INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE ZIRCÔNIA-ALUMINA PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

RAFAEL HENRIQUE LAZZARI GARCIA

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

Orientadora: Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

SÃO PAULO 2007

À minha orientadora, Dolores,

aos meus pais, Adison e Teresinha

(...)

e à minha esposa, Marisa,

claro.

Eureka!

(Archimedes)

AGRADECIMENTOS

Ao *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,* pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo recebida.

À *Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar,* que, com muita dedicação e carinho, orientoume na realização deste trabalho, e agora carrega a minha mais sincera admiração acadêmica e pessoal.

Ao amigo *Dr. Valter Ussui*, pelas inúmeras vezes que me auxiliou academicamente, pela grande paciência no compartilhamento da sala de trabalho e, principalmente, pela grande amizade.

Ao *Dr. Nelson B. de Lima*, pelos refinamentos e discussão acerca dos dados das análises de difração de raios-X, além de muitas outras discussões de caráter nada acadêmico.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, pela valiosa contribuição na análise dos resultados de microscopia.

À Dra. Eliana N. S. Muccillo, pela realização das análises de resistividade elétrica e valiosa contribuição na discussão dos resultados.

Ao Nildemar A. Messias, Celso V. de Moraes, Rene R. de Oliveira, Glauson A. Ferreira, Reinaldo A. Costa e Jorge Clementino dos Santos, não só pelas importantes análises, de TG e DSC, microscopia eletrônica, área superficial específica e densidade aparente e difração de raios-X, mas principalmente pela amizade.

À Joana D. de Andrade e à Sandra M. Cunha, muito obrigado pelo valioso auxílio na parte experimental, por manter o bom funcionamento do Laboratório de Insumos, e por compartilhar o local de trabalho aonde desenvolvi esta dissertação.

Ao LAMI- Laboratório associado Micronal-IPT pelas análises granulométricas realizadas.

Ao laboratório de fenômenos de superfície da EPUSP, pelo auxílio na realização dos ensaios de indentação Vickers.

Ao pessoal da Associação Brasileira de Cerâmica e da Mettalum, pelo apoio nos congressos científicos.

Aos integrantes da banca e suplentes, *Dra. Eliana N. S. Muccillo, Dr Humberto Naoyuki Yoshimura, Dra. Emília S. M. Seo* e *Dr. Samuel Márcio Toffoli*, pela disposição de participar da banca examinadora, e excelentes contribuições para esse trabalho.

Um agradecimento especial às garotas do "chazinho da tarde", *Ana Helena, Emília, Liana, Ana Carolina, Dolorinha e Odília*, pela calorosa amizade.

Ao Couto, Nelson, Renê, Cebolinha, Glauson, Cebola, Lúcio, Valter, Claudemir, Luís Galego, Hidetoshi, Juliana, Ceci, Flávio, Humberto, Luzinete e Rosinha pelas valiosas e divertidas conversas, acadêmicas ou não, durante o dia-a-dia ou em congressos.

Aos colegas e amigos do IPEN Chiba, Mateus, Antonio Carlos, Luiz Fernando, Reinaldo, Marco Andreoli, Amanda, Marina Borsato, Juliana Izidoro, Chieko, Walter Kenji, Rejane, Raquel, Ravi, Ambrozio, Luzinete, Marina, Arnaldo, Ana Lúcia, Dionísio, Linardi, Fábio, Wanderlei, Bruno, Canela, Adriano, Fábio, Jamil e Edgar pela amizade e convivência.

Aos colegas dos Laboratórios de Cerâmica, *Eduardo, Marco, Vanderlei, Deiby, Érika, Chris, Tamy* e *Ulisses,* pela excelente convivência e amizade, especialmente nos congressos.

Aos colegas do IPT, *Tama, Silas, Marquito, Mangaba, Carioca, André, Gordo, Érika, Klauss* e *Pierre*, pela amizade e por me proporcionarem uma excelente iniciação no meio científico.

À minha família, meus pais, minhas irmãs, vovó, primos, titios, todos meus velhos e preciosos amigos, colegas do Rotaract, famílias PAX, GEP (in memorian) e Jumbo. Enfim, todos que contribuem diariamente na minha formação pessoal e me dão apoio para realização de feitos virtualmente impossíveis.

SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE ZIRCÔNIA-ALUMINA PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

RAFAEL HENRIQUE LAZZARI GARCIA

RESUMO

A elevação da temperatura global e a necessidade de geração de energia a partir de meios alternativos ao petróleo fazem necessário o desenvolvimento de novos sistemas de geração de energia, mais limpos e eficientes. Entre esses, destacam-se as células a combustível de óxido sólido. Para aplicação como eletrólito em dispositivos desse tipo, cerâmicas à base de zircônia estabilizada na fase cúbica (CSZ) têm sido os materiais mais estudados, principalmente em razão da sua elevada condutividade iônica e excelente estabilidade química em condições de operação. Entretanto, a baixa tenacidade à fratura desse material dificulta a sua aplicação na forma de camada delgada, condição que eleva a eficiência do sistema. Nesse sentido, a adição de alumina, em matriz de CSZ, pode melhorar propriedades mecânicas da cerâmica a partir da formação de um compósito, sem comprometimento das propriedades elétricas. Considerando-se esses aspectos, o objetivo do presente trabalho foi estudar as etapas de síntese dos pós, pela rota de co-precipitação, e de processamento dos compósitos cerâmicos de zircônia-alumina, visando definir condições que permitissem a obtenção de produtos sinterizados de elevada densidade, microestrutura homogênea e cristalina e melhores propriedades mecânicas, sem redução significativa da condutividade iônica. Para essa finalidade, foram avaliados compósitos contendo até 40%, em massa, de alumina, em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria na fase cúbica. Inicialmente, para otimização das condições de síntese e processamento, estudou-se as etapas de calcinação (600 a 1200°C, por uma e três horas) e sinterização (1400 a 1620°C, por uma e três horas) de composições contendo 20%, em massa, de alumina em matriz de

CSZ. Os pós cerâmicos foram caracterizados por picnometria a hélio, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, termogravimetria, calorimetria diferencial exploratória, granulometria por espalhamento de laser e adsorção gasosa (BET). Por sua vez, a avaliação dos compactos sinterizados foi feita por técnicas de medidas de densidade, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, impressão Vickers e espectroscopia de impedância. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a adição de alumina em zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria na fase cúbica promove, nos pós cerâmicos, elevação da área superficial específica, desaglomeração e redução da cristalinidade dos óxidos, exigindo tratamentos térmicos mais energéticos para atingir elevada densidade. Em relação aos produtos sinterizados, verificou-se que a rota adotada confere homogeneidade microestrutural ao compósito, e que a adição de alumina restringe o crescimento dos grãos, eleva a dureza e tenacidade à fratura e contribui para o aumento da condutividade iônica total, apesar do decréscimo na condutividade dos grãos. Estes resultados mostraram que, para aplicação como eletrólito sólido, a adição de até 5 % de alumina, em massa, na matriz de zircônia estabilizada na fase cúbica eleva consideravelmente a tenacidade à fratura e a condutividade iônica do compósito, se comparada às cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica.

SYNTHESIS AND CERAMIC PROCESSING OF ZIRCONIA ALUMINA COMPOSITES FOR APPLICATION AS SOLID OXIDE FUEL CELL ELECTROLYTES

RAFAEL HENRIQUE LAZZARI GARCIA

ABSTRACT

The global warmness and the necessity to obtain clean energy from alternative methods than petroleum raises the importance of developing cleaner and more efficient systems of energy generation, among then, the solid oxide fuel cell (SOFC). Cubic stabilized zirconia (CSZ) has been the most studied material as electrolyte in SOFC, due to its ionic conductivity and great stability at operation conditions. However, its low fracture toughness difficults its application as a thin layer, what could lead to an improvement of cell efficiency. In this sense, the alumina addition in CSZ forms a composite, which can shift its mechanical properties, without compromising its electrical properties. In this work, coprecipitation synthesis route and ceramic processing of zirconia-alumina composites were studied, in order to establish optimum conditions to attain high density, homogeneous microstructure, and better mechanical properties than CSZ, without compromising ionic conductivity. For this purpose, composites containing up to 40 wt % of alumina, in a 9 mol % yttria-stabilized zirconia (9Y-CSZ) matrix were evaluated. In order to optimize the synthesis of the composites, a preliminary study of powder obtaining and processing were carried out, at compositions containing 20 wt % of alumina, in 9Y-CSZ. The ceramic powders were characterized by helium picnometry, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, transmission electronic microscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, granulometry by laser diffraction and gas adsorption (BET). The characterization of sinterized compacts were performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical microscopy, density measurements, Vickers indentation and impedance spectroscopy. The obtained results show that the alumina adition, in the 9Y-CSZ matrix powders, raises the specific surface area,

promotes deagglomeration of powders and elevates the oxides crystallization temperature, requiring higher energetic thermal treatments to attain high densities. In relation to the sintered products, it was confirmed the excellent homogeneity and crystallinity of microstructure provided by the chosen route, the restriction of grain growth by alumina addition, raise of hardness and fracture toughness, and higher ionic conductivity, even tough a lower bulk conductivity. These results indicate that the addition of 5 wt % alumina in CSZ matrix allows the application of this material as solid oxide fuel cell electrolytes, due to its better fracture toughness and ionic conductivity, compared to yttria-stabilized cubic zirconia ceramics.

SUMÁRIO

| 1. | INTRO | DUÇÃO | 1 |
|--|---------|---|-----------|
| 2. | OBJET | IVOS | 4 |
| 3. | REVIS | 5 | |
| | 3.1 Fu | ndamentos das células a combustível | 5 |
| | 3.2 Ca | racterísticas das células a combustível | 7 |
| | 3.2.1 | Flexibilidade e modulariedade | 7 |
| | 3.2.2 | Confiabilidade | 8 |
| 3.2.3 Baixo nível d | | Baixo nível de ruído | 8 |
| 3.2.3 Baixo nível de3.2.4 Densidade ene3.2.5 Elevada Eficiên | | Densidade energética | 8 |
| | 3.2.5 | Elevada Eficiência | 8 |
| | 3.2.6 | Apelo Ambiental | 9 |
| | 3.3 His | tórico das células a combustível | 10 |
| | 3.3.1 | Primeira Fase (1839-1890) | 10 |
| | 3.3.2 | Segunda Fase (décadas de 1950 e 1960) | 11 |
| | 3.3.3 | Terceira Fase (1980-presente) | 11 |
| | 3.4 De | safios da implementação das células a combustível | 12 |
| | 3.5 Tip | os de célula a combustível | 14 |
| | 3.5.1 | Célula a combustível alcalina (AFC) | 15 |
| | 3.5.2 | Célula a combustível de membrana polimérica trocadora d | e prótons |
| | (PEMF0 | C) | 17 |
| | 3.5.3 | Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) | 18 |
| | | | |

| | 3.5.4 | 4 Cél | ula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC) | .20 | | |
|---------------------|----------|-----------|---|-----|--|--|
| | 3.5.5 | 5 Cél | ulas a combustível de óxido sólido | .22 | | |
| | 3. | 5.5.1 | Concepção tubular de células a combustível do tipo óxido só | ido | | |
| | | | | .27 | | |
| | 3. | 5.5.2 | Concepção monolítica | .28 | | |
| | 3. | 5.5.3 | Concepção planar | .28 | | |
| | 3.7 | Materiai | is das células a combustível de óxido sólido | .29 | | |
| | 3.7.1 | 1 Cat | todo da SOFC | .30 | | |
| | 3.7.2 | 2 And | odo da SOFC | .31 | | |
| | 3.7.3 | 3 Inte | erconector da SOFC | .31 | | |
| | 3.7.4 | 4 Ele | trólito da SOFC | .32 | | |
| | 3. | 7.4.1 | Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM |)32 | | |
| | 3. | 7.4.2 | Compostos à base de céria | .34 | | |
| | 3. | 7.5.3 | Sistemas à base de óxido de bismuto | .34 | | |
| | 3. | 7.5.4 | Sistemas à base de zircônia | .34 | | |
| | | 3.7.5.4. | 1 Zircônia estabilizada com ítria | .34 | | |
| | | 3.7.5.4.2 | 2 Zircônia estabilizada com escândia (ScSZ): | .36 | | |
| | | 3.7.5.4.3 | 3 Compósito zircônia / alumina | .36 | | |
| | 3.8 | Conside | erações gerais sobre as cerâmicas à base de zircônia e alumin | а | | |
| | | | | .39 | | |
| | 3.8.′ | 1 Ziro | cônia | .39 | | |
| | 3.8.2 | 2 Alu | mina | .44 | | |
| | 3.9 | Síntese | e processamento cerâmico do compósito zircônia- alumina | .47 | | |
| | 3.9.1 | 1 Pre | cipitação | .47 | | |
| | 3.9.2 | 2 Ext | ração de solvente | .47 | | |
| | 3.9.3 Co | | mbustão do solvente | .48 | | |
| 4. | PRC | OCEDIM | ENTO EXPERIMENTAL | .50 | | |
| | 4.1 | Matérias | s-primas | .50 | | |
| 4.2 Síntese dos pós | | | | | | |
| | 4.3 | Caracte | rização dos pós | .54 | | |
| | 4.4 | Process | amento cerâmico | .55 | | |

| | 4.5 | Caracterização das amostras sinterizadas56 | | | | | | |
|----|-------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | | | | | | | |
| | 5.1 | Otimização das condições de precipitação dos cloretos metálicos61 | | | | | | |
| | 5.2 em ma | Caracterização dos pós cerâmicos contendo 20 % em massa de alumina atriz de Y-CSZ62 | | | | | | |
| | 5.3 | Caracterização das cerâmicas 20ACZ72 | | | | | | |
| | 5.4 40 % | Caracterização dos pós cerâmicos de zircônia estabilizada contendo 1 a em massa de alumina | | | | | | |
| | 5.5 em ma | Caracterização das cerâmicas de zircônia estabilizada contendo 1 a 40% assa de alumina | | | | | | |
| 6. | CO | NCLUSÕES106 | | | | | | |
| 7. | SU | GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS108 | | | | | | |
| 8. | TR | ABALHOS PUBLICADOS110 | | | | | | |
| RE | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS113 | | | | | | | |

Lista de Figuras

| Figura 3.1.1 | Diagrama simplificado de uma célula a combustível6 |
|------------------|--|
| Figura 3.1.2 | Empilhamento de células unitárias de uma célula a combustível do tipo polimérica |
| Figura 3.3.5.1 | Principais fontes energéticas, em função da eficiência e da capacidade de geração9 |
| Figura 3.5.1.1 | Esquema de funcionamento de uma célula a combustível alcalina16 |
| Figura 3.5.2.1 | Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons |
| Figura 3.5.3.1 | Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de ácido fosfórico |
| Figura 3.5.4.1 | Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de carbonatos fundidos |
| Figura 3.5.5.1 | Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo óxido sólido25 |
| Figura 3.5.5.1.1 | Esquema simplificado de uma SOFC de concepção tubular27 |
| Figura 3.5.5.2.1 | Esquema simplificado de uma SOFC de concepção monolítica |
| Figura 3.5.5.3.1 | Esquema simplificado de uma SOFC de concepção planar29 |
| Figura 3.7.4.1 | Condutividade iônica em função da temperatura de diversos materiais para aplicação como eletrólito em SOFC |

| Figura 3.8.1.1 | Diagrama de fases do ZrO ₂ em função da pressão e temperatura40 |
|----------------|---|
| Figura 3.8.1.2 | Diagrama de fases do sistema zircônia/ítria em função da temperatura42 |
| Figura 3.8.1.3 | Estrutura do tipo fluorita43 |
| Figura 3.8.2.1 | Diagrama de fases do alumínio e oxigênio em função da temperatura45 |
| Figura 4.1 | Fluxograma esquemático do procedimento empregado na síntese, processamento e caracterização das cerâmicas de ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ |
| Figura 4.2.1 | Esquema simplificado do aparato experimental empregado no processo de co-precipitação realizado na síntese dos hidróxidos precursores dos pós cerâmicos |
| Figura 5.1.1 | Variação do pH de 50 ml das soluções clorídricas, em função do volume de agente precipitante adicionado61 |
| Figura 5.2.1 | Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós cerâmicos contendo 20% de alumina em matriz de 9YSZ, calcinados a 600°C por uma (a) e três horas (b)62 |
| Figura 5.2.2 | Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós cerâmicos contendo 20% de alumina em matriz de 9YSZ, calcinados a 800°C, por uma (a) e três horas (b); a 1000°C por uma (c) e três horas (d); e 1200°C, por uma (e) e três horas (f) |
| Figura 5.2.3 | Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, dos pós cerâmicos contendo 20% de alumina em matriz de 9YSZ, calcinados a 800°C (a) e 1200°C (b), ambos por uma |

hora......64

| Figura 5.2.4 | Curvas | de | distribuição | granulométrica | dos | pós d | le z | zircônia | a- |
|--------------|---------|-----|--------------|----------------|-------|----------|------|----------|----|
| | alumina | da | série 20AC | Z, calcinados | no ir | itervalo | de | 600 | а |
| | 1200°C, | por | uma hora, e | a 1200°C por 3 | horas | 5 | | 6 | 36 |

