamada interconectada ou *worm-like*, devido ao grau de conectividade (38–40).

O fenômeno da imiscibilidade, muitas vezes erroneamente associado apenas à insuficiente homogeneização dos óxidos constituintes na formulação vítrea, não é mais considerado uma exceção ou apenas flutuação estatística decorrente de condições excepcionais. Segundo Vogel (40), a imiscibilidade está

mais para regra do que exceção nos sistemas vítreos, e a sua observação depende apenas da técnica de microscopia adequada. Trata-se, portanto, de um processo estrutural, um fenômeno passível de tratamento teórico (66, 71, 72).

3.4.2 Selantes sob compressão (*compressible sealants*)

Os selantes sob compressão se apresentam como os mais promissores com relação ao ajuste do coeficiente de expansão térmica, entretanto, seu desenvolvimento tecnológico ainda se encontra em estágio inicial (7). Entre as principais vantagens do uso destes tipos de selante, pode-se citar a capacidade de desacoplamento dos componentes do empilhamento, evitando, dessa forma, o desenvolvimento de tensões durante a sua fabricação, operação e ciclos térmicos. Apresentam como desvantagens: pouca estabilidade frente aos critérios exigidos para um selante ideal e a necessidade de uma estrutura mecânica de carga para manutenção da tensão compressiva. Deve-se considerar, ainda, o efeito em longo prazo da carga compressiva sobre a estabilidade dimensional com os outros componentes, o qual ainda não foi totalmente esclarecido (9).

Uma das alternativas para o uso de selantes submetidos à compressão é utilizar materiais à base de mica. Micas pertencem a uma classe de minerais conhecidos como Filossilicatos que são compostos por folhas de silicato tetraédricas, conhecidas por sua alta resistividade, estabilidade na constante dielétrica/capacitância e baixa perda de potência elétrica. Como consequência, os filossilicatos são utilizados extensivamente em dispositivos eletrônicos (57).

A fórmula geral para o mineral mica é: $AB_{2-3}(X, Si)_4O_{10}(P, F, OH)_2$, na maioria das micas, “A” representa o íon potássio, o íon B representa o alumínio, lítio, ferro, zinco, cromo, vanádio, titânio, manganês, e/ou magnésio, X representa normalmente o íon alumínio, mas também pode ser berílio, boro e /ou ferro. Dois tipos de mica geralmente são considerados com potenciais para uso em selantes: Muscovita, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$, e flogopita, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Ambas apresentam estruturas de camadas que são fracamente ligadas por íons potássio, as quais permitem perfeita clivagem das micas tanto do tipo muscovita como flogopita. Como mostrado esquematicamente na Figura 7 A, a aplicação de pressão e sobreposição das placas de mica pode resultar muitas vezes em um selante permeável ao gás (57).

FIGURA 7 – Selantes baseados em mica. (A): selantes planos de mica – as setas indicam vazamento de gases, (B): selantes híbridos de mica com inter-camadas vidro-interconector (73)

Nesse tipo de selante, a maior fonte de vazamento está localizada na interface entre a mica e o metal ou a cerâmica. Em geral, busca-se minimizar este fato aplicando-se uma camada, metálica ou vítrea, na superfície da mica, para formar o que se denomina de selante híbrido. Este tipo de selante é representado na Figura 7 B. Um método alternativo para combinar mica e metal é aplicar a mica em pó nas lacunas em um selante metálico de conformação levemente ondulada ou com superfície irregular. Verifica-se que importantes aspectos físicos são desafios a serem estudados pela engenharia de selantes com a possibilidade de somar as características do selante à base de mica com selantes vítreos, visando potencializar as boas características de ambos os sistemas (57).

Chou *et al.* (57) ao realizarem seus estudos de estanqueidade com várias composições e formas de mica observaram, em todos os casos, que a utilização de interconectores adequados diminui a velocidade de vazamento, ou seja, contribui também para o aumento da estanqueidade do sistema. Simner *et al* verificaram que, em temperaturas próximas as de uso nas SOFC's (800°C), a degradação de selantes baseados em mica foi mínima com a aplicação de uma camada de vidro compatível sobre papel de mica.

3.4.2.1 Desenvolvimento de selantes para SOFC

Meinhardt *et al.* (32) obtiveram micrografias eletrônicas das amostras vítrocerâmicas baseadas em alumino silicato de bário, mostrando que quando submetidas a 750°C em ar por 50, 730 e 1200h, ocorreu a formação de três fases cristalinas: BaSiO_3 , $\text{BaAl}_2\text{SiO}_3$ (cristais cinzas-escuros com formato de agulhas) e $\text{BaAl}_2\text{SiO}_2$ (cristais largos em bloco de cor cinza). O silicato de bário (BaSiO_3) permanecia como o componente cristalino primário, mesmo a exposições prolongadas (1200h).

Smeacetto *et al* (21) descreveram o desempenho de selantes baseados em Alumino silicatos de Na-Ca, na interface selante/interconector em células suportadas pelo anodo, concluindo que os vitrocerâmicos resistem a meios corrosivos severos quando expostos a 500h em atmosferas de $\text{H}_2/3\text{H}_2\text{O}$. Os autores relatam que uma pequena quantidade de Fe_2O_3 se forma mesmo que em concentrações termodinamicamente desfavoráveis, provavelmente devido às condições cíclicas de temperatura e à natureza diversa dos materiais envolvidos que configuram uma condição transiente distante das condições de equilíbrio, que é a condição na qual os dados termodinâmicos foram obtidos.

Algumas propriedades eletroquímicas e microestruturais na faixa de temperaturas intermediárias, foram estudadas por Lin *et al.* (74) que relatam a influência da redução das temperaturas de operação das células, relacionando a potência elétrica de saída das células com a densidade de corrente. Entretanto, nenhuma menção foi feita sobre a caracterização eletroquímica dos eletrodos e/ou componentes da célula.

Estudos relacionados com perdas de voltagem devido à polarização *Nernstiana* e/ou *Ohmnica* com suas propriedades estruturais e difusionais de

gases na temperatura de operação ($\approx 900^\circ\text{C}$), realizados por Zhu *et al.*, mostraram que ocorre a formação de fases não condutoras baseadas em Si segregada na interface anodo/eletrólito afetando, deste modo, tanto a estabilidade microestrutural quanto a eletroquímica dos eletrodos.

Lara *et al.* (75) caracterizaram o comportamento elétrico de vitrocerâmicos (RO-BaO-SiO_2 ($\text{R}=\text{Mg, Zn}$)) na temperatura de 500 a 850°C por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em conjunto com a análise térmica diferencial (ATD), constataram que as amostras se comportavam como isolantes, apresentando resistências maiores que 10^4 Ohm na faixa de temperaturas estudadas.

Goel *et al.* (23) sintetizaram uma série de vitrocerâmicos ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) com adição de BaO (6% m/m), visando ajustar os CET's e diminuir a reatividade dos vitrocerâmicos em contato com os interconectores sem o comprometimento das propriedades elétricas dos interconectores Crofer22 APU, nem a capacidade de vedação do vitrocerâmico. Foi observado que a adição de bário levou a uma substancial diminuição na condutividade elétrica, e a um aumento no CET dos vitrocerâmicos resultantes.

Pascual *et al.* (76) determinaram a região de formação vítrea em dois sistemas de equilíbrio de fases R-BaO-SiO_2 ($\text{R}=\text{Mg, Zn}$). Os materiais resultantes foram obtidos em três diferentes estágios: vítreo, parcialmente cristalino e totalmente cristalino. Os materiais no estado vítreo determinaram as regiões composicionais de formação vítrea e, com as temperaturas características (T_g, T_x, T_m) determinadas por análise térmica diferencial, mostraram que a sinterização dos pós vítreos foi completa antes do início da cristalização resultando, desta forma, em vitrocerâmicos mais densos, que apresentaram CET entre 9 a 12 ppm/ $^\circ\text{C}$.

Diante do exposto, dois critérios para a seleção de um selante vítreo adequado se destacam: a temperatura de transição vítrea (T_g) e o coeficiente de expansão térmica (CET). A temperatura de transição vítrea é importante porque o vidro deve fluir suficientemente para fornecer uma vedação adequada, mantendo ao mesmo tempo uma rigidez suficiente para a sua integridade mecânica. Além disso, T_g determina a resistência à cristalização durante o aquecimento, tomando a diferença com a temperatura de início de cristalização. A temperatura de

amolecimento (T_s) que pode ser determinada pela viscosidade, sendo uma medida mais direta das características de escoamento do vidro, poderia ser também utilizada. Entretanto, o comportamento da T_s normalmente segue a mesma tendência que a temperatura T_g , que é mais fácil de medir. Por este motivo, os dados para T_g estão mais disponíveis na literatura científica.

O coeficiente de expansão térmica, por sua vez, deve coincidir com outros componentes da célula, tais como: o eletrólito dióxido de zircônia estabilizado com ítria (YSZ) e o interconector, para minimizar as tensões térmicas. A meta para estes dois critérios (CET e T_g adequados), sugeridos por Geasee *et al.*, é mostrada na Figura 8, juntamente com os valores correspondentes para vidros e vitrocerâmicos, que são materiais investigados para uso como selantes em SOFC. Composições de vitrocerâmicos baseados em alcalino-terrosos são promissoras, pois, dependendo de sua composição, apresentam coeficientes de expansão térmica adequados para uso em SOFC (Figura 8).

FIGURA 8 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) e coeficientes de expansão térmica (CET) para materiais selantes em SOFC. [O retângulo representa o intervalo de CET proposto por Geasee *et al.*] (77)

Vários sistemas vítreos compostos por alumino silicatos contendo alcalino-terrosos têm sido reportados para uso como selantes em SOFC, além de outros dispositivos eletroquímicos que possuem componentes sólidos. Levando-se em consideração o fato de que os metais alcalino-terrosos têm diferentes propriedades químicas, como a intensidade de campo elétrico entre cátion-oxigênio, raio iônico e eletronegatividade, que podem exercer uma forte influência sobre T_g , T_s , CET, comportamento de cristalização, condutividade elétrica, bem como a reatividade dos vidros. Até esta data, os sistemas mais conhecidos que são utilizados para aplicações como selantes são: BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂, BaO-SrO-CaO-Al₂O₃ e BaO-SrO-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃. Como exemplo, uma patente de selante vítreo denominado G18, da Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), apresenta a seguinte composição: (9CaO-56BaO-5Al₂O₃-7B₂O₃-22SiO₂ %(m/m)) (8).

Sistemas vítreos compostos de alumino silicatos contendo bário demonstram menor T_g e T_s e os maiores valores de CET (Tabela 7) em comparação com outros que contenham alcalino-terrosos, por exemplo, vidros contendo CaO e SrO. Este comportamento pode ser explicado com base nos valores de intensidade de forças de campo entre cátions e oxigênio. A intensidade de campo da ligação cátion-oxigênio, de modificadores alcalino-terrosos, apresentam a seguinte tendência : Mg^{2+} (0,45-0,51 u.v.) > Ca^{2+} (0,33-0,35 u.v.) > Sr^{2+} (0,27) > Ba^{2+} (0,24 u.v.). Uma vez que a força característica de cátions Mg^{2+} é maior entre cátions alcalinos e alcalino-terrosos e menor entre os íons formadores de rede, pode-se supor que os cátions Mg^{2+} na rede vítrea poderiam existir tanto como modificadores quanto como formadores de rede (40). Assim, o CET aumenta diretamente com a diminuição da intensidade de campo dos cátions alcalino-terrosos, devido à ligação mais fraca associada à menor intensidade da atração cátion-oxigênio.

TABELA 7 – Sistemas vítreos compostos de alumino silicatos contendo alcalino-terrosos

MO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	T _g (°C)	T _s (°C)	CET (ppm/°C)
M=Metal alcalino-terroso			
Mg	620-700	620-735	4,7-8,1
Ca	710-724	≈740	7,9-8,1
Sr	660-800	660-838	6,8-11,5
Ba	600-790	656-940	4,1-11,8

A abordagem descrita até aqui se restringe, na maioria dos casos, ao ajuste das propriedades térmicas. Entretanto, para que um material seja um selante promissor, é necessário que se cumpra requisitos adicionais, como a propriedade de auto-cura, que é a recuperação da região de fratura durante o aquecimento. Esta característica em selantes vítreos pode contribuir para a diminuição da diferença de CET entre os vários componentes de uma célula a combustível de alta temperatura.

A vantagem desta abordagem é que materiais que apresentam consideráveis diferenças de CET podem potencialmente ser usados como selantes, pois, na temperatura de operação das células, as tensões termomecânicas podem ser aliviadas. Entretanto, ainda há desafios para fazer com que um material vitrocerâmico tenha características de auto-cura (*self-healing*) ou auto-recuperação, pois deve demonstrar estas propriedades próximas à temperatura de operação das células (≈900°C) e permanecer estável frente à cristalização por longos períodos de tempo, mantendo sua capacidade como selante.

Zhang *et al.* (78) verificaram que devido à formação de fases cristalinas contendo boro, o teor de B₂O₃ amorfo na matriz vítrea é reduzido aumentando deste modo a estabilidade térmica do vitrocerâmico resultante. Em seus estudos, eles propuseram um vidro com alto teor de B₂O₃ (>50% mol). Selantes com fases cristalinas, com espécies que contém boro, são atrativos em razão da sua melhor estabilidade térmica comparada com os análogos amorfos. As propriedades de auto-cura das espécies cristalinas podem estar correlacionadas com o fluxo viscoelástico das fases cristalinas em temperaturas próximas aos seus pontos de fusão.

Vitrocerâmico constituído por borato de cálcio com composição nominal de 50%CaO–50%B₂O₃(% Molar), desenvolvido por Zhang *et. al.* como alternativa para selante em SOFC, apresenta comportamento de “auto-cura” no qual pode ser verificada a mudança no formato das micro-indentações sobre a superfície do vidro-cerâmico monitorado em função da temperatura e com uma velocidade de aquecimento de 40°C/min. É evidente que as micro-indentações são atenuadas quando a temperatura aumenta de 820 °C). Finalmente, a esferização das micro-indentações podem ser observadas mantendo-se a amostra vítrea a 940°C por 4min, indicando que, para este sistema, a amostra pode se auto-reparar nestas condições. O comportamento de *self-healing* deste material pode estar relacionado a fluxo visco-elástico da fase cristalina CaB₂O₄ em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão.

Especial atenção tem sido dada aos selantes vítreos viscosos, os quais aliviam as tensões térmicas no empilhamento das células pelo fluxo viscoso do vidro residual nas condições de operação das células iT-SOFC (700°C a 900°C). Vidros com cristalização muito lenta, ou até sem apresentá-la, são chamados de vidros com comportamento de “auto-cura” (*self-healing*), propriedades estas desejáveis para operações em tempos longos, como os de operações das células, por exemplo, a 800°C por 40000 h. Entretanto, numa abordagem termodinâmica, estes materiais, muitas vezes, estão em condições bem próximas às favoráveis para que a cristalização ocorra (79).

A busca por materiais adequados para uso como selantes para SOFC se inicia com considerações de seleção de material que sejam baseadas em sua estabilidade nas severas condições de trabalho destas células, ou seja, faixas de temperatura entre 600 a 1000°C, em um potencial redutor do combustível (anodo) e num ambiente oxidante (catodo) que pode ser, inclusive, o ar.

Desta forma, os selantes devem ter como critério de seleção, além de sua integridade física com a temperatura, o fato de apresentarem resistência química simultânea em ambos os meios oxidantes e redutores, e devem ser eletricamente não condutores. Estes critérios solicitam, para uma seleção adequada, abordagens integradas baseadas em considerações sobre equilíbrio de fases e estabilidade térmica, inércia eletroquímica tanto sob o ponto de vista de interação com as atmosferas fortemente redutoras e oxidantes, como também considerando

a não condutividade elétrica em qualquer circunstância de pressão e temperatura usual de funcionamento da célula a combustível.

Ainda não é totalmente conhecido, e, portanto, não descrito na literatura disponível, discussão a respeito do mecanismo de corrosão, das condições termodinâmicas e cinéticas pelas quais as reações, como a formação de produtos de reação (por exemplo: cromatos de álcalis) e sua volatilidade quando em contato com o Crofer22APU, material usado como interconector em SOFC's (27).

3.5 Sistema ternário BaO-Al₂O₃-SiO₂ (BAS)

Na Figura 9 é demonstrado o sistema ternário BaO-Al₂O₃-SiO₂. Considerando-se o binário Al₂O₃-SiO₂, observa-se que ocorre formação apenas de mulita (Al₆Si₂O₁₃) com temperatura de fusão em torno de 1850°C. O ponto de fusão do SiO₂ ocorre em 1730 ±10°C. De acordo com o diagrama, o eutético SiO₂-mulita é localizado em 9% (m/m) de Al₂O₃, a uma temperatura de 1546°C. Os seguintes resultados confirmam a fusão congruente da mulita: (i) Apesar de alguma dispersão de pontos de dados, observou-se um máximo na curva de fusão a 1934°C; (ii) o ponto invariante 72% (m/m) de Al₂O₃ na temperatura de 1912°C foi detectado (80).

É bem conhecido que a sílica (como ocorre na natureza) aparece na forma de silicatos com vários metais, inclusive e com mais frequência, com alcalinos e alcalino-terrosos como o bário. Os vários silicatos de bário são também formados, como ilustra o diagrama mostrado na Figura 8: B3S, B2S, BS, B2S3, B5S8, B3S5 e BS2. O diagrama apresentado também mostra a formação do silicato misto (Ba₃Al₆SiO₁₆), de estrutura celsiana, com duas formas alotrópicas (α e β).

O principal ternário no sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ funde congruentemente à temperatura de 1750 ±10°C e apresenta um análogo natural ternário, conhecido como feldspato de bário (paracelsiana). Dois compostos foram sintetizados: α-celsiana (BaAl₂SiO₆), que se funde congruentemente à temperatura de 1400 ±10°C, e o β-celsiana (Ba₃Al₆SiO₁₆) que se funde com decomposição à 1550 ±10°C.

FIGURA 9 – Diagrama de fases do sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂. Onde é mostrada a região *subsolidus* (81)

As fases em equilíbrio no eutético ternário a 1122°C sanbornita-celsian-silica são mostradas na Tabela 8, ao lado de suas composição (82).

TABELA 8 – Composições das fases em equilíbrio no eutético ternário BAS

Temperatura (°C)	Tipo	Composição(m/m)			Fases em equilíbrio
		BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1122±7	Estético	35,2	9,5	55,3	Sanbornita, celsiana, tridimita
1296±3	Estético	19	15	66	Celsiana, tridimite, mulita
1554±4	Reação	26	27	47	Celsiana, mulita, alumina

A formação intermediária de vários silicatos de bário na evolução das fases até a formação da celsiana é também observada no diagrama ternário (BAS) da Figura 9. Durante o aquecimento, BaSiO₃ é formado primeiro, seguido da formação de di-silicatos de bário (BaSi₂O₅). Finalmente, BaSi₂O₅ reage com alumina para formar a hexacelsiana, credita-se à estrutura em camadas do BaSi₂O₅ a transformação final até hexacelsiana devido à conformação mais adequada dessas estruturas, permitindo que polimorfos da alumina sejam incorporados pelo BaSi₂O₅ e transformados, posteriormente, em compostos termodinamicamente mais estáveis, como α -Al₂O₃, durante a formação dos demais silicatos (83).

A avaliação das propriedades de todos os compostos ternários no sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ é relatada na literatura e suas propriedades de hermeticidade sob condições de cura hidrotérmica têm sido confirmadas por experimentos. As mais promissoras propriedades adequadas para aplicação de selantes para SOFC são encontradas nos compostos: BaSiO₃(BS), que apresenta CET entre 12-14 ppm/°C, Al₂O₃ ($\leq 6\%$ (m/m)) e atua como inibidor da formação da Cristobalita, evitando o aparecimento de trincas, e alta resistência mecânica (102MPa).

Na Tabela 9 são demonstradas as principais características das fases cristalinas formadas, especificamente dentro do triângulo de compatibilidade BS-B2S e BAS2, região escolhida para a obtenção dos vidros, em razão das suas propriedades térmicas e mecânicas.

TABELA 9 – Coeficiente de expansão térmica (CET) das fases cristalinas formadas nos vitrocerâmicos como previstas no triângulo de compatibilidades BaSiO₃-Ba₂SiO₃-BaAl₂Si₂O₈ (83)

Sistema	Fase	CET(ppm/ °C)
BaO-SiO ₂	BaSiO ₃	9-13
	Ba ₂ SiO ₄	14
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Hexacelsiana-BaAl ₂ Si ₂ O ₈	7-8
	Monocelsiana	2-3
	Ortocelsiana	5-7

O polimorfismo do BAS estequiométrico à pressão atmosférica é representado graficamente na Figura 10. Em temperaturas menores do que a temperatura de fusão da celsiana (1760°C), primeiro passa por uma transformação de fase no estado sólido em 1590°C , onde o BAS hexagonal (hexacelsiana) estável transforma-se na fase monoclinica (celsiana) que permanece estável termodinamicamente na temperatura ambiente.

44

No entanto, a transformação reconstitutiva hexagonal para monoclinica é extremamente lenta, o que faz com que a forma hexagonal de BAS persista em um estado metaestável, a temperaturas $<1590^{\circ}\text{C}$. Esta transformação é reversível e acompanhada por uma mudança de volume de aproximadamente 3%. No nível molecular, este tipo de transformação envolve movimentos cooperativos de átomos ou grupos de átomos.

Na temperatura de 300°C , a hexacelsiana metaestável sofre uma transformação de fase, que não envolve a difusão de átomos, rápida para α -hexacelsian (ortorrômbica BAS2), que é acompanhada por uma mudança de volume de $\approx 3\%$. No nível molecular, este tipo de transformação envolve movimentos cooperativos de átomos ou grupos de átomos. Estes movimentos são pequenos, usualmente menores que as distâncias interatômicas envolvidas, e os átomos mantêm as suas posições relativas. Por esta razão, a celsiana pode ser utilizada em aplicações estruturais. A celsiana é produzida por reações de estado sólido de sais precursores – carbonatos de bário e caulim foram usados como materiais precursores em investigações realizadas por Moya e Verduch (85). Durante a fusão, uma fase amorfa é formada, e, em seguida, cristaliza-se formando a hexacelsiana em temperaturas elevadas.

3.5.1 Estrutura cristalina da hexacelsiana

A representação esquemática da estrutura cristalina da α -hexacelsiana é representada na Figura 11. Embora a estrutura cristalina de α -hexacelsiana tenha sido resolvida desde 1958 por Takeuch (86), alguns detalhes desta estrutura ainda permanecem não totalmente esclarecidos. Na estrutura cristalina da hexacelsiana os íons de Ba^{2+} são ensanduichados entre camadas de anéis de seis membros tetraédricos duplos, com oxigênios, (não indicados na Figura 11), equidistantes a uma distância ligeiramente maior.

FIGURA 11 – Estrutura cristalina da hexacelsiana (87)

A configuração esquemática representada na Figura 12 mostra a transformação vidro $\leftrightarrow$ hexacelsiana. Verifica-se, nesta Figura, uma estrutura em camadas, semelhante à hexacelsiana (A), mas as camadas tetraédricas duplas não são totalmente formadas na estrutura do vidro. Os tetraedros estão parcialmente dispostos em forma de anéis de seis membros, porém, estes anéis são irregulares e não planares. As diferenças nas distâncias correspondentes podem ser atribuídas a estes anéis distorcidos (88).

FIGURA 12 – Representação esquemática da transformação hexacelsian↔ estrutura amorfa (vidro). [A disposição do bário nas estruturas é representada pelos círculos] (88)

Na estrutura cristalina da hexacelsiana (Figura 12 B), os íons Ba^{2+} são localizados entre camadas de anéis de seis membros tetraédricos duplos com seis átomos de oxigênio equidistantes e mais seis oxigênios, mais afastados. Esta é uma consequência dos diferentes papéis estruturais dos cátions Ba^{2+} neste tipo de estrutura. Em vidros que cristalizam silicatos de bário é típico de um cátion dopante estar diretamente ligado a um oxigênio não ponte, nos vidros baseados em alumino silicato de bário, o bário também assume um papel de compensador de cargas, podendo estar localizado em qualquer região nas proximidades de um ânion. Esta compensação de cargas em razão do bário, que apresenta carga $2+$, requer que dois oxigênios ligados aos tetraedros das unidades de formadores ocupem sítios próximos, um único átomo de bário pode simultaneamente compensar cargas de dois tetraedros. Portanto, faz com que a estrutura se torne mais rígida e invertida (82).

O sistema ternário $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi escolhido como base para as composições, pois este sistema (BAS) destaca-se nos seguintes aspectos que se relacionam às propriedades requeridas para selantes em SOFC's: coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com os demais componentes das SOFC's e boa resistência à corrosão nas condições de operação das células. Entretanto, os

estudos realizados não oferecem composições capazes de preencherem simultaneamente as características esperadas para selantes, nas condições de operação das SOFC's.

A maioria das composições vitreas baseadas no sistema BAS, sem adição de B₂O₃, descrita até esta data na literatura científica disponível, contém uma quantidade de BaO em torno de 50 % (m/m), com propensão para cristalizar a fase celsiana monoclinica (BaAl₂Si₂O₈) que apresenta baixa expansão térmica durante a operação das SOFC's (89, 90).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizados para este estudo os seguintes insumos: SiO_2 pureza 99% (m/m) MERCK (Alemanha), Ba(OH)_2 pureza 99,8 % (m/m) Baker Analysed Reagent (EUA), H_3BO_3 pureza 99,8% (m/m) Baker Analysed Reagent (EUA) e Al_2O_3 pureza 99% (m/m) ALMATIS Calcined Alumina (Alemanha).

4.2 Cálculos das composições vítreas para selantes

Para os cálculos de composição foi adotado o triângulo de compatibilidade B2S-BS-BAS, devido às propriedades de expansão térmica destes silicatos e da hexacelsiana, descritas anteriormente (Tabela 9). As composições estudadas e as relações de fase estão localizadas na região com alto teor de Bário do sistema ternário $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. As composições são apresentadas na Tabela 10.

4.2.1 Critério de escolha das composições

Neste estudo, as formulações foram calculadas baseadas no diagrama de fases do sistema $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figura 13). O binário BaO-SiO_2 neste sistema, apresenta a formação de vários silicatos de bário, entre estes, BaSiO_3 e Ba_2SiO_3 . Analisando o sistema $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, observa-se que a interação destes silicatos binários com o terceiro elemento do sistema, Al_2O_3 não foi estabelecido até o presente. Todas essas fases, quando cristalizam, contribuem significativamente para o aumento do CET, bem como das propriedades mecânicas do vitrocerâmico derivado.

Espera-se que a alumina (Al_2O_3) atue como formador de rede nas composições desenhadas, embora não forme vidros com facilidade, deverá reagir com os oxigênios não ponte e promover a formação de oxigênios ponte. Isto é possível, pois a alumina pode interagir com os formadores típicos, como a sílica (SiO_2), e, inclusive, substituí-la na rede, atuando como formador, devido à presença de íons de metal alcalino-terroso (Ba^{++}) nestas composições. Estes íons (Ba^{++}) não formarão a rede vítrea, por outro lado, deverão modificá-la

atraindo oxigênios livres que deverão reagir com a Al_2O_3 . Esta função da alumina poderá ser inequivocamente confirmada por experimentos de MAS-RMN, para o nuclídeo de ^{27}Al .

FIGURA 13 – Região das composições vítreas no triângulo de compatibilidade B2S-BS-BAS2 (B=BaO,A= Al_2O_3 ,S= SiO_2) (82,83)

As composições também foram preparadas visando à adição de boro compensado pela relação de MAGALLANES-PERDOMO *et al.* (91):

$$FO=B_2O_3+SiO_2 \quad (8)$$

Utiliza-se de outro sistema ternário constituído por $BaO-SiO_2-B_2O_3$, que possui também interessantes características sob o ponto de vista de comportamento de fluxo, fazendo modificações adicionais de outro óxido formador de vidros silicatos que é o óxido de boro (B_2O_3). Tendo em vista a obtenção de viscosidade favorável para vertimento, bem como melhorar as propriedades de molhamento das composições, parte da sílica (SiO_2) foi substituída por óxido de boro (B_2O_3) de acordo com esta relação (91).

Estas composições pertencem ao sistema quaternário ($BaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$). A Tabela 10 apresenta as composições calculadas.

TABELA 10 – Composição nominal dos vidros

Identidade	Composição % (m/m)			
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
BAS0-0	30	6	64	-
BAS0-1	40	6	54	-
BAS0-2	50	6	44	-
BAS0-3	60	6	34	-
BAS-0	60	5	22	13
BAS-1	82	3	10	5
BAS-2	77	4,5	12	6,5
BAS-3	76	6	12	6
BAS-4	74	3	19	4
BAS-5	72	4,5	20,5	3
BAS-6	67	6	17	10
BAS-7	69	4,5	17,5	9

As composições estudadas e as relações de fase localizadas na região com alto teor de Bário do sistema ternário BaO-SiO₂-B₂O₃ estão localizadas próximas à seção binária BaSiO₃-BaB₂O₄ (Figura 14). Este sistema binário apresenta fusão congruente, com eutético local (ponto **H** na Figura 13) a 940° ± 4°C e 56 % (m/m) de BaO.SiO₂. A região de composições para a síntese dos vidros está localizada entre as isotermas correspondentes às temperaturas de 1200 e 1300°C. Neste intervalo ocorrem os principais processos de formação de fases, como a de silicatos.

FIGURA 14 – a) Diagrama de fases do sistema BaO-B₂O₃-SiO₂ e (b) seção isoplética do binário BaO.SiO₂-BaO.B₂O₃. H = 940° ± 4°C (92)

A escolha por agrupar os formadores de rede reduz o problema a uma relação ternária de fases. Frequentemente, o estudo das fases em equilíbrio em sistemas quaternários é feito dividindo o sistema em partes menores e reduzindo-as a sistemas binários e/ou ternários.

Esta abordagem é uma simplificação para atacar o problema das relações de fases em um sistema quaternário. Os métodos de representação, bem como a interpretação das relações de fases em sistemas quaternários, são mais difíceis de apresentar devido ao grande número de variáveis presentes. Esta representação se faz vantajosa quando se dispõe de dados termodinâmicos suficientes do sistema em estudo. Somente dessa forma, o modelo tetraédrico do sistema poderia melhor visualizar as relações de equilíbrio. Existem outros métodos de representação das relações de equilíbrio, com mais de três componentes; todos envolvem a variável composicional. Deste modo, os efeitos

composicionais que afetam as relações de equilíbrio podem ser avaliados em sistemas reduzidos a dois ou três componentes.

Sumarizando, o estudo apresentado se baseia nos cálculos de composição do triângulo de compatibilidade B₂S-BS-BAS, visando ao controle de composição e concentração de fases cristalinas formadas.

4.3 Procedimento experimental

4.3.1 Fusão das composições vítreas

Baseando-se nos dados dos diagramas estudados, foram determinados as temperaturas de fusão e vertimento/vazamento das composições calculadas. Para estes testes foram utilizados cadinhos de alumina onde as amostras foram fundidas em um forno vertical *Lindberg/ Blue M 1700°C Crucible Furnace* com atmosfera de ar, à temperatura de 1500°C por 1,5 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Durante o aquecimento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico prévio na temperatura de 400°C por 30min. Em seguida, foi realizado um último patamar cuja temperatura foi de 1500°C e tinha como objetivo a fusão das amostras, tendo uma duração de aproximadamente 1h e 30 min, de modo a obter fluidez suficiente para verter o líquido.

As composições foram moldadas vertendo-se o fundido em molde de aço com secção transversal de 10 cm de lado, previamente aquecido a 650°C. Este aquecimento foi realizado para reduzir o choque térmico durante o resfriamento. Em seguida, o vidro+molde foi submetido a tratamento de revenimento (*annealing*) na mesma temperatura, 650°C por 2 horas. O resfriamento posterior ao recozimento até a temperatura ambiente foi realizado lentamente, com vistas a preservar o baixo nível de tensões térmicas atingidas. Para cada composição e condição, foi realizada um mínimo de duas fusões, tendo-se o cuidado de mantê-las armazenadas em dissecador.

Nas composições foi incorporado, à base de cálculo óxido de boro (B₂O₃), reagente químico tipo *P.A.* para verificar a atuação deste como agente de fluxo e/ou estabilizador do *Coeficiente de Expansão Térmica (CET)*, como mencionado anteriormente.

4.3.2 Processamento das amostras vítreas

Uma porção dos prismas solidificados foi triturada, em almofariz de ágata, e classificada em peneira com malha de 400 mesh ($<425\mu\text{m}$). Posteriormente, foram submetidos a uma moagem adicional em moinho de bolas, usando-se água deionizada como meio de moagem por 10 horas, utilizando-se de pote contendo esferas de zircônia-ítria (YSZ), mantendo a proporção de 6:1 em massa entre bolas e material vítreo. As amostras na forma de pó foram conformadas em pastilhas para posterior caracterização, por meio de uma prensa hidráulica de ação simples e matriz com diâmetro de 10 mm empregando uma pressão de $1,0\text{ ton/cm}^2$.

Após a caracterização e observação do comportamento de fusão das várias composições, algumas delas foram selecionadas para estudos de devitrificação e de estudo da interface entre zircônia//selante vitrocerâmico realizados a partir de uma suspensão viscosa de pó de vidro em meio etílico aplicada diretamente sobre o substrato (YSZ). Posteriormente realizou-se um tratamento térmico para simular as condições de selagem na temperatura de 850°C por 2 h. A seção transversal (*cross-section*) da interface selante-vitrocerâmico//YSZ foi analisada, após polimento, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) fazendo-se microanálise química (EDS) para estudo dos perfis de difusão dos elementos químicos.

4.3.3 Técnicas de caracterização utilizadas

A caracterização dos vidros e vitrocerâmicos foi realizada com a utilização das seguintes técnicas:

Difração de Raios X (DRX) – Utilizada para caracterização estrutural dos vidros. As amostras foram pulverizadas e classificadas ($< 70\mu\text{m}$). O equipamento empregado nessa análise é o Difrátômetro de Raios X RIGAKU modelo DMAX 2000 (Japão), com fonte de $\text{Cu K}\alpha$, e intervalo de medição 2θ entre 10° e 80° (passo, 0.02° s^{-1}). Os espectros de difração foram analisados com auxílio do programa Search-Match para o tratamento dos dados e identificação de fases por meio da comparação com os padrões de difração do banco de dados

JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Portanto, em materiais cristalinos são observados picos de difração definidos; já em materiais amorfos, que não apresentam periodicidade na rede, são observadas bandas difusas (Figura 15).

FIGURA 15 – Intensidade vs ângulo de incidência para substâncias em diversos estados de agregação

A difração raios X obedece a lei de Bragg, onde nos materiais cristalinos, e portanto materiais com periodicidade de estrutura de rede atômica, apresentam famílias de planos atômicos bem definidos e que, ao serem submetidos a um feixe de raios X monocromáticos como o $K\alpha$ de fonte de Cu, difratam parte deste feixe com a periodicidade de seus planos atômicos nas distintas formas de empilhamento e empacotamento dos seus átomos, segundo a relação de Bragg, $\lambda = 2d \sin\theta$ (onde λ —comprimento de onda da fonte emissora, d —distância interplanar, θ — ângulo formado entre a ortogonal e ângulo do raio X difratado). Em materiais que não apresentam essa periodicidade, a difração também ocorre, mas de forma difusa, não possuindo contagens repetitivas intensas, como ocorre com os cristais. No entanto, em se tratando de materiais com pequenas ordenações na estrutura, ou seja, de curto alcance, é possível se observar halos de precursores de fases ordenados como se observa para os vidros silicatos, pois, por mais desordenada que seja a estrutura, seu espectro de difração aponta halos de cristalização em torno dos picos mais intensos do óxido de silício. O equipamento

empregado nessa análise é o Difratorômetro de Raios X RIGAKU, modelo DMAX 2000 (Japão).

Determinação da densidade hidrostática (ou de Arquimedes) dos vidros – Foi utilizada para a determinação da densidade das amostras em estado sólido após tratamentos térmicos. Equipamento: balança Sartorius Modelo YDK01, Alemanha (precisão – 0,0001 mg).

Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry: DSC*) – Pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Estas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorvem calor) e exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica. Utilizada para se determinar T_g (temperaturas de transição vítrea), T_x e T_p (temperatura do início de cristalização, temperatura do pico máximo de cristalização, respectivamente), T_{im} e T_{fm} (temperatura de início de fusão e temperatura de pico de fusão, respectivamente). A Calorimetria Exploratória Diferencial se baseia no fato de que em toda transformação na matéria que envolva alguma variação de energia com a temperatura existe um fluxo de calor associado que pode ser medido, por exemplo, qualquer fenômeno que envolva mudança de estado físico e/ou transformação de fases (Figura 16). As amostras para uso nesta técnica foram preparadas a partir do material pulverizado (<250 μm), ensaiadas utilizando-se da taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1200°C, atmosfera normal (ar atmosférico) e resfriamento normal. Para cada análise foram utilizadas $\approx 40\text{mg}$ de amostra e a temperatura máxima de ensaio foi 1200°C, sob atmosfera de Ar, cadinho de platina (Pt) 10°C/min – Equipamento usado SETARAM MHTC 96 (França).

FIGURA 16 – Termograma DSC. (a) T_g (temperatura de transição vítrea), T_x e (b) T_p (temperatura do início de cristalização, temperatura do pico máximo de cristalização, respectivamente), T_{im} e (c) T_m (temperatura de início de fusão e temperatura de pico de fusão, respectivamente)

Dilatometria – Consiste em detectar as variações dimensionais que ocorrem quando um material (ou corpo de prova) é submetido a um ciclo térmico definido. O Comportamento térmico do material é observado em função da variação dimensional (comprimento) com a variação de temperatura (Figura 17).

FIGURA 17 – Curva de dilatação térmica que relaciona a variação dimensional em função da temperatura. [Pontos característicos como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de amolecimento dilatométrico (T_d) estão indicados]

As variações térmicas das amostras são registradas em função da variação de temperatura e tempo de aquecimento. As medidas de dilatometria podem fornecer informações sobre:

- ✚ transformações de fases/reações de estado sólido
- ✚ determinação de temperaturas de mudança de estado
- ✚ determinação do coeficiente de expansão térmica (CET) entre os diferentes materiais quando se pretende proceder à junção destes.

No caso de vidros e vitrocerâmicos para selantes, o estudo deste comportamento pode ser utilizado para projeto de composição, tipo de processo e, inclusive, para as possibilidades de uso local destes compostos ou compósitos aplicados nas SOFC's. Os ensaios de análise de comportamento térmico definem

também a temperatura de máxima retração (ou temperatura de selagem T_{seal}). Esta técnica permite a determinação dos coeficientes de expansão térmica (CET), a temperatura de máxima retração, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento dilatométrico (T_d) para as distintas composições preparadas. As amostras foram preparadas a partir dos vidros pulverizados e compactadas uniaxialmente (matriz de 2,0 cm x 0,5 cm) com 1 ton_f/cm². O CET foi medido na temperatura ambiente até 700°C a uma taxa de 10°C/min em ar – Equipamento usado Linseis Model. L75VD1750C (Alemanha).

Dilatometria com microscópio óptico acoplado ou Microscopia de calefação (*Hot Stage Microscopy*) – Um microscópio de calefação (HSM) EM 201, acoplado a um sistema de análise de imagem e forno elétrico, 1750-1715 Leica, foi usado. Este equipamento projeta a imagem da amostra através de uma janela de quartzo acoplada a um dispositivo de gravação acompanhando toda a modificação na superfície da mesma durante um aquecimento controlado. Esta variação dimensional está relacionada a mudanças de estado físico e ou de volatilização das espécies. O software desenvolvido permite determinar também a viscosidade do material com a temperatura em função do ângulo de molhabilidade entre a amostra e o substrato de alumina. As análises foram realizadas ao ar a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ a partir de amostras com forma de pastilhas (10 mm de diâmetro e 10 mm de altura). As amostras são colocadas em suporte de alumina (>99,5% massa) de dimensões (10×15×1) mm. A temperatura foi medida com um termopar de Pt / Rh(30/6) colocado sob o suporte de alumina. O processo de sinterização para cada vidro foi estudado a partir da variação da área (A) das amostras em função da temperatura, conforme determinado pelo software HSM (*Hot stage microscopy*).

O software do dilatômetro com microscopia óptica acoplada registra pontos específicos nas taxas de deformação e fluxo do material (viscosidade e ângulo de molhamento de acordo com considerações geométricas (Figura 18). O fator de forma da amostra tem como referência a medida da diferença entre a sombra da peça de ensaio e um semicírculo estabelecido. A temperatura de início da deformação é estabelecida quando o fator forma atingir valores da ordem de 1,5% de variação em relação à primeira imagem e o ângulo de contato aumenta em 10%. A temperatura de esfera é determinada pela relação altura/largura da

amostra até que assumam valores entre 0,9 e 1. A temperatura de semiesfera é a primeira na qual o fator de forma é de pelo menos 0,985 e a altura da peça de ensaio deve apresentar metade da sua largura na base. A temperatura de fluxo é a temperatura na qual a amostra ensaiada é fundida a um terço da sua altura original ou a um terço da sua altura em relação à temperatura semiesfera (93).

FIGURA 18 – (A) Perfil inicial da amostra sem alteração, (B) temperatura de deformação ou início de sinterização, (c) temperatura de máxima sinterização, (D) temperatura de esfera, (E) temperatura de semiesfera, (F) temperatura de fluxo

A temperatura de início de retração e a cristalização das composições selecionadas foram estudadas comparando-se resultados obtidos em DSC e HSM nas mesmas condições experimentais. Os comportamentos da cinética de retração e de cristalização durante a formação do vitrocerâmico foram acompanhados pelas técnicas de dilatométrica com analisador de imagem e DSC.

Baseado nos pontos característicos obtidos por microscopia calefação (HSM) no intervalo de $6 < \log(\eta) < 10$, (η em dPa.s), os valores de viscosidade experimentais foram ajustados, segundo a expressão de *Vogel-Fulcher-Tamman* (VFT) (94), para se obter uma curva representativa do comportamento viscoso em

função da temperatura para as amostras selecionadas. As constantes desta equação foram calculadas por regressão linear, ajustando os valores experimentais a uma função do tipo:

$$\eta(T) = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (9)$$

Onde:

$\eta(T)$ é a viscosidade em dPA.s em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), A , B e T_0 são constantes.

Altera-se o valor das constantes até que o nível máximo de coeficiente de determinação (R^2) aproxime-se de $\approx 99\%$. Equipamento: Hot Stage Microscope (HSM) Mod. EM 201 acoplado a um sistema de análise de imagem e forno elétrico, 1750-1715 Leica (Alemanha).

Espectrometria no infravermelho da transformada de Fourier (FT-IR)

– Esta técnica é aplicada para análise estrutural dos vidros obtidos após a solidificação dos mesmos (estrutura amorfa). A espectroscopia de infravermelho tem se mostrado uma ferramenta importante para a investigação da estrutura dos materiais desordenados. Espectros IR destes materiais podem fornecer uma ideia da natureza da vibração em um sistema desordenado. Como o infravermelho é uma técnica vibracional, o espectro contém informações tanto de composição química quanto de estado físico. O espectro total de um material cristalino terá bandas muito mais acentuadas do que o espectro de materiais amorfos. Esta técnica é aplicada para análise estrutural dos vidros obtidos após a solidificação dos mesmos (estrutura amorfa). Para os ensaios de transmitância no FT-IR foram preparadas amostras em forma de pó ($<100\ \mu\text{m}$) dispersas em KBr e pastilhadas em matriz de 1 cm de diâmetro sob vácuo. O equipamento utilizado é da marca Thermo Nicolet, Modelo Nexus 870 FT-IR (EUA).

Ressonância Magnética Nuclear com Rotação do Ângulo Mágico-RMN-MAS (*Magic Angle Spinning*) – A espectroscopia de RMN é uma técnica bastante empregada para a investigação de materiais que não possuem ordem de longo alcance, ou seja, materiais não cristalinos. Polímeros, vidros, resinas, e cristais líquidos são alguns dos materiais que não possuem ordem cristalina e não podem ser investigados utilizando técnicas de difração. Utilizada para investigar ambientes atômicos localizados, esta técnica é específica para cada elemento –

permitindo, desta forma, estudar um átomo particular de interesse sem qualquer contribuição de interferência de outros átomos de massa atômica similar. Os espectros de RMN-MAS unidimensionais (técnica usada neste trabalho) são principalmente sensíveis aos ambientes de curto alcance e, conseqüentemente, útil para investigações de materiais amorfos. As principais informações obtidas com esta técnica de interesse para este trabalho são: os ambientes estruturais do Si, Al, e do B. E também o grau de polimerização dos tetraedros silicatos. A largura da linha de ressonância RMN indica o grau de desordem na estrutura de vidro. Esta largura varia de acordo com diferentes cátions modificadores, número de ligações Al-O-Si e a razão Al/Si. Linhas de ressonância de RMN, no estado sólido, de compostos cristalinos, são geralmente estreitas, logo, melhor resolvidas, de modo que a análise de dados e a atribuição de sinais são significativamente mais fáceis do que para materiais amorfos. Em um material vítreo, existe uma variedade muito mais ampla de ambientes de silicatos localizados do que no material cristalino correspondente. O ângulo ($\Theta=54,74^\circ$) “mágico” que nomeia esta técnica é representado na Figura 19.

FIGURA 19 – O vetor no ângulo mágico (ângulo $\Theta=54,74^\circ$ entre o campo magnético e o eixo de rotação) representado como a diagonal espacial de um cubo

Devido à especificidade da posição de uma linha de ressonância em um espectro de ressonância, deveria ser possível medir a intensidade de um campo magnético externo, B_0 , ou a frequência de ressonância ν_0 na qual a linha de ressonância de interesse aparece. Os experimentos de alta resolução RMN-MAS foram realizados à temperatura ambiente num espectrômetro operando a 79,48 MHz (^{29}Si), 104,26 MHz (^{27}Al), e 128,38 MHz (^{11}B), com os núcleos apresentando os seguintes números de spins nucleares: ^{29}Si ($I = 1/2$) e ^{27}Al ($I = 5/2$) e ^{11}B ($I = 3/2$). Os espectros de RMN-MAS foram registrados após pulso de irradiação $\pi/2$ (5,2, e 3,5 micros, respectivamente). Os vidros em pós foram acondicionados em rotores de zircônia. A taxa de rotação foi de 10 kHz. O número de varreduras foi de 800 para o silício, 400 para alumínio e de 200 para o boro em intervalos de 10, 5 e 5 s, respectivamente, a fim de minimizar os efeitos de saturação. Os deslocamentos químicos referentes aos núcleos de ^{29}Si , ^{27}Al e

¹¹B foram medidos usando tetrametilsilano (TMS), AlCl₃ e soluções de H₃BO₃ como padrões externos. Os erros experimentais nos deslocamentos químicos foram de ± 0,5 ppm para os três sinais de núcleos. Equipamento: Bruker Mod. NMR-MAS-Advance 400, (EUA).