- Figura 5.2.8 Difratograma de raios-X do pó Y-CSZ, obtido por co-precipitação, calcinado a 800°C por uma hora......70
- Figura 5.2.10 Difratograma de raios-X relativo ao pó 20ACZ calcinado a 1200°C por uma hora......71
- Figura 5.2.11 Difratograma de raios-X relativo ao pó 20ACZ calcinado a 1400°C por uma hora......71
- Figura 5.2.12 Análise calorimétrica diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TG) relativa ao pó 20ACZ, obtido por co-precipitação e pré-calcinado a 400°C por uma hora.......72
- Figura 5.3.1 Densidade dos compactos, da série 20ACZ, sinterizados por uma e três horas, em função das condições de calcinação......73

| Figura 5.3.3 | Espectros | de | EDS | da | cerâm | nica | 20AC | CZ | 100 | 00/1-140 | 0/1 |
|--------------|-------------|-----|---------|------|-------|------|-------|-----|-----|----------|------|
| | registrados | nas | regiões | clar | a (a) | e es | scura | (b) | da | microgra | afia |
| | 5.3.2c | | | | | | | | | | .75 |

Figura 5.4.1 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de pós de zircônia-alumina com as seguintes frações mássicas de alumina: 1(a), 3(b), 5(c), 10(d), 15(e), 40(f), em matriz de Y-CSZ

- Figura 5.4.3 Difratogramas de raios-X do pó de zircônia estabilizada de procedência comercial (CCZ), e de pós obtidos experimentalmente, contendo 1 a 40 % de alumina em matriz de zircônia estabilizada, conforme nomenclatura adotada......82

- Figura 5.5.9 Dureza dos compactos cerâmicos sinterizados, contendo 1,29 a 46,2 mol % de alumina em matriz de Y-CSZ, comparada a resultados de trabalhos publicados na literatura......94
- Figura 5.5.10 Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos sinterizados, de variada concentração de alumina, em matriz de Y-CSZ95

- Figura 5.5.13 Espectros de impedância da cerâmica contendo 5 % de alumina, em massa, em matriz de Y-CSZ, obtidos nas temperaturas de 291,5°C (a), 350,0°C (b) e 411,0°C (c)......98

- Figura 5.5.16 Gráfico de Arrhenius comparativo entre curvas extrapoladas de condutividade iônica total das composições sintetizadas CCZ e 20ACZ, comparadas a resultados obtidos por Oe e Navarro...103

Lista de Tabelas

- Tabela 3.8.1.1 Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia ..41

- Tabela 5.5.2Concentrações mássicas das fases presentes nos compósitos
zircônia-alumina, determinadas a partir de refinamentos dos
difratogramas pelo método de Rietveld e o parâmetro χ^2 ,
associado à incerteza do ajuste matemático do método......91
- Tabela 5.5.3Energia de ativação (Ea) do processo de condução iônica, das
composições estudadas, conforme nomenclatura adotada.....102

1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos vem se acentuando a preocupação com as conseqüências do uso e esgotamento dos combustíveis fósseis. Em parte, associada ao aquecimento global, que vem ocorrendo exponencialmente, principalmente devido à emissão de CO₂ resultante da queima de combustíveis como carvão, gás natural e derivados de petróleo. Atualmente absorve-se, na forma de radiação solar, 0,85 W por metro quadrado a mais do que é emitido ao espaço . Além disso, a inércia das forças motrizes já aplicadas implica em uma elevação futura na temperatura global de 0,6°C, a aceleração do degelo das calotas polares e aumento do nível do mar ^{1,2}.

Adicionalmente, reportam-se disputas pelas reservas de hidrocarbonetos, cada vez menores, marcadas por acordos internacionais, expropriações militares e até guerras. Segundo estimativas, até 2023 a produção de petróleo deve alcançar o apogeu, tendendo a reduzir-se nas décadas seguintes, forçando um consumo maior de outros combustíveis, incluindo os não renováveis, como gás natural e urânio, os quais têm a projeção de produção máxima por volta de 2050³.

Nesse contexto, um dos principais desafios da comunidade científica é o desenvolvimento de novos meios, mais eficientes, de obtenção de energia, de maneira limpa e renovável, contornando a grande dependência dos combustíveis fósseis ^{4,5,6}.

No intuito de alcançar esse objetivo, atualmente estão sendo desenvolvidos novos sistemas destinados à obtenção de energia por meios alternativos à combustão. Um desses sistemas denomina-se célula a combustível (CaC), também chamadas de pilhas a combustível. Estes são dispositivos que produzem energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica do combustível com o

oxigênio. Dessa maneira, a energia pode ser produzida sem a emissão de gases tóxicos, de forma silenciosa, a partir de combustíveis renováveis, como hidrogênio ou etanol. Além disso, as células a combustível possuem eficiência teórica significantemente maior que os motores a combustão. No entanto, para que sejam viáveis para a maioria das aplicações comerciais, esses dispositivos ainda precisam atingir maturidade tecnológica suficiente, para superar limitações como custo e confiabilidade, frente aos sistemas atualmente empregados⁷.

Dentre os diversos tipos de células a combustível, destaca-se a de óxido sólido (*SOFC – Solid Oxide Fuel Cell*). Esta possui como características principais a maior eficiência teórica na conversão da energia química para elétrica, elevada temperatura de operação (superior a 700°C), construção exclusivamente com materiais sólidos e flexibilidade de combustível. Nesse dispositivo, o eletrólito funciona como condutor dos íons oxigênio, que são gerados no catodo e caminham para o anodo. Assim, o desempenho da célula depende diretamente da capacidade do eletrólito conduzir esses íons, característica esta maximizada em elevadas temperaturas de operação e utilização de eletrólito de espessura reduzida. Além disso, o material empregado deve ser estável quimicamente em elevadas temperaturas, em atmosferas oxidantes e redutoras, e ter coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula ⁸.

Considerando-se tais restrições, as cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica (*CSZ* – *Cubic Stabilized Zirconia*) têm sido os materiais mais estudados para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível do tipo *SOFC*. No entanto, cerâmicas desse tipo apresentam acentuada fragilidade, o que compromete sua aplicação na forma de camada delgada, o que poderia elevar a eficiência da célula. Nesse sentido, estudos apresentados na literatura têm sugerido a adição de alumina na matriz de zircônia, a fim de melhorar algumas propriedades mecânicas tais como tenacidade à fratura e dureza⁹.

Dentre várias possibilidades de adição de segunda fase para esse fim, a alumina tem sido recomendada, pois, além de melhorar o desempenho mecânico, pode aumentar a condutividade iônica dos contornos de grão das cerâmicas à base de zircônia, sem comprometer significantemente a condutividade iônica dos grãos. A concentração na qual a alumina apresenta melhor compromisso entre propriedades mecânicas e elétricas é, todavia, função das rotas de síntese e

processamento cerâmico adotado, sendo ainda um parâmetro controverso. Adicionalmente, os mecanismos de condutividade iônica do compósito ainda não foram totalmente elucidados ¹⁰.

O processamento convencional de compósitos à base de zircônia e alumina por mistura de pós geralmente requer a utilização de técnicas de sinterização sob pressão devido a dificuldades de densificação. Esta limitação tem sido contornada com o desenvolvimento de técnicas químicas de síntese que permitem a obtenção de pós homogêneos, de dimensões nanométricas. Para minimizar a formação de aglomerados fortes, comum em algumas dessas técnicas, pode-se tratar os precipitados com solventes orgânicos, inibindo a formação de ligações químicas entre as partículas na secagem do pó¹¹.

Para a definição da microestrutura, as condições de calcinação e sinterização dos produtos de síntese também são fundamentais. Se por um lado, uma baixa temperatura de calcinação promove a obtenção de pós altamente reativos, a elevação da temperatura é necessária para a eliminação de resíduos orgânicos e formação dos óxidos. Além disso, a cristalização da zircônia e da alumina ocorrem em etapas distintas, e dependem da rota de síntese ¹².

Frente a essas considerações, neste trabalho procurou-se estudar a síntese de compósitos com diferentes estequiometrias de zircônia-alumina, pela rota de co-precipitação, e caracterizar as cerâmicas, visando atingir propriedades ótimas para a aplicação desse material em uma célula a combustível do tipo óxido sólido. Desse modo, pretende-sel colaborar com o avanço do conhecimento relacionado à geração de energia limpa, a partir de fontes renováveis, buscando uma menor dependência das fontes de hidrocarbonetos não renováveis e contribuindo para a melhoria do meio-ambiente.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista a crescente demanda por fontes energéticas alternativas, limpas e de elevada eficiência, o objetivo geral da dissertação é colaborar com o avanço da tecnologia de células a combustível de óxido sólido. Nesse sentido, estudou-se a rota de síntese por co-precipitação de hidróxidos e processamento cerâmico de compósitos de zircônia-alumina, visando atingir propriedades adequadas para aplicação deste material como eletrólito sólido, incluindo aumento da tenacidade à fratura sem comprometimento da condutividade iônica.

Não existe um consenso na literatura em relação aos efeitos da adição de alumina na definição da condutividade iônica da zircônia estabilizada na fase cúbica ¹³. Relata-se que a adição de alumina pode ser deletéria, insignificante, ou até mesmo provocar elevação na condutividade iônica do compósito, para concentrações de até 30 mol % de alumina ^{9,14}. Em face a essas considerações, as composições escolhidas variaram de 1 a 40 %, em massa, de Al₂O₃, em matriz de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica.

Na etapa inicial do trabalho os pós de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria, contendo 20 % em massa de alumina foram submetidos a uma avaliação de diversas condições de calcinação e sinterização, com o objetivo de definir condições de elevada densificação. Otimizados tais parâmetros, procedeu-se, na segunda etapa do trabalho, a síntese, processamento e caracterização das demais composições, contendo 1, 3, 5, 10, 15 e 40% de alumina (em massa) em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria na fase cúbica. Para fins comparativos, realizou-se o processamento e caracterização de uma amostra proveniente de pó comercial de zircônia, estabilizada na fase cúbica com 8 mol% de ítria.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentos das células a combustível

A exemplo das baterias, células a combustível (CaC) são dispositivos que transformam energia química em elétrica, utilizando-se de reações eletroquímicas. A diferença básica reside no fato de que células a combustível não consomem substâncias que a compõem, ou seja, os reagentes, combustível e oxidante, advêm de fora do sistema. Assim, podem operar por um período indeterminado, enquanto abastecida e sem deterioração de seus componentes internos ^{15,16}.

Na figura 3.1.1 é ilustrado o funcionamento simplificado de uma CaC. O combustível (geralmente hidrogênio) entra por uma câmara, separado do oxidante (geralmente oxigênio ou ar). A reação se dá com o hidrogênio ou o oxigênio se dissociando em íons em um eletrodo (anodo ou catodo), atravessando o eletrólito, e se combinando para formar uma molécula de água no outro eletrodo, enquanto seus elétrons percorrem o caminho do anodo para o catodo, produzindo trabalho elétrico no exterior da célula '.

Assim, a reação global básica, que fundamenta todas as células a combustível, é a de oxidação do hidrogênio, gerando água, calor e trabalho elétrico:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + calor + \tau_{elétrico}$$
 (eq. 3.1.1)



Figura 3.1.1 Diagrama simplificado de uma célula a combustível (adaptado da referência 10).

As particularidades de cada tipo de célula, a espécie conduzida pelo eletrólito e as reações envolvidas serão melhor explicadas no item 3.3.

Células a combustível unitárias produzem, em condições ideais, uma diferença de potencial elétrico que varia em torno de 0,7 volts. Quando conectadas em série, ou empilhadas (*stack*), soma-se o potencial de cada uma, alcançando uma voltagem maior. Uma ilustração do empilhamento de células unitárias que compõem um módulo de célula a combustível é exibida na figura 3.1.2. Assim, para aplicações comerciais, os modelos encontram-se geralmente na forma empilhada ¹⁷.



Figura 3.1.2 Empilhamento de células unitárias de uma célula a combustível do tipo polimérica ¹⁸.

3.2 Características das células a combustível

3.2.1 Flexibilidade e modulariedade

O campo de aplicação das células a combustível é bastante amplo. Dependendo do tipo de célula escolhida, a aplicação vai desde equipamentos portáteis, de baixa demanda energética, em ordem de miliwatts, como celulares¹⁹ e notebooks²⁰ e centrais de geração elétrica ²¹, produzindo centenas de megawatts. Mesmo quando operadas em fração de potência, os sistemas de CaC modulares podem manter a elevada eficiência, o que também representa uma significativa vantagem em face aos motores a combustão ²².

3.2.2 Confiabilidade

Ao contrário dos motores a combustão, as células a combustível não possuem peças móveis, assim, estão menos expostas a desgastes e falhas mecânicas. Logo, espera-se uma vida útil extensa, se comparada com sistemas de elevada complexidade mecânica.

3.2.3 Baixo nível de ruído

Em uma célula a combustível, não há explosões a partir da reação combustível / oxidante, tampouco atrito entre peças mecânicas. Essas características conferem um baixíssimo nível de ruído quando em operação.

3.2.4 Densidade energética

A partir de um mesmo volume de equipamento, uma CaC pode obter maior potência energética. Desse modo, é possível a instalação de geradores elétricos em pequenos espaços, com grande autonomia. Por exemplo, protótipos de notebooks com autonomia maior do que as baterias comuns²³.

3.2.5 Elevada Eficiência

Células a combustível possuem valores de eficiência de conversão energética química/elétrica de até 65% ²⁴, podendo chegar a mais de 80% com o reaproveitamento do calor gerado ^{22,24}. Motores a combustão, em contraste, estão limitados ao ciclo de Carnot, não apresentando potencial para eficiências maiores

que 40%. Motores de combustão interna, utilizados em automóveis, geralmente aproveitam em torno de 20% do potencial energético do combustível . A figura 3.2.5.1 ilustra os principais tipos de fontes energéticas, em função da eficiência e da capacidade aonde são normalmente são empregados.



Figura 3.3.5.1 Principais fontes energéticas, em função da eficiência e da capacidade de geração (adaptado da referência 24).

3.2.6 Apelo Ambiental

Um dos principais argumentos para pesquisa das células a combustível está relacionado à suas características ecológicas . Além do controle de poluição sonora, as CaC são regidas por reações de natureza eletroquímica, e bastante controladas. Desse modo, as emissões de material particulado, óxidos de enxofre e de nitrogênio são mínimas, se comparadas às equivalentes das termoelétricas e automóveis, para se obter a mesma quantidade de energia. Outro fato relevante refere-se à baixa emissão de dióxido de carbono, um dos principais responsáveis

pelo aquecimento do planeta ^{3,22}.

3.3 Histórico das células a combustível

A reação que fundamenta a tecnologia de célula a combustível foi descrita pela primeira vez em 1839, por Sir Willian Grove, que produziu corrente elétrica pela reação do hidrogênio e oxigênio, utilizando um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco ^{25,22}. Assim, a elucidação desse mecanismo é anterior até mesmo ao motor de combustão interna (Nikolaus Otto, 1876) e do motor de compressão/ignição (Rudolf Diesel, 1892). No entanto, a disponibilidade de combustíveis fósseis, o descaso ambiental, o desconhecimento das cinéticas de reação e a precariedade e elevado custo dos materiais fizeram com que as células a combustível se mantivessem à deriva das aplicações comerciais. Desde o descobrimento, a pesquisa acerca do tema foi caracterizada por picos de euforia e desinteresse da comunidade científica ^{25,7}. Esses períodos podem ser classificados em três fases, descritos a seguir .

3.3.1 Primeira Fase (1839-1890)

O interesse pela tecnologia de células a combustível ocorreu devido à euforia gerada pela descoberta de Grove, apesar da pesquisa se mostrar esporádica e pouco coordenada. A eficiência da conversão química / elétrica era bastante reduzida. Neste período, no qual os esforços eram concentrados em torno meios de produzir energia elétrica diretamente a partir do carvão, essa tecnologia foi considerada inviável economicamente .