Ensaio de Polarização pelo Método de Tafel – Utilizado para caracterização eletroquímica das amostras vítreas em meio básico e ácido, com o objetivo medir taxas de corrosão (aqui adaptado pra medir taxas de dissolução), portanto, a resistência química. Esta técnica oferece vantagens em relação ao método de verificação de perda de massa por que é rápida e extremamente sensível (detecta densidades de corrente da ordem de nA/cm² e simula fatores de aceleração da cinética, como elevação de temperatura). Particularmente, para o estudo de comportamento dos materiais usados nas SOFC's, esta técnica permite simular situações similares às de operação em função da temperatura e do meio. Deste modo, é possível determinar em laboratório curvas que apresentam comportamento do eletrodo de trabalho bastante aproximado em relação às condições de serviço (95).

As curvas de polarização, mostradas na Figura 20, são obtidas impondo-se potenciais anódicos e/ou catódicos a partir do potencial de circuito aberto, também chamado de potencial corrosão/dissolução (E_{corr}) ou reversível, ou ainda de que é o potencial correspondente ao ponto em que a reação catódica (redução) de uma espécie do meio tem praticamente a mesma velocidade da reação anódica da amostra (oxidação). Esta diferença de potencial fora da condição de equilíbrio atinge um estado estacionário onde se tem a reação anódica de uma espécie (amostra) e a reação catódica de outra espécie presente no meio (oxidante). Esta condição, na qual as velocidades de reações anódicas e catódicas são iguais para uma mesma espécie e meio, gera um máximo de corrente fechando o circuito do sistema.

FIGURA 20 – Curva de polarização mostrando o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr})

Nessa situação de equivalência de processos anódicos e catódicos (ambos ocorrem com igual velocidade), o potencial não mais é o de equilíbrio, pois este solicita velocidades iguais de reações anódicas e catódicas para uma só espécie. É a corrente máxima que se estabelece curto-circuitada de todas as regiões anódicas e catódicas do material em contato com o eletrólito que representa a velocidade com que cada um dos processos, anódico e catódico, está ocorrendo, sendo, portanto, a medida da velocidade de oxidação ou dissolução da amostra. Nesse processo, é válida a Lei de Faraday e, assim, pode-se determinar a i_{corr} (densidade de corrente de dissolução) e, conseqüentemente, o potencial de circuito aberto em função da corrente, determinando-se curvas de polarização (E vs I). A diminuição da polarização Ohmica (ou perda Ohmica), como também a polarização atribuída à difusão das espécies envolvidas (polarização por concentração), tem sido um dos maiores objetivos na maioria das pesquisas que envolvem aplicação e projeto em SOFC's. Neste trabalho, os ensaios eletroquímicos foram realizados em duplicata, à temperatura de 80°C em célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado), contra-eletrodo de Pt e a solução eletrolítica empregada para todos os testes foi de NaOH 3,0 M e HCl 2,0 M naturalmente aerada. Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas e anódicas em

solução de NaOH 3,0 M e HCl 2,0 M para eletrodos com diferentes composições. Foi utilizado como eletrodo de trabalho as amostras vítreas ($\approx 1 \text{ cm}^2$ de área exposta). Para a polarização catódica, o levantamento das curvas começou a partir do Potencial de Circuito Aberto (ou E_{corr}) até um potencial 2,0 V negativo em relação a este valor. Para as curvas de polarização anódica, os ensaios eram interrompidos quando a corrente total atingia 1 Ampere, pois danificaria o eletrodo de trabalho. Em todos os experimentos a velocidade de varredura utilizada foi de 50mV/s. A região de potenciais se estendeu de -2 V à 2 V. A escolha deste intervalo de potencial deve-se ao fato de que na temperatura de 1000°C é apenas 0,260 V menor do que a 80°C, podendo, inclusive devido à baixa resistência interna das células em operação, apresentar correntes muito aproximadas ao ensaio. Equipamento: Potenciostato/Galvanostato AutoLab Modelo PGSTAT 30 (Holanda).

Microscopia ótica (MO) – A microscopia ótica de luz refletida foi utilizada para a análise da superfície com aumento de 500X. Na observação das amostras foi utilizado um microscópio acoplado a um sistema de processamento de imagens. Equipamento: Olympus BX40(Japão).

MEV-EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios X) – A interface selante vitrocerâmico/eletrolito foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (EDX), onde foi avaliada a porosidade e o estado destas interfaces após tratamento térmico de 850°C por 2h. A seção transversal (*cross-section*) da interface selante-vitro-cerâmico//YSZ foi analisada, após polimento, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) fazendo-se microanálise química (EDS) para estudo dos perfis de difusão dos elementos químicos. O equipamento utilizado foi Hitachi S-4300 usando voltagem de 20 KV (Japão).

Ensaio mecânicos

A caracterização das propriedades mecânicas das composições vítreas, principalmente compressão e cisalhamento, é essencial para a correta avaliação de um selante vitrocerâmico, pois os selantes deverão atuar em condições adversas (temperatura elevada, ciclo térmicos, ambiente oxidante e com gases redutores).

Ensaio de Compressão – A resposta mecânica das diferentes amostras de vitrocerâmicos em compressão foi medida utilizando uma máquina de ensaios mecânicos com aplicação de uma carga de 5 kN a uma velocidade de 0,2 mm/min. Foram fabricadas e testadas cinco amostras de cada composição dos materiais vitrocerâmicos em forma de cilindros (10 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro), seccionadas com uma lâmina revestida de diamante após tratamento térmico a 850 C por 2h. A força de compressão foi aplicada ao longo da direção axial do material. Equipamento: SHIMADZU Autograph AG-X (Japão).

Resistência ao cisalhamento – As amostras (n=4) foram dispostas num dispositivo de teste de cisalhamento concebido de acordo com a norma ISO 11405. A Resistência ao cisalhamento (δ_s) foi determinada utilizando uma máquina de ensaios mecânicos com uma carga aplicada de 5,0 kN em uma velocidade de 0,05 mm/min até ocorrer a ruptura (Figura 21). A carga de ruptura (F, em N) foi registrada e a área de adesão (A, em mm²) foi medida. Os δ_s resultados (em MPa) foram calculados utilizando $\delta_s = F/A$. Equipamentos: SHIMADZU Autograph AG-X (Japão).

As superfícies de fratura das amostras foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura Phenom G2 (Holanda).

FIGURA 21 – Máquina de ensaios mecânicos (cisalhamento) com carga aplicada

Análise dos modos de falhas por adesão – Após os testes de resistência ao cisalhamento, todas as amostras foram analisadas em perfilômetro de superfície, utilizado para determinar superfícies tridimensionais de mapas topográficos mapeando a superfície das amostras usando um estilete em contato mecânico com a amostra para análise de falhas e/ou fraturas. A ponta da agulha é de diamante apresentando geometria cônica com raio nominal de 2 µm. O intervalo de amostragem dos dados, em que X e Y foram medidos é de 0,5 µm e 2,5 µm, respectivamente, com resolução de escala do eixo Z: 32 nm. Após os ensaios de perfilometria os mapeamentos obtidos foram analisados a fim de classificar os modos de falha e/ou fratura apresentada pela amostra. Equipamento: Perfilometer Talysurf CLI 500 (Inglaterra).

Dureza Vickers – Uma das técnicas mais comuns para a caracterização das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos e vidros. Neste tipo de ensaio, um penetrador, que compreende uma geometria de ponta de diamante piramidal com um vértice de 136° mostrado na Figura 22, indenta a superfície polida da amostra por meio de aplicação de uma carga.

A marca resultante é observada por microscopia óptica onde d1 e d2 são as medidas das diagonais da indentação. A dureza Vickers H_V é calculada a partir da carga aplicada P(N) e das diagonais de indentação d1 e d2 em m:

$$H_V = \frac{1.853 \cdot P}{d_1 \cdot d_2} \quad (10)$$

Os testes de dureza nos materiais vítreos geralmente têm alguns problemas em razão da sua natureza frágil, o que leva à formação de trincas que se propagam abaixo da superfície, e inclusive faz, em alguns casos, com que o material se destroe em virtude de estar submetido a altas cargas de indentação. Isto ocorre porque o limite elástico do material foi excedido, provocando uma deformação irreversível. No entanto, controlando a carga utilizada no teste, é possível controlar ou obter as marcações livres de trincas locais ou de rachaduras resultantes dos vértices do indentador. Equipamento: BUEHLER MICROMET® 5103 Micro indentation Hardness Tester (Estados Unidos).

FIGURA 22 – Em (A) pode-se verificar o desenho esquemático de um penetrador Vickers. Em (B) pode-se ver uma micrografia típica após a indentação.

Tenacidade – A partir dos dados obtidos por compressão e endentação, pode-se utilizar uma das expressões que relacionam a tenacidade K_{IC} com a carga e comprimento de trinca desenvolvidas por Miranzo *et al.* (96). Obtendo-se, desta forma, os valores para a tenacidade.

$$K_{IC} = \frac{0.047 \cdot P}{\left(d^{0.42} \cdot c^{1.08}\right) \cdot \left[f\left(\frac{E}{H_v}\right)\right]} ; \quad c/d > 2.8 \quad (11)$$

$$K_{IC} = \frac{0.0232 \cdot P}{\left(d \cdot c^{1/2}\right) \cdot \left[f\left(\frac{E}{H_v}\right)\right]} ; \quad c/d < 2.8$$

Onde:

$$\left[f\left(\frac{E}{H_v}\right)\right] = \frac{0.768 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)}{0.05 + 0.612 \cdot \ln\left(\frac{E}{H_v}\right)} - 2 \quad (13)$$

Sendo: H_v a dureza Vickers do material de acordo com a equação, P a carga aplicada, E o módulo elástico, d a media da diagonal da indentação, e c o comprimento da trinca.

4.3.4 Diagrama de Blocos do Procedimento Experimental

O desenvolvimento do trabalho experimental e suas etapas são apresentados no diagrama de blocos demonstrativos na Figura 23.

FIGURA 23 – Diagrama de blocos demonstrativo da rota experimental adotada

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha do método para a caracterização de vidros no sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ (com adição de B₂O₃) foi baseada nos requisitos exigidos para os selantes vitrocerâmicos: coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com os demais constituintes da célula eletroquímica, inércia química em relação aos demais materiais que constituem uma unidade de célula nas condições de operação, boa resistência mecânica, estabilidade térmica, boa sinterabilidade e fácil processamento. A otimização da selagem requer uma análise multifatorial; além dos aspectos relacionados à ciência dos materiais e configuração de selagem, as variáveis incluem a determinação estrutural dos vidros obtidos e sua relação com suas propriedades térmicas.

Partindo destes pressupostos, as diferentes propriedades dos vidros e dos vitrocerâmicos derivados destes sistemas, após tratamento térmico, foram caracterizados. As tendências observadas em função da composição química foram avaliadas com o objetivo de combinar valores ótimos das principais propriedades adequadas a selantes em SOFC. As composições dos vidros sintetizados para o presente estudo são apresentadas na Tabela 11.

TABELA 91 – Composição nominal e densidade (g/cm³) em óxidos dos vidros estudados

Identidade	Composição % (m/m)			
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
BAS-0	60	5	22	13
BAS-1	82	3	10	5
BAS-2	77	4,5	12	6,5
BAS-3	76	6	12	6
BAS-4	74	3	19	4
BAS-5	72	4,5	20,5	3
BAS-6	67	6	17	10
BAS-7	69	4,5	17,5	9

5.1 Estudo estrutural das composições vítreas obtidas

5.1.1 Difratomogramas de Raios X para as amostras vítreas

Na Figura 24, podem ser observados os padrões de difração de raios X, gerados pelo equipamento DRX, após fusão e tratamento térmico de alívio de tensões, para as composições vítreas: BAS-0, BAS-1, BAS-2, BAS-3, BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7, antes da desvitrificação com tratamento térmico. É possível verificar que não há padrões de picos cristalinos, para todas as composições, os picos são alargados e difusos em $2\theta \approx 26^\circ$, sugerindo a formação de sílica amorfa com uma quantidade de sílica cristalina desprezível. Portanto, pode-se afirmar que as amostras são amorfas para a técnica DR X. Isto significa que todas as composições testadas podem ser verdadeiramente amorfas, ou que o tamanho do cristalito nas composições, seja inferior ao limite de detecção por DRX (cerca de 30 Å) (97).

FIGURA 24 – Difratomogramas de Raios X das amostras obtidos após fusão

5.1.2 Análise estrutural dos vidros por FT-IR

Estudos de espectroscopia no infravermelho foram realizados em todas as amostras vítreas a fim de identificar os grupos funcionais presentes. Os espectros de infravermelho obtidos permitiram a identificação das unidades estruturais presentes e o tipo de estiramento (simétrico ou assimétrico) apresentado pelas amostras das composições vítreas analisadas (98,99).

Na Figura 25 estão apresentados os espectros de transmitância por FT-IR, na temperatura ambiente, das amostras BAS-4 BAS-5 BAS-6 e BAS-7. Quatro bandas principais de absorção na região de 300-2000 cm^{-1} podem ser detectadas em todos os espectros. Como o infravermelho é uma técnica vibracional muito sensível a interações intermoleculares, que determinam em larga medida a estrutura de um material, os espectros totais dos materiais cristalinos apresentam bandas muito mais nítidas e bem resolvidas do que o espectro de um material de natureza amorfa. Logo, a ausência de qualquer pico acentuado é um indicativo do grau de amorfização da rede de silicatos devido à distribuição generalizada de unidades Q_n (39).

Os picos principais são referentes a grupos borato e silicato presentes em maior quantidade nas mesmas. Todas as amostras apresentam vibrações de cátions metálicos Ba^{++} (425 cm^{-1}) em sua composição, a banda mais proeminente pertence ao estiramento assimétrico apresentado pela ligação Si-O-Si, sugerindo, desta forma, que as amostras vítreas baseadas em BaO são dominadas por ligações Si-O em tetraedros. Os vidros mostram bandas de absorção que se estendem em três regiões do espectro estudado. As bandas verificadas nos espectros em estudo e suas respectivas atribuições estão sumarizadas na Tabela 12. Estas bandas de absorção podem ser atribuídas a grupos específicos e/ou a vibrações de cátions que serão discutidos abaixo.

Os espectros apresentados na Figura 25 mostram uma banda larga centrado em 1100 cm^{-1} atribuído a ligações Si-O-Si com vibração radial assimétrica, uma banda em 805 cm^{-1} que representa vibração simétrica de ligações Si-O em tetraedros, e outro em 468 cm^{-1} devido a ligações Si-O-Si com vibrações angulares. O pico em 1385 cm^{-1} e os picos em 915 cm^{-1} e 677 cm^{-1} são atribuídos a ligações B-O e B-O-Si, respectivamente.

FIGURA 25 – Espectros FT-IR das amostras vítreas BAS-0 a BAS-3. Onde: região Iv (1800 a 1200 cm^{-1}), região IIv (1200 a 800 cm^{-1}), região IIIv (800 a 400 cm^{-1}).

A banda em 561 cm^{-1} (região III) é assinalada como sendo a vibração de estiramento assimétrica do Si-O-Si. O pequeno ombro localizados a 781 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento B-O-B nos triângulos $[\text{BO}_3]$. A banda principal intensa localizada em 1200-800 cm^{-1} (região II) representa uma superposição de duas bandas situadas próximas uma das outras em 950 e 1050 cm^{-1} , o pico de absorção a 950 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento tetraédrica $[\text{BO}_4]$ e a banda a 1050 cm^{-1} é devido às vibrações dos estiramentos de unidades estruturais tetraédricas Si-O-Si e B-O-B combinadas. A banda centrada em 1400 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento característica de grupos $[\text{BO}_3]$. O ombro em 1620 cm^{-1} é devido a vibrações provenientes de moléculas de H_2O .

Os espectros representados na Figura 26 sugerem que a banda de transmitância centrada em torno de 1400 cm^{-1} , atribuída a cadeias de borato (vibração de ligações B-O), apresenta dependência de sua intensidade em função da variação de concentração de Al_2O_3 presente nas composições. Quando a

concentração de Al_2O_3 é de 6% em massa (amostra BAS-3), a intensidade da banda localizada sofre uma diminuição, embora se intensifique quando Al_2O_3 passa a 4,5%(m/m) para a amostra BAS-2. Na região de baixas frequências (800 a 400 cm^{-1}), a banda de absorção referente ao grupo $[\text{AlO}_4]$ é localizado na mesma posição que os grupos Borato, por este motivo a banda em 700 cm^{-1} pode pertencer a um grupo $[\text{BO}_3]$ ou à combinação de grupos $[\text{BO}_3]$ e $[\text{AlO}_4]$ (89, 90).

A conversão entre unidades $[\text{BO}_3]$ e $[\text{BO}_4]$ pode ser registrada pela mudança da banda em 950-1000 cm^{-1} (característica do grupo $[\text{BO}_4]$) e pela banda a 1400 cm^{-1} (característica do grupo $[\text{BO}_3]$). O equilíbrio entre grupos $[\text{BO}_3]$ e $[\text{BO}_4]$ dependerá, principalmente, da concentração de Al_2O_3 . O aumento de grupos $[\text{BO}_3]$ e a redução de $[\text{BO}_4]$ na amostra BAS-4 sugere que a concentração de Al_2O_3 pode ser suficiente para favorecer a formação de grupos $[\text{BO}_4]$. Este comportamento sugere que Al_2O_3 , neste caso, está agindo como formador de rede nas amostras: BAS-0, BAS-1, BAS-1, e BAS-3.

FIGURA 26 – Espectros FT-IR das amostras vítreas BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7

Os espectros de absorção de infravermelho obtidos mostrados na Figura 26 podem ser interpretados da seguinte maneira: enquanto que bandas localizadas em frequências altas (1200-1800 cm^{-1}) podem ser atribuídas às vibrações de boro, os três modos máximos restantes de menor frequência podem ser encontrados na maioria dos vidros baseados em sílica e, mais especificamente, naqueles com a composição celsiana, Djordjevic *et al.* (100), o que sugere que a estrutura de ambos os vidros podem ser semelhantes.

Todas as curvas espectrais das amostras de vidros revelam basicamente as mesmas bandas de absorção, e estes dados refletem as cadeias de silicatos estruturais e a sua disposição na estrutura vítrea, que são quase as mesmas, também evidenciando que os cátions divalentes M^{2+} ($\approx 425 \text{ cm}^{-1}$) nas amostras estudadas, são localizados principalmente em posições intersticiais dentro da rede de silicato sem grandes perturbações no arranjo estrutural dos grupos principais, independente do teor do óxido bivalente adicionado. Os picos

verificados nos espectros em estudo e suas respectivas atribuições estão sumarizados na Tabela 12.

No caso particular da banda de frequência mais alta (região I), deve notar-se que esta apresenta uma estrutura (dois máximos definidos em 1425 e 1395 cm^{-1}) na amostra BAS-4, ou seja, amostra que apresenta maior teor de bário. Estes picos não estão presentes na amostra BAS-5, enquanto que nos vidros com menor teor de bário, um ombro foi detectado próximo de 1260 cm^{-1} .

A banda IR mais intensa abrange uma ampla faixa espectral 1200-800 cm^{-1} . Este modo é comumente atribuído às vibrações de estiramento assimétricas de ligações Si-O-Si devido a oxigênios-ponte dentro de tetraedros. A este respeito, é possível verificar que para as amostras com menor conteúdo de Bário (BA-6 e BAS-7) esta banda é assimétrica, o que reforça a presença de tetraedros SiO_4 distorcidos.

A faixa de frequências menores, localizada entre 800-400 cm^{-1} , corresponde a vibrações de torção de Si-O-Si. Neste máximo de absorção, a mudança gradual observada para as frequências mais baixas parece estar associada à diminuição do teor de bário. Como as amostras apresentam considerável teor de BaO em sua composição, o pico mais proeminente centrado em 1060 cm^{-1} , é atribuído ao estiramento assimétrico acentuado apresentado pela ligação Si-O-Si, sugerindo, desta forma, que para estas amostras vítreas, as ligações Si-O em tetraedros são dominantes na estrutura.

De acordo com as características expostas, é possível que, no caso limite da amostra com maior conteúdo de bário, a segregação de fase é produzida na composição em que o componente boro poderia ser a fase parcialmente cristalina, alguma cristalização certamente ocorre, entretanto, prioritariamente forma-se uma ligação amorfa entre as partículas.

Os modos de IR da presente fase corresponderão aos modos definidos detectados em cerca de 1400 cm^{-1} . Na medida em que o teor de bário é reduzido, o óxido de boro e a sílica começam a coordenar poliedricamente formando O-B-O-Si-O (estruturas com ligação covalentes que apresentam uma banda de vibração por volta de 1265 cm^{-1}), estabilizando o vidro.

Devido ao elevado número atômico do Bário, um aumento de sua concentração poderia resultar em uma redução nos modos de vibração nas

regiões “near” do espectro IR. Entretanto, não é o que se observa nos espectros desta região apresentados na Figura 26, onde se constata um aumento nas bandas de vibração com o aumento da concentração de bário indicando que os cátions de bário fortalecem a ligação O-Si-O, ou possivelmente, reduzem o espaço para vibrações de torção na estrutura vítrea. De fato, a adição de um modificador alcalino terroso pode, dependendo de sua concentração, favorecer a criação de tetraedros de Boro em vidros que contém boratos, pois o modificador favorece, nestes casos, as ligações cruzadas na estrutura vítrea adicionando ligações ao boro e aumentando dessa maneira a conectividade e a rigidez da rede vítrea.

TABELA 12 – Posições de picos de absorção obtidas por espectros de FTIR (98,99)

Bandas	Posição de banda (cm ⁻¹)	Assinalamento
A	≈1620	Vibração devida a água molecular
B	≈1400	Estiramento assimétrico da ligação B-O em BO ₃ trigonais
C	≈1020	Estiramento da ligação B-O em tetraedros BO ₄
D	≈700	Torção de ligações B-O-B
E	≈425	Vibrações de cátions metálicos Ba ⁺⁺

5.1.3 RMN-MAS

Análise da mesma estrutura empregando a ressonância magnética nuclear (NMR-MAS) para estudo de comportamento de ligação das principais espécies presentes nos vidros tais como o Si, o B, Ba e Al foi realizada para todos os vidros de composição BAS-4 a BAS-7(101). Utilizando o núcleo de ^{29}Si (Figura 27), observa-se que em todas as composições, o componente principal nos espectros exibe valores de deslocamento químico centrado em -86,6 ppm, indicando que unidades Q1 tetraédrico (dímeros) e Q2 (cadeias curtas) dominam a rede vítrea. Este resultado está de acordo com a composição do vidro, a qual contém uma grande quantidade de cátions modificadores de rede (Ba^{++}) (102).

Entretanto, nos espectros de ^{29}Si RMN-MAS dos vidros BAS-4 a BAS-7 mostrados na Figura 27, verifica-se a ausência de picos de intensidade acentuada, uma vez que os resultados da espectroscopia de RMN, assim como FT-IR, são sensíveis à ordenação estrutural da rede. O alargamento das linhas de ressonância ^{29}Si para materiais vítreos se deve a vários parâmetros estruturais inter-relacionados, tais como: ângulo de ligação Si-O-Si, entre 130-160°(refletindo a variedade de ângulos de ligação ao longo da rede), comprimento de ligação, cátions modificadores, número de ligações Al-O-Si, e, possivelmente, a razão Al/Si(103)

A principal influência sobre os valores de deslocamento químico é claramente o grau de condensação dos tetraedros de silicato (espécies Q_n). As faixas de deslocamento químico de núclídeos ^{29}Si para tetraedros de silicato isolado (SiO_4^{4-}) (Q_0), pares de silicatos e grupos terminais de rede (Q_1), anéis e cadeias (Q_2), ramificações de cadeia localizadas e lâminas (Q_3), estruturas tri-dimensionais de silicatos (Q_4), são indicadas no espectro mostrado na Figura 3. Se o estado de polimerização em silicatos é alterado, os sinais de $\delta(^{29}\text{Si})$ se deslocam para frequências de ressonância mais baixas (valores mais negativos para δ), logo, quimicamente mais blindados devido à alta densidade de elétrons em torno do núcleo, sendo, portanto, mais polimerizados (maior número médio de unidades Q_n), com o aumento do número de oxigênio-ponte (39).

Nas composições BAS-4 e BAS-5, o componente principal nos espectros exibe valores de deslocamento químico centrado em -86,6 ppm, enquanto que

para as amostras BAS-6 e BAS-7 os sinais são ligeiramente mais negativos (-87,2 e 88,8 ppm, respectivamente), indicando que unidades Q1 tetraédrico (dímeros) e Q2 (cadeias curtas) dominam a rede vítrea. Os picos das amostras vítreas crescem mais largos à medida que a força de polarização do cátion aumenta, devido provavelmente ao Ba²⁺, refletindo, dessa forma, uma maior distribuição de espécies Q2 e, provavelmente, uma maior gama de ângulos de ligação Si-O-M (onde M = Si ou Al). Este resultado está de acordo com a composição dos vidros que contêm uma grande quantidade de cátions modificadores de rede (Ba⁺⁺).

FIGURA 27 – Espectros de ²⁹Si RMN-MAS das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7

Algumas unidades Q3 ligadas ao alumínio ou boro podem estar presentes, visto que deslocamentos químicos de tais unidades deslocados para valores mais negativos também são observados.

Como mostrado na Figura 28, um cátion Ba⁺⁺ neutraliza dois oxigênios não pontes, sugerindo que os óxidos alcalino-terrosos propiciam uma rede com fortes ligações entre os cátions na rede vítrea (43).

FIGURA 28 – Incorporação do Ba^{++} na rede vítrea (104)

A espectroscopia utilizando o nuclídeo de 11-B para análise do boro nas amostras analisadas, como ilustrado na Figura 30, indica que estes espectros consistem de uma banda central com bandas laterais. A banda central exibe um sinal padrão para composições vítreas que contêm boro, este sinal é amplificado pela interação de estruturas BO_3 triagonais planares, bem como um sinal relativamente acentuado referente a estruturas BO_4 tetraédricas sobrepostas com o ombro direito relativo ao sinal de BO_3 (102).

Conforme é mostrado nos espectros (Figura 29), há uma indicação de que, dependendo da composição, o boro pode ser tri ou tetra-coordenado em vidros óxidos. Nas amostras analisadas, o pico principal centrado em 0,3 ppm corresponde a espécies BO_4 e o pico menos intenso de banda lateral mais larga assimétrica em 9,8 ppm correspondente a grupos BO_3 envolvidos em unidades de boro cíclicos (anéis de BO_3 , representados por $R-BO_3$), bem como unidades de boro aberto (BO_3 linear, representados por $NR-BO_3$), cujos deslocamentos químicos são diferentes.

As populações relativas das estruturas BO_3 e BO_4 , e a assimetria das estruturas BO_3 , podem ser verificadas a partir das bandas centrais. O cátion formador Ba^{++} aparentemente converte algumas das estruturas BO_3 em estruturas BO_4 , doando um átomo de oxigénio para as estruturas BO_3 . Com o aumento da concentração de BaO (>70%(m/m), por exemplo para a amostra BAS-4, esta conversão parece não mais ocorrer (Figura 29).

FIGURA 29 – Espectros ^{11}B NMR-MAS das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7

Quando as composições de vidro são modificadas pela adição de óxidos alcalino-terrosos (Figura 46), BO_3 trigonal é convertido para BO_4 tetraédrico atingindo um máximo a 72%(m/m) de BaO (BAS-5).

FIGURA 30 – Conversão de equilíbrio entre unidades BO_3 e BO_4 (102)

Acima desta concentração de bário, as unidades de BO_3 são reconvertidas em BO_4 . Uma tendência oposta ocorre na variação da densidade,

T_g, e CET. Este efeito é conhecido como "anomalia do boro". O BO₄ tetraédrico não é associado a oxigênios não-pontes e a conectividade de tetraedros dá origem a estruturas abertas para composições que apresentam teor de BaO maior que 70% (m/m).

Por outro lado, para as composições $\leq 70\%(m/m)$ de BaO, unidades BO₄ quebram e unidades BO₃ são formadas, como consequência, há uma interrupção na rede, logo, um volume melhor ocupado. Este novo ambiente estrutural aumenta a influência sobre as propriedades físico-químicas e térmicas tais como: T_g, T_p e CET.

Utilizando núcleo de ²⁷-Al, os espectros de ²⁷-Al RMN-MAS obtidos dos vidros das amostras BAS-4 a BAS-7 (Figura 31) apresentam principalmente dois sinais: i) um pico de ressonância centrado em 55,0 ppm, característico de unidades AlO₄ tetraédricas em celsiana (BaAl₂Si₂O₈), e ii) um outro sinal menos intenso em 32.0 ppm (AlO₅) associado ao alumínio pentaédrico. Levando-se em conta as intensidades dos picos, as unidades AlO₄ parecem ser favorecidas na estrutura dos vidros preparados.

Os valores de deslocamento químico para o nuclídeo de ²⁷-Al são significativamente influenciados pela coordenação atômica e pela simetria. As tendências em deslocamentos químicos com a mudança na composição dos vidros são semelhantes às observadas para ²⁹-Si, anions e cátions vizinhos têm o mesmo efeito tanto sobre o deslocamento do nuclídeo de Al quanto do nuclídeo de Si. Uma série de investigações tem demonstrado a tendência de átomos de Al para um grau de condensação elevado, bem como a formação de ligações de Al-O(105).

Portanto, de acordo com os espectros (Figura 31), pode-se verificar que os átomos de Al ocupam predominantemente sítios tetraédricos, pequenas frações de Al (V) e Al (VI) também estão presentes. Observa-se que a estrutura dos vidros aluminosilicatos de alcalino terrosos é melhor descrita pela distribuição aleatória de Al e Si e com uma distribuição quase uniforme de BO (oxigênios ponte) e NBO (oxigênios não-pontes) entre tetraedros de Si e Al (104).

FIGURA 31 – Espectros ^{27}Al RMN-MAS das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7

A partir dos resultados de RMN, é possível deduzir que átomos de silício, alumínio e boro adotaram principalmente a coordenação tetraédrica. No outro caso, a maior parte dos tetraedros de silício está envolvida em ambientes Q2. Portanto, isso indica que o Si não deve ser o único formador de vidro (101–103,106).

Levando-se em conta os resultados de RMN-MAS (rotação de ângulo mágico) referentes ao silício, alumínio e às coordenações do boro, deve-se concluir que as redes Q2 tetraédricas só podem ser alcançadas se todos os três átomos que fazem parte desta rede forem coordenados tetraedricamente formando parte desta rede. Nas amostras estudadas, a existência de infinitas cadeias de tetraedros pode proporcionar as propriedades mecânicas necessárias nos vidros que contêm quantidades consideráveis de óxido modificador BaO – em torno de 70%(m/m). Estruturas tipo Q3 condensadas também são formadas.

A estrutura desses vidros com alto teor de Ba é aproximada àquela proposta por Djordjevic *et al.* (88), a partir de vidros de aluminosilicatos de bário com estequiometria celsiana, onde camadas de tetraedros duplos ($\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$) foram relatados. Neste caso, pequenas quantidades de boro trigonal e alumínio pentaédrico são detectadas, o que indica que certa quantidade destes elementos não toma parte da rede principal.

5.2 Morfologia

5.2.1 Análise das micrografias dos sistemas vítreos

De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 31 e 32, estes sistemas vítreos apresentam uma tendência à separação de fases, que é um dos pré-requisitos para a cristalização controlada. Observa-se, nas imagens obtidas tanto por meio da microscopia ótica quanto de microscopia eletrônica, a presença de regiões com morfologia do tipo interconectada, bem como gotículas (*droplet shaped*) que, segundo Vogel (40), Ghosh *et al.* (107) e Ojha *et al.*, constituem, em sistemas vítreos similares ao estudado, uma fase silicato enriquecida com B_2O_3 amorfo e Al_2O_3 , dispersas, no caso das amostras em estudo, em uma matriz rica em bário (63).

Na Figura 1 (A) e (B) são mostradas as micrografias óticas das amostras BAS-0 e BAS-1, que apresentam, respectivamente, conteúdo de BaO: 82% e 77%(m/m). A morfologia pode ser classificada como sendo do tipo interconectado, ou seja, começa como uma flutuação de composição sinusoidal em três espaços dimensionais e dá origem a uma estrutura altamente periódica, exibindo padrões típicos de uma estrutura espinodal – cada fase mostra uma morfologia contínua ao longo da estrutura nas três direções. A concentração de cada fase é aproximadamente a mesma nas amostras, pois as áreas cobertas na micrografia são aproximadamente as mesmas e a interface entre a fase dispersa e a matriz é difusa (Figura 31(A)), a segunda fase tende a apresentar geometria não esférica, mas uniformemente distribuída em tamanho e forma, consequentemente, apresenta alta conectividade, o que sugere maior rigidez na rede e possivelmente maior resistência química, como poderá ser verificado pelas curvas de polarização. Evidencia-se também que as morfologias de separação das fases nas amostras vítreas são diferentes. As duas fases na amostra BAS-0 (Figura

31(A)) são claramente interligadas, enquanto o vidro BAS-1 (Figura 31(B)) mostra uma região com estrutura típica de gotículas.

FIGURA 32 – Micrografias obtidas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) a partir das amostras BAS-0 (A) tipo interconectada e BAS-1 (B) morfologia mista (espessura da amostra 1 cm)

A região da gotícula rica em SiO₂, mais densa, aparece mais escura do que a matriz devido, provavelmente, à forte absorção de luz (Figura 59(B)). Dependendo das condições de temperatura e viscosidade das composições, a separação de fases múltiplas também pode ocorrer, mesmo que de um modo limitado, nas composições vítreas, principalmente naquelas que exibem estruturas com mecanismo de separações de fase espinodal. Em cada fase conectada pode existir também uma fase secundária com morfologia tipo gotículas. A separação de fases múltiplas é uma consequência de processos difusivos que podem ter sido impedidos, ou sequer se completaram durante o processo de resfriamento, na etapa de fabricação dos vidros.

Esta diferença em morfologias poderia ser causada por vários fatores como: as diferenças de conteúdo de OH⁻, a história térmica das amostras, a possível presença de porosidade fina no vidro BAS-1 pode influenciar as taxas de difusão das fases ou afetar o mecanismo de nucleação (algum tipo de processo heterogêneo). Outra explicação possível para a diferença nas morfologias é a diferença nas composições químicas dos vidros. Embora esta diferença de composição não pareça ser a única causa mais provável para explicar completamente as observações nas estruturas vítreas (63).

Na Figura 32 (A) e (B) são mostradas as micrografias das amostras BAS-2 e BAS-3, respectivamente, também exibindo estrutura com morfologia interligada, indicativo do mecanismo de separação de fases chamado decomposição espinodal que ocorre de forma espontânea, exibindo padrões típicos deste tipo de arranjo estrutural onde cada fase mostra uma morfologia isotropicamente contínua. A concentração de cada fase é aproximadamente a mesma nas amostras, pois as áreas cobertas na micrografia são aproximadamente as mesmas. A interface entre a fase dispersa e a matriz é relativamente difusa (Figura 32(B)), a segunda fase tende a apresentar geometria não esférica, mas uniformemente distribuída em tamanho e forma, revelando uma estrutura “wormlike” (Figura 33(A)) – nome dado devido à alta conectividade em cada uma das fases separadas, conseqüentemente, apresenta alta conectividade com mínimos valores de expansão térmica.

FIGURA 33 – Micrografias obtidas por MEV a partir das amostras BAS-2(A) e BAS-3(B) morfologia *wormlike* (interconectada) superfície não polida (espessura da amostra 1 cm)

Deve ser enfatizado que a designação “decomposição espinodal” para este tipo de mecanismo de separação de fases é baseada nas primeiras observações realizadas por meio de microscopia e, portanto, reflete a

interpretação destes autores das estruturas observadas. Esta estrutura espinodal isotrópica que foi desenvolvida nas amostras vítreas é claramente verificada nas micrografias óticas (Figuras 32 e 33), onde um sistema de duas fases se interconecta nas três dimensões e não exibe direcionalidade. O mecanismo espinodal provê um importante modo de transformação, produzindo uma mistura uniforme das duas principais fases, tendo como característica aumentar as propriedades de resistência química e mecânicas em detrimento de características de expansão térmica, que são requeridas para selantes nas condições de operação nas SOFC's.

Micrografias das amostras que ilustram mecanismo de separação de fases tipo nucleação e crescimento são mostradas nas Figuras 34 (A) e (B). Estas microestruturas são caracterizadas por apresentar gotículas (*droplets*) de uma fase de menor concentração dispersa em uma matriz de fase majoritária, neste caso, BaO. Duas fases coexistentes, ou seja, gotículas ricas em cátions tetravalentes, como Si^{+4} , e dispersas em uma matriz rica em Ba^{2+} , sugerem imiscibilidade líquido-líquido, numa matriz com elevado teor em Ba^{2+} envolvente (64). A separação de fases é também consequência da insuficiente compatibilidade estérica entre cátions formadores de rede (principalmente Si^{4+}) e modificadores (por exemplo, Ba^{2+}). Além disso, a repulsão Coulombica entre cátions modificadores de rede insuficientemente blindados (72) explica a tendência para a separação de fases que surge do conflito entre entalpia (dH) e entropia (dS) do sistema, as gotículas são isoladas umas das outras, embora ocasionalmente existam áreas onde apresentem interconexão durante o crescimento (Figura 34(B)). Uma característica dessas estruturas é a ausência de regularidade das fases.

Quanto mais elevada for a temperatura T , maior contribuição de dS , a entropia configuracional, assim, uma distribuição mais aleatória de cátions modificadores de rede é favorecida a fim de minimizar a energia livre dG do material fundido.

FIGURA 34 – Microscopias MEV das amostras BAS-4 e BAS-5 apresentando mecanismo de separação de fases tipo nucleação e crescimento (*Droplets*)

Em baixas temperaturas, a entalpia dH prevalece e TdS torna-se menos importante, então, como consequência, a minimização da energia livre de Gibbs (dG) é conseguida através da divisão da massa fundida em dois líquidos coexistentes: um líquido que apresenta baixa conectividade de rede, pobre em SiO_2 , mas rico em cátions divalentes modificadoras de rede (Ba^{2+}), e outro altamente polimerizado e rico em SiO_2 e em alguma extensão Al^{4+} . Quando o teor de Ba^{2+} é aumentado, o processo de cristalização interfere na estrutura das

gotículas (Figura 34(A)) que diminuem à medida que estas fases são desfeitas e, inclusive, padrões de regularidade podem ocorrer.

Nas micrografias mostradas na Figura 34 (A) e (B) as amostras BAS-6 e BAS-7, respectivamente, revelam um processo misto de separação de fases, levando à formação de mais de duas microfases. Este fenômeno pode ser explicado considerando que, durante a precipitação primária, duas fases de diferentes viscosidades são formadas nas quais, durante o resfriamento, tornam-se quase como dois sistemas separados, cada um com seu próprio mecanismo de imiscibilidade conduzindo a um estado de equilíbrio metastável local, um pouco acima das condições de equilíbrio do sistema, dentro das microfases. Dependendo das condições de temperatura e viscosidade durante a fusão da composição vítrea, este mecanismo múltiplo controlado cineticamente pode continuar até certo ponto, este limite é determinado pelas propriedades e relações entre os compostos em cada composição. A múltipla separação de fases é, portanto, um processo que depende basicamente da difusividade não concluída ou incompleta durante o processo de fusão das amostras vítreas.

A análise das micrografias mostra que uma variação funcional das microfases ocorre, às vezes se apresentando como gotículas na matriz, enquanto que a própria matriz torna-se semelhante às fases secundárias como gotículas. Consequentemente, estruturas de transição e interpenetração das fases podem ser verificadas (Figura 34 (A) e (B)). A estrutura torna-se complexa e as gotículas se distorcem, diminuem de tamanho, ou ambas as fases se conectam, ocorrendo interpenetração entre as mesmas, desta forma, as fronteiras entre as fases tornam-se difusas. Este fenômeno de variação de função das microfases é muito importante para o controle das propriedades vítreas tais como: resistência química, condutividade e expansão térmica (108).

FIGURA 35 – Microscopias obtidas por microscopia óptica das amostras BAS-6 e BAS-7 constituídas por fases distintas

Em alguns casos, as microscopias revelam que regiões de imiscibilidade tipo gotícula são envoltas em uma matriz homogênea (Figura 35 (A)), provavelmente como resultado de um processo primário simples de separação de fases. Aqui, a textura das gotículas compostas por SiO_2 , e alguma quantidade de B_2O_3 e Al_2O_3 , dispersas numa matriz de BaO é invertida: em forma de meia lua,

ou compostas por uma série de pequenas (aproximadamente 1-4 μm) gotículas de composição variável, por vezes interligadas com aglomerados de forma alongada de vários micrômetros de comprimento e largura que, muitas vezes, mostram uma considerável quantidade de gotículas no seu interior (Figura 35 (B)).

Estas diferentes configurações estruturais numa mesma composição vítrea ocorrem com frequência e, aparentemente, de forma aleatória como vários pequenos pontos mais escuros com comprimentos em torno de aproximadamente 1 μm (Figura 36 (A)), e algumas vezes assumindo formas alongadas. Os tamanhos de algumas das gotículas das amostras aumentam gradualmente em torno de esferas de tamanho maior, compostas possivelmente por Si-B, eventualmente assumindo uma forma alongada mais irregular e aderida, devido à coalescência de várias gotículas individuais (Figura 35 (B)).

5.3 Determinação da densidade das amostras vítreas

Na Figura 36 é mostrada a variação da densidade dos vidros estudados em função do conteúdo de bário. A densidade das amostras vítreas aumenta numa proporção direta com o conteúdo de BaO de 60 a ≈ 70 % (m/m), atingindo um máximo de 3,8 g/cm³ a 74 % (m/m) de BaO para a amostra BAS-4, em seguida, diminuiu para cerca de 3,3 g/cm³ para a amostra BAS-1 (BaO=82% (m/m)).

FIGURA 36 – Curva que relaciona o teor de Ba com a densidade das amostras vítreas. Coeficiente de determinação: (R^2)=77%

Nos vidros alumino silicatos de alcalinos terrosos, cátions de alta e baixa intensidade de campo: $\text{Si}^{4+}=1,2$ u.v.; $\text{Ba}^{++}=0,26$ u.v.; respectivamente, coexistem numa mesma composição. O cátion bário que apresenta valor de baixa intensidade de campo é favorecido para se comportar também como compensador de cargas (40).

De acordo com o ajuste proposto apresentado na Figura 36, é possível observar uma correlação aceitável entre dados experimentais e o modelo proposto ($R^2=77\%$). Uma composição hipotética com 75% de BaO exibiria densidade máxima de 3,9g/cm³, seguida de uma diminuição para teores maiores que este. Este comportamento irregular pode ser explicado com base na presença do íon modificador (Ba^{++}) e sua distribuição na rede vítrea das amostras e pelos valores de intensidade de campo.

A intensidade de força de campo de cátions modificadores alcalino-terrosos apresenta a seguinte ordem: Mg^{2+} (0,45 a 0,51uv) > Ca^{2+} (0,33 a 0,35uv) > Sr^{2+} (0,27uv) > Ba^{2+} (0,26uv)(40). Uma vez que a força de campo característica de cátions Ba^{2+} é a menor tanto entre os cátions alcalino-terrosos quanto entre os íons formadores de rede: SiO_2 (1,20uv) e B_2O_3 (1,13 u.v.), pode-se supor que os cátions Ba^{2+} , que têm como principal função atuar como modificadores de rede na rede vítrea das composições descritas, também assumem a função secundária de equilibrar cargas .

Nas densidades das amostras estudadas (medidas à temperatura ambiente), concentrações superiores a 74%(m/m), como na amostra BAS-4, leva a mudanças nos comprimentos de ligação e nos ângulos entre tetraedros. Neste caso, não apenas o comprimento de ligação entre formadores de redes e oxigênios é alterado, mas também o ângulo inter-tetraédrico: formador de rede – oxigênio (O) – formador de rede.

Tal rearranjo estrutural resulta na diminuição da densidade dos vidros, devido à formação de uma estrutura tridimensional mais solta. Nas composições BAS-1, BAS-2 e BAS-3, há suficiente Ba^{++} para equilibrar a carga negativa de tetraedros Al sem que novas unidades estruturais sejam formadas. Isso faz com que ocorra um aumento da estrutura da rede que se torna menos densa, reduzindo as distorções na estrutura dos tetraedros, conseqüentemente, diminuindo a densidade do material fundido.

Cada cátion modificador está associado a um volume médio de líquido; exceto para o volume ocupado pelo próprio cátion modificador. Este volume médio é composto essencialmente por átomos de oxigênio, pois os cátions formadores se localizam nos interstícios triangulares ou tetraédricos, constituídos pelos átomos de oxigênio, e não contribuem para o volume adicional. Assume-se aqui que os oxigênios são equivalentes, mesmo que provenientes de diferentes fontes: RO, B_2O_3 , Al_2O_3 , ou SiO_2 , onde R=cátion modificador Ba^{++} .

O volume médio de líquido presente por casa cátion modificador é uma função da distância entre os cátions (presentes na rede vítrea) e o modificador desta mesma rede. À medida que esta distância aumenta, o volume médio de líquido por casa cátion modificador se torna maior, implicando em mais oxigênios por cada cátion.

Na Tabela 13 são verificados a composição nominal das amostras vítreas e os respectivos valores para as densidades. O comportamento irregular mostrado pela curva (Figura 24) densidade *versus* teor de bário, bem como na Tabela 7, pode ser também atribuído à presença de B₂O₃ que, devido a rearranjos estruturais na forma trigonal para tetragonal e vice-versa, em um dado intervalo de composições chamado zona de acumulação, aumenta ou diminui a coesão da rede vítrea, influenciando, dessa forma, diversas propriedades, inclusive a densidade das composições vítreas.