10

3.3.2 Segunda Fase (décadas de 1950 e 1960)

A partir de resultados bastante otimistas obtidos por Francis Thomas Bacon com células do tipo alcalinas, foi despertado o interesse pelo programa espacial americano. Para as missões tripuladas ao espaço, existia a necessidade de uma fonte energética densa e confiável. Como o custo não era exatamente uma limitação, as células a combustível se mostraram adequadas para essa aplicação. Inclusive, além da energia gerada, os astronautas aproveitavam a água que era produzida pela célula .

Por conta do êxito da aplicação das células nos programas espaciais Gemini e Apollo, houve um novo impulso nas pesquisas de células a combustível, em que foram descobertos os principais modelos de células estudados atualmente, incluindo a CaC alcalina, CaC de ácido fosfórico, CaC de carbonatos fundidos, CaC de membrana polimérica e CaC de óxido sólido.

Nesse período estudou-se aplicações móveis e estacionárias das células a combustível, porém nenhum dos programas de pesquisa obteve seus objetivos comerciais alcançados, assim, no final da década de 1960 as expectativas de aplicação de células a combustível como fonte de energia restringiram, em sua grande maioria, ao programas espaciais .

3.3.3 Terceira Fase (1980-presente)

Como já mencionado anteriormente, o interesse pela tecnologia de células a combustível foi revitalizado embasado principalmente em questões ambientais e econômicas, sendo expressivo o investimento da iniciativa privada. Todas as grandes montadoras automobilísticas, por exemplo, possuem centros de pesquisa em células a combustível. Já existem exemplares comerciais de células a combustível, que já encontram nichos de aplicação no mercado, e inúmeros modelos em fase pré-comercial. Atualmente existem mais de mil companhias ou institutos desenvolvendo ou comercializando células a combustível ²⁶.

No Brasil, desde o final da década de 1970 vêm sendo realizadas algumas atividades na área de células a combustível . Pesquisas em células a combustível ou processamento de hidrogênio são realizadas em diversas instituições, como a Universidade Federal do Ceará (UFC), a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), a Universidade Estadual de Maringá (UEM), Universidade Federal da Bahia (UFBA), a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), a Universidade Estadual Paulista (UNESP) e o Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Empresas como a Electrocell e a Unitech já comercializam células a combustível no Brasil, porém o mercado dessas empresas ainda se restringe a centros de pesquisa e unidades de demonstração.

Apesar da certeza de um futuro promissor para as CaC estar bem fundamentado atualmente, ainda é incerto o momento o qual se iniciará uma produção em massa de células a combustível, por conta dos desafios a serem vencidos para sua implementação, descritos no item a seguir ²⁷.

3.4 Desafios da implementação das células a combustível

A fase de comercialização de novas tecnologias é um processo desafiante e inseguro. Nesse sentido, a emergente indústria de células a combustível atravessa diversas incertezas mercadológicas e técnicas no processo de migração de pesquisa primária e desenvolvimento para produção, marketing e vendas.

O desenvolvimento de um mercado para as CaC é dito como próximo, confirmado pelos inúmeros protótipos e produtos em versão pré-comercial que as empresas têm fabricado. No entanto, a difundida comercialização já foi anunciada e postergada inúmeras vezes. Por exemplo, a empresa automobilística

DaimlerChrysler, anunciou em 2000 que em 2004 estaria comercializando carros movidos à célula a combustível por US\$18.000,00 .

Alguns dos principais aspectos a serem ressaltados, em relação aos desafios de implementação do uso difundido de células a combustível incluem ^{16, 24, 27}:

 Necessidade de diminuição do custo dos materiais envolvidos fabricação dos sistemas, em função da eficiência obtida. Nos ensaios realizados em laboratório, ao se empregar materiais menos nobres, a eficiência do sistema tende a diminuir significativamente. Um dos fatores que contribuiria para a redução dos custos é a elevação da escala de produção;

 - A complexidade dos sistemas de CaC ainda é elevada. Seria interessante uma diminuição do número de componentes necessários, maior compatibilidade entre eles e maior flexibilidade nas condições de operação;

 A imaturidade tecnológica faz com que sejam levantadas dúvidas em relação à confiabilidade, frente a sistemas de combustão que já possuem eficiência e estabilidade melhores comprovadas;

 Substituição da infra-estrutura relacionada à obtenção de energia por meio de combustíveis fósseis, para uma adequada às células a combustível. Essa incluiria uma rede de distribuição de hidrogênio e de manutenção de sistemas baseados em CaC;

 Escolha do mercado ideal de aplicação para cada modelo e tamanho de célula;

- Incentivo de órgãos públicos e de meio ambiente, a políticas ambientais que favoreçam a geração de energia com menor emissão de poluentes;

13

- Desenvolvimento de parcerias entre órgãos de pesquisa, pequenas e grandes indústrias, para pesquisa e implementação de sistemas que não seriam possíveis a partir das partes isoladamente;

- Considerando ser uma tecnologia inovadora, é necessária a divulgação a fim de promover a comparação e a competitividade com os sistemas atuais.

3.5 Tipos de célula a combustível

Geralmente os diversos modelos de células são classificados a partir do eletrólito utilizado. Com isso, cada uma possui distintas características quanto aos materiais empregados, temperatura de funcionamento, especificações de pureza dos reagentes e, consequentemente, características singulares quanto à eficiência, durabilidade e custo.

Amplamente, podem ser dividas em duas classes, determinadas em função da temperatura de operação.

As células de baixa temperatura trabalham normalmente em temperaturas inferiores a 250°C. As principais são: AFC (*Alkaline Fuel Cell* – CaC Alcalina), PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – CaC de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons) e PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell* – CaC de Ácido Fosfórico).

Do mesmo modo, as chamadas células de alta temperatura operam geralmente acima de 500°C. As mais importantes são: MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell* – CaC de Carbonatos Fundidos) e SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell* – CaC de Óxido Sólido) ^{16,24}.

Células denominadas DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell* – CaC de metanol direto), SPFC (*Solid Polymer Fuel Cell* – CaC de polímero sólido), SPEFC (*Solid*

Polymer Electrolyte Fuel Cell - CaC de eletrólito polímérico sólido) e PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell - CaC de eletrólito polímérico) possuem características semelhantes à PEMFC, assim como as ITSOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell – CaC de óxido sólido de temperatura intermediária) em relação às SOFC. Desse modo, a mesma nomenclatura (PEMFC e SOFC) pode ser usada para englobar esses modelos.

3.5.1 Célula a combustível alcalina (AFC)

Como já citado, as células a combustível alcalinas impulsionaram as pesquisas realizadas nas décadas de 1950 e 60. Nesse período, foram as primeiras a produzir potências em kilowatt com certa reprodutibilidade, notadamente, 5-kW com Francis Thomas Bacon.

Um sistema desse tipo utiliza eletrólito líquido, alcalino (KOH), em concentrações de 30 a 50% em massa de KOH. A eficiência e confiabilidade desse sistema é bastante comprovada pelas missões espaciais, e os materiais envolvidos na sua construção possuem vida útil longa, e boa compatibilidade entre eles ^{22,28}.

Células com eletrólito líquido, como nesse caso, possuem vantagens como melhor vedação dos gases e possibilidade de uso do eletrólito para retirar impurezas dos gases, resfriamento do sistema, e remoção da água formada durante a operação.

A temperatura e pressão de operação são notadamente importantes na operação da CaC alcalina. Pode ser operada em torno de 50 a 80°C e 1 atm, necessitando, nesse caso, um emprego significativo de metais nobres. Por outro lado, operando a 200°C e 50 atm a cinética é favorecida, em detrimento de tempo considerável para iniciar a operação e aumento da complexidade do sistema. Esse regime de operação foi bastante utilizado nas missões espaciais, alcançando eficiências globais de conversão energética acima de 60%, por mais de 5000h de operação.

Pela natureza do eletrólito, a tolerância a impurezas como CO₂ é mínima, obrigando o uso de reagentes extremamente puros, geralmente tornando proibitivo o custo de operação de um sistema desses para aplicações comerciais .

Na figura 3.5.1.1 apresenta-se um esquema simplificado de funcionamento da CaC alcalina. As reações envolvidas são:





Figura 3.5.1.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível alcalina (adaptado da referência 29).
3.5.2 Célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC)

Esse sistema é um dos mais promissores para a substituição dos motores a combustão, pilhas e baterias portáteis, pois opera em baixas temperaturas. Com isso, o tempo necessário para atingir uma corrente elevada, desde a partida, é mais rápido que para qualquer outra célula a combustível. Assim, essas células possuem uma significativa vantagem no que diz respeito à modulariedade, ligando e desligando empilhamentos de células conforme a demanda energética exigida. Além disso, são robustas e simples, não necessitam de um sistema complexo conjugado para operar e possuem relativa tolerância a impurezas nos gases reagentes ^{22,30}.

O eletrólito utilizado é uma membrana polimérica sólida, geralmente um material conhecido comercialmente como Nafion ® (patenteado pela empresa DuPont). Geralmente os eletrólitos sólidos apresentam mais vantagens que no estado líquido, como maior flexibilidade no design e diminuição do volume da célula, facilidade para fabricação e a ausência de líquidos corrosivos, o que pode elevar a vida útil do sistema ^{7,30}.

A temperatura de operação de uma CaC de membrana polimérica trocadora de prótons normalmente se situa entre 80 e 100°C, o que justifica a necessidade do emprego de catalisadores impregnados no eletrólito. Assim, a eficiência global desse sistema normalmente se situa abaixo de 50%, considerando que 50% da energia se dissipa termicamente e dificilmente pode ser aproveitada ³¹.

Esse tipo de célula já se encontra em fase comercial, porém, em pequena escala, e com mercado voltado, geralmente, a institutos de pesquisa e ensino.

Na figura 3.5.2.1 apresenta-se um esquema simplificado de funcionamento da CaC de membrana trocadora de prótons.

17



Figura 3.5.2.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (adaptado da referência 29).

As reações envolvidas são:

| a) Anodo | |
|-------------------------------|--------------|
| $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | (eq 3.5.2.1) |
| b) Catodo | |

 $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$ (eq 3.5.2.2)

3.5.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)

As células a combustível que utilizam o ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄) como eletrólito são os modelos mais desenvolvidos de CaC, uma vez que é o sistema que está a mais tempo no mercado, normalmente em aplicações

estacionárias de 200 kW^{16,7,32}.

Diferentemente da célula alcalina, as CaC de ácido fosfórico sempre objetivaram aplicações comerciais, considerando que, desde a sua invenção, na década de 1960, comprovou-se a melhor performance dessa célula para uso com hidrogênio obtido a partir da reforma de hidrocarbonetos. Esse tipo de gás contém concentrações significativas de CO e CO₂, extremamente nocivos para a célula alcalina. Assim, diversos modelos disponíveis já contam com um reformador de gás acoplado ao próprio sistema da célula a combustível, podendo ser alimentada diretamente com gás natural ^{16,7,32}.

A temperatura de operação de uma célula desse tipo ocorre em torno de 200°C, e a eficiência energética de conversão da energia química / elétrica é inferior a 45%. Outro aspecto a ressaltar é a natureza ácida do eletrólito, que comumente é associada a corrosão ^{16,7,32}.

Na figura 3.5.3.1 apresenta-se um esquema simplificado de funcionamento da *PAFC*. As reações envolvidas são:

| a) Reformador de combustível | |
|--|--------------|
| $CH_4 + H_2O \rightarrow 3 H_2 + CO$ | (eq 3.5.3.1) |
| $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | (eq 3.5.3.2) |
| | |
| b) Anodo | |
| $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | (eq 3.5.3.3) |
| | |
| c) Catodo | |
| $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$ | (eq 3.5.3.4) |



Figura 3.5.3.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de ácido fosfórico (adaptado da referência 29).

3.5.4 Célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC)

Desde a década de 1970 as CaC de carbonatos fundidos possuem expectativas de comercialização em futuro próximo, muitas vezes referenciadas como sucessoras das CaC de ácido fosfórico. Porém, o que se verifica é que esse tipo de célula ainda se encontra em estágio tecnologicamente imaturo para aplicações comerciais.

As CaC de carbonatos fundidos operam em elevadas temperaturas, geralmente em torno de 650°C. A seguir estão listadas algumas implicações do emprego de elevadas temperaturas de operação em células a combustível: 16,7,24,33

- Elevada tolerância a gases como CO₂ e CO, o que significa uma vantagem expressiva frente às células de baixa temperatura;

- Melhor cinética dos gases nos eletrodos, o que tem como conseqüência maior eficiência e desnecessidade de emprego de metais nobres;

 Potencial expressivo de co-geração energética, a partir do aproveitamento do calor gerado na operação;

 Possibilidade de reforma interna de hidrocarbonetos, o que implica em menor complexidade do sistema e maior flexibilidade de combustíveis a serem utilizados. A célula a combustível de carbonatos fundidos foi inicialmente desenvolvida com a intenção de operar diretamente com carvão, objetivo que não se mostrou viável. Atualmente, os combustíveis mais empregados são gases derivados de carvão, ou gás natural;

 Necessidade de considerável tempo de aquecimento para operação da célula, após a partida (dificultando seu emprego em aplicações móveis);

 Diversos problemas de materiais, no que diz respeito à compatibilidade química em elevadas temperaturas, fadiga e diferentes coeficientes de expansão térmica.

A eficiência de conversão energética química/elétrica, para as CaC de carbonatos fundidos é estimada em até 57%.

As MCFCs possuem eletrólito líquido, composto de uma mistura de carbonatos de lítio (Li₂CO₃) e potássio (K₂CO₃), possivelmente com concentrações menores de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e outros carbonatos, com ponto de fusão de aproximadamente 500°C ^{16,7,24,34}.

Na figura 3.5.4.1 apresenta-se um esquema simplificado de funcionamento da CaC de membrana trocadora de prótons. As reações envolvidas são:

a) Reforma de combustível

 $CH_4 + H_2O \rightarrow 3 H_2 + CO$ (eq 3.5.4.1)

 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (eq 3.5.4.2)$



c) Anodo

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$$
 (eq 3.5.4.4)



Figura 3.5.4.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de carbonatos fundidos (adaptado da referência 29).

3.5.5 Células a combustível de óxido sólido

Condutores iônicos foram descobertos por Faraday há mais de 200 anos . Relata-se que o primeiro protótipo de um condutor iônico sólido de oxigênio foi acidentalmente descoberto por Nernst em 1899 ^{7, 34}. Em 1937 Baur e Preis desenvolveram a primeira CaC de óxido sólido, utilizando zircônia estabilizada como eletrólito, a partir da proposta de Schottky, aluno de Nernst .

Desenvolvida inicialmente com a intenção de utilizar carvão como combustível primário, recebendo, inclusive, a denominação "célula a carvão gasoso", um estudo visando aplicações comerciais iniciou-se somente em 1958, pela Westighouse Eletric Corp., em células de concepção tubular. No início da década de 1980, as concepções planar e monolítica foram desenvolvidas, e no final da década, demonstradas como de maior densidade energética do que as de concepção tubular, porém, ainda em estágio tecnológico prematuro.

As CaC de óxido sólido foram também referenciadas como terceira geração de células a combustível, porque criou-se uma expectativa que estariam difundidas no mercado após a comercialização das CaC de ácido fosfórico e das CaC de carbonatos fundidos . Os principais mercados de aplicação futura da SOFC, para geração de energia, incluem as seguintes categorias ^{22,35}:

Uso estacionário:

- residencial (~1 a 10kW) *;
- sistemas remotos (~0,1 a 100kW);
- comércio (~10 a 1.000kW) *;
- unidades de geração distribuída (~1 a 10.000kW);
- industrial (~1 a 100MW) *;
- centrais de geração (~100 a 1000MW);
- * Geração combinada de calor e energia

Uso portátil:

- aplicações militares (~1 a 500W);
- expedições, lazer e sistemas de segurança (~1 a 500W);

Uso automotivo:

- energia auxiliar para automóveis (~10 a 8.000W);

- locomoção de trens (~1 a 10MW);

- locomoção de grandes navios (~10 a 100MW);

No entanto, para que atinjam a maturidade tecnológica necessária para aplicação comercial, a confiabilidade em condições reais de operação e viabilidade econômica ainda precisam ser demonstradas.

As SOFCs são construídas totalmente com materiais sólidos, e possuem a mais elevada temperatura de operação dos principais modelos de CaC (até 1000°C), necessária para assegurar adequada condutividade iônica e eletrônica dos componentes da célula. Geralmente é utilizado um eletrólito condutor de íons oxigênio, embora existam modelos nos quais a espécie transportada é protônica. Nas CaC de óxido sólido, o eletrólito é um material cerâmico, sendo muitas vezes designado como células a combustível cerâmicas .

As CaC de óxido sólido possuem vantagens em relação aos outros tipos de células a combustível, além dos já citados para as CaC de alta temperatura, no item 3.5.4. Por operar em temperaturas ainda mais elevadas que as MCFCs, a cinética dos gases é favorecida, dispensando totalmente o uso de catalisadores onerosos para reforma interna de combustível ^{7,34}.

Em função da sua composição totalmente sólida, é possível uma concepção mais simples e maior flexibilidade no design, porque não é necessário um substrato para suportar o eletrólito. As zonas de reação dos gases são bifásicas (sólido-gás), em contraste com as demais células, que necessitam de zonas trifásicas (sólido-líquido-gás). Mesmo nas PEMs, que também possuem eletrólito sólido, este precisa estar hidratado, caracterizando a necessidade de uma zona trifásica. Nesse sentido, problemas como redução de eficiência causadas por corrosão ou diminuição da área ativa de catalisadores, que compõem a zona de reação trifásica são minimizadas nas SOFCs.

As principais desvantagens das células a combustível de óxido sólido,

frente às demais, foram mencionadas no item 3.5.4. Adicionalmente, é importante citar a possibilidade do problema de vedação dos gases, conseqüência do eletrólito sólido e de reduzida ductilidade dos materiais empregados ³⁶.

Esse tipo de célula é dito como o equipamento mais eficiente de conversão de energia química em elétrica, dentre todos os sistemas existentes ³⁷.

Eficiências de até 65% podem ser alcançadas com CaC desse tipo ^{7,38,39}. Adicionalmente, aproveitando-se o calor gerado, de excelente qualidade, ou seja, com co-geração a partir do calor, o valor de eficiência global pode atingir 90% ^{39,40}. Outra possibilidade estudada atualmente, que pode elevar a eficiência global do sistema, é o acoplamento de turbinas a gás, com o objetivo de aproveitar o combustível remanescente, não oxidado na célula ⁴¹.

Na figura 3.5.5.1 apresenta-se um esquema simplificado de funcionamento da CaC de óxido sólido.



Figura 3.5.5.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo óxido sólido (adaptado da referência 29).

As reações envolvidas são:

| a) Reforma de combustível | |
|---|--------------|
| $CH_4 + H_2O \rightarrow 3 H_2 + CO$ | (eq 3.5.5.1) |
| $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | (eq 3.5.5.2) |
| | |
| b) Catodo | |
| $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ | (eq 3.5.5.3) |
| | |
| c) Anodo | |
| $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ | (eq 3.5.5.4) |
| | |

Como ilustrado na figura 3.5.5.1, o funcionamento consiste, basicamente, na dissociação dos átomos do gás oxigênio no catodo (1), transporte dos íons pelo eletrólito (2), dissociação dos átomos de hidrogênio do combustível no anodo e recombinação dos íons oxigênio e hidrogênio no anodo (3). Nessa reação, os elétrons resultantes da dissociação do combustível no anodo percorrem, até o catodo, um caminho externo à célula, aonde pode ser aproveitado seu potencial elétrico, que varia em função da eficiência da célula e das concentrações dos reagentes. Os produtos obtidos são: potencial elétrico, água e calor. Dependendo do combustível utilizado, dióxido de carbono também pode ser emitido ^{7, 24}.

Uma vez que todos os componentes da célula são sólidos, esta pode apresentar diversas possibilidades geométricas de configuração, se comparada com os outros tipos de célula. As configurações mais estudadas atualmente são tubular e planar , sendo a concepção tubular dita como a mais avançada . A concepção monolítica possui potencial para alcançar a maior densidade energética, porém, ainda não se encontrou viabilidade para fabricação, excluindose protótipos de pequena escala em laboratório .

3.5.5.1 Concepção tubular de células a combustível do tipo óxido sólido

Uma CaC de óxido sólido experimenta elevado estresse térmico, o que requer boa compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmico dos materiais envolvidos. A forma cilíndrica utilizada nessa concepção contribui significativamente para que diferenças de coeficientes sejam minimizadas, evitando assim a formação de trincas e delaminações ^{8,7,36}. Esse modelo também faz desnecessário o uso de selantes de gases. Por outro lado, a eficiência é prejudicada, uma vez que o caminho percorrido pela corrente elétrica é maior, causando perdas por resistividade . O desenho é ilustrado na figura 3.5.5.1.1.



Figura 3.5.5.1.1 Esquema simplificado de uma SOFC de concepção tubular (adaptado da referência 24).

3.5.5.2 Concepção monolítica

Consiste em um sistema compacto, com eletrodos e eletrólito de espessura micrométrica, dispostos na forma ondulada, entre duas placas de interconectores. Uma vez que dispensa o uso de suportes, essa célula possui peso menor, e maior densidade energética dentre os três modelos citados.

A principal desvantagem dessa concepção é a dificuldade de fabricação da estrutura ^{8,38}. O desenho representativo é ilustrado na figura 3.5.5.2.1.



Figura 3.5.5.2.1 Esquema simplificado de uma SOFC de concepção monolítica ⁷.

3.5.5.3 Concepção planar

Esta concepção, presente em outros tipos de CaC, consiste em eletrodos e eletrólito planos, separados por interconectores delgados. Os componentes podem ser fabricados separadamente, conferindo maior simplicidade. Possui densidade energética maior que a tubular. Uma desvantagem é o longo tempo

necessário para aquecimento e resfriamento, usado para evitar a formação de trincas . O maior desafio a ser vencido, contudo, é evitar a perda de gases, resultado de uma vedação inadequada. A seleção do material para emprego como selantes é complexa, dadas as restrições impostas pelas condições de operação desse tipo de célula ^{8,22}. O desenho correspondente é ilustrado na figura 3.5.5.3.1.



Figura 3.5.5.3.1 Esquema simplificado de uma SOFC de concepção planar .

3.7 Materiais das células a combustível de óxido sólido

Em função da elevada temperatura, os materiais desse tipo de célula são constituídos basicamente por cerâmicas. Com isso, controle de propriedades como coeficiente de expansão térmica, compatibilidade química em elevadas temperaturas e resistência à fadiga é fundamental para todos os materiais envolvidos ^{7,24,34}.

Uma singularidade das SOFCs é o extenso estudo realizado acerca do interconector, que é o material responsável por ligar eletricamente uma célula unitária à outra, para a montagem de um módulo empilhado de CaC. Diferentemente de outros tipos de células, que normalmente utilizam ligas metálicas pouco complexas para essa função, nesse caso a temperatura restringe

a escolha dos materiais, limitação esta também encontrada para os selantes de gases. Em ambos os casos, se faz necessário o desenvolvimento de materiais que atendam as exigências químicas, mecânicas e elétricas em elevada temperatura, sem tornar o custo proibitivo ^{42,}.

Atualmente, a tendência das pesquisas de desenvolvimento das células a combustível do tipo óxido sólido objetiva diminuir a temperatura de operação, de 1000°C para faixa de 600-800°C, ou até menos. A diminuição da temperatura de operação abrandaria rigorosas restrições aos materiais empregados, além de reduzir problemas como gradientes de temperatura no interior da célula, longo tempo de aquecimento para operação, fadiga e trincas formadas por diferenças dos coeficientes térmicos dos materiais empregados ^{7,43,44}.

Nesse sentido, existem dois caminhos possíveis: o desenvolvimento de novos materiais, que alcancem, em temperaturas inferiores, a eficiência dos altualmente empregados, ou a melhoria dos materiais atuais, reduzindo a temperatura de operação sem o comprometimento da eficiência.

3.7.1 Catodo da SOFC

A função do catodo é reduzir e ionizar o oxigênio, que se encontra na forma de gás (O_2), a O^{2-} , podendo, nessa forma, atravessar o eletrólito e combinar-se com o hidrogênio no anodo. Assim, é imperativo que o catodo possua boa condutividade eletrônica e iônica, provendo disponibilidade de elétrons para redução do gás oxigênio, e transportando o íon oxigênio até o eletrólito. Além disso, porosidade e elevada atividade catalítica de redução do hidrogênio também são desejáveis, elevando a área superficial e reatividade ⁴⁵.

O material normalmente utilizado como catodo é o manganito de lantânio dopado com estrôncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, x=0,10 a 0,15), que é um semicondutor do tipo p. Metais nobres como a platina também podem ser usados como catalisador, porém o custo torna essa aplicação proibitiva .

3.7.2 Anodo da SOFC

A função principal do anodo é catalisar a reação do íon oxigênio com o gás hidrogênio. Para isso, deve conduzir os elétrons resultantes da reação para o circuito externo, assim como o íon oxigênio para os sítios de reação.

O material selecionado para aplicação como anodo deve possuir, além das características necessárias a todas as partes da célula já descritas, elevada condutividade iônica e eletrônica, para condução dos íons oxigênio até os sítios reativos, e deslocamento dos elétrons associados com a essa reação. Como no catodo, também é desejável certa porosidade, cerca de 20 a 40%.

Normalmente o material aplicado como anodo é um compósito cerâmicometálico, ou "*cermet*", de níquel metálico (cerca de 35% em volume) e zircônia estabilizada na fase cúbica com ítria .

3.7.3 Interconector da SOFC

Como mencionado, em outros tipos de CaC, a função de conectar eletricamente uma célula unitária à outra pode ser realizada com uma simples placa bipolar metálica. Em uma CaC de óxido sólido, é necessário um material que suporte temperaturas elevadas, resistente a atmosferas oxidantes e redutoras, mantendo elevada condutividade eletrônica.

O cromito de lantânio dopado com magnésio é um condutor do tipo p, e por conta de suas características, é o material mais utilizado como interconector .

3.7.4 Eletrólito da SOFC

O eletrólito é responsável, além de conduzir os íons oxigênio de um eletrodo ao outro, por separar as câmaras gasosas. Deve ser denso, para impedir que os gases se misturem e reajam entre si espontaneamente, fino e uniforme, reduzindo as perdas ôhmicas por polarização e elevando a eficiência da célula. Precisa resistir a atmosferas oxidantes e redutoras na temperatura de operação. Outra característica importante é que deve apresentar condutividade eletrônica próxima de zero, caso contrário há curto-circuito na célula e conseqüente queda na eficiência ^{8,46}.

Apesar de diversos materiais alternativos, se consideradas as condições de operação das SOFCs, a zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica (YSZ, ou *yttria-stabilized zirconia*) ainda é o material que apresenta melhores características para temperaturas superiores a 700°C, além de ser o material mais estudado e avançado tecnologicamente ^{8,38,47,48}.

No intuito de diminuir a temperatura de operação da célula, três classes de materiais são as principais estudadas para substituição da zircônia. São compostos à base de óxido de bismuto, céria dopada e galato de lantânio dopado ^{47,49}.

Para ilustrar essa comparação, na figura 3.7.4.1 é exibido um gráfico, relacionando a condutividade iônica dos diferentes materiais, em função da temperatura de operação.

3.7.4.1 Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM)

O eletrólito de lantânio dopado com estrôncio e magnésio $(La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3)$ possui estrutura atômica de perovskita, ao contrário da estrutura de fluorita, normalmente encontrada nos materiais para essa aplicação. Possui boa compatibilidade com os materiais do catodo, além da boa condutividade iônica em temperaturas mais baixas, notadamente melhor que da

YSZ. Por outro lado, é quimicamente incompatível com o óxido de níquel do anodo e não possui boa estabilidade mecânica ^{50,48}.

Em atmosferas redutoras, observa-se uma quantidade significativa de gálio desprendida do lantânio puro e dopado, e sua vaporização em forma de óxido de gálio (Ga₂O). Além disso, as perovskitas baseadas em galato de lantânio são bastante sensíveis a pequenas mudanças na estequiometria, tendendo à formação de outras fases de impurezas. Fases como SrGaO₃, La₄SrGaO₄ e LaSrGa₃O₇ podem ser formadas, o que eleva a complexidade de produção desse material ^{40,48}.



Figura 3.7.4.1 Condutividade iônica em função da temperatura de diversos materiais para aplicação como eletrólito em SOFC (adaptado da referência 49).

3.7.4.2 Compostos à base de céria

Estes representam, atualmente, o material mais adequado para aplicação como eletrólito em SOFC para temperaturas de operação inferior a 700°C ^{47,49}.

Eletrólitos à base de céria, como o óxido de cério dopado com gadolínio $(GCO - Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95})$ ou $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95})$, não possuem boa estabilidade mecânica, porém, apresentam boa condutividade iônica e excelente compatibilidade com o material catódico. Porém, em ambientes redutores (pO₂ = 10^{-19} atm), e elevada temperatura (principalmente acima de 700°C) o Ce⁴⁺ se reduz a Ce³⁺, que é condutor eletrônico, resultando em curto-circuito na célula, reduzindo drasticamente a eficiência ^{48,50}.

3.7.5.3 Sistemas à base de óxido de bismuto

Os sistemas desse tipo, como Bi₂V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,35}, apresentam os maiores valores de condutividade iônica dentre os materiais atualmente estudados. Porém, possuem graves problemas relacionados à condutividade eletrônica em atmosferas redutoras, devido à redução de Bi⁺³ a bismuto metálico, o que efetivamente destrói o eletrólito ^{47,51}. Além disso, os óxidos pertencentes a esse sistema são de difícil fabricação, e custo elevado .

3.7.5.4 Sistemas à base de zircônia

3.7.5.4.1 Zircônia estabilizada com ítria

Apesar de menor condutividade iônica frente a materiais como GCO e óxido de bismuto dopado, notadamente em temperaturas inferiores, cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria (YSZ - *yttria stabilized zirconia*) conferem ótima estabilidade térmica e química, em atmosferas oxidantes e redutoras, principalmente em temperaturas elevadas. Além disso, não apresentam toxicidade significativa, possuem boa disponibilidade e custo razoável para aplicações comerciais ^{38, 47, 48,51}.

Cerâmicas de zircônia estabilizada na fase tetragonal (TZP - tetragonal zirconia polycrystals) possuem condutividade iônica do íon O^{2-} reduzida, em relação à zircônia estabilizada na fase cúbica (CSZ – *cubic stabilized zirconia*). Apesar disso, tendo em vista as excelentes propriedades mecânicas da zircônia tetragonal, estudos do desempenho da Y-TZP (TZP estabilizada com ítria) e da zircônia parcialmente estabilizada na fase cúbica (PSZ – *partially stabilized zirconia*) como eletrólito têm sido realizados ^{52,53}. No entanto, em face aos reduzidos valores de condutividade iônica, e mensurável desgaste (*ageing*) apresentado por esse material, sua aplicação em SOFCs fica comprometida, e SOFC ^{13,40,54}.

Desse modo, a maior parte das pesquisas concentra-se na aplicação da zircônia estabilizada na fase cúbica, que tem suas propriedades elétricas maximizadas quando estabilizada com concentrações de 8 a 9 mol % de ítria ou 13 a 14 mol % de cálcia .

Uma vez que a condutividade iônica varia em função da temperatura e espessura do eletrólito, resultados indicam que, na SOFC, a Y-CSZ não deve possuir valores de espessura maior que 50µm. No entanto, para esse material, que possui reduzidos valores de tenacidade à fratura e dureza, a reduzida espessura pode representar um comprometimento mecânico do material ^{51,55}. Entretanto, se aplicada em concepções de célula que não utilize o eletrólito como suporte, valores abaixo de 5µm podem ser alcançados, mantendo a elevada densidade e impermeabilização dos gases. Para tal, técnicas de deposição como *spin coating* (espalhamento rotativo), *vaccum evaporation* (evaporação a vácuo), *sputtering, colloidal deposition* (deposição coloidal), *plasma spraying* (spray de plasma), *spray pyrolisis* (spray-pirólise), *sol-gel, electrophoretic deposition* (deposição eletrostática de vapor), *MOCVD (metal-*

organic chemical vapor deposition - deposição de vapor químico de organometálicos) *e EVD* (*electrochemical vapor deposition* – deposição eletroquímica de vapor) vêm sendo utilizadas para a aplicação do eletrólito de forma densa, delgada e uniforme ⁵⁶.

Considerando a elevada estabilidade, disponibilidade, tecnologia e baixo custo dos materiais do sistema *YSZ* (*yttria-stabilized zirconia*), os protótipos de *SOFC* geralmente utilizam esse eletrólito, o que eleva as possibilidades desse material vir a ser adotado em larga escala, em futuras aplicações comerciais .