TABELA 13 – Densidade (g/cm³) dos vidros estudados e sua composição nominal

Identidade	Composição % (m/m)				Densidade(g/cm ³)
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	
BAS-0	60	5	22	13	3,3
BAS-1	82	3	10	5	3,7
BAS-2	77	4,5	12	6,5	3,8
BAS-3	76	6	12	6	3,8
BAS-4	74	3	19	4	3,3
BAS-5	72	4,5	20,5	3	3,4
BAS-6	67	6	17	10	3,4
BAS-7	69	4,5	17,5	9	3,2

A mudança da tendência da curva densidade *versus* composição de óxido modificador (BaO) sugere que a concentração de Ba⁺⁺ é mais que suficiente para o equilíbrio de cargas de todo o Al³⁺ presente em coordenação tetraédrica. Além do que, a percentagem de alumínio com diferentes números de coordenação não é suficiente para alterar as propriedades físicas e termodinâmicas. Neste estudo, esta razão foi levada em conta ao assumir que o teor de Ba⁺⁺ desempenha um importante papel na estrutura de vítrea.

5.4 Comportamento térmico das amostras vítreas

Os resultados de análise térmica (DSC) são apresentados nas Figuras 37 e 38. Verifica-se o efeito endotérmico inicial atribuível à liberação de água absorvida, seguido de bandas exotérmicas de intensidade variável com a composição, as quais se estendem desde 480°C até temperaturas de 940°C (amostras BAS-2 e BAS-3). Estes efeitos exotérmicos observados podem ser em razão das diferentes propriedades térmicas dos vidros, sendo seguidas por efeitos endotérmicos relacionados ao aparecimento de fase vítrea, isto é, com o ponto de amolecimento.

FIGURA 37 – Curvas DSC das amostras vítreas BAS-0 (a), BAS-1 (b), BAS-2 (c) e BAS-3 (d)

Para o termograma mostrado na Figura 37, correspondente à amostra BAS-1 curva (b), não foram observadas transições de segunda ordem, como a transição vítrea que está associada à mudança na linha de base da curva, característica deste fenômeno. Portanto, as temperaturas características de vidros como T_g e T_x não são facilmente observadas, principalmente o pico exotérmico correspondente ao início de cristalização, sugerindo que a amostra BAS-1 pode apresentar cristalização parcial a temperaturas mais elevadas(>1000°C). Considerando que, em geral, uma transição vítrea envolve um pequeno fluxo de

calor, as variações detectadas de capacidade calorífica ou de entalpia são pequenas e, assim, em muitos casos, a determinação é bastante imprecisa.

Este comportamento pode ser verificado com mais clareza na curva mostrada na Figura 38 que relaciona a derivada primeira com a temperatura, evidenciando as transições de primeira ordem para a amostra BAS-1, amostra cujo termograma oferece maior dificuldade para a identificação de picos.

FIGURA 38 – Derivadas primeiras em função da temperatura das curvas DSC para a amostra BAS-1

Portanto, podem surgir algumas incertezas, como sinais entre 250 a 350°C que devem ser relacionados a alguma transição sólido-sólido (248°C) na amostra BAS-1, mostrado na Figura 37. Por outro lado, os sinais em 994 (exotérmico) e 1060 °C podem ser mais bem atribuídos a picos de cristalização de fases distintas. O pico acentuado em relação à linha base apontando para baixo, no sentido endotérmico, observado na temperatura de 1080°C, pode estar relacionado com a temperatura de fusão de alguma fase presente na amostra.

Nos termogramas DSC mostrados na Figura 39 para as amostras vítreas selecionadas BAS-4, BAS-5, BAS-6, e BAS-7, os seguintes eventos térmicos podem ser verificados: (i) pico exotérmico a 225°C associado a rearranjo

estrutural, provavelmente em razão da presença da fase β -cristobalita no sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ para a amostra BAS-4, (ii) pico exotérmico a 347°C também associado a rearranjo estrutural, provavelmente devido à transformação hexa→orto-celsiana, para as amostras BAS-4, BAS-5, e BAS-6, (iii) transição vítrea (T_g) associada à mudança de linha base a 640, 662, 624 e 639°C, verificada nas amostras BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7, respectivamente, e (iv) evento exotérmico de cristalização a 846, 860, 780, e 786°C, observado para as amostras BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7, respectivamente.

FIGURA 39 – Termogramas DSC das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7 em ar com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹

As curvas DSC também revelaram que a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_p) crescem com o aumento do teor de Al₂O₃, portanto, sugere que a alumina (Al₂O₃) atua como formador de vidro, desta maneira, ocorre aumento na T_g (início da transição vítrea) e T_x (início do pico de cristalização). Dependendo de como se apresentam suas unidades formadoras, AlO₄ ou AlO₆, neste caso, a coordenação tetraédrica é favorecida.

Nos vidros focalizados, a quantidade de modificador é elevada (≈70% em massa de Ba⁺⁺), fazendo com que a existência de um grande número de íons de oxigênio não pontes possa ocorrer na estrutura. Por outro lado, cátions Al³⁺ podem apresentar número de coordenação seis (6) e, por isso, oxigênios não pontes poderão ser convertidos em oxigênio pontes. Deste modo, uma pequena

adição de Al_2O_3 pode ser suficiente para substituir o (boro) B_2O_3 nestas composições. A conversão de oxigênios não ponte para oxigênios ponte leva a um aumento das T_g e T_p , como observado nestes vidros.

A diferença significativa $\Delta T_x = T_x - T_g = 225^\circ\text{C}$, definida como a resistência à cristalização de um vidro frente ao aquecimento, que apresenta a amostra BAS-5 (Figura 39), sugere uma grande capacidade deste vidro para fluir e acomodar tensões mecânicas resultantes da incompatibilidade entre CET's.

5.5 Difractogramas de Raios X para as amostras desvitrificadas

Na Figura 40, difratogramas DRX das composições vítreas são mostrados após a desvitrificação isotérmica a 800°C por 2 horas. As amostras foram tratadas termicamente durante 2 h a 850°C com taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, temperatura esta escolhida de acordo com as curvas DSC, onde se verificou que as amostras vítreas apresentam seus picos de cristalização em torno de $\approx 800^\circ\text{C}$. A correspondência dos picos principais revela as seguintes fases cristalinas: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (hexacelsiana), $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (monoclínica), Ba_2SiO_4 e BaSiO_3 , correspondentes aos arquivos JCPDS num. 77-0185, 38-1450, 18-0162 e 27-1035, respectivamente. Pode ser verificado o pico bastante alargado entre $2\theta = 12-14$ graus (amostras BAS-5 e BAS-7), correspondente à fase amorfa remanescente na microestrutura.

Portanto, as principais fases encontradas são hexacelsiana e silicatos de bário. Nesta temperatura, todo o BaO formado pela decomposição do $\text{Ba}(\text{OH})_2$ reage formando silicatos de bário e hexacelsiana sem a formação de aluminatos de bário, que se formam somente a temperaturas superiores a 900°C . Compostos de borato de bário não foram detectados por DRX, provavelmente porque a esta temperatura poderiam se apresentar na fase amorfa ou porque esta fase poderia estar presente como fases cristalinas com um teor abaixo do limite de detecção da técnica utilizada. A fase hexacelsiana, à temperatura de 800°C ($\Delta G^{800} = -31,12 \text{ Kcal/mol}$), se forma com relativa facilidade. Entretanto, a formação de aluminato de boro ($\text{B}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) nas mesmas condições não é termodinamicamente viável ($\Delta G^{800} = +38,6 \text{ Kcal/mol}$), indicando que nestas condições de temperatura e

composição não haverá formação de boratos de bário. Estes valores de energia livre de Gibbs corroboram os resultados obtidos pelos difratogramas (FIG 40) e as informações fornecidas por meio do diagrama de fases ternário do sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂. De acordo com este diagrama, as composições escolhidas das amostras vítreas situa-se na região *subsolidus* circunscritas ao triângulo de compatibilidade (BS-B2S-celsiana). Esta região do diagrama de fases estabelece que as fases em equilíbrio são BAS-B2S-celsiana.

FIGURA 40 – Padrões de difração DRX dos vidros da série BAS tratados termicamente a 850 °C for 2h.

Além disso, os dados apresentados são consistentes com aqueles estabelecidos para o subsistema de BaO-BaSi₂O₅-Al₂O₃, que estabelece a existência da inversão das fase celsiana para hexacelsiana, bem como a *tie-line* (linha de amarração) silicato de bário-hexacelsiana. Consequentemente, a

existência da fase hexacelsiana, juntamente com silicatos de bário no espectro de DRX, é inequivocamente justificada.

5.6 Comportamento de dilatometria

5.6.1 Determinação dos Coeficientes de Expansão Térmica (CET)

Nas Figuras 31 e 33 são apresentadas as curvas de expansão térmica dos vidros estudados, revelando que este o coeficiente de dilatação térmica (CET) se mostrou sensível às variações composicionais testadas.

As curvas dilatométricas mostradas na Figura 41 para as amostras BAS-0, BAS-1 e BAS-2 não mostraram claramente qualquer ponto relacionado à temperatura de amolecimento (T_d), que é a temperatura de expansão máxima. Entretanto, em relação à expansão, continua como se tratasse de um material cristalino, Zang *et al.* (79) observou comportamento similar indicando que as fases cristalinas podem estar se formando, e a quantidade destas é considerável. Contudo, para as amostras BAS-0 e BAS-3, verificam-se as temperatura de amolecimento (T_d) em torno de 605°C e 682°C, respectivamente.

Como foi demonstrado, ainda na Figura 41, um ponto de inflexão em torno de 200°C pode ser observado nas curvas de dilatometria das amostras de BAS-1 e BAS-2. A sílica, de estrutura cristobalita, apresenta uma rápida expansão térmica entre as temperaturas de 200 e 300°C em razão da sua transformação de alfa para beta devido, provavelmente, à metaestabilidade do sistema, uma vez que esta transformação ocorreria em condições de equilíbrio na temperatura de 573°C, o que acarreta em diferenças no comportamento de expansão térmica durante o aquecimento. Observa-se, pelas curvas das amostras BAS-1 e BAS-2, uma rápida variação no volume de massas atribuída à forma polimorfa chamada cristobalita (SiO₂), a aproximadamente 200°C. A formação de cristobalita deve ser evitada para esta aplicação porque causa trincas em condições de elevadas temperaturas e ciclos térmicos. Embora essas tensões não possam ser totalmente eliminadas, elas podem ser bastante reduzidas pela seleção de composições cujos coeficientes de expansão sejam compatíveis com a sua

utilização. Portanto, as composições BAS-1 e BAS-2 são inadequadas quanto ao seu uso como selantes em SOFC.

FIGURA 41 – Curvas de dilatométrica para as amostras BAS-0, BAS-1, BAS-2 e BAS-3. [Os Coeficientes de Expansão Térmica (CET) em unidades $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}(\text{ppm}/^{\circ}\text{C})$ foram obtidos entre RT e 700°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em Ar]

As curvas dilatométricas determinadas a partir de amostras referentes às composições BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7 são mostradas na Figura 42. Analisando-se estes dados, observa-se que todas estas composições apresentam uma retração final entre 0,6 a 0,7% até a temperatura final utilizada. Verifica-se também que, durante o aquecimento, apenas a composição BAS-7 apresenta uma ligeira descontinuidade na curva, em torno da temperatura de 300°C , o que pode ser atribuído à transformação polimórfica hexa→orto-celsiana – tais interferências de fases cristalinas podem ocorrer durante a cristalização ou posterior ao tratamento térmico.

Como ilustra a Figura 42, o ponto de inflexão, em torno de 300°C , reportado na literatura (85), não é observado na curva dilatométrica para a

amostra BAS-5. A hexacelsiana, o silicato de bário, alumínio, de estrutura celsiana, apresenta uma transformação de fase – transformação polimórfica rápida e reversível de hexa para ortorrômbica. Esta rápida e reversível transformação é acompanhada de uma variação de volume de $\approx 3\%$ a 300°C , o que pode ser considerado uma desvantagem para as propriedades mecânicas do selante. Por outro lado, a formação de uma fase hexacelsiana nos vidros estudados depende, principalmente, do teor de Al_2O_3 na composição.

FIGURA 42 – Curvas de dilatometria – variação dimensional relativa em função da temperatura ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) até 700°C para as composições BAS-4 BAS-5 BAS-6 e BAS-7

A influência da presença da fase hexacelsiana sobre as propriedades mecânicas e estruturais dos vidros aqui estudados pode ser controlada controlando-se a concentração de alumínio adicionado ao sistema. Esta influência pode ser verificada nas curvas de dilatometria (Figuras 41 e 42) observando a inflexão a 300°C , a qual não é verificada nas curvas dilatométricas das espécimes vítreas estudadas. O controle desta influência pode ser verificado nas curvas dilatométricas (Figura 33) pelo exame do ponto de inflexão a 300°C , visto que este não é verificado nas curvas de dilatometria dos espécimes vítreos estudadas, com exceção da amostra BAS-7. A linha pontilhada estabelece o limite mínimo de

valor aceitável para que um material vitrocerâmico possa ser utilizado como selante em SOFC. Neste grupo de amostras se encontram as composições BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7, cujo intervalo de CET é de 8,8 a 10,5 ppm/°C.

Na Tabela 14 estão sumarizadas as temperaturas características obtidas nos termogramas DSC: a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura do início (T_x) e da máxima cristalização (T_p), a temperatura do primeiro e do segundo pico exotérmico de fusão (T_{m1} e T_{m2}), respectivamente, como também os valores calculados para os coeficientes de expansão térmica (CET) a partir das curvas de expansão térmica. É possível verificar que, para as composições com CET adequado para uso como selantes em SOFC (abaixo da linha pontilhada), o *onset* de cristalização fica em torno de 800°C, por este motivo, optou-se por tratar termicamente as amostras inicialmente não-cristalinas nessa temperatura, para a obtenção de vitrocerâmicos.

Como se observa na Tabela 14, a composição vítrea BAS-7 apresenta uma relação Al_2O_3/B_2O_3 de 0,5, que é a menor relação comparada às demais composições estudadas. Por outro lado, parte dos íons B^{3+} irão se ligar com $Al_2O_3(4,5\%(m/m))$ formando tetraedros AlO_4 , e o restante vai atuar como $B_2O_3(9\%(m/m))$ para produção de oxigênio não pontes (NBO). Consequentemente, ocorre o enfraquecimento da rede vítrea fazendo com que a expansão linear associada ao polimorfismo (hexa $\leftrightarrow$ orto) a $\approx 300^\circ C$ aumente. Este comportamento pode ser verificado na Figura 33 para a amostra BAS-7.

TABELA 14 – Temperaturas características obtidas a partir dos termogramas DSC e os CETs calculados a partir das curvas de expansão térmica para as composições estudadas. Valor mínimo sugerido do CET para selantes vitrocerâmicos (linha pontilhada). [Símbolos descritos no texto]

Identidade vidro	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔT _x	CET (RT a 700°C) (×10 ⁻⁶ . °C ⁻¹)
BAS-0	631	798	-	-	-	167	7,6
BAS-1	720*	-	-	-	-	-	5,2
BAS-2	488	593	766	992	-	105	5,4
BAS-3	481	561	895	735	941	80	8,0
BAS-4	630	819	916	-	-	189	9,7
BAS-5	678	804	878	-	-	124	10,5
BAS-6	729	853	-	-	-	124	8,8
BAS-7	680	758	788			78	9,6

Ordenando as amostras em termos do valor apresentado para o CET, verifica-se que o valor CET diminui de 10,6 ppm°C⁻¹ a 8,2 ppm°C⁻¹, cujo valor se aproxima ao coeficiente de expansão térmica da fase hexacelsiana.

Aspectos estruturais da rede vítrea podem também ajudar a entender a variação do CET com as composições estudadas, já que a estrutura assimétrica de grupos borato e a diminuição na conectividade de rede podem ser as razões para o aumento de CET observado nas amostras BAS-4 e BAS-5. As diferenças mais notórias verificadas nestas amostras ocorrem em razão da substituição

parcial dos óxidos de bário por alumínio e boro por sílica; esta substituição resulta em maiores valores para CET aumentando de 9,7 ppm/°C no vidro BAS-4 para 10,5 ppm/°C em BAS-5.

A substituição de boro por alumínio pode aumentar a força da ligação devido ao maior raio do átomo de alumínio (0,57Å) comparado ao do boro (0,25Å). Portanto, cátions de maior tamanho favorecem um aumento da expansão térmica. Segundo KUMAR (44), o comportamento de expansão térmica dos vitrocerâmicos depende basicamente da formação de fases cristalinas presentes e das condições existentes dentro das amostras como, por exemplo, a força de ligação entre os átomos envolvidos.

Observou-se também que a substituição de BaO por B₂O₃ nos vidros estudados tem como resultado a formação de oxigênios não pontes (NBO), conseqüentemente, ocorre o enfraquecimento da rede vítrea que faz com que o coeficiente de expansão térmica (CET) aumente. Este comportamento está relacionado com a razão Al₂O₃/B₂O₃ que aumenta a amostra de BAS-4 para BAS-5, ou seja, uma fração dos íons B³⁺ irão se associar a Al₂O₃ formando tetraedros AlO₄ e o restante vai atuar com o B₂O₃ para produção de oxigênio não pontes (NBOs).

A Figura 43 apresenta o comportamento do parâmetro ΔT_x , ou seja, a resistência à cristalização durante o aquecimento, obtido pela diferença entre a transição vítrea e o início de cristalização, alcançada na análise térmica por DSC, em função da razão $\left(\frac{B_2O_3}{SiO_2}\right)$ para as composições vítreas. Verifica-se um valor máximo de ΔT_x para a composição BAS-4 que contém 74% de BaO e 4%(m/m) de B₂O₃, o que pode evidenciar o fenômeno de anomalia do boro no qual se observa um aumento e depois uma diminuição em T_g de acordo com o aumento da concentração deste óxido modificador (B₂O₃) no sistema. Deve ser enfatizado que uma maior diferença (ΔT_x) indica uma menor tendência à cristalização, ou seja, uma considerável estabilidade vítrea.

FIGURA 43 – Variação da resistência à devitrificação ($\Delta T_x = T_x - T_g$) e do CET em função da relação B_2O_3/SiO_2 nas amostras estudadas. [A linha pontilhada indica o valor mínimo de CET para selantes vítreos nas SOFC's]

Este fenômeno pode ser explicado pela mudança de coordenação dos átomos de boro de três para quatro, à medida que a quantidade de óxido modificador aumenta causando a formação de oxigênios não-pontes, entretanto, esta conversão de coordenação somente ocorre até o sistema alcançar uma concentração crítica de átomos de Boro tetra-coordenados, a partir deste ponto, observa-se o efeito oposto, causando uma diminuição em T_g (102).

5.6.2 Determinação da temperatura de máxima densificação

A Figura 44 mostra os resultados obtidos para a taxa de retração linear relativa às amostras que apresentam o CET indicado para atuarem como selantes em SOFC, para tanto, os ensaios foram realizados com a utilização da técnica de dilatometria em função da temperatura de todas as amostras vítreas. É plausível considerar que, devido ao seu grande volume molar, o cátion modificador Ba^{++}

tenha influência sobre a sinterização (densificação) de um modo similar à sua influência sobre a densidade dos materiais vítreos correspondentes. Portanto, ao aumentar a retração linear em seu ponto de máximo, aumenta-se a densificação (42, 45, 46). A temperatura de selagem (T_{seal}) é aqui definida como a temperatura na qual a densificação atinge seu valor máximo para um dado material que atue como selante. Este parâmetro é importante no desenho de selantes, uma vez que estes devem apresentar a tendência à densificação, com o aumento da temperatura relacionada ao trabalho da célula.

FIGURA 44 – Taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras vítreas BAS-4 a BAS-7. [Taxa de aquecimento, 10 °C/min]

As amostras com conteúdo Ba^{++} 72 %-massa (BAS-5) demonstram taxas de retração linear superiores às aquelas com menores conteúdos de Ba^{++} , por exemplo, as amostras BAS-6 e BAS-7 (67 e 69% - massa, respectivamente). A amostra BAS-5 atinge a densificação mais rapidamente, ao passo que as que apresentam um conteúdo menor de Ba^{++} requerem mais tempo.

Este comportamento sugere um processo de amolecimento na superfície vítrea, quando submetido a aquecimento, que facilita o fluxo viscoso na superfície, o que intensificou a densificação da amostra que apresenta maior teor de Ba^{++} .

Esta tendência é observada até um teor de BaO (72% (m/m)), a partir desse ponto, um comportamento oposto é verificado, por exemplo, para a amostra BAS-4 (74% (m/m)BaO), isso ocorre, provavelmente, devido à saturação do Ba⁺⁺. Embora a concentração do modificador tenha influência sobre a cinética dos vitrocerâmicos, como verificado pelo aumento da taxa máxima de densificação com a concentração de Bário, não chega a modificar o mecanismo de sinterização (Tabela 15).

Na Tabela 15 estão sumarizadas as temperaturas características obtidas no ensaio de dilatométrica: a temperatura do início de retração, a temperatura da máxima densificação, bem como os valores obtidos para as taxas de retração linear. A temperatura de início de retração é similar para as composições ensaiadas. Outra observação importante se refere à velocidade de retração linear apresentada pela amostra BAS-5, aproximadamente duas vezes mais rápida do que as demais amostras.

Verifica-se que os vidros BAS-4, BAS-5 e BAS-7 são os que apresentam os valores mais elevados para os coeficientes de expansão térmica, o que pode dever-se à presença da Al₂O₃. Quando a concentração de Al₂O₃ é < 6% em massa (BAS-4, BAS-5, e BAS-7), a alumina atua como formadora de rede que retarda a cristalização aumentando os valores de T_x e T_p. Entretanto, verifica-se ainda que o vidro BAS-6 é o que apresenta o menor valor para T_g e T_p, diminuindo estas temperaturas pela redução dos teores de silício por bário e de alumínio por boro.

TABELA 15 – Resultados obtidos a partir da retração linear em função da temperatura até 1000°C para as amostras vítreas BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7. [Taxa de aquecimento, 10 °C/min]

Vidro	T_{InícioRetração} (°C)	T_{MáximaRetração} (°C)	Taxa de retração linear Linear x 10⁻¹ (min⁻¹)
BAS-4	645	745	12.9
BAS-5	653	828	24.2
BAS-6	634	734	9.5
BAS-7	654	753	10

Admite-se que estas variações possam estar relacionadas ao fato de o boro apresentar coordenações tetraédricas e triangular, como verificado pelos espectros de FT-IR e RMN-MAS.

5.7 Micrografias das composições vítreas após desvitrificação

Nas Figuras 45 e 46 são representadas as micrografias das amostras BAS-4 e BAS-5; BAS-6 e BAS-7, respectivamente, com tratamento térmico a 850°C durante 2h. O principal objetivo desta análise é verificar o efeito da adição de Al₂O₃ na cinética de nucleação do vitrocerâmico. Pode-se verificar que a nucleação e o crescimento da fase cristalina ocorreram na matriz vítrea. Estas fases são desenvolvidas durante a cristalização controlada que ocorre entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) (40).

FIGURA 45 – Micrografias obtidas por MEV a partir das amostras BAS-4 e BAS-5 submetidas à devitrificação (850°C/2h), ilustrando as fases presentes formadas durante os tratamentos térmicos

Na Figura 46 (A) é mostrada a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura MEV para o vidro BAS-4. A cristalização no vidro parece começar a partir da superfície do vidro, dando, assim, os sinais de dominância de mecanismo de cristalização de superfície para o processo de cristalização, este que ocorre com o tempo.