3.7.5.4.2 Zircônia estabilizada com escândia (ScSZ):

Dentre as opções para estabilização da zircônia, a escândia é a que apresenta, até o momento, melhores resultados em termos de condutividade iônica. Com a adição de 8 a 10% mol de óxido de escândio (Sc₂O₃), a cerâmica é estabilizada na fase cúbica e apresenta, inclusive, melhores propriedades mecânicas que a comumente utilizada, Y-CSZ, embora exista a tendência de diminuir a eficiência com o tempo de operação da célula, em razão da natureza metaestável das fases formadas ^{40,48}. Além disso, o preço do óxido de escândio utilizado no processamento é elevado, e a disponibilidade desse material é incerta ^{49,50}.

3.7.5.4.3 Compósito zircônia / alumina

A utilização de um eletrólito espesso em SOFC implica em menor eficiência e maior temperatura de operação ^{38,44}. Porém, quando estabilizada na fase cúbica, a zircônia apresenta reduzida tenacidade à fratura da cerâmica, o que dificulta a estabilidade mecânica na forma de camada delgada.

Nesse sentido, uma proposta apontada pela literatura, utilizada para

contornar esse problema, é a adição de alumina em matriz de zircônia, solução frequentemente utilizada em cerâmicas estruturais à base de TZP ^{55,57,58,59}.

Além dos benefícios relacionados ao desempenho mecânico, a alumina tem sido reportada com destaque entre os óxidos que formam segunda fase em matriz de zircônia, pois pode inclusive elevar a condutividade total da cerâmica.

A solubilidade entre as cerâmicas de zircônia e alumina é pequena (menor que 1% em massa, mesmo em elevadas temperaturas) e, para compósitos com matriz de zircônia, geralmente não é favorecida a formação de outras fases estáveis ^{55,60}. Para compósitos TZP / Al₂O₃, a adição de alumina geralmente confere elevação da dureza e módulo de elasticidade, apesar do decréscimo na tenacidade à fratura ⁶¹. Assim, pode-se desenvolver um material compósito, variando a concentração de cada fase, a fim de um comprometimento ótimo das propriedades finais ^{9,55,62,63}.

No caso de um compósito de alumina em matriz de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica ($ZrO_2 : Y_2O_3 / Al_2O_3$), para aplicação como eletrólito, é desejável a elevação de propriedades mecânicas como tenacidade à fratura, resistência à flexão e dureza, sem que haja comprometimento da condutividade iônica.

Diversos autores concordam que a adição de alumina, em determinada concentração, melhora propriedades mecânicas, como resistência à flexão ^{9,14} tenacidade à fratura ^{9,64}, módulo elástico , dureza ^{9,64}, densificação ^{65,66,67} e superplasticidade ⁶⁸. Segundo alguns autores ^{64,68,69}, o reforço é decorrente de mecanismos de deflexão de trincas devido à presença de segunda fase, assim como de tensões internas geradas pelas diferenças de coeficientes de expansão térmica e de módulos de elasticidade dos constituintes da matriz. Além disso, a presença de alumina inibe o crescimento exagerado dos grãos de zircônia, conferindo melhores propriedades mecânicas ^{66,70,71}.

Entretanto, ao se analisar os resultados de condutividade iônica publicados, verifica-se certa discrepância. Enquanto alguns valores indicam um efeito completamente deletério da alumina ^{71,72}, outros sugerem que este prejuízo ocorre somente para os grãos de Y-CSZ ^{73,74} e que o contorno pode ter melhorada a condutividade ^{54,70,74,75}. Adicionalmente, diversos autores relatam

que determinada concentração de alumina é sempre benéfica para a condutividade total ^{13,64,76}.

Alguns parâmetros, associados aos materiais, podem causar incongruência dos resultados ^{13,74}: (a) homogeneidade da microestrutura (b) teor de impurezas (c) presença de fase amorfa (d) tamanho e distribuição das partículas de Al_2O_3 na matriz. Desse modo, conclui-se que a rota de síntese e processamento é fundamental para as características elétricas do material.

Para explicar o efeito benéfico da alumina, não condutora, na condutividade iônica total do compósito, alguns mecanismos foram propostos, baseados nos resultados da expressiva melhora da condutividade iônica dos contornos de grão da cerâmica, porém somente o efeito "scavenger", descrito a seguir, tem sido o mais aceito pela comunidade científica ^{10,54,67,74}.

A partir dos dados de um estudo de condutividade iônica de compósitos com 4 mol % de alumina em matriz de Y-CSZ, foi proposto um mecanismo de incorporação de impurezas de sílica nos grãos de alumina durante a sinterização . Desse modo, é possível a redução da concentração de fases não condutoras como cálcio, sódio, magnésio, potássio e principalmente silício, nos contornos de grão do produto sinterizado, elevando significativamente a condutividade iônica dos contornos de grão do compósito, em detrimento de menor contribuição da condutividade iônica do grão .

Na literatura também são citados compostos eutéticos, que possuem propriedades mecânicas e elétricas diferenciadas, e que podem representar novas possibilidades no sistema alumina-ítria-zircônia ^{77,78}.

Estes fatos, aliados aos recentes avanços na área de nanotecnologia, continuam motivando os estudos dos diversos materiais compósitos à base de alumina e zircônia.

3.8 Considerações gerais sobre as cerâmicas à base de zircônia e alumina

3.8.1 Zircônia

O zircônio (Zr) é um elemento químico pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, com número atômico 40 e número de oxidação quase que exclusivamente 4. Devido ao processo de extração, do minério zirconita, o háfnio (Hf) é quase sempre associado ao zircônio em teores de cerca de 2% em massa, porém, apresenta propriedades químicas tão semelhantes que normalmente não é considerado.

Dentre os principais compostos de interesse do zircônio está o óxido de zircônio (ZrO₂) ou zircônia. Algumas das propriedades de destaque da zircônia são elevado ponto de fusão (cerca de 2680°C), baixo coeficiente de expansão térmica e elevada resistência ao ataque térmico^{79,80}.

As cerâmicas à base de zircônia apresentam variadas aplicações tecnológicas (refratários, cerâmicas estruturais, biomateriais, sensores de oxigênio, eletrólito de células a combustível, entre outros), devido às suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. No entanto, para a maioria das aplicações, a zircônia pura não é indicada, pois além de não possuir propriedades mecânicas e elétricas de interesse, como fase monoclínica (estável termodinamicamente em temperatura ambiente), sofre de transformações polimórficas ao ser submetida a ciclos térmicos.

Conforme pode ser observado no diagrama de fases da figura 3.8.1.1, a zircônia pura apresenta, à pressão atmosférica, três formas polimórficas. A estrutura monoclínica é a fase estável até cerca de 1170°C, temperatura a partir da qual a fase tetragonal se forma. Em temperaturas acima de 2370°C, a fase mais estável é a cúbica, mantendo-se até a fusão a cerca de 2680°C. O menor valor de densidade da estrutura monoclínica (5,83 g·cm⁻³), comparado ao da estrutura tetragonal (6,10 g·cm⁻³) provoca expansão de volume de cerca de 5%,

no resfriamento. Tal variação, associada às características mecânicas típicas de cerâmicas como elevada fragilidade, podem resultar em colapso estrutural.



Figura 3.8.1.1 Diagrama de fases do ZrO₂ em função da pressão e temperatura (adaptado da referência 55).

Assim, a melhoria das propriedades mecânicas e da condutividade iônica está associada à incorporação de óxidos de metais, na forma de solução sólida, em sua estrutura. A presença desses promove distorções na rede cristalina, podendo assim estabilizar, à temperatura ambiente, fases polimórficas que seriam obtidas somente em temperaturas elevadas .

Na tabela 3.8.1.1 é possível verificar a densidade e parâmetros de rede das diversas formas cristalinas da zircônia, à temperatura ambiente.

| | 2.1001114 | | |
|-------------|----------------|----------------------------------|-----------------------|
| Sistema | Grupo Espacial | Parâmetros de rede (Å) | Densidade (g·cm⁻³) |
| Monoclínico | P21/c | a= 5,156 b= 5,191 c= 5,304 | 5,83 |
| Tetragonal | P42/nmc | a= 3,64 c= 5,27 | 6,10 |
| Cúbico | Fm3m | a= 5,124 | 6,01 |

| Tabela 3.8.1.1 | Dados | cristalográficos | das | estruturas | polimórficas | da |
|----------------|----------|------------------|-----|------------|--------------|----|
| | zircônia | 81,82 | | | | |

Dentre os óxidos normalmente adicionados à matriz de zircônia para estabilização de fases cristalinas, como óxido de cálcio (CaO), óxido de cério (CeO₂) e óxido de magnésio (MgO), o principal é o óxido de ítrio (Y₂O₃), pela sua disponibilidade comercial, eficácia e versatilidade na estabilização, de acordo com a concentração empregada ^{55,83}. Na figura 3.8.1.2 é exibido um diagrama de fases do sistema zircônia - ítria, em função da temperatura. Para aplicações estruturais, adiciona-se de 3 mol % de ítria na matriz, estabilizando, metaestavelmente, a forma tetragonal, material este conhecido como zircônia tetragonal policristalina (TZP - *tetragonal zirconia polycrystals*). As diferenciadas propriedades mecânicas dessa cerâmica devem-se ao mecanismo conhecido como reforço por transformação (*transformation toughening*). Esse consiste na transformação de grãos tetragonais em monoclínicos, de maior volume, a partir de solicitação mecânica, diminuindo a propagação de trincas. Desse modo, a TZP confere maior tenacidade à fratura do que qualquer outra cerâmica monofásica ^{55,79}.



Figura 3.8.1.2 Diagrama de fases do sistema zircônia/ítria em função da temperatura (adaptado da referência 84)

Aplicações eletroeletrônicas geralmente requerem a utilização da zircônia estabilizada na fase cúbica, em função de sua elevada condutividade iônica, apesar de não possuir características mecânicas atraentes como a TZP.

Para a estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente, é necessária uma concentração de pelo menos 8 mol % de ítria na matriz de ZrO₂. A CSZ possui estrutura do tipo fluorita (fórmula geral AO₂), que é comum dentre materiais condutores iônicos (figura 3.8.1.3). A zircônia possui cátions pequenos, que não suportariam essa estrutura em temperatura ambiente, não fosse pela introdução de um dopante, como a ítria. Por conta de sua diferença de valência, (+3 em contraste a +4 do zircônio) e tamanho atômico próximo, o ítrio substitui o zircônio em posições da rede cristalina e acarreta um desbalanceamento de cargas, que resulta na formação de vacâncias de oxigênio, descrita pela equação de Kroger-Vink (eq. 3.8.1.1). Desse modo, os íons de oxigênio conferem elevada mobilidade

na estrutura da cerâmica .



Figura 3.8.1.3 Estrutura do tipo fluorita. As esferas vermelhas representam os cátions do metal, e as esferas azuis, átomos de oxigênio⁴⁹.

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + V''_0 + 3O_0^x$$
 (eq. 3.8.1.1)

Onde:

Y'zr representa o íon de ítrio que substitui o de zircônio na rede cristalina,

V"o caracteriza a vacância de oxigênio,

O^x_o é relacionado ao ânion de oxigênio, de carga efetiva nula, ocupando um sítio na rede.

3.8.2 Alumina

O alumínio (Al) é um metal que possui número atômico 13, com três estados de oxidação, +1, +2 e +3, sendo que os dois primeiros praticamente inexistem em condições normais. O alumínio oxidado se configura como Al_2O_3 , chamado também óxido de alumínio ou alumina. Nomenclaturas usuais ou minerológicas, como safira, rubi e corundum também são usadas para a alumina de ocorrência natural, e normalmente são utilizadas para distinguir a pureza da alumina ^{85, 86}.

A estequiometria de dois átomos de alumínio com três de oxigênio é a única capaz de formar estruturas cristalinas, se considerados somente esses dois elementos. Na figura 3.8.2.1 é exibido o diagrama de fases envolvendo alumínio e oxigênio, em função da temperatura. Verifica-se a presença de alumina- α até aproximadamente 2046°C, ponto de fusão da cerâmica. Em relação à estequiometria, em concentrações de oxigênio acima de 54,4%, em massa, não são formados outros compostos além de alumina e gás oxigênio, e elevando-se a proporção de alumínio é promovida a formação de alumínio metálico e alumina, mesmo com pequenas concentrações de oxigênio. Nesse caso, em temperaturas superiores à aproximadamente 660°C, o alumínio encontrar-se-á no estado líquido ⁸⁷.

Além da fase polimórfica alumina- α , que é а mais estável termodinamicamente, a alumina apresenta diversas formas cristalinas metaestáveis, chamadas aluminas de transição, que são obtidas em função das diferentes rota de síntese ou presença de impurezas^{85,88}. Normalmente a nomenclatura das diferentes fases são dadas em função de um caractere grego (exemplo: alumina- θ , alumina- γ , alumina- χ). Algumas dessas fases ainda não possuem consenso na literatura, normalmente devido a impurezas presentes nos materiais analisados. Assim, o estudo de fases polimórficas da alumina representa uma linha de pesquisa atual ^{89,90,91}. Na tabela 3.8.2.1 são exibidos parâmetros da alumina alfa e diversas outras fases de transição. Alguns campos dessa tabela ainda não possuem dados disponíveis.



Figura 3.8.2.1 Diagrama de fases do alumínio e oxigênio em função da temperatura. Adaptado da referência 87.

As cerâmicas de alumina possuem propriedades mecânicas diferenciadas, como dureza e resistência à flexão e à tração entre as mais elevadas dentre todos os óxidos refratários, inclusive em elevadas temperaturas. Assim, é utilizada como abrasivo e ferramentas de corte, podendo também ser empregada em biomateriais, em face à sua elevada biocompatibilidade. Destacam-se também propriedades térmicas e de isolação elétrica, que permitem aplicações em fuselagens de naves espaciais e isolantes elétricos. Na forma de monocristal, apresenta elevado índice de refração, possibilitando diversas aplicações ópticas ^{57,85,92,93}.

| Formo | Sistema | Grupo | Parâmetros de | Densidade |
|-----------|--------------|------------------------------|---------------|-----------|
| Forma | Sistema | Espacial | rede (Å) | (g·cm⁻³) |
| Alfa (α) | Domboódrico | | a= 4,7587 | 3,98 |
| | Romboedrico | R-30 | c= 1,29929 | |
| | Totrogonal | | a= 0,562 | 3,2 |
| Gamma (Ÿ) | retragonal | | b= 0,780 | |
| | | | a= 0,425 | |
| Delta (δ) | Ortorrômbico | | b= 1,275 | 3,2 |
| | | | c= 1,021 | |
| Delta (8) | Tetragonal | | a= 0,790 | |
| | | | b= 2,34 | |
| Eta (η) | Cúbico | O ⁷ h | a= 0,790 | 2,5 ~ 3,5 |
| | | | a=1,124 | |
| Theta (θ) | Monoclínico | C ³ _{2h} | b= 0,572 | 3,56 |
| | | | c= 1,174 | |
| Chi (χ) | Cúbico | | a= 0,795 | 3,0 |
| | Hovegonal | | a= 0,556 | |
| Chi (χ) | пехауопа | | c= 1,344 | |
| Chi (χ) | Hexagonal | | a= 0,557 | |
| | | | c= 8,64 | |
| Карра (к) | Hexagonal | | a= 9,71 | 31~33 |
| | | | c= 1,786 | 5,1 - 5,5 |
| Карра (к) | Hexagonal | | a= 1,678 | |
| | | | c= 1, 786 | _ |
| | | | a= 0,773 | |
| Lota (ı) | Ortorrômbico | | b= 0,778 | 3,71 |
| | | | c= 0,292 | |
| Lota (ı) | Ortorrômbico | $D^9{}_{2h}$ ou $C^8{}_{2v}$ | a= 0,759 | |
| | | | b= 0,767 | 3,0 |
| | | | c= 0,287 | |

Tabela 3.8.2.1Dados cristalográficos das principais estruturas polimórficasda alumina 94.

3.9 Síntese e processamento cerâmico do compósito zircônia- alumina

O processamento convencional de compósitos à base de zircônia e alumina à partir de mistura de pós geralmente recorre a métodos onerosos como prensagem a quente ^{9,95} e prensagem isostática a quente ^{68, 91}, pois elevada energia é demandada para formação dos óxidos e densificação do compósito ^{9,96}. Para contornar esse problema, pesquisadores têm se utilizado de rotas alternativas para produção de pós cerâmicos, que permitem a obtenção de pós extremamente homogêneos, de dimensões nanométricas e mais reativos.Dessa forma, é possível alcançar os mesmos resultados de cristalinidade e densidade que os obtidos a partir de técnicas mais sofisticadas, porém com sinterização à pressão atmosférica. Dentre as técnicas não-convencionais de preparação dos pós, destacam-se as de via líquida, por representar baixo custo e elevada simplicidade. Alguns exemplos são citados a seguir ⁹⁷:

3.9.1 Precipitação ^{11,12,73, 96,98,99,100,101}

Após a preparação de solução homogênea com todas as espécies de interesse, adiciona-se um agente precipitante, e os materiais são transformados em gel, podendo ser separado da solução por filtração e secos em seguida.

3.9.2 Extração de solvente ^{102,103,104,105,106}

Um líquido miscível somente ao solvente da solução preparada é adicionado ao meio, provocando a precipitação da espécie de interesse, podendo ser filtrado ou separado do solvente por evaporação. Muitas vezes essa técnica é também denominada "*salting out*". Processos do tipo "*sol-gel*" também podem ser classificados nessa categoria, uma vez que, também se utilizam da desidratação da solução a partir de uma substância adicionada ao sistema.

3.9.3 Combustão do solvente ¹⁰⁷

Consiste na queima direta do solvente, resultando nos óxidos ou sais de interesse. Uma vantagem é a elevada temperatura de combustão que pode ser empregada, conferindo tratamento térmico aos pós. No entanto, a estequiometria pode ser comprometida, uma vez que a combustão ocorre de maneira rápida e heterogênea.

Para a obtenção de pós para sistemas multifásicos, como zircônia/alumina, a técnica de precipitação tem se mostrado bastante interessante, pois confere uma precipitação simultânea das espécies de interesse (co-precipitação), garantindo uma elevada homogeneidade no gel resultante, uma vez que os insumos são misturados em escala atômica. Além disso, são características da técnica a simplicidade operacional, baixo custo e boa definição da estequiometria, que depende basicamente do controle rigoroso das soluções iniciais .

Contudo, os pós obtidos por co-precipitação muitas vezes apresentam elevado grau de aglomeração¹⁰⁸. Para evitar a formação de aglomerados fortes, pode ser empregada a técnica de destilação azeotrópica. Após lavagem do precipitado com solventes orgânicos (por exemplo, etanol, butanol e acetona) realiza-se a destilação, para garantir a eliminação quase completa da água remanescente no precipitado. Para esta finalidade utiliza-se geralmente o n-butanol como solvente, que forma um azeótropo de ponto de ebulição mínimo com a água a 92°C e evapora a 117°C. Uma vez que o precipitado é seco sem a presença de água, evita-se a formação de pontes de hidrogênio ou cargas eletrostáticas presentes nos aglomerados fortes ^{11,101,109,110}.

Para a definição da microestrutura, as condições de calcinação e sinterização dos produtos de síntese também são fundamentais. Se por um lado, uma baixa temperatura de calcinação promove a obtenção de pós altamente reativos, a elevação da temperatura é necessária para a eliminação de resíduos orgânicos e formação dos óxidos¹¹¹. No caso do compósito zircônia-alumina, deve-se também observar que há formação de fases amorfas metaestáveis,

durante o tratamento térmico do compósito ^{91,111}. Essas acabam por inibir a cristalização da zircônia, fazendo necessário um tratamento mais energético que o normalmente empregado com zircônia pura, para se obter os mesmos valores de cristalinidade e densidade ^{12,112}.

A seguir são mencionados alguns aspectos observados em estudos relacionados à síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina.

- A presença de alumina eleva a área superficial dos pós cerâmicos ^{96,112} e inibe o crescimento de grãos da zircônia cúbica ^{66,113};

- Em deposições por plasma spraying, de 9Y-CSZ com 0 a 5% de alumina em massa, verifica-se menor tamanho de cristalito da zircônia, porém, melhor densificação do compósito quando adicionadas quantidades de 3 a 4 %, em massa, de alumina ¹¹⁴.

- Em cerâmicas obtidas a partir da rota de co-precipitação, verifica-se a presença de alumina com ótima dispersão na matriz de Y-CSZ, dissolvida em grãos de zircônia, e dispersa na forma intra-granular e inter-granular (esta com elevada concentração de cálcio e silício). Elevada homogeneidade pode ser explicada devido à elevada eficiência da mistura, em escala atômica, proporcionada pela rota de co-precipitação.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental, adotado para síntese, processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, com adição de 1 a 40 % em massa de alumina, é apresentado no fluxograma da figura 4.1 e detalhado nos itens a seguir. Para fins comparativos, foram processadas e caracterizadas cerâmicas provenientes de pó cerâmico de origem comercial, constituído de zircônia estabilizada com 8 mol % de ítria.

4.1 Matérias-primas

As principais matérias-primas empregadas foram:

- Solução de oxicloreto de zircônio (pureza de 99,5% de Zr + Hf e 0,1% de SiO₂, em massa), preparada a partir do minério zirconita, adotando-se as condições de processo adotadas na Usina Piloto de Zircônio do IPEN.

- Cloreto de ítrio, preparado pela dissolução de óxido de ítrio PA (pureza de 99,9% em massa), da marca Aldrich.

- Cloreto de alumínio, de procedência Synth, grau P. A., com pureza de 99% em massa.

- Pó cerâmico TZ-8Y, da marca Tosoh (Japão), grau P.A., constituído de zircônia estabilizada com 8 mol % de ítria (0,004% de SiO₂).



Figura 4.1 Fluxograma esquemático do procedimento empregado na síntese, processamento e caracterização das cerâmicas de ZrO₂:Y₂O₃ / Al₂O₃

4.2 Síntese dos pós

A síntese dos pós cerâmicos de zircônia-alumina foi realizada empregandose a rota de co-precipitação de hidróxidos em meio amoniacal. Para a determinação da quantidade de hidróxido de amônio necessária para máximo rendimento, foram realizados, inicialmente, ensaios titulométricos nas soluções de cloretos com NH₄OH 3 molar. Para esta finalidade foi utilizado um pH-metro da marca Micronal, modelo B-474.

Com base nesses resultados, realizou-se a co-precipitação dos hidróxidos mistos, partindo-se de uma solução contendo o equivalente a $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dos óxidos correspondentes. A co-precipitação dos hidróxidos foi realizada com velocidade de adição dos cloretos de 70 ml·min⁻¹, injeção de ar comprimido e sob agitação vigorosa, para promover uma condição adequada de supersaturação e precipitação rápida. Para garantir homogeneização, a solução foi mantida em agitação por mais 15 minutos após a precipitação. O emprego do dobro do volume de precipitante, determinado nos ensaios titulométricos, garantiu que o pH da solução fosse mantido sempre superior a 10. O esquema simplificado do processo de co-precipitação é exibido na figura 4.2.1.

Obtido o precipitado, branco e gelatinoso, este foi separado por filtração da solução, lavado e repolpado com água repetidas vezes, até que não fossem mais detectados íons cloreto, por meio da reação de uma amostra do sobrenadante com AgNO₃. A presença de íons cloreto pode prejudicar a densificação da cerâmica, na etapa de sinterização . Por sua vez, a presença de água no precipitado, durante a secagem, favorece a formação de aglomerados fortes e pós pouco reativos, condição que pode ser evitada com tratamento do precipitado com solventes orgânicos . Assim sendo, o precipitado foi lavado com etanol (para remover o excesso de água), e em seguida, lavado e repolpado com n-butanol, e depois submetido a destilação azeotrópica, para a eliminação da água remanescente. O n-butanol forma um azeótropo com a água a 92,5°C, o que possibilita a evaporação de toda a água antes que seja eliminado o butanol remanescente, a 118°C. Por fim, o precipitado foi seco em estufa a 80°C por 24h e desagregado em almofariz de ágata.


Figura 4.2.1 Esquema simplificado do aparato experimental empregado no processo de co-precipitação realizado na síntese dos hidróxidos precursores dos pós cerâmicos.

As composições sintetizadas variaram de 1 a 40% em massa de alumina em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria. A codificação dessas amostras, assim como a composição proveniente de pó comercial, de 8 mol % de ítria em matriz de zircônia sem alumina, estão descritas na tabela 4.2.1.

Para a definição das condições de síntese dos pós, a amostra 20ACZ, composta de 20% de alumina (em massa) em matriz de zircônia-ítria foi calcinada a 600, 800, 1000 e 1200°C por uma e três horas. Os resultados das caracterizações relativas à área superficial e estrutura cristalina dos pós permitiram escolher a melhor condição de tratamento térmico para as demais composições, uma vez que as condições de obtenção, da Y-CSZ já haviam sido otimizadas em trabalhos anteriores ¹¹⁵. Após a calcinação, os pós foram submetidos à moagem em etanol, utilizando-se meios de moagem de zircônia, seguida por uma nova etapa de secagem a 80°C por 24 horas e desagregação em almofariz de ágata.

| | Composição (% em massa) | | |
|-------------------|-------------------------|---------|--|
| Código da amostra | Alumina | Y-CSZ * | |
| CCZ | 0 | 100 | |
| 1ACZ | 1 | 99 | |
| 3ACZ | 3 | 97 | |
| 5ACZ | 5 | 95 | |
| 10ACZ | 10 | 90 | |
| 15ACZ | 15 | 85 | |
| 20ACZ | 20 | 80 | |
| 40ACZ | 40 | 60 | |

Tabela 4.2.1 Composição das cerâmicas estudadas

* Y-CSZ: zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria para a série ACZ e 8 mol% de ítria para a amostra CCZ, de procedência comercial.

4.3 Caracterização dos pós

Os hidróxidos co-precipitados, obtidos após secagem, foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) e análise calorimétrica diferencial exploratória (DSC) (Setaram SETSYS – 1750) para observação da perda de massa volátil e cristalização dos óxidos. Por sua vez, a caracterização química e física dos pós calcinados e moídos de zircônia estabilizada foi realizada empregando-se as técnicas descritas a seguir:

- **Difração de raios X** (Rigaku, Multiflex), para identificação das fases cristalinas. As análises foram realizadas com radiação Cu-K α e os dados foram coletados na faixa de 2 θ entre 10 e 70°, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,5 segundos por passo. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Crystallography Diffraction Data*) atualizado.

- Adsorção gasosa (B.E.T.) (Quantachrome, Nova 1200), para a determinação da área superficial específica dos pós.

- **Difração a laser** (Beckman Coulter LS - Tornado DPS), a fim de determinar a distribuição granulométrica das partículas ou aglomerados. No intuito de evitar problemas de aglomeração fraca das partículas, utilizou-se o módulo seco do equipamento, que realiza a dispersão do pó a seco, ao ar.

- **Microscopia eletrônica de varredura** (MEV) (Philips, XL30), para observação da forma das partículas e dos aglomerados.

- **Microscopia eletrônica de transmissão** (MET) (JEOL, 200-C), com o objetivo de observar a forma e determinar dimensão das partículas.

4.4 Processamento cerâmico

Os pós cerâmicos foram compactados em matrizes cilíndricas utilizando uma prensa uniaxial, com pressão de 100 MPa. Os diâmetros internos das matrizes utilizadas são de 10 e 15 mm. Os compactos provenientes da matriz menor foram utilizados para a maior parte dos ensaios de caracterização, enquanto os demais, empregados nos testes de impressão Vickers e avaliação da microestrutura após polimento e ataque térmico.

As condições de sinterização da YSZ já haviam sido otimizadas em trabalhos anteriores . Assim, a fim de determinar condições adequadas para as composições preparadas nesse trabalho, as amostras 20ACZ, cujos pós foram calcinados em diferentes condições, foram sinterizadas em três temperaturas (1400, 1500 e 1620°C) e dois intervalos de tempo (uma e três horas). As sinterizações foram realizadas num forno elétrico tipo caixa (Lindberg), com taxas

de aquecimento de 10° C·min⁻¹ até 800° C e 5° C·min⁻¹ até a temperatura final de sinterização. Adotou-se o tempo e a temperatura de calcinação e sinterização na nomenclatura das amostras ACZ, ex: 20ACZ 800/1 - 1400/1 representa a amostra 20ACZ calcinada a 800° C e sinterizada a 1400° C, ambos por uma hora.

O compacto proveniente do pó cerâmico comercial (CCZ) foi sinterizado no mesmo equipamento, por uma hora, a 1500°C.

4.5 Caracterização das amostras sinterizadas

As técnicas e os ensaios empregados na caracterização das cerâmicas foram:

- Densidade aparente pelo princípio de Archimedes¹¹⁶.

Utilizando-se a equação 4.4.1.1, foram determinados os resultados de densidade aparente dos compactos sinterizados.

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{M_s \times \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i}$$
(Eq. 4.4.1.1)

Onde:

 ρ = densidade (g· cm⁻³);

 M_s , $M_u e M_i$ = massa da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente (g).

Os valores de densidade teórica foram extraídos de fichas ICDD (International Crystalography Diffraction Data) atualizadas. Para determinação da

densidade teórica dos compósitos de zircônia-alumina, utilizou-se a regra das misturas (equação 4.4.1.2), uma vez que os resultados obtidos, utilizando essa técnica possuem boa correlação com os resultados experimentais .

$$\rho_{\text{compósito}} = (\rho_a \cdot X_a) + (\rho_b \cdot X_b)$$
(Eq. 4.4.1.2)

sendo:

 $\rho_{\text{compósito}}$ = densidade teórica do compósito (g.cm⁻³);

 ρ_a = densidade teórica do óxido A;

X_a = fração volumétrica do óxido A;

 $\rho_{\rm b}$ = densidade teórica do óxido B;

 X_b = fração volumétrica do óxido B = (1 - X_a).

- **Microscopia eletrônica de varredura** (Philips, XL30), que permitiu a observação e análise microestrutural das superfícies de fratura e polidas, incluindo análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes por espectroscopia de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectrum*). As medidas de tamanho de grão foram realizadas utilizando os programas Quantikov¹¹⁷ e Image-Pro Plus ©, versão 4.1.0.0¹¹⁸. As superfícies polidas analisadas foram obtidas após cortar longitudinalmente as pastilhas e polir com suspensões de diamante, de granulometria média de 30, 15, 6 e 1µm.

Para a revelação dos contornos de grão, foram realizados ataques térmicos aquecendo-se as amostras a taxas elevadas (acima de 100°C·min⁻¹) até 50°C abaixo da temperatura de sinterização da amostra, mantendo nesse patamar por 30 minutos, e rapidamente resfriando a amostra ao ar.

- Difração de raios-X (Rigaku, Multiflex), para identificação das fases cristalinas presentes, incluindo a quantificação das fases pelo método de Rietveld. Este método é baseado no ajuste matemático dos mínimos quadrados de um padrão de difração calculado, a partir da introdução direta de dados cristalográficos, com o difratograma obtido. Para a realização desse procedimento, utilizou-se o aplicativo GSAS ¹¹⁹, e condições de análise de 8 segundos por passo de 0,02°, a fim de melhorar a resolução e a confiabilidade do método. Nas demais análises, adotou-se 0,5 segundos por passo.

- **Impressão Vickers** (durômetro VMT-7 e MMT-3, Buehler), para avaliação das propriedades mecânicas das amostras, incluindo a determinação da dureza e tenacidade à fratura. Para esta finalidade, as amostras foram cortadas, na direção do eixo longitudinal com disco adiamantado, embutidas em baquelite e polidas com pasta de diamante de granulometria de 15, 6 e 1 μm. A força aplicada pelo indentador foi determinada por testes nas amostras, na faixa de 20 a 100 N. As medidas relativas aos tamanhos da trincas foram realizadas no próprio indentador. As imagens das impressões e das trincas, assim como a identificação do tipo de trinca, foram realizadas por microscopia óptica (microscópio PMG3, Olympus).

A dureza do material foi calculada de acordo com a seguinte equação ¹²⁰:

$$H_v = \frac{\alpha . P}{d^2}$$
 (Eq. 4.4.1.5)

sendo:

Hv = dureza Vickers (GPa);

P = força aplicada (N);

 α = 1,8544 (penetrador de diamante piramidal - ângulo de inclinação de 136°).