Na Figura 46 (B) é apresentada a micrografia da amostra BAS-5 onde as estruturas formadas nesta amostra indicam que a fase cristalina apresenta nucleação com estrutura tipo *droplet-shaped*. O aumento do teor de Al_2O_3 parece impedir este tipo de crescimento cristalino. Se estas amostras são tratadas termicamente por mais tempo, o crescimento cristalino pode ocorrer com maior velocidade. A partir do momento em que Al_2O_3 fornece estabilidade ao vidro, é

difícil o processo de nucleação, tornando o vidro mais adequado para aplicação à temperatura mais elevada.

A Figura 45 representa a imagem obtida por MEV das amostras BAS-6(A) e BAS-7(B). Um exame da estrutura mostrada na Figura 39 (A) indica que, inicialmente, uma fase de solução sólida se formou com morfologia facetada e, nesta fase, a nucleação e crescimento da segunda fase ocorreram como estrutura em forma de agulhas. A morfologia de crescimento preferencial desta fase derivada da fase facetada pode ser melhor observada na estrutura na amostra BAS-7 (vide Figura 64 (B)). Neste caso, o processo de cristalização começa uniforme e o crescimento cristalino está ocorrendo em direção lateral e epitaxial. A estrutura dos cristais formados se assemelha à estrutura dendrítica, que é a mais estável crescendo em diferentes direções.

Alguma fase vítrea residual pode ser verificada em todas as amostras, predominantemente entre as fases tipo *Whiskers*, na qual uma intercamada de fase vítrea pode ser encontrada. Atribui-se a este tipo de morfologia (*whiskers*), apresentado principalmente pela amostra BAS-7 na Figura 46 (B), forte influência sobre a intensificação de propriedades mecânicas, tais como: dureza e resistência à compressão (109). Estas considerações podem ser melhor verificadas nas micrografias apresentadas na Figura 46, relativa à amostra BAS-7.

FIGURA 46 – Micrografias obtidas por MEV das amostras BAS-6 (A) e BAS-7(B) após tratamento térmico a 850°C durante 2h, em superfície polida

Na Figura 47 é demonstrada a micrografia MEV da plaqueta hexagonal (área com círculo) na amostra BAS-7 e o correspondente espectro EDS. As plaquetas hexagonais com estequiometria $\text{Ba:Al:Si:O}(1:1:1:3)$ foram verificadas após tratamento térmico de 850°C por 2h – o seu tamanho e espessura podem,

inclusive, crescer com a temperatura. Estes cristais na amostra BAS-7 tem um comprimento aproximado de $5\mu\text{m}$. Domínios tão bem definidos e de tal porte ainda não foram relatados. A presença de BaSiO_4 , já inferida por DRX (Figura 40), pode ser observada na micrografia da amostra BAS-7 sob a forma de estruturas dentríticas de diversos tamanhos.

Os cristais alongados da fase BaSi_2O_4 , fora da área circundada (Figura 47), apresentam tamanho aproximado ($2\text{-}5\mu\text{m}$) e estão dispersos na matriz vítrea. A região analisada apresenta uma estrutura mista composta de cristais com morfologia em plaquetas de tamanhos variados misturados à morfologia tipo granular. Durante o processo de devitrificação, morfologias em plaquetas compostas por $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (hexacelsiana) provavelmente se cristalizam primeiro, seguidas por BaSiO_3 de morfologia dentrítica entre estas plaquetas.

Este comportamento está de acordo com Fergus (110) que descreveu a não dissolução dos óxidos alcalino-terrosos na fase celsiana, mas sim formada a partir de outras fases. A fase $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ apresenta a menor intensidade de elétrons retroespalhados na Figura 65. Há, entretanto, a possibilidade de que o boro esteja possivelmente associado à estrutura do cristal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, mas isso não foi detectado devido à limitação da técnica de EDS. A fase BaSiO_3 tem a mais elevada intensidade de elétrons retroespalhados devido ao elevado teor de Ba.

**Resultados
quantitativos
EDS**

Elemento	%(m/m)
O	50
Al	17
Si	18
Ba	15

FIGURA 47 – Micrografia obtida por MEV da amostra BAS-7 e o correspondente espectro EDS da plaqueta hexagonal [Área destacada]

5.8 Comportamento de amolecimento dos vidros com o aumento de temperatura

5.8.1 Perfis de temperatura por dilatométrica acoplada à microscopia óptica

Na Figura 48 são mostradas as micrografias obtidas pela técnica de dilatométrica com microscópio acoplado (microscopia de calefação), revelando variação dimensional com o aumento da temperatura. Os perfis dos corpos de prova referente às composições BAS-4, BAS-5, BAS-6 e BAS-7 são apresentados a partir dos registros das principais transformações observadas durante o ensaio em função da temperatura da ocorrência. Deste modo, observa-se que as temperaturas de início de retração ocorrem praticamente no mesmo intervalo para todas as composições, ou seja, entre 700 e 750°C. Entretanto, as temperaturas relacionadas ao início de amolecimento são bastante distintas para todas as amostras, assim como o ângulo máximo de resistência à fluência, relacionado com a tensão de superfície entre substrato, meio e corpo de prova (93, 94, 111).

Como mencionado anteriormente, o software utilizado nesta técnica permite acompanhar o comportamento de deformação com a temperatura das amostras nas três dimensões, podendo simular aproximadamente as condições de trabalho em que estes materiais deverão atuar como selantes nas SOFC's. Ressalta-se, entretanto, que, nas condições de trabalho, os selantes suportam uma carga de compressão devido ao *stack* (empilhamento da associação em série das unidades SOFC's) ausente neste ensaio (19, 22, 112).

Apesar disso, esta técnica oferece a possibilidade de estudar a sinterização das amostras em três dimensões, simulando as condições de trabalho em que estes materiais vítreos deverão atuar como selantes nas SOFC's (113). Os pontos característicos de cada amostra estão associados às temperaturas: início de retração, amolecimento, esfera, formação de semiesfera e ponto de fluência (ou molhamento). A temperatura do fluxo é a temperatura em que o corpo de prova sofre fusão de um terço da sua altura original, ou um terço da sua altura no ponto chamado temperatura de meia-bola.

Amostra vítrea	Início de retração	Amolecimento	Esfera	Meia-esfera	Fluência
BAS-4	T= 750 °C	T= 809 °C	T=1052 °C	T= 1069°C	T= 1100°C
BAS-5	T= 700 °C	T= 1042 °C	T= 1080 °C	T= 1099°C	T= 1220°C
BAS-6	T= 700 °C	T= 900 °C	T= 1210°C	T= 1250°C	T= 1290°C
BAS-7	T= 700 °C	T= 1220 °C	T= 1233 °C	T= 1235°C	T= 1280°C

FIGURA 48 – Detalhe dos perfis referentes às principais ocorrências no fator forma dos corpos de provas dos vidros BAS-5 a BAS-7 ensaiados por HSM

É possível observar na Figura 48 que as composições BAS-5 e BAS-7 deformam-se a temperaturas elevadas e sob curtos intervalos – 1042°C, 1080°C e 1099°C; 1228°C, 1233°C e 1235°C – nas amostras BAS-5 e BAS-7, respectivamente. Semelhante constatação sugere um comportamento de fluxo acentuado (93). A amostra BAS-5 flui em temperatura mais baixa e apresenta maior molhabilidade, indicando uma diminuição na cristalização acompanhada por despolimerização da estrutura (39). Os perfis de HSM confirmam que todas as composições estudadas molham (fluem) a temperaturas maiores do que 1000°C.

5.8.2 Curvas de densificação obtidas por microscopia de calefação

A redução observada na área dos corpos de prova com o aumento da temperatura foi acompanhada através dos perfis registrados durante os ensaios, conforme demonstrado na Figura 49. A forma suavizada da curva de área, normalizada em função da temperatura para as amostras BAS-4 e BAS-5, indica que estes vidros amolecem em um intervalo de temperatura maior quando comparado com as demais composições, logo, indicam que são vidros com maior

estabilidade – ainda que tenham apresentado um comportamento de expansão observado no intervalo de temperatura em que ocorre a cristalização (870-1050°C).

FIGURA 49 – Variação de área (A/A_0) normalizada das composições vítreas estudadas. Dados obtidos da técnica de microscopia de calefação como função da temperatura. [T_{FS} = ponto de início de retração e T_{MS} = ponto de máxima sinterização]

As composições BAS-6 e BAS-7 apresentam uma constante até 1080°C antes de fluir, o que é uma característica de materiais que exibem devitrificação e/ou transformações durante o aquecimento. Além disso, pode também indicar a ocorrência de significativa cristalização (114).

Para analisar o comportamento de sinterização e cristalização das amostras vítreas, os resultados da análise por microscopia de calefação e DSC obtidos no mesmo intervalo de temperatura (100 a 1000°C), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, são comparados nas Figuras 51 e 52. O processo de retração ou densificação de amostras vítreas (na forma de pó) é determinado como a variação da razão A/A_0 da área relativa das amostras e em função da

temperatura, onde A_0 é a área inicial da amostra vítrea e A representa a variação na área em função da temperatura T . Assim, a retração das amostras foi determinada por esta razão (76).

Para uma análise comparativa, a Figura 50 (a–d) apresenta os resultados das análises de DSC e de HSM obtidos para as composições BAS-4 (a), BAS-5 (b), BAS-6 (c) e BAS-7 (d). Normalmente, como se observa para a maioria das composições, a temperatura de início de retração (T_{MS}) é inferior a de máxima retração (T_{MS}). Entretanto, o mesmo não ocorre para a amostra da composição BAS-7, onde T_{MS} é superior a T_x , neste caso, o processo de cristalização inicia-se antes que uma completa densificação seja alcançada (Figura 50 (b)).

Esta análise comparativa (DSC/HSM) mostra que o início da cristalização para o BAS-7 vidro ($T_x = 751\text{ }^{\circ}\text{C}$) começa antes de o material ter atingido a densidade máxima ($T_{MS}=762^{\circ}\text{C}$), o que pode influenciar o processo de sinterização. Esta afirmação é válida se a transformação, ou seja, a formação da fase cristalina for acompanhada por uma expansão de volume. Caso contrário, isso contribui para uma maior densificação devido ao maior empacotamento atômico do cristal quando comparado com seu precursor vítreo (42, 45, 46).

Na Tabela 16 estão sumarizados os resultados obtidos pela combinação entre as técnicas DSC e HSM. Verifica-se que nas amostras BAS-4, BAS-5 e BAS-6 ocorre densificação antes da cristalização e, de acordo com os resultados de difração de raios X das amostras vítreas tratadas termicamente a 800°C , formam di e orto silicatos de bário e hexacelsiana dentro do intervalo de temperatura determinado pelas técnicas combinadas (Tabela 16). Neste caso, a temperatura para o início da cristalização (T_x), determinada por DSC, é maior do que a temperatura de retração máxima, T_{MS} , determinada por HMS. Por outro lado, para a amostra BAS-7 $T_x < T_{MS}$ há a diferença $(T_x - T_{MS}) = -11$. Desta forma, o vidro compacto pode cristalizar-se antes da densificação, resultando em uma amostra porosa durante o aquecimento. Verifica-se no gráfico combinado (Figura 51) que as duas T_{ms} (máxima retração) ocorrem antes de 800°C e o T_x em temperaturas de $\sim 840^{\circ}\text{C}$. O BAS-7 apresenta apenas uma diferença de 10 a 12%. Esta expansão volumétrica observada (0,05%) pode ser atribuída à formação de uma fase de menor densidade na qual o volume final aumenta-expande e a densidade diminui.

TABELA 16 – Temperaturas obtidas por DSC e HSM [A diferença ($T_x - T_{ms}$) representa (Sc), o intervalo de estabilidade do vidro]

Amostra vítrea	$T_{ms}(^{\circ}C)$	$T_x(^{\circ}C)$	$(T_x - T_{MS})^{\circ}C$
BAS-4	764	844	80
BAS-5	783	857	74
BAS-6	735	764	29
BAS-7	762	751	-11

FIGURA 50 – Curvas combinadas consistindo de termogramas (DSC) e variação de área (A/A_0) obtidas de Microscopia de calefação em uma mesma escala de temperatura com a mesma taxa de aquecimento ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) (a) BAS-4 e (B) BAS-5. [FS= ponto de primeira retração e T_x = ponto de início do primeiro pico de cristalização]

FIGURA 51 – Curvas combinadas consistindo de termogramas (DSC) e variação de área (A/A₀) obtidas de Microscopia de calefação em uma mesma escala de temperatura com a mesma taxa de aquecimento (10°C/min) (a) BAS-6 e (b) BAS-7. [FS= ponto de primeira retração e T_x= ponto de início do primeiro pico de cristalização]

5.8.3 Determinação das curvas de viscosidade com a temperatura

Na Figura 52 é apresentada a viscosidade dos vidros em função da temperatura determinada a partir dos ensaios de HSM (93, 94, 111, 113, 115). Para todas as curvas, a viscosidade diminui assintoticamente com o aumento da temperatura. Os pontos experimentais destacados a partir dos perfis de HSM (Figura X), situam-se entre 10^7 e $10^{9,5}$ dPa.s (no intervalo de temperatura entre 700 e 850°C). Para selantes vítreos usados em SOFC, os valores típicos de viscosidade, reportados na literatura, se localizam em torno de: $\eta \sim 10^9$ dPa.s e, $T_g=700^\circ\text{C}$, e para temperaturas em torno de $\sim 900^\circ\text{C}$, $\eta \sim 10^6$ dPa.s (18). Portanto, os resultados encontrados estão próximos aos valores especificados para esta aplicação (9, 11, 90).

FIGURA 52 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para os vidros de BAS-4 a BAS-7 a partir de dados de microscopia de calefação. [Os dados foram ajustados de acordo com o modelo proposto pela Equação de Vogel–Fulcher–Tamman (VFT), com coeficiente de determinação (R^2) em torno de 98%]

Inicialmente, a amostra BAS-5 oferece maior resistência ao escoamento por apresentar maior cristalização. Afirma-se aqui que a variação da viscosidade entre as composições não é acentuada em temperaturas menores ($<700^{\circ}\text{C}$), na verdade, estas diferenças vão acentuando-se à medida que a temperatura aumenta. Em temperaturas em torno de 900 a 1000°C , estas diferenças são consideráveis, atingindo algumas ordens de magnitude ($10^{4,5}$ dPa.s para BAS-4 e $10^{6,5}$ para a BAS-6).

Observa-se, também na Figura 52, que quando a amostra BAS-6 com teor de Boro 6% (m/m) atinge altas temperaturas, ela torna-se mais viscosa. A 850°C , as viscosidades das amostras BAS-5 e BAS-6 convergem. Portanto, embora os comportamentos reológicos das amostras BAS-5 e BAS-6 sejam semelhantes, pode ser atribuído ao bário (Ba^{++}) a mudança de inclinação da curva no sentido da redução da viscosidade em altas temperaturas.

Altas concentrações de íons divalentes, como o Ba^{++} , que apresentam valores consideráveis de intensidade de campo de forças (0,25 u.v.), alteram a concentração de oxigênios não-pontes. Semelhante processo ocorre devido ao fato de que a intensidade do campo de força do Ba^{++} fortalece as ligações com os oxigênios vizinhos e aumentam a coesão da rede vítrea. Deste modo, resulta em aumento da viscosidade que ocorreria em razão dos gradientes no campo de força do íon modificador.

Ainda que os comportamentos reológicos das amostras BAS-5 e BAS-7 sejam semelhantes, pode ser verificado, nas curvas de viscosidade em função da temperatura, que a viscosidade aumenta com o teor de Ba^{++} . A alumina parece ter uma forte influência sobre o comportamento reológico das amostras estudadas. Considerando que o teor de B_2O_3 na amostra BAS-6 (10% (m/m)) contribui para diminuir a viscosidade, já que a rede vítrea de óxidos de boro consiste de triângulos bidimensionais de Boro sem conectividade acentuada em três dimensões, o comportamento esperado seria fragilizar a conectividade de rede. Entretanto, este comportamento não ocorre, ao invés disso, a amostra BAS-6 aumenta seu valor de viscosidade.

Este comportamento pode ser explicado levando-se em conta que a viscosidade é um indicador qualitativo do mecanismo de fluxo e as alterações de η , relativas à composição, podem estar relacionadas a alterações estruturais que

ocorrem durante o processo de fusão na estrutura do boro que apresenta natureza dual, ou seja, ora tetraédrico, ora triangular, em função do efeito de equalização de cargas que a presença do íon modificador (Ba^{++}) exerce sobre a rede vítrea.

Assim, a viscosidade aumenta diretamente com a diminuição da intensidade de campo do cátion alcalino-terroso (Ba^{++}) em razão da ligação mais fraca, que é consequência da intensidade de campo inferior apresentada pelo bário entre os alcalino-terrosos. No entanto, o efeito do modificador sobre a rede vítrea é complexo, relacionando-se não apenas à intensidade de campo, mas também ao teor do modificador da rede. Além disso, foi detectada presença de outros componentes na composição de cada vidro nos quais o teor de SiO_2 diminui nas amostras BAS-4 4 BAS-5 ($\approx 20\%(m/m)$) em relação às amostras BAS-6 e BAS-7($\approx 17\%(m/m)$). Finalmente, uma variação suave da diminuição da resistência ao escoamento Newtoniano com a temperatura é uma condição importante para a obtenção de uma boa selagem.

5.9 Propriedades mecânicas

5.9.1 Resistência à compressão

As amostras de todas as composições, após tratamento térmico de devitrificação, foram submetidas a ensaios de impressão Vickers. Todas as amostras apresentaram uma resposta frágil, típica de materiais cerâmicos densos e vidros (Figura 53). O comportamento mecânico das amostras vitrocerâmicas em compressão foi medido e o esforço de compressão aplicada aumentou quase linearmente com a deformação, até que a amostra rompeu de forma catastrófica em vários fragmentos (109).

Em alguns casos, o valor do módulo de elasticidade é mais baixo do que o esperado em virtude da separação de fases presente nas amostras. O considerável desvio nos valores da resistência à compressão pode ser resultante da não-uniformidade estrutural das amostras, como também devido ao pequeno tamanho das amostras testadas e às possíveis falhas macroscópicas decorrentes do processo de fabricação. Uma vez que a dimensão linear das amostras foi de

aproximadamente 10 mm, variações na uniformidade da amostra podem ter efeito significativo sobre as propriedades mecânicas. Entretanto, é interessante observar que a BAS-7 apresentou maior resistência à fratura quando comparada às demais composições.

FIGURA 53 – Curvas tensão-deformação para as composições das amostras vítreas

A resistência à compressão das amostras vítreas e o módulo de elasticidade (Módulo de Young), determinados a partir do declive da curva de tensão em função da deformação das amostras, são mostrados na Tabela 18.

5.9.2 Resistência ao cisalhamento (σ_s)

Na Figura 54 pode ser verificado que a resistência ao cisalhamento (σ_s) e o CET estão relacionados ao conteúdo de Ba²⁺. As características de adesão entre o substrato e o selante vítreo podem estar relacionadas com o teor de BaO. Espera-se que o substrato YSZ e o selante apresentem CET e Módulo de Young

(E) semelhantes para produzir uma ligação estável. Portanto, a temperatura onde ocorre a junção e o estresse térmico induzido por ela são parâmetros críticos para a seleção de um selante (8).

FIGURA 54 – Resistência ao Cisalhamento e Coeficiente de Expansão Térmica (CET) das amostras vítreas BAS-4 a BAS-7, relacionada ao seu conteúdo de Ba (%-m/m)

Nesta ocorrência em particular, as tensões térmicas induzidas, em ambos os casos, são muito semelhantes. Assim, a grande diferença entre os valores da tensão de cisalhamento entre os vitrocerâmicos (perto de uma ordem de grandeza) deve estar relacionada ao processo de cristalização mais elevado. Por exemplo, para a amostra BAS-7 cristais alongados de BaSiO_3 e cristais em forma de agulhas formados de $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8$ reduzem as tensões mecânicas ao invés das tensões térmicas induzidas. Os valores de temperatura ambiente do módulo de Young (E , MPa), microdureza (H_V , GPA) e tenacidade à fratura (K_{IC}) foram determinados para os quatro (corpos de prova vítreos (BAS-4 a BAS-7)).

Na Figura 55 é apresentada a influência da composição (teor de BaO) nas propriedades mecânicas (E , H_V) de vidros da série BAS. Observou-se que o cátion modificador (Ba^{++}) influenciou o módulo de elasticidade e a microdureza.

FIGURA 55 – Influência do conteúdo de Ba sobre as propriedades mecânicas (E, Hv) da série vítrea BAS-4 a BAS-7

As amostras BAS-6 e BAS-7 mostram os valores de dureza Vickers inferiores quando comparados às demais composições (5 GPa). As amostras vítreas BAS-4 e BAS-5 possuem os valores mais elevados, o que pode ser associado ao reforço de Ba⁺⁺ e à cristalização mais intensa, respectivamente. Em todas as amostras analisadas a fratura se tornou bem visível em ~1000 mN.

5.9.3 Perfis de cisalhamento

Após os ensaios de resistência ao cisalhamento (σ_s), as amostras foram analisadas em perfilômetro de superfície para a obtenção de mapas topográficos da superfície tridimensional com vistas à verificação e análise das falhas, como demonstrado nas Figuras 56 e 57. Os modos de falha apresentados pelas amostras vítreas foram classificados basicamente em dois tipos: falha coesiva (o

selante vitrocerâmico permanece sobre a superfície do substrato (YSZ)) e falha adesiva (delaminação do selante vitrocerâmico a partir do substrato YSZ).

A amostra BAS-5 exibiu maiores características de resistência de adesão (33,3 MPa) do que as demais amostras BAS-7 (3,8 MPa). A amostra BAS- 5 exibiu maior força característica de cisalhamento (33,3 MPa) e desgaste através da remoção do selante vítreo (delaminação).

As amostras de vidros óxidos BAS-4, BAS-6 e BAS-7 apresentam força de cisalhamento 19,4; 5,9 e 3,8 MPa, respectivamente, e durante fratura apresentam um acentuado desgaste de natureza adesiva com vários fragmentos de vidro ao longo da área adesiva. As amostras vitrocerâmicas que apresentam maior valor para a tenacidade à fratura são capazes de absorver maior energia antes de fraturar se comparadas às amostras vitrocerâmicas de tenacidade mais baixa. Para as amostras BAS-6 e BAS-7, o modo de fratura foi proveniente em grande parte da morfologia da microestrutura em plaquetas (Figura 57). Para inclusões maiores, como *whiskers* ou plaquetas, a extensão do campo de tensões de incompatibilidade térmica pode ser grande o suficiente para influenciar as propriedades de adesão (Figura 28). É importante ressaltar que a fração cristalina tem influência nas medidas da tenacidade à fratura, pois, quando a cristalização é intensificada, o valor do módulo de elasticidade (E) tem aumento maior com a cristalização do que com a dureza. A Tabela 18 resume as propriedades mecânicas dos corpos de prova vítreos analisadas à temperatura ambiente.