Após a verificação do tipo de trinca (Palmqvist ou medial-radiana), foram realizados os cálculos relacionados à determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}), que podem ser desempenhados empregando-se um grande número de equações. Dentre as dezenove equações normalizadas por PONTON e RAWLINGS^{121,122}, neste trabalho foi adotada a equação desenvolvida por Antis e outros pesquisadores ¹²³, adequada para trincas medial-radiana. O módulo de elasticidade adotado para cada composição foi calculado a partir da regra das misturas.

$$K_{IC} = 0,0154 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{(c+I)^{\frac{3}{2}}}\right)$$
 (Eq. 4.4.1.6)

sendo:

- K_{IC} = tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});
- E = módulo de elasticidade (GPa);
- Hv = dureza Vickers (GPa);
- P = força aplicada (N);
- c = comprimento da semidiagonal de impressão
- I = comprimento da trinca (m).

- **Espectroscopia de impedância** (analisador HP4192A acoplado ao controlador HP900, Hewlett Packard), utilizada para a determinação da condutividade iônica dos compactos cerâmicos. A partir dessa técnica, é possível determinar a contribuição dos grãos e dos contornos de grão à condutividade total

do material. As medidas foram realizadas ao ar, utilizando o método de corrente alternada com duas pontas, em temperaturas entre 200 e 500°C, com a freqüência variando entre 5 Hz e 13 MHz, em amostras previamente cobertas com cola de prata (Cerdec PO2008), curadas a 400°C.

Com base nos dados de resistividade, foi possível calcular a condutividade iônica total, a partir da equação 4.4.1.3¹²⁴:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{A}{L}$$
 (Eq. 4.4.1.3)

sendo:

 ρ = resistividade (Ω . cm);

 σ = condutividade (S · cm⁻¹);

R = resistência (Ω) determinada pelos diâmetros dos semicírculos;

A = área seccional da amostra (cm^2); e

L = espessura da amostra (cm).

Do mesmo modo, os valores de energia de ativação dos processos de condução podem ser determinados nos gráficos de [log (σ) x (1/T)], aplicando-se a seguinte equação (eq. 4.4.1.4) .

$$- E_a = b \cdot k \cdot 2,3026 \cdot 1000$$
 (Eq. 4.4.1.4)

sendo:

E_a = energia de ativação (eV);

b = coeficiente angular da curva de Arrhenius;

k = constante de Boltzmann = $8,617 \cdot 10^{-5}$ (eV/K); e

T = temperatura absoluta (K).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização das condições de precipitação dos cloretos metálicos

Conforme já mencionado anteriormente, o objetivo desse estudo foi definir as condições de precipitação dos hidróxidos, a partir das soluções clorídricas precursoras, AlCl₃, ZrOCl₂ e YCl₃. A definição desses parâmetros é fundamental para que ocorra uma elevada eficiência na precipitação, a fim de garantir, no precipitado, a estequiometria desejada. Na figura 5.1.1 são exibidas curvas de variação de pH em função da adição do agente precipitante (NH₄OH).



Figura 5.1.1 Variação do pH de 50 mL das soluções clorídricas, em função do volume de agente precipitante adicionado.

Buscando-se a precipitação completa dos íons na preparação dos pós, utilizou-se 1 L de agente precipitante, à concentração de 7,25 mol / L, para cada litro de solução clorídrica, que continha o equivalente a 35 g dos óxidos totais. Desse modo foi possível manter o pH ao redor de 10 ao final das precipitações.

5.2 Caracterização dos pós cerâmicos contendo 20 % em massa de alumina em matriz de Y-CSZ

Os pós contendo 20% de alumina (em massa) em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria, produzidos pela rota de co-precipitação, calcinados no intervalo de 600 a 1000°C, são semelhantes quanto à forma dos aglomerados, conforme representado nas figuras 5.2.1 e 5.2.2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Verifica-se também que não há diferença significativa no aspecto dos pós calcinados nos intervalos de 1 ou 3 horas. Por outro lado, pode-se observar na micrografia relativa ao pó calcinado a 1200°C, o fenômeno de crescimento das partículas, em temperaturas elevadas.



(a)

(b)

Figura 5.2.1 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós cerâmicos contendo 20% de alumina em matriz de 9YSZ, calcinados a 600°C por uma (a) e três horas (b)



(a)







Figura 5.2.2 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós cerâmicos contendo 20% de alumina em matriz de 9YSZ, calcinados a 800°C, por uma (a) e três horas (b); a 1000°C por uma (c) e três horas (d); e 1200°C, por uma (e) e três horas (f). Observando-se a figura 5.2.3, obtida por microscopia eletrônica de transmissão de elétrons, referente a pós da mesma composição, verifica-se o tamanho nanométrico das partículas calcinadas a 800°C, por uma hora, e o pronunciado crescimento das partículas que foram calcinadas a 1200°C por uma hora.



(a)



Figura 5.2.3 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, dos pós cerâmicos contendo 20% de alumina em matriz de 9YSZ, calcinados a 800°C (a) e 1200°C (b), ambos por uma hora.

Na tabela 5.2.1 são apresentados valores das médias numéricas acumuladas, de tamanho de partícula, em relação à distribuição granulométrica total (valores estatísticos L10, L50 e L90). O valor de L10 é referente à média dos valores associados à fração numérica correspondente às 10% menores partículas analisadas, e assim sucessivamente.

Não se nota diferença significativa de distribuição granulométrica para as amostras calcinadas em diferentes intervalos de tempo, com exceção dos pós calcinados a 1200°C. Observando-se as respectivas curvas de distribuição granulométrica, apresentadas na figura 5.2.4, percebe-se um perfil semelhante,

porém com pequena diminuição dos tamanhos dos aglomerados em função do aumento da temperatura de calcinação dos pós. Os aglomerados são sucessivamente reduzidos até 1200°C, temperatura na qual pode se perceber a influência do fenômeno de crescimento das partículas. É importante ressaltar que a técnica utilizada, granulometria por espalhamento de laser com dispersão a seco, apresenta a restrição ao tamanho mínimo de medida de 0,375 μm. Portanto, neste ensaio foram determinados os tamanhos de aglomerados de partículas, uma vez que as partículas em questão possuem tamanho sub-micrométrico. Além disso, essa técnica não utiliza meio úmido e dispersante químico para desaglomeração dos pós, sendo esta realizada pela agitação do pó em meio gasoso, o que nem sempre promove dispersão total dos aglomerados fracos.

Tabela 5.2.1 Valores estatísticos L10, L50 e L90, associados às frações numéricas da distribuição granulométrica acumuladas a 10, 50 e 90%, referentes aos diâmetros médios dos aglomerados dos pós cerâmicos de zircônia-alumina da série 20ACZ, calcinados no intervalo de 600 a 1200°C, por uma e três horas.

| Amostra | L10 (µm) | L50 (µm) | L90 (µm) |
|--------------|----------|----------|----------|
| 20ACZ-600/1 | 0,826 | 3,06 | 18,8 |
| 20ACZ-600/3 | 0,907 | 2,81 | 15,1 |
| 20ACZ-800/1 | 0,728 | 2,38 | 10,8 |
| 20ACZ-800/3 | 0,746 | 2,44 | 10,6 |
| 20ACZ-1000/1 | 0,595 | 1,65 | 11,6 |
| 20ACZ-1000/3 | 0,590 | 1,65 | 11,1 |
| 20ACZ-1200/1 | 0,736 | 4,09 | 18,2 |
| 20ACZ-1200/3 | 0,811 | 5,80 | 23,0 |



Figura 5.2.4 Curvas de distribuição granulométrica dos pós de zircôniaalumina da série 20ACZ, calcinados no intervalo de 600 a 1200°C, por uma hora, e a 1200°C por 3 horas.

Os resultados das análises de área superficial específica (BET) são exibidos na figura 5.2.5. Nota-se que a elevação da temperatura promove redução da área superficial específica, e que o tempo de calcinação não representa um fator significativo para a alteração desse parâmetro. A elevada variação da área superficial específica, para temperaturas superiores a 1000°C, é conseqüência de fechamento de micro poros e eliminação de voláteis remanescentes nos pós, e crescimento das partículas.

A densidade aparente dos pós foi determinada por picnometria a hélio (figura 5.2.6). Foram observados valores maiores para as amostras que foram calcinadas em temperaturas mais elevadas, o que sugere o fechamento de poros presentes nos aglomerados com o aumento da temperatura. A influência do tempo de calcinação na densidade dos pós foi significativa somente a partir de 1000°C.



Figura 5.2.5 Área superficial específica dos pós da série 20ACZ, em função da temperatura e tempo de calcinação.



Figura 5.2.6 Densidade aparente dos pós da série 20ACZ, em função da temperatura e tempo de calcinação.

A partir dos difratogramas de raios-X verifica-se a evolução da formação de fases cristalinas das diversas amostras estudadas. Verificou-se que a formação das fases cristalinas nas misturas (20ACZ), mostrada na figura 5.2.7, ocorre em temperaturas mais elevadas, em relação ao pó cerâmico Y-CSZ calcinado a 800°C (figura 5.2.8) e ao de alumina (figura 5.2.9). Os dados referentes às reflexões mais intensas, indicados em cada difratograma, foram extraídos de fichas ICDD atualizadas.

Nas figuras 5.2.10 e 5.2.11 são apresentadas ampliações dos difratogramas dos pós relativos às amostras 20ACZ calcinadas a 1200 e 1400°C, respectivamente. Por meio desses resultados é possível a observação da fase metaestável θ (monoclínica) da alumina, que surge a 1200°C, e fase α (romboédrica) que é cristalizada a 1400°C.

Na figura 5.2.12 observa-se os resultados das análises TG e DSC do pó cerâmico 20ACZ, pré-calcinado a 400°C, por uma hora. Apesar da elevada temperatura de análise (1400°C), pode-se verificar a contínua perda de massa, o que sugere que a degradação dos precursores hidróxidos necessita de elevada energia. Assim, pode-se afirmar que compostos intermediários amorfos coexistem com fases cristalinas de zircônia e alumina, até que ocorra a cristalização de fases mais estáveis do compósito, que se inicia a partir de 1200°C.

Correlacionando os resultados de análise térmica com os obtidos por difração de raios-X (figuras 5.2.10 e 5.2.11), verifica-se que, nesse compósito, a cristalização da zircônia ocorre ao redor de 900°C, e a formação da fase θ da alumina a 1100°C. Um dos fatores relevantes para a elevação da temperatura de cristalização, notadamente da zircônia, a qual aumentou quase 500°C ¹²⁵, pode ser decorrente da rota adotada de síntese dos pós, que além de produzir precursores hidróxidos de elevada estabilidade, mistura os íons precursores em escala atômica, fator que pode dificultar o rearranjo das estruturas cristalinas mais estáveis nos tratamentos térmicos subseqüentes.



Figura 5.2.7 Difratogramas de raios-X relativos aos pós cerâmicos da série 20ACZ, calcinados em diversas condições de tempo e temperatura.



Figura 5.2.8 Difratograma de raios-X do pó Y-CSZ, obtido por coprecipitação, calcinado a 800°C por uma hora.



Figura 5.2.9 Difratogramas de raios-X dos pós de alumina, calcinados em diferentes temperaturas.



Figura 5.2.10 Difratograma de raios-X relativo ao pó 20ACZ calcinado a 1200°C por uma hora.



Figura 5.2.11 Difratograma de raios-X relativo ao pó 20ACZ calcinado a 1400°C por uma hora.



Figura 5.2.12 Análise calorimétrica diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TG) relativa ao pó 20ACZ, obtido por co-precipitação e pré-calcinado a 400°C por uma hora.

5.3 Caracterização das cerâmicas 20ACZ

Os valores de densidade das amostras cerâmicas sinterizadas são apresentados na figura 5.3.1. Verifica-se maior densificação para as amostras provenientes de pós precursores calcinados em temperaturas inferiores a 1200°C, uma vez que estes possuíam maior energia livre, devido à elevada área superficial e à baixa cristalinidade, forças motrizes da sinterização. No que diz respeito à influência da temperatura de sinterização, observa-se que os maiores valores de densidade são atingidos a 1620°C.

As micrografias das superfícies de fratura das amostras sinterizadas por uma hora, a 1400 e 1500°C, provenientes de pós calcinados a 600, 800 e 1000°C, revelam heterogeneidades na microestrutura (fig. 5.3.2). As regiões escuras,

apesar da mesma composição (analisada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva - figura 5.3.3), apresentam menor concentração de poros (fig. 5.3.2f). Considerando que os pós calcinados na faixa de 600 a 1000°C apresentam baixa cristalinidade (figura 5.2.9), e que a 1400°C o pó ainda possui concentração significativa de voláteis (fig. 5.2.12), pode-se sugerir que essas regiões, de baixa porosidade, são constituídas por compostos intermediários, de fase amorfa.



Figura 5.3.1 Densidade dos compactos, da série 20ACZ, sinterizados por uma e três horas, em função das condições de calcinação.

Na sinterização, os voláteis são sucessivamente eliminados (figura 5.3.2 c,d,e), reduzindo a densidade da cerâmica na faixa de 1400 a 1500°C. Acima dessas temperaturas, o fechamento dos poros ocorre de maneira pronunciada, e a microestrutura da cerâmica torna-se homogênea, atingindo densidade elevada, conforme observado na figura 5.3.4a. Em contraste, as cerâmicas que tiveram os pós calcinados a 1200°C (figura 5.3.4b), apresentam aumento de densidade diretamente relacionado com a elevação da temperatura de sinterização, uma vez que, nesses compostos, a maior parte dos compostos voláteis intermediários fora eliminada na calcinação.



Figura 5.3.2 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies de fratura de amostras da série 20ACZ, com diferentes tratamentos térmicos, conforme nomenclatura adotada.



Figura 5.3.3 Espectros de EDS da cerâmica 20ACZ 1000/1-1400/1 registrados nas regiões clara (a) e escura (b) da micrografia 5.3.2c.



Figura 5.3.4 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies de fratura da amostra 20ACZ, calcinadas e sinterizadas em diferentes condições, conforme nomenclatura adotada. Em função da elevada densificação, cristalinidade e homogeneidade microestrutural das amostras calcinadas a 800°C e sinterizadas a 1620°C, adotouse estas condições para a obtenção de amostras para caracterização mais detalhada, incluindo determinação dos tamanhos dos grãos e quantificação das fases cristalinas por refinamento de Rietveld.

No difratograma da amostra sinterizada 20ACZ-800/1-1620/1 (fig. 5.3.5) foram observadas a fase cúbica da zircônia, e alfa (α) da alumina. O resultado obtido pelo refinamento de Rietveld deste difratograma, quantificou as fases como 79,5%, em massa, de zircônia cúbica e 20,5% de alumina α . Nessa análise, o parâmetro χ^2 , (*goodness of fitness*), que é dado em função da razão entre o difratograma medido e o calculado, foi de 5,23. O valor ideal para esse parâmetro é de 1 ¹²⁶. A densidade teórica da composição 20ACZ (calculada pela regra das misturas) é de 5,43 g·cm⁻³, de forma que a densidade medida pelo princípio de imersão de Archimedes, corresponde a 98,5% desse valor.



Figura 5.3.5 Difratograma de raios-X da cerâmica 20ACZ, proveniente de pós calcinados a 800°C e sinterizada a 1620°C, ambos no intervalo de uma hora.

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, apresentada na figura 5.3.6 refere-se ao compósito cerâmico 20ACZ 800/3 – 1620/1, cortado longitudinalmente, polido e tratado termicamente. Devido ao tamanho reduzido dos grãos, a análise quantitativa por EDS, cujo resultado é apresentado na figura 5.3.7, é dificultada. Isso pode explicar as concentrações de alumínio, no espectro de EDS relativo à fase predominante de zircônia, e reciprocamente, o zircônio na fase de alumina.



Figura 5.3.6 Micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, da superfície polida e atacada termicamente da amostra cerâmica 20ACZ 800/3 – 1620/1.

Na figura 5.3.8 e 5.3.9 são exibidos gráficos referentes às distribuições de tamanhos dos grãos de zircônia e alumina na amostra 20ACZ 800/3 – 1620/1, após polimento e ataque térmico para revelação dos contornos de grão. Essa análise foi realizada com o programa Quantikov . O diâmetro médio dos grãos de zircônia foi de 2,1 \pm 0,8 μ m e da alumina, 0,97 \pm 0,5 μ m. Para a obtenção desses resultados, foram analisados 331 grãos de zircônia e 482 grãos de alumina.



Figura 5.3.7 Espectros, obtidos pela técnica de EDS, dos grãos que constituem a amostra 20ACZ 800/3 – 1620/1, correspondentes a zircônia (a) e alumina (b).



Figura 5.3.8 Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia na amostra cerâmica 20ACZ 800/3 – 1620/1.



Figura 5.3.9 Distribuição de tamanho dos grãos de alumina na amostra cerâmica 20ACZ 800/3 – 1620/1.