TABELA 17 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente dos vidros BAS-4 a BAS-7

Identificação do vidro	%BaO(%m/m)	σ_s (MPa)	H_V (MPa)	K_{Ic} (MPam ^{1/2})	E(GPa)
BAS-4	74	19,4	6,1	0,8	66
BAS-5	72	33,3	5,7	0,8	152
BAS-6	67	5,9	5,5	0,8	52
BAS-7	69	3,8	5,5	0,8	179

FIGURA 56 – Perfis de cisalhamento das amostras vítreas BAS-4 e BAS-5 mapeados sobre substrato de YSZ. [Região A= substrato YSZ; Região B= vitrocerâmico]

FIGURA 57 – Perfis de cisalhamento das amostras vítreas BAS-4 e BAS-5 mapeados sobre substrato de YSZ. [Região A= substrato YSZ; Região B= vitrocerâmico]

Na Figura 57 é possível verificar a morfologia das trincas no interior da amostra BAS-7 após os ensaios de cisalhamento. Dessa forma, gera-se um acréscimo no fator módulo de elasticidade que produz aumento no valor da tenacidade à fratura. Além disso, a forma de propagação das trincas é muito influenciada pela orientação cristalina dos cristais embebidos na matriz amorfa. Durante o processo de devitrificação, morfologias em plaquetas compostas por $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (hexacelsiana) provavelmente cristalizam primeiro seguido por

BaSiO₃ de morfologia dendrítica entre estas plaquetas. A fase BaAl₂Si₂O₈ apresenta a menor intensidade de elétrons retroespalhados na Figura 58 (A) e (B). Há, entretanto, a possibilidade de que o boro esteja possivelmente associado à estrutura do cristal BaAl₂Si₂O₈, mas isso não foi detectado devido à limitação da técnica de EDS. A fase BaSiO₃ tem a mais elevada intensidade de elétrons retroespalhados devido ao elevado teor de BaO (32, 116).

FIGURA 58 – Imagem por MEV da amostra BAS-7 após os ensaios de cisalhamento na qual se verifica: (A) morfologia dendrítica e a presença de um resíduo vítreo (B) plaquetas de silicatos de bário

A "sanbornita" que ocorre naturalmente como um dissilicato apresenta uma estrutura de $[(Si_4O_{10})_4]$ com "n" camadas paralelas ligadas com íons Ba^{2+} situado entre as camadas]. Esse padrão corresponde à área apresentada na Figura 52. Assim, as direções de crescimento preferenciais das placas são paralelas às n camadas compostas por $(Si_4O_{10})_4$ (117).

A morfologia desses grãos ortorrômbicos é geralmente constituída de placas grossas com máxima taxa de crescimento em paralelo aos defeitos ou às camadas planas compostas por silicatos. Os grãos monoclinicos são mais equidistantes, mas frequentemente exibem superfícies facetada paralelas a determinados planos. É possível verificar que os grãos facetados em orientação aleatória não podem preencher completamente o espaço e, com isso, a presença de um resíduo vítreo intercrystalino pode ser detectada (Figura 58). A fase de vidro se torna mais proeminente com o progresso do crescimento de grão devido à diminuição na área de grãos-limite em unidade de volume de policristalino (109, 118, 119).

5.9.4 Micro-indentação Vickers

Na Figura 59, morfologias típicas de trincas encontradas em materiais frágeis, como vidros ou cerâmicas, são observadas para as amostras de BAS-4 a BAS-7. Pode-se observar que, para valores de carga em 1000 mN, não foram observadas trincas nas amostras BAS-6 e BAS-7 .

FIGURA 59 – Microindentações de Vickers impressas sobre a superfície dos vidros da série BAS-4 a BAS-7

Uma característica bem definida da superfície de fratura das amostras vítreas BAS-4 e BAS-5 são as linhas de “Wallner”, como pode ser verificado na Figura 51 (amostras BAS-4 e BAS-5). Estas linhas são formadas durante o processo de fratura, quando ondas de som são produzidas no interior do material. Conforme cada frente de onda se sobrepõe à frente de propagação da fratura, a trinca momentaneamente desvia-se da direção da tensão principal.

Após este desvio momentâneo, a frente de propagação de trinca retorna à direção original da tensão principal. Isto resulta em uma série de arcos na superfície de fratura, chamados de linhas de “Wallner” (96). A direção de propagação é sempre do lado côncavo para o lado convexo das linhas de “Wallner”, enquanto a distribuição de tensões é dada pela distância entre a linha e a origem.

Pode-se observar, também na Figura 59, que para valores de carga como 1000 mN não foram observadas linhas de “Wallner” nas amostras BAS-6 e BAS-7, sugerindo que para estas amostras cargas de 1000 mN ainda não atingiram a tensão máxima que o material suporta antes de apresentar estas linhas. Este comportamento indica que, para estas amostras, o valor da tensão crítica é maior, pois, mesmo nestas tensões, não foram observadas linhas de “Wallner”. É possível relacionar este comportamento com a natureza das suas ligações químicas, de modo que a tensão pode ser acomodada por cisalhamento, em vez de por quebra da ligação covalente (109).

As amostras BAS-4 a BAS-7 apresentam a mesma tenacidade à fratura cujos valores são inalterados em $0,8 \text{ MPa m}^{0.5}$. Assim, a morfologia dos cristais (plaquetas, em forma de agulha, etc) e o teor de Ba^{++} não têm efeito significativo sobre a tenacidade à fratura (20,56).

5.10 Estabilidade química

5.10.1 Resistência ao ataque químico em meio básico (OH^-)

Uma vez que os selantes serão expostos às duas atmosferas, redutora e oxidante, os ensaios realizados para as composições selecionadas (BAS-4 a 7) são apresentados nas Figuras 60 e 61 por meio da curva de polarização

potenciostática a qual representa a densidade de corrente aplicada em função do potencial medido. Na Figura 60, que apresenta o comportamento em ambos potenciais catódico e anódico em meio básico, observa-se que nas amostras BAS-4 e BAS-5 ocorre um deslocamento catódico indicando uma alteração na cinética das reações catódicas na superfície destas composições, dentro do intervalo de voltagem aplicada. As amostras BAS-6 e BAS- 7 apresentam a menor densidade de corrente, portanto, maior resistência à corrosão no meio básico e na faixa de potenciais considerados em relação às demais composições. Este comportamento pode ser justificado pela formação de tetraedros de alumínio (coordenação número 4) que podem reforçar a rede. Deste modo, atesta-se os íons de alumínio entram na estrutura sob a forma de tetraedros de AlO_4 atuando como formadores de rede.

Todas as composições apresentam teor de Ba^{++} considerável ($\geq 67\%$ -wt), fazendo com que a sílica se comporte como anodo, e a alumina, por sua vez, tende a formar uma camada delgada e fortemente ancorada na matriz vítrea, o que diminui o processo corrosivo. Em particular, a amostra BAS-6 e BAS- 7, dentre este grupo de amostras, apresenta a menor densidade de corrente, logo, maior resistência frente à corrosão no meio básico e na faixa de potenciais considerados. Este comportamento pode ser justificado pela formação de tetraedros de alumínio (coordenação número 4) que podem reforçar a rede. Afirma-se que os íons de alumínio entram na estrutura sob a forma de tetraedros de AlO_4 atuando como formadores de rede.

Nos sistemas vítreos baseados em $\text{MO-Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$; ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$ e Ba), parte do átomo de M associa-se com Al_2O_3 formando AlO_4 e os demais atuam na produção de B_2O_3 , BO_4 ou de íons de oxigênio não-pontes. Em concentrações mais elevadas de metais alcalinos terrosos (Ba^{++}), por exemplo para as amostras BAS-4 e BAS-5, a estrutura se torna menos rígida novamente devido à formação de grupos com oxigênios não pontes. Essa mudança dual de número de coordenação, verificada tanto para o Al quanto para o B , explica os mínimos ou máximos de algumas propriedades importantes como o enfraquecimento ou aumento de rigidez da rede vítrea que podem ocorrer com o aumento da concentração de metais alcalinos terrosos (95, 120).

FIGURA 60 – Curvas de polarização para as amostras BAS-0 a BAS-6. [Eletrólito NaOH (3 M) T= 80°C]

Para as amostras localizadas na região (I), o teor de Ba⁺⁺ é ligeiramente menor em relação às demais amostras, com um aumento do teor de B₂O₃ que diminui a concentração de SiO₂. O melhor comportamento frente à corrosão das amostras localizadas na região (I) em relação às amostras restantes presentes na região (II), sugere que para estas concentrações de Ba⁺⁺ formam-se um maior número de ligações Si-O-Si-Me (Me=Ba). Estes grupos reagem entre si na rede formando siloxanos metálicos (Me-O-Si-) que apresentam alta resistência aos processos de dissolução e formam-se durante o processo de fusão. Na mesma figura também pode-se observar que as curvas de polarização anódica das amostras BAS-4 e BAS-5 localizadas na região (II) exibem o fenômeno da passivação/ativação, região circundada pelo retângulo (Figura 60).

Na região de baixos potenciais tem-se a chamada região ativa, quando a curva deixa de ser linear e um filme isolante, que provavelmente pode ser composto por óxido de alumínio e/ou de sílica, pode ser formado fazendo com que a densidade de corrente diminua. Se a espessura for suficiente para a

delaminação do eletrólito, o filme se dissolverá sendo substituído por um de espessura muito mais delgada. Verificou-se que em torno de 1,2 V iniciou-se a evolução do O_2 .

5.10.2 Resistência ao ataque em meio ácido (H^+)

O comportamento observado para as amostras vítreas em meio ácido (HCl, 2 M) é mostrado na Figura 61, onde não ocorre alteração no formato das curvas de polarização tanto anódicas quanto catódicas, como também não há alteração substancial do Potencial de corrosão ou circuito aberto (E_{corr}), o que indica que os processos corrosivos são mistos. A seção inicial das curvas de polarização catódicas (região a) mostra um aumento exponencial na taxa de reações catódicas de deposição. Este comportamento indica um controle por transferência de cargas. A corrente, que é proporcional à taxa de reação, aumenta em resposta ao potencial aplicado. Nesta região da curva, a densidade de corrente (i_{corr}) é controlada pela transferência de carga catódica e se relaciona diretamente às espécies eletro-ativas no seio da solução. No caso em questão, a solução de HCl são os íons Cl^- .

Na região (C) a corrente é independente do potencial aplicado, bem como a velocidade de reação não é mais limitada por transporte de cargas. Nesta região, o íon Cl^- está sendo usado tão rapidamente na interface solução//vidro que a reação é limitada por transporte do seio da solução. Portanto, para uma reação sob controle apenas de transporte mássico, a densidade de corrente é geralmente independente da natureza do material que compõe o eletrodo. Consequentemente, somente a taxa de transferência das espécies dentro do eletrólito controlará diretamente a etapa determinante da velocidade da reação eletroquímica global. Isso significa que a taxa de reação está diretamente relacionada ao transporte de íons do seio (*bulk*) da solução para a superfície do eletrodo vítreo (121).

Desta forma, aumentando a energia aplicada para cada unidade de carga nesta região de potencial, onde ocorre o controle por transporte mássico, não ocorrerá resposta da velocidade de reação. Entre estas duas condições, transporte puro de cargas ou transporte de massa, há uma região intermediária

na qual um controle misto, ou seja, tanto por controle de massa quanto por transporte mássico, pode ocorrer (região b).

Movendo de (a) para (b), o aumento exponencial da velocidade de deposição de espécies ativas no seio da solução sobre a superfície do vidro continuará até que a quantidade de íons H^+ na superfície comece a diminuir em relação à demanda e, com isso, o aumento exponencial começa a se tornar limitado. Finalmente, na Figura 61, região (a), não é verificada a condição de potencial que controla o transporte de cargas, pois o fluxo de cargas é desprezível e praticamente impossível de ser mensurado.

É importante ressaltar que, tanto para o comportamento dos vidros em meio-básico quanto em meio ácido, as inclinações das curvas tanto anódicas quanto catódicas (declives de Tafel) podem dar valiosas informações sobre o mecanismo envolvido nestas reações e, também, indicações de como identificar a etapa mais lenta que determina a velocidade das reações envolvidas. Na grande maioria dos casos, a tangente teórica para um processo controlado por transferência de cargas será $\approx 120 \text{ mVdec}^{-1}$. Uma inclinação de 120 mVdec^{-1} , por exemplo, indica que uma simples troca de elétrons está envolvida e determina a velocidade global das reações (95, 120).

Por outro lado, valores altos para a inclinação de Tafel ($>120 \text{ mVdec}^{-1}$) podem ocorrer e, com isso, indicar que filmes com alta resistência a processos de dissolução estão fortemente ancorados na interface eletrodo//eletrólito (95).

FIGURA 61 – Curvas de polarização das amostras BAS-4 a BAS-7. [Eletrólito: HCl (2M)
T= 80 °C]

O potencial de circuito aberto (região d) e o formato das curvas não mostram uma variação substancial com a adição de alumina. Por exemplo, para as composições BAS-4 e BAS-5, mantendo-se praticamente constantes os teores de BaO, B₂O₃ e SiO₂, e diminuindo o teor de Al₂O₃ da amostra BAS-4 em relação à amostra BAS-5, ambas localizadas na região (b) da Figura 61, atesta-se que, para estas composições, o comportamento de inibição de corrosão é do tipo barreira física. Na Tabela 15 são sumarizados os parâmetros eletroquímicos.

TABELA 108 – Sumário dos parâmetros eletroquímicos das amostras BAS-0 a BAS-7

Amos- tra	E _{corr} (V)		I _{corr} (mA/cm ²)		β _a (V/dec)		β _c (V/dec)	
	H+	OH-	H+	OH-	H+	OH-	H+	OH-
BAS-4	0,083	-0,55	4,6x10 ⁻²	7,7x10 ⁻⁶	0,661	2,308	0,928	1,88
BAS-5	0,054	-0,714	3,8x10 ⁻²	3,5x10 ⁻⁴	0,639	0,619	0,543	1,359
BAS-6	0,001	-0,06	4,7x10 ⁻³	1,62x10 ⁻⁶	1,017	3,198	1,004	3,486
BAS-7	-0,042	-0,128	4,08x10 ⁻²	1,55x10 ⁻⁶	0,654	2,798	0,84	2,877

Nas Figuras 62 e 63, os valores de potencial de circuito aberto (E_{corr}) e da densidade de corrente (i_{corr}) das amostras vítreas são plotados como função do teor de sílica. Uma redução nos valores de E_{corr} é observada para as composições pertencentes à relação (B^{2O3}/SiO_2) ≈ 0,15 (BAS-4) até 0,5 (BAS-1), o que indica que os compostos de sílica atuam como uma barreira catódica. A quantidade de sílica nas composições estudadas suprime as reações catódicas. Entretanto, quando a relação SiO₂/Al₂O₃ é maior que 0,5, tal comportamento de inibição catódica não ocorre.

FIGURA 62 – E_{corr} e i_{corr} das amostras vítreas como função da relação B_2O_3/SiO_2

A relação ótima (B_2O_3/SiO_2), onde a i_{corr} é mínima, ocorre em $\approx 0,5$. À medida que esta relação aumenta, ocorre uma flutuação de corrente que sugere a formação de um processo de passivação/ativação até atingir o máximo de i_{corr} demonstrando que o comportamento de inibição do processo de dissolução degrada-se quando o teor de B é aumentado. Comportamento similar foi observado também em meio ácido, como pode ser verificado na Figura 63.

FIGURA 63 – E_{corr} e I_{corr} das amostras vítreas em função da relação B_2O_3/SiO_2

Diante dos resultados apresentados nas Figuras 62 e 63, verifica-se que a relação ótima (B_2O_3/SiO_2) $\approx 0,5$ aumenta as propriedades de resistência à corrosão, como verificado nas curvas de polarização.

5.11 Compatibilidade entre o eletrólito (YSZ) e o selante vitrocerâmico

Com o objetivo de acompanhar a compatibilidade entre um componente das SOFC's, um substrato de zircônia sinterizado foi utilizado para deposição das amostras candidatas a selantes. Após tratamento térmico (850°C/2h), o conjunto foi cortado e a sessão transversal do mesmo analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias são apresentadas na Figura 64. De uma

maneira geral, todas as composições estudadas apresentaram uma boa compatibilidade com a zircônia. A tendência para a imiscibilidade e a presença de regiões de imiscibilidade em forma de gotas de pequenas dimensões, que são sólidas ou ocas, provenientes do arraste de *droplets* pelo processo de polimento, podem ser observadas nas microestruturas nas amostras BAS-4 e BAS-5 (Figura 64 (A) e (B)). Na mesma figura também se verifica a formação de fase cristalina na matriz vítrea (29).

O selante é aplicado na forma de vidro, mas a cristalização é importante por atribuir ao mesmo a estabilidade térmica/dimensional necessária para a sua integridade durante a ciclagem térmica e uso. Estas fases são desenvolvidas no processo de cristalização controlada pelo fornecimento de calor durante o tratamento térmico entre a transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m). Na Figura 64, (C) e (D), é mostrada a micrografia obtida por MEV da seção transversal polida das amostras BAS-6 e BAS-7, após o tratamento térmico a 850 °C por 2h. As zonas mais escuras provavelmente são áreas vítreas limítrofes frente aos cristais formados. Algumas partículas com geometria acicular também podem ser observadas (Figura 64 (D)).

FIGURA 64 – Micrografias obtidas por MEV na região da interface vidro/YSZ após tratamento térmico a 850°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. [(A) BAS-4, (B) BA-5, (C) BAS-6 e (D) BAS-7; Interface polida]

Como foram anteriormente descritas pela análise difratométrica (Raios X), as amostras vítreas devitrificadas são compostas das seguintes fases: cristais

alongados, planos e brilhantes crescendo dentro da matriz de vidro de BaSiO_3 (Figura 66 D), e cristais cinza-escuro de $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8$ em forma de agulhas. Na amostra BAS-7, o processo de cristalização começa uniforme e o crescimento cristalino está ocorrendo em direção lateral e epitaxial. A estrutura cresce em diferentes direções, aparentemente segregando-se para a superfície (Figura 65 (D)).

Nas Figuras 65 a 68 são mostradas imagens MEV típicas de linhas de varredura EDS com a correspondente distribuição dos elementos de Zr, Y, Ba, B, Si e Al. Os resultados sugerem que a fase mais escura consiste principalmente de B seguido por Al e Si, e a fase mais clara constitui-se de Ba. A extensão da difusão de elementos constitutivos do YSZ, para o vidro e vice-versa, pode ser observada através da linha de varredura de EDS. Todas as amostras vítreas aderiram bem ao substrato YSZ formando uma interface bem definida e lacunas não foram observadas, mesmo nas extremidades interfaciais. O perfil de concentração relativa de Ba^{++} é aproximadamente constante em toda a interface para todas as amostras analisadas, sugerindo a ausência de barreiras de difusão para este elemento (122, 123).

Um bom regime de molhamento e interfaces contínuas com mínimas zonas de reação é verificado, não sendo observadas trincas ou lacunas, mesmo após corte transversal. Nenhuma difusão significativa de Ba^{++} na direção de YSZ nem a formação de produtos da reação ricos em Boro foram observadas. O teste de adesão revelou a nucleação de fases cristalinas a partir das interfaces e do crescimento no vidro amorfo comparável a que foi observada nas superfícies livres das amostras vítreas em experimento de devitrificação isotérmica. Em ambos os casos, a morfologia em placas $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (hexacelsiana) e equiaxial BaSiO_3 são claramente observadas (30).

Na Figura 68 é apresentada a micrografia de interface BAS-5 (vitrocerâmico) com YSZ, após a selagem a 850°C , bem como as linhas de varredura de difração dos elementos constitutivos. Uma interface lisa e homogênea demonstra o bom comportamento de adesão da amostra vítrea com YSZ. A espessura da zona interfacial encontrada é de $< 2\mu\text{m}$. Assim, o presente estudo revelou que as amostras com adição de B_2O_3 são adequadas para alcançar uma boa adesão com os componentes das células SOFC's (16, 27–30).

O composto B_2O_3 afeta a viscosidade do vidro e da taxa de cristalização, assim, com a quantidade suficiente de vidro residual está disponível na temperatura de selagem para fazer uma boa ligação com os componentes da célula. Portanto, a adição de uma quantidade controlada de B_2O_3 ($\approx 6\%$ (m/m)) é benéfica para uma melhor fluidez, reduzindo, desse modo, a temperatura de selagem – como pôde ser verificado, anteriormente, nas curvas que representam a taxa de retração linear como função da temperatura (*vide* FIG. 44).

FIGURA 65 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface YSZ/BAS-4

FIGURA 66 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface YSZ/BAS-5

FIGURA 67 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface BAS-6/YSZ

FIGURA 68 – Mapeamento de raios X característico por EDS de linha (acima) e a correspondente micrografia (MEV) da interface BAS-7/YSZ

6 CONCLUSÕES

Concluiu-se neste trabalho que os materiais vítreos e vitrocerâmicos com características adequadas para uso como selante em SOFC, pertencentes ao sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂ modificado com B₂O₃ nas composições selecionadas, apresentaram boa performance para uso como selantes. Com o uso de metodologia sistemática para caracterização estrutural e de comportamento dos vidros e vitrocerâmicos desenvolvidos, foi possível concluir que:

1. A presença do óxido de alumínio (Al₂O₃) aumenta a estabilidade vítrea em baixos teores, entretanto, maior teor de óxido de boro contrabalança o efeito e a adição combinada de ambos os óxidos não produzindo um aumento significativo dos parâmetros de estabilidade vítrea.
2. O Coeficiente de expansão térmica (CET) aumentou em função do teor de Ba⁺⁺ com valores que variam entre 8,0 e 10,5 ppm °C⁻¹.
3. As fases cristalinas identificadas por DR-X, após o crescimento de cristais nas amostras vítreas, foram: β-silicato de bário (BaSiO₃), di-silicato de bário (Ba₂Si₃O₈) e hexacelsiana (BaAl₂Si₂O₈).
4. Após análise dos espectros de MAS-NMR, foi possível verificar que os tetraedros de sílica apresentam configuração predominantemente do tipo Q₂, portanto, formam cadeias intercaladas pelo cátion modificador.
5. Os valores para a viscosidade obtidos a partir dos perfis de dilatométrica acoplada a microscópio óptico, usando o modelo Vogel–Fulcher–Tamman (VFT), situam-se entre 10⁷ e 10^{9,5} dPa.s na faixa de selagem (700-850°C), valores adequados, nessas condições, para selantes.
6. O comportamento de estabilidade química das amostras vítreas indica que, para estas composições, o comportamento de inibição de corrosão é

do tipo formação de filme fino com formação de zonas passivas (meio básico) ou barreira física (meio ácido).