5.4 Caracterização dos pós cerâmicos de zircônia estabilizada contendo1 a 40 % em massa de alumina

A partir dos resultados relativos à amostra 20ACZ, foram fixadas as condições de calcinação das demais composições, em 800°C por uma hora.

As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós correspondentes às composições 1ACZ, 3ACZ, 5ACZ, 10ACZ, 15ACZ e 40ACZ indicam a semelhança do estado de aglomeração das partículas, que apresentam tamanho sub-micrométrico (figura 5.4.1). Por sua vez, o pó comercial CCZ, apesar de também ser constituído por partículas sub-micrométricas (figura 5.4.2b), apresenta-se na forma de aglomerados esféricos (figura 5.4.2a), típicos da secagem por atomização (*spray-drying*).



(a)









(d)



Figura 5.4.1 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de pós de zircônia-alumina com as seguintes frações mássicas de alumina: 1(a), 3(b), 5(c), 10(d), 15(e), 40(f), em matriz de Y-CSZ.



Figura 5.4.2 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de pós de zircônia estabilizada com 8 mol % de ítria, de procedência comercial (amostra CCZ).

Observando-se, na figura 5.4.3, os difratogramas de raios-X obtidos para pós cerâmicos CCZ, e relativos à série ACZ, verifica-se a diminuição expressiva da cristalinidade da zircônia com a elevação da concentração de alumina no compósito, apesar da mesma temperatura de calcinação (800°C). Assim, esperase que seja necessário um tratamento térmico mais energético do que empregado normalmente nas cerâmicas constituídas por uma única fase, para se atingir resultados equivalentes de densidade e grau de cristalinidade.

A partir dos resultados de análise de área superficial específica pode-se notar a significativa influência da alumina na elevação deste parâmetro (figura 5.4.4). Considerando que a presença dos íons Al³⁺ inibe a cristalização da zircônia (figura 5.4.3), e que o processo de cristalização de um pó normalmente reduz a área superficial específica do material, a elevação da concentração de alumina tende a aumentar a área superficial específica do compósito, quando se mantém constante as demais condições de síntese. Vale ressaltar que os valores elevados obtidos, para todos os compósitos sintetizados, (superiores a 40m²/g), representam uma boa reatividade dos pós.

Por sua vez, a tendência de redução do tamanho dos aglomerados, com o aumento da adição de alumina, verificada pela análise granulométrica dos pós

(figura 5.4.5), pode ser explicada pela diminuição da ocorrência dos fenômenos de aglomeração típicos de pós de zircônia obtidos por co-precipitação, uma vez que a alumina se encontra dispersa entre os íons de Zr⁴⁺. O pó de zircônia comercial CCZ é formado por aglomerados maiores devido ao processamento de secagem por atomização.



Figura 5.4.3 Difratogramas de raios-X do pó de zircônia estabilizada de procedência comercial (CCZ), e de pós obtidos experimentalmente, contendo 1 a 40 % de alumina em matriz de zircônia estabilizada, conforme nomenclatura adotada.



Figura 5.4.4 Área superficial específica do pó de zircônia estabilizada, de procedência comercial, e de pós obtidos experimentalmente, contendo 1 a 40 % de alumina em matriz de zircônia estabilizada.



Figura 5.4.5 Curvas de distribuição granulométrica do pó de zircônia estabilizada, de procedência comercial (CCZ), e de pós obtidos experimentalmente, contendo 1 a 40 % de alumina em matriz de zircônia estabilizada, conforme nomenclatura adotada.

5.5 Caracterização das cerâmicas de zircônia estabilizada contendo 1 a 40% em massa de alumina

Os valores de densidade, relativa à teórica, das cerâmicas à base de zircônia estão representadas na figura 5.5.1. A fim de se definir a melhor condição de densificação para cada composição, os pós cerâmicos relativos às amostras 1ACZ, 3ACZ e 5ACZ foram sinterizados em duas temperaturas distintas, 1500 e 1620°C. Essas condições foram selecionadas com base no fato de que as cerâmicas de zircônia estabilizada, provenientes de pós sintetizados por coprecipitação, podem ser densificadas a 1500°C , enquanto as referentes ao compósito de zircônia com 20% em massa de alumina requerem temperaturas mais elevadas (item 5.3 do presente trabalho).



Figura 5.5.1 Densidade, relativa à teórica, dos compactos CCZ e da série ACZ, sinterizados a 1500 e 1620°C (*).

Baseando-se na densidade alcançada pelos compósitos, definiu-se a temperatura mais adequada para a sinterização das cerâmicas, sendo 1500°C para as composições contendo até 3 % de alumina, e 1620°C para as demais. Desse modo, para as cerâmicas que foram sinterizadas em duas temperaturas (1ACZ, 3ACZ e 5ACZ), somente as que atingiram maior densidade foram submetidas às demais caracterizações.

Na figura 5.5.2 e 5.5.3 são exibidas as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, relativas à série ACZ. Observa-se a baixa concentração de poros e a boa homogeneidade microestrutural. A figura 5.3.3f refere-se à imagem da amostra 40ACZ, obtida por micrografia eletrônica de varredura no modo de elétrons retroespalhados, evidenciando a excelente dispersão de alumina (fase escura) na matriz de zircônia (fase clara).



Figura 5.5.2 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura dos compactos sinterizados, a partir do pó comercial de zircônia estabilizada, CCZ (a), e a partir do pó sintetizado (b), que contém 1% de alumina, em massa, em matriz de Y-CSZ.



(a)





Figura 5.5.3 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura dos compactos sinterizados contendo 3 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 40 (e,f), % de alumina, em massa, em matriz de Y-CSZ. A figura 5.5.4 exibe uma micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura referente à superfície, polida e atacada termicamente, da cerâmica proveniente do pó comercial de zircônia estabilizada com 8 mol % de ítria. Se comparada à figura 5.5.5, que exibe micrografias das cerâmicas sintetizadas por co-precipitação, contendo 1 a 40 % de alumina em matriz de Y-CSZ, é notável o efeito da alumina na redução do tamanho dos grãos da zircônia, apesar da elevada temperatura de sinterização, de até 1620°C, para as amostras com teor de alumina superior a 5%. Verifica-se a presença dos grãos de alumina (mais escuros), menores, intra e intergranulares em relação aos de zircônia, para todas as amostras, com exceção da 40ACZ, a qual sugere que, nessa concentração, alumina se concentra, em sua maioria, em grãos intergranulares de tamanhos equivalentes aos de zircônia.

A partir dessas micrografias, estimou-se o tamanho médio dos grãos de alumina e zircônia, utilizando-se o programa Image-Pro Plus ©, versão 4.1.0.0. Na tabela 5.5.1 são exibidos os dados de diâmetro equivalente médio, desvio padrão e número de elementos analisados. Verifica-se o menor tamanho dos grãos de alumina em todas as amostras, e a expressiva restrição ao crescimento dos grãos de zircônia em função da quantidade de alumina no compósito.



Figura 5.5.4 Micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, da superfície polida e atacada termicamente da amostra CCZ, proveniente do pó comercial de zircônia estabilizada.





(b)







(d)



Figura 5.5.5 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies, polidas e atacadas termicamente, dos compactos sinterizados de zircônia-alumina com as seguintes frações mássicas de alumina 1(a), 3(b), 5(c), 10(d), 15(e), 40 (f), em matriz de Y-CSZ.
| Amostra | Diâmetro médio (µm) | | Número de elementos Analisados | |
|---------|---------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| | Y-CSZ | α -Al ₂ O ₃ | Y-CSZ | α -Al ₂ O ₃ |
| CCZ | $\textbf{7,5} \pm \textbf{3,0}$ | — | 138 | |
| 1ACZ | $\textbf{7,1} \pm \textbf{2,6}$ | $\textbf{0,74} \pm \textbf{0,28}$ | 69 | 80 |
| 3ACZ | $\textbf{4,2} \pm \textbf{1,4}$ | $\textbf{0,52}\pm\textbf{0,15}$ | 113 | 199 |
| 5ACZ | $\textbf{5,6} \pm \textbf{3,0}$ | $\textbf{0,71} \pm \textbf{0,25}$ | 206 | 180 |
| 10ACZ | $\textbf{3,1} \pm \textbf{1,4}$ | $\textbf{0,87} \pm \textbf{0,33}$ | 158 | 264 |
| 15ACZ | $\textbf{2,5}\pm\textbf{0,95}$ | $\textbf{0,73} \pm \textbf{0,40}$ | 263 | 440 |
| 40ACZ | $\textbf{1,2}\pm\textbf{0,44}$ | 1,00 ± 0,37 | 137 | 106 |

Tabela 5.5.1Tamanho médio dos grãos, nos compósitos contendo 0 a 40%em massa de alumina em matriz de Y-CSZ.

Observando-se a figura 5.5.6, que exibe os difratogramas de raios-X da composição CCZ e da série ACZ, nota-se a evolução do aumento de concentração de alumina no compósito em detrimento da diminuição dos picos referentes à zircônia. Verifica-se também, pelo alargamento dos picos à meia altura, a formação das fases, de boa cristalinidade.

A partir do refinamento, pela técnica de Rietveld, dos dados desses difratogramas, foram determinadas a concentrações mássicas das fases de alumina-α e zircônia estabilizada na fase cúbica no compósito. Os resultados estão descritos na tabela 5.5.2, e demonstram discrepâncias em relação às composições nominais estabelecidas nos experimentos. Este fato deve-se à baixa precisão das medidas de volume, realizadas com provetas volumétricas, das soluções clorídricas de partida, associadas à imprecisão das concentrações dos insumos. É possível alcançar estequiometria melhor definida, se os volumes das soluções iniciais forem dosados com instrumentação mais precisa.



Figura 5.5.6 Difratogramas das cerâmicas de zircônia cúbica, obtida a partir de pó comercial (CCZ), e relativas aos compósitos de zircôniaalumina sintetizados (ACZ), contendo 1 a 40 % em massa de alumina

Tabela 5.5.2Concentrações mássicas das fases presentes nos compósitos
zircônia-alumina, determinadas a partir de refinamentos dos
difratogramas pelo método de Rietveld e o parâmetro χ^2 ,
associado à incerteza do ajuste matemático do método.

| Amostra | Al ₂ O ₃ (% mássica) | Y-CSZ (% mássica) | χ^2 |
|---------|--|-------------------|----------|
| 1ACZ | 0,5 | 99,5 | 2,33 |
| 3ACZ | 3,0 | 97,0 | 2,41 |
| 5ACZ | 5,8 | 94,2 | 2,58 |
| 10ACZ | 11,5 | 88,5 | 1,77 |
| 15ACZ | 18,1 | 81,9 | 2,14 |
| 40ACZ | 39,0 | 61,0 | 1,61 |

Na figura 5.5.7 são exibidas micrografias, obtidas por microscopia óptica, obtidas após polimento brando das amostras CCZ (figura 5.5.7a) e 40ACZ (figura 5.5.7b), indentadas por impressão Vickers. A variação no tamanho da indentação é devido à diferença de carga aplicada em cada amostra, sendo 49,0 N para a 40ACZ e 19,6 N para as demais. A observação das imagens das amostras cerâmicas analisadas, obtidas por essa técnica, permitiu a avaliação do tipo de trinca que ocorre predominantemente no material, sendo determinada como radial-mediana para todas as composições estudadas, possibilitando a utilização da equação de ANTIS ^{120,123}, conforme descrito no ítem 4.5 do procedimento experimental.



Figura 5.5.7 Micrografias, obtidas por microscopia óptica, das superfícies polidas das amostras CCZ (a) e 40ACZ (b), após ensaio de indentação Vickers.

Os resultados referentes à dureza das cerâmicas são apresentados na figura 5.5.8. Verifica-se a elevação da dureza com o aumento de concentração de alumina, para todos os compósitos. No entanto, a cerâmica de zircônia proveniente de pós comerciais (CCZ) apresenta dureza comparável à coprecipitada com 3 e 5 % em massa de alumina (3ACZ e 5ACZ), provavelmente devido à melhor densificação (99,5% da teórica) e, principalmente, menor concentração de ítria no pó precursor (8 mol %, ao invés de 9 mol % adotada nas composições sintetizadas nesse trabalho), o que permite estabilizar uma pequena concentração dos grãos de zircônia na fase tetragonal, conferindo melhores propriedades mecânicas. As micrografias das amostras CCZ (5.5.4) e 1ACZ (5.5.5a), assim como o desvio padrão associado ao tamanho médio dos grãos de zircônia para a amostra CCZ, corroborando essa hipótese.

O valor de dureza da alumina-α, pura, é elevada, encontrada na literatura em valores de 19 a 23 GPa^{61,127}, e verifica-se, que normalmente sua adição na matriz de zircônia eleva a dureza de modo diretamente proporcional ^{9, 13}. Os principais fatores associados à elevação das propriedades mecânicas do

compósito são decorrentes da restrição do crescimento de grãos da zircônia na sinterização, mecanismos de deflexão de trincas devido à presença de grãos de alumina intra e intergranulares, e tensões internas geradas pelas diferenças de coeficientes de expansão térmica e de módulos de elasticidade dos constituintes da matriz ^{9,13,64,68}.



Figura 5.5.8 Dureza dos compactos cerâmicos CCZ e da série ACZ.

Os valores de dureza obtidos experimentalmente são comparados aos resultados de outros trabalhos, que utilizaram diferentes rotas de obtenção das cerâmicas, na figura 5.5.9. Apesar de ambos se utilizarem de pós comerciais e técnicas de misturas de pós, CHOI utilizou composições de 10Y-CSZ e alumina, e prensadas a quente a 1500°C por quatro horas, atingindo densidades acima de 93% da teórica, enquanto NAVARRO ^{13, 66} utilizou-se, em composições à base de 8YSZ, de prensagem isostática e sinterização a 1600°C por duas horas, alcançando densidades relativas acima de 95%.

Os compósitos obtidos a partir de pós co-precipitados, com baixa concentração de alumina, possuem reduzidos valores de dureza em relação aos

demais. Pode-se explicar este fato em função da alumina solubilizada nos grãos de zircônia. Mesmo que a solubilidade da alumina seja reduzida (menor que 1 % em massa), os compósitos obtidos a partir de pós comerciais devem possuir menor solubilização de alumina nos grãos de zircônia, em relação a cerâmicas provenientes de pós obtidos a partir de co-precipitação mista. Nesse sentido, são esperados maiores valores de dureza em pós obtidos por técnicas de mistura de pós, de maneira mais expressiva em concentrações menores de alumina, nas quais o efeito benéfico da segunda fase não é significativo.



Figura 5.5.9 Dureza dos compactos cerâmicos sinterizados, contendo 1,29 a 46,2 mol % de alumina em matriz de Y-CSZ, comparada a resultados de trabalhos publicados na literatura.

Em relação à tenacidade a fratura dos compactos sinterizados (figura 5.5.10), a adição de alumina, na matriz de Y-CSZ, provocou aumento da tenacidade a valores superiores ao da Y-CSZ (que se situa, aproximadamente, entre 1,3 a 2,05 MPa \cdot m^{1/2})^{14,64}. Especificamente para o caso da cerâmica com 40

% em massa de alumina em matriz de Y-CSZ, obteve-se tenacidade de 4,2 MPa·m^{1/2}, que é superior até mesmo ao da alumina (que se situa, aproximadamente, entre 3,8 a 4,0 MPa·m^{1/2}) ^{61,63}. De forma geral, para todas as concentrações estudadas, a adição de alumina promove a elevação da tenacidade do compósito. Os mecanismos envolvidos são os mesmos descritos anteriormente, relacionados à elevação da dureza do compósito ^{9,13,64,68}.



Figura 5.5.10 Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos sinterizados, de variada concentração de alumina, em matriz de Y-CSZ

Na figura 5.5.11 são exibidos os valores de tenacidade obtidos das cerâmicas sintetizadas nesse trabalho, comparados a diversos resultados da literatura. Apesar da menor densidade alcançada (superior a 93% da teórica), os resultados do trabalho de OE, descritos nessa figura, foram obtidos a partir de pós comerciais de alumina e 8Y-CSZ, prensados isostaticamente e sinterizados a 1650°C. Como descrito anteriormente, os resultados obtidos por CHOI referem-se a cerâmicas provenientes de pós de 10Y-CSZ e alumina, combinados por técnica

de mistura de pós, e prensados a quente a 1500°C. Por sua vez, NAVARRO partiu de pós comerciais de 8Y-CSZ e de alumina, combinados por técnica de mistura de pós, prensados isostaticamente e sinterizados