7. Observou-se que, por meio de EDS e após tratamento térmico a 850°C por 2h, reações químicas adversas não ocorreram, como também não houve a volatilização de frações dos componentes como o B₂O₃.
8. As amostras apresentaram uma resposta frágil às solicitações mecânicas, típica de materiais cerâmicos densos e vidros.
9. A amostra BAS-7 apresentou $T_x < T_{MS}$, portanto, ela pode cristalizar-se antes da completa densificação, resultando em uma amostra porosa.
10. A amostra BAS-5 apresentou o melhor conjunto de resultados obtidos, tornando-se adequada para uso como selante na faixa de temperaturas de 700 a 850°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 APPLEBY, A.J. Fuel cell technology: status and future prospects. **Energy**, v. 21, n. 7-8, p. 521–653, 1996.
- 2 MINH, N. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, p. 271–277, 2004.
- 3 WRIGHT, E.I.; RAHIMIFARD, S; CLEGG, A.J. Impacts of environmental product legislation on solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 362–371, 2009.
- 4 MINH, N. Ceramic fuel cells. **Journal American Ceramic Society**, v. 76, p. 563–588.
- 5 STEELE, B. Material science and engineering: the enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1053–1068, 2001.
- 6 SHAO, Z.; HAILE, S.M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. **Nature**, v. 431, p. 170–173, 2004.
- 7 FERGUS, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 30–40, 2006.
- 8 FERGUS, J.W. Sealants for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 147, n. 1-2, p. 46–57, 2005.
- 9 MAHAPATRA, M.K.; Lu, K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 67, n. 5-6, p. 65–85, 2010.
- 10 SUN, C.; HUI, R; ROLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 1125–1144, 2009.
- 11 GHOSH, S.; DAS SHARMA, A.; KUNDU, P.; MAHANTY, S.; BASU, R.N. Development and characterizations of BaO – CaO – Al₂O₃ – SiO₂ glass – ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4081–4088, 2008.
- 12 SHOUGUO, H., S.; QUILIANG, L.; CHUNCHANG, W. Y₂O₃ – BaO – SiO₂ – B₂O₃ – Al₂O₃ glass sealant for solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds journal**, v. 509, p. 4348–4351, 2011.
- 13 WINCEWICZ, K.; COOPER, J. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 2, p. 280–296, 2005.

- 14 GLAUCHE, A.; BETZ, T.; ISE, M. Product Development for SOFC and SOE Applications. **ECS Transactions**, v. 35, p. 157–165, 2011.
- 15 SINGHALL, S. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. **Solid State Ionics**, v. 152, n. 153, p. 405–410, 2002.
- 16 HORITA, T.; KSHIMOTO, H.; YAMAJI, K.; SAKAI, N.; XIONG, Y.; BRITO, M.; YOKOKAWA, H. Anomalous oxidation of ferritic interconnects in solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3962–3969, 2008.
- 17 ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering A**, v. 362, p. 228–239, 2003.
- 18 DILSHAT, U.; TULYAGANOV, D.U.; REDDY, A. A.; VLADISLAV, V.K.; FERREIRA, J. F. Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – a brief review. **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 486–502, 2013.
- 19 BLUM, L.; GROß, S.; MALZBENDER, J.; PABST, U.; PEKSEN, M.; Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich. **Journal of Power Sources**, 2010.
- 20 YOKOKAWA, H.; TU, H.; IWANSCHITZ, B.; MAI, A. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 400–412, 2008.
- 21 SMEACETTO, F.; SALVO, M.; BYTNER, F.; LEONE, P. New glass and glass – ceramic sealants for planar solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 933–940, 2010.
- 22 SAHIBZADA, M.; STEELE, B.C.H. Operation of solid oxide fuel cells at reduced temperatures. **Fuel**, v. 78, p. 639–643, 1999.
- 23 GOEL, A.; TULYAGANOV, D.U.; KHARTON, V.; YAREMCHENKO, A.; ERIKSSON, S.; FERREIRA, J.M.F. Optimization of La₂O₃ - containing diopside based glass-ceramic sealants for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 189, p. 1032–1043, 2009.
- 24 SINGH, P. SECA Core Technology Program Seal Workshop Workshop held at Hyatt Regency, San Antonio. p. 1–38, 2007.
- 25 ZHANG, A.T.; BROW, R.K.; FAHRENHOLTZ, W. Chromate formation at the interface between a Solid Oxide Fuel Cell sealing glass and interconnect alloy. **Journal of Power Sources**, v. 205, May, p. 301–306, 2012.
- 26 SMEACETTO, F.; CHRYSANTHOU, A.; ZHANG, Z.; FERRARIS, M. Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer22APU in planar solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 402–407, 2009.

- 27 COLLINS, C.; LUCAS, J.; BUCHANAN, T.L.; KOPCZYK, M.; KAYANI, A.; GANNON, P.E.; DEIBERT, M.C.; SMITH, R. J.; GOROKHOVSKY, V. I. Chromium volatility of coated and uncoated steel interconnects for SOFC's. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 4467–4470, 2006.
- 28 CONCEIÇÃO, L. da; DESSEMOND, L.; DJURADO, M.; SOUZA, M.V.M. La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-coated SS444 alloy by dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 159–167, 2013.
- 29 SMEACETTO, F.; CHRYSANTHOU, A.; ZHANG, Z.; FERRARIS, M. Performance and testing of glass-ceramic sealant used to join anode-supported-electrolyte to Crofer22APU in planar solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 402–407, 2009.
- 30 CHEN, J.; YANG, H.; CHADEYRON, R.; ZHANG, T. Tuning the interfacial reaction between CaO–SrO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ sealing glass–ceramics and Cr-containing interconnect: crystalline structure vs. glass structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 8, p. 1989–1996, 2014.
- 31 REIS, S.T.; PASCUAL, M.J.; BROW, R.K.; RAY, C.S.; ZHANG, T.; PONTUSCHKA, W.M. Crystallization and processing of SOFC sealing glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 52-54, p. 3009–3012, 2010.
- 32 MEINHARDT, K.D.; KIM, D.; CHOU, Y.S.; WEIL, K.S. Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass – ceramic sealant. **Journal of Power Sources journal**, v. 182, p. 188–196, 2008.
- 33 PAUL, A. **Chemistry of glasses**. London: Chapman and Hall, 1989.
- 34 GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158–164, 1996.
- 35 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 196, n. 1, p. 3841–3851, 1932.
- 36 WARREN, B.E. Summary of work on atomic arrangement in glass*. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 256–261, 1941.
- 37 NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. Madrid: CSIC Press, 2003.
- 38 SHELBY, J.E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- 39 STEVELS, J.M. Glass considered as a polymer. **Glass Ind**, v. 35, n. 2, p. 69–72, 1954.
- 40 VOGEL, W.; KREIDL, N. J.; LENSE, E. **Chemistry of glass**. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1985.

- 41 MAHAPATRA, M.K.; LU, K. Seal glass for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7129–7139, 2010.
- 42 PRADO, M.O.; NASCIMENTO, M.L.F.; ZANOTTO, E. D. On the sinterability of crystallizing glass powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 40-41, p. 4589–4597, 2008.
- 43 MACKENZIE, K.J.D.; KEMMITT, T. Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR: I. Celsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. **Thermochimica Acta**, v. 325, p. 5-12, 1999.
- 44 PRASANTA, K. O.; RATH, S. K.; CHONGDAR, T. K.; Gokhale, N. M.; KULKAMI, A.R. Physical and thermal behaviour of Sr-La-Al-B-Si based SOFC glass sealants as a function of SrO content and $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio in the matrix. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4594-4598, 2011.
- 45 SMILJANIĆ, S. V.; GRUJIĆ, S.R.; TOSIĆ, M.; ZIVANOVIĆ, J.; MATIJASEVIĆ, S.D.; NIKOLIĆ, J. D. Crystallization and sinterability of glass-ceramics in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--B}_2\text{O}_3$. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 297–305, 2014.
- 46 YANO, T.; NAKANISHI, M.; SUZUKI, Y.; SHIBATA, S.; YAMANE, M. The effect of impurities on the crystallization behavior of fluoride glasses: Proceedings of the **4th symposium on Nucleation and Crystallization, held at the Glass and Optical Materials Division meeting of the American Ceramic Society and Stone Mountain, GA**, August, 16 - 19, 1992, p. 197–202.
- 47 CHATTERJI, S. A discussion of the paper “Crystallisation in pores” by G.W. Scherer. *Cement and Concrete Research*, v. 30, 2000, p. 669–671.
- 48 LARA, C.; PASCUAL, M.J.; DURÁN, A. Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO--BaO--SiO_2 ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Zn}$). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 149–155, 2004.
- 49 DONG, Y.; FENG, X.; FENG, X.; DING, Y.; LIU, X. Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1-2, p. 599–606, 2008.
- 50 ORLOVA, L.A.; POPOVICH, N.V.; UVAROVA, N.E.; PALEARI, A.; SARKISOV, P.D. High-temperature resistant glass-ceramics based on Sr-anorthite and tialite phases. **Ceramics International**, v. 38, p. 6629–6634, 2012.
- 51 MIXTURE, S.; SHELBY, J. Viscous Glass / Composite SOFC Sealants Significant Results: Identified Two Novel Glass Systems for Viscous Seals. n. July, 2009.
- 52 ALPER, A.M. Phase diagrams: Material science and technology. In: AM Alper (Ed.); New York: Academic Press, 1970,

- 53 JIANG, Z.; ZHANG, Q. Progress in Materials Science The structure of glass : A phase equilibrium diagram approach. **Progress in Materials Science**, v. 61, n. August 2013, p. 144–215, 2014.
- 54 ARORA, A.; KUMAR, V.; SINGH, K.; PANDEY, O.P. Structural, thermal and crystallization kinetics of SiO_2 e BaO e ZnO e B_2O_3 e Al_2O_3 glass samples as a sealant for SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–8, 2011.
- 55 SUZUKI, K. The role of non-crystalline structure in materials science. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 193, n. 1995, p. 1–8, 2002.
- 56 Chang, H.; Lin, C.; LIU, K. High-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources journal**, v. 189, p. 1093–1099, 2009.
- 57 CHOU, Y.-S.; STEVENSON, J.W.; SINGH, P. Thermal cycle stability of a novel glass–mica composite seal for solid oxide fuel cells: effect of glass volume fraction and stresses. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 168–174, 2005.
- 58 CHOU, Y.; THOMSEN, E.C.; STEVENSON, J.W. Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications : combined stability in isothermal ageing and thermal cycling with YSZ coated ferritic stainless steels. **Journal of Power Sources**, v. 197, p. 154–160, 2012.
- 59 CHOU, Y.; THOMSEN, E.C.; CHOI, J.P.; STEVENSON, J.W. Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications : The effect of protective YSZ coating on electrical stability in dual environment. **Journal of Power Sources**, v. 202, p. 149–156, 2012.
- 60 CONNOR, P.; KNOWLES, S. **Proceedings of 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum. (Chapter 13: Stacks and Cell Sealing)**. Lucerne: P. Connor Editor, 2010. p.1–83.
- 61 SILVA, M.J. Da; MOYA, J.S.; PECHARROMÁN, C.; SANZ, J.; MELLO-CASTANHO, S. High barium content lead and alkaline-free glasses. **Materials Letters**, v. 136, p. 345–348, 2014.
- 62 HAANAPPEL, V.A.C.; SHEMET, V.; GROSSP, S.M.; KOPPITZ, Th.; MENZLER, N.H.; ZAHID, M.; QUADAKKERS, W.J. Behaviour of various glass–ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 86–100, 2005.
- 63 CHEN, A.; JAMES, P.F. Section 6. Physical and Chemical Properties of Synthesized Materials - Amorphous phase separation and crystallization a lithium silicate glass prepared by the sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 100, p. 353–358, 1988.
- 64 CLEMENS, K.; YOSHIYAGAWA, M.; TOMOZAWA, M. Liquid-Liquid Immiscibility in Barium-Oxide-Boron Oxide. **Journal American Ceramic Society**, v. 64, p. C–91–C92, 1981.

- 65 LEVIN E.M.; STANLEY, B. Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems: I, Analysis and Calculation of Immiscibility. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, p. 95–106, 1957.
- 66 DE, A. Silicate liquid immiscibility in the Deccan Traps and its petrogenetic significance. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 85, p. 471–474, 1974.
- 67 HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V.; SCHWEIGER, M. Control of nucleation in glass ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 361, 575–589, 2003.
- 68 LEVIN, E.M.; STANLEY, B. Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems: I, Analysis and Calculation of Immiscibility. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, p. 95–106, 1957.
- 69 POCIUS, A.V. Adhesives and Sealants. In: KRZYSZTOF, M; MÖLLER, M. (Ed.) **Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set**. v.8, 2012, p. 305–324.
- 70 GOEDEKE, D.; BESINGER, J.; PFLÜGLER, Y.; RUEDINGER, B. New Glass Ceramic Sealants for SOFC. **ECS Transactions**, v. 25, p. 1483–1490, 2009.
- 71 KOZHUKHAROV, V.; MARINOV, M.; PAVLOVA, J. Phase equilibria and immiscibility in the tellurium dioxide-phosphorus-pentoxide system. **Journal of Materials Science**, v. 13, p. 997–1005, 1978.
- 72 HALLER, W.; BLACKBURN, D.H.; WAGSTAFF, F.E.; CHARLES, R.J. Metastable Immiscibility Surface in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. **Microchemical Journal**, v. 45, p. 34–39, 1970.
- 73 RAUTANEN, M.; HIMANEN, O.; SAARINEN, V.; KIVIAHO, J. Compression properties and leakage tests of mica-based seals for SOFC stacks. **Fuel Cells**, v. 9, p. 753–759, 2009.
- 74 LIN, S.E.; CHENG, Y.R.; WEI, W.C.J. $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ sealing glass for intermediate temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 2, p. 174–181, 2012.
- 75 LARA, C.; PASCUAL, M.J.; KEDING, R.; DURÁN, A. Electrical behaviour of glass–ceramics in the systems $\text{RO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Zn}$) for sealing SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 377–384, 2006.
- 76 LARA, C.; PASCUAL, M.; PRADO, M.O.; DURÁN, A. Sintering of glasses in the system $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$) studied by hot-stage microscopy. **Solid State Ionics**, v. 170, n. 3-4, p. 201–208, 2004.
- 77 GEASEE, P.; SCHWICKERT, T.; CONRADT, R. **Ceramic Materials and components for engines**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH verlag GmbH, 2001. p. 57–62p.

- 78 ZHANG, T.; TANG, D.; YANG, H. Can crystalline phases be self-healing sealants for solid oxide fuel cells? **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 1321–1323, 2011.
- 79 RAY, C.S.; ZHANG, T.; BROW, R.K. Determining kinetic parameters for isothermal crystallization of glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.90.2007, p. 769–773.
- 80 LIN, H.-C.; FOSTER, W.R. System Baria-Alumina-Silica. V. Ternary System Sanbornite-Celsian-Silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, p. 549–551, 1970.
- 81 FOSTER, W.R.; LIN, H.-C. System BaO-Al₂O₃-SiO₂. II. Binary System Celsian (BaAl₂Si₂O₈)-Silica (SiO₂). **American Journal of Science**, v. 267-A, p. 134–144, 1969.
- 82 SHABANOVA, G.N.; TARANENKOVA, V. V; KOROGODSKAYA, A.N.; KHRISTICH, E.V. Structure of the BaO-Al₂O₃-SiO₂ System. (A Review). **Glass and Ceramics**, v. 60, p. 43–46, 2003.
- 83 SEMLER, C.E.; FOSTER, W.R. System BaO-Al₂O₃-SiO₂. IV. The System Celsian-Alumina and the Join Celsian-Mullite. **Journal American Ceramic Society**, v. 52, p. 679–680, 1969.
- 84 LEE, K.T.; ASWATH, P.B. Kinetics of the hexacelsian to celsian transformation in barium aluminosilicates doped with CaO. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 687–692, 2001.
- 85 MOYA-CORRAL, J.S.; VERDUCH, A.G. The solid solution of silica in celsian. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 77, n. 2, p. 40–44, 1978.
- 86 LEE, K.T.; ASWATH, P.B. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. **Materials Science and Engineering A**, v. 352, p. 1–7, 2003.
- 87 CHEN, S.; ZHU, D. Phase formation and properties of the BaO–B₂O₃–SiO₂ and –Al₂O₃ ceramics prepared via an aqueous suspension route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. 73–79, 2012.
- 88 DJORDJEVIC, J.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R.; KREMENOVIC, A. Structural investigations of celsian glass derived from Ba-LTA zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 8, p. 1560–1565, 2001.
- 89 JIANG, Z.-H.; ZHANG, Q.-Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach. **Progress in Materials Science**, v. 61, p. 144–215, 2014.
- 90 FERGUS, J.W. Sealants for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 147, n. 1-2, p. 46–57, 2005.

- 91 MAGALLANES-PERDOMO, M.; AZA, A.H. De; SOBRADOS, I.; SANZ, J.; PENA, P. Structure and properties of bioactive eutectic glasses based on the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSiO}_3\text{-CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ system. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 2, p. 820–9, 2012.
- 92 LEVIN, E.M.; McMURDIE, H.F. **Phase diagrams for ceramists 1975 Supplement**, Jan 01, 1975.
- 93 BOCCACCINI, A.R.; HAMANN, B. In situ high-temperature optical microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 22, p. 5419–5436, 1999.
- 94 BOCCACCINI, A.R.; HAMANN, B. Review In Situ high-temperature optical microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 34, p. 5419 – 5436, 1999.
- 95 WANG, D.P.; WANG, S.L.; WANG, J.Q. Relationship between amorphous structure and corrosion behaviour in a Zr–Ni metallic glass. **Corrosion Science**, v. 59, p. 88–95, 2012.
- 96 MIRANZO, P.; MOYA, J.S. Elastic/plastic indentation in ceramics: A fracture toughness determination method. **Ceramics International**, v. 11, n. 4, p. 158–159, 1985.
- 97 JAVED, S. H.; NAVEED, S.; FEROUZE, N.; ZAFAR, M. M.S. Crystal and amorphous silica from KMnO_4 treated and untreated rice husk. **Journal of Quality and Technology Management**, v. VI, n. I, p. 81–90, 2010.
- 98 GUETA, R.; NATAN, A.; ADDADI, L.; WEINER, S.; REFSON, K.; KRONIK, L. Local Atomic Order and Infrared Spectra of Biogenic Calcite. **Angewandte Chemie**, v. 119, n. 1-2, p. 295–298, 2007.
- 99 MROCZKOWSKA, M.; NOWINSKI, J.L.; ZUKOWSKA, A.; GARBARCZYK, J.E.; WASIUCIONEK, M.; GIERLOTKA, St. Micro Raman, FT-IR/PAS, XRD and SEM studies on glassy and partly crystalline silver phosphate ionic conductors. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 729–733, 2007.
- 100 DJORDJEVIC, J.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R.; KREMENOVIC, A. Structural investigations of celsian glass derived from Ba-LTA zeolite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 8, p. 1560–1565, 2001.
- 101 STAMBOULIS, A.; LAW, R.V.; HILL R.G. Characterization of the structure of calciumaluminosilicate and calciumfluoro-aluminosilicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). **Journal of Non-Cryst Solids**, v. 333, p. 101–107, 2004.
- 102 BUNKER, B.C.; KIRKPATRICK, R.J.; BROW, R.K.; TURNER, G.L., NELSON, C. Local structure of alkaline-earth boroaluminate crystals and glasses: II, ^{11}B and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of alkaline- earth boro aluminate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 74, p. 1430–1438, 2005.

- 103 ANANTHANARAYANAN, A.; KOTHIYAL, G.P.; MONTAGNE, L.; REVEL, B. MAS-NMR investigations of the crystallization behaviour of lithium aluminum silicate (LAS) glasses containing P₂O₅ and TiO₂ nucleants. **Journal of Solid State Chemistry**, n. 183, p. 1416–1422, 2010.
- 104 MURDOCH, J.B.; STEBBINS, J.F.; CARMICHAEL, I.S.E. High-resolution ²⁹Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations. **American Mineralogist**, v. 70, p. 332–343, 1985.
- 105 CLAYDEN, N.J.; ESPOSITO, S.; FERONE, C.; PANSINI, M. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of the thermal transformation of barium exchanged zeolite-A to celsian. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 1681, 2003.
- 106 ANANTHANARAYANAN, A.; KOTHIYAL, G.P.; MONTAGNE, L.; REVEL, B. MAS-NMR studies of lithium aluminum silicate (LAS) glasses and glass-ceramics having different Li₂O/Al₂O₃ ratio. **J Solid State Chem**, v. 183, p. 120–127, 2010.
- 107 GHOSH, S.; KUNDU, P.; Das SHARMA, A.; MAITI, H.S. Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass – ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 69–76, 2008.
- 108 HAMANN, C.; HECHT, L.; EBERT, M.; WIRTH, R. Chemical projectile – target interaction and liquid immiscibility in impact glass from the Wabar craters, Saudi Arabia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 121, p. 291–310, 2013.
- 109 BARBEERI, L.; CORRADI, A.B.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M.; SILIGARDI, C. The microstructure and mechanical properties of sintered celsian and strontium-celsian glass-ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 30, n. 1, p. 27–41, 1995.
- 110 FERGUS, J.W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A*, v. 397, p. 271–283, 2005.
- 111 BOCCACCINI, A.R.; TRUSTY, P.A. In Situ Characterization of the Shrinkage Behavior of Ceramic Powder Compacts during Sintering by Using Heating Microscopy. **Materials Characterization**, n. 41, p. 109–121, 1998.
- 112 LAORODPHAN, N.; NAMWONG, P.; THIEMSOM, W.; JAIMASITH, M.; WANNAGON, A.; CHAIRUANGSRI, T. A low silica, barium borate glass – ceramic for use as seals in planar SOFCs. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 1, p. 38–44, 2009.
- 113 VITEZ, I.M.; NEWMAN, A.W.; DAVIDOVICH, M.; KIESNOWSKI, C. The evolution of hot-stage microscopy to aid solid-state characterizations of pharmaceutical solids. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 187–196, 1998.
- 114 REZAZADEH, L.; BAGHSHAHI, S.; GOLIKAND, A.N.; HAMNABARD, Z. Structure, phase formation, and wetting behavior of BaO–SiO₂–B₂O₃ based

glass–ceramics as sealants for solid oxide fuel cells. **Ionics**, v. 20, n. 1, p. 55–64, 2013.

115 DE PABLOS, DURÁN, A.; NIETO, M. I. Puesta a punto de un horno de fibrado de laboratorio para la obtención de fibra de vidrio. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 36, n. 5, p. 511–515, 1997.

116 ABDOLI, H.; ALIZADEH, P.; BOCCACCINI, D.; AGERSTED, K. Fracture toughness of glass sealants for solid oxide fuel cell application. **Materials Letters**, v. 115, p. 75–78, 2014.

117 LIU, W.N.; SUN, X.; KOEPEL, B.; STEPHENS, E.; KHALEEL, M. Creep Behavior of Glass/Ceramic Sealant and its Effect on Long-Term Performance of Solid Oxide Fuel Cells. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, n. 1, p. 49–59, 2011.

118 JIANG, W.; ZHANG, Y.; LUO, Y.; GONG, J.M.; TU, S.T. Creep analysis of solid oxide fuel cell with bonded compliant seal design. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 913–918, 2013.

119 Herman, D.; Okupski, T.; WALKOWIAK, W. Wear resistance glass-ceramics with a gahnite phase obtained in CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 4, p. 485–492, 2011.

120 VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview. **TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 10, n. 6, p. 639–664, 2005.

121 INGO, G.M.; BALBI, S.; CARO, T.; FRAGALÀ, I.; ANGELIN, E.; BULTRINI, G. Combined use of SEM-EDS, OM and XRD for the characterization of corrosion products grown on silver roman coins. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 83, p. 493–497, 2006.

122 NEWBURY, D.E.; RITCHIE, N.W.M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) **Quantitative scanning**, v. 35, p. 141–168, 2013.

123 GONZÁLEZ-MORÁN, C.O.; CRUZ-OREA, A.; FLORES-CUAUTLE, J.J.A.; MINOR-MARTÍNEZ, A.; ELIAS-VIÑAS, D.; SUASTE-GÓMEZ, E. (Optical Microscopy, SEM, EDS) and PLZT (Optical Bidimensional Characterization). **Ferroelectrics**, v. 423, p. 105–110, 2011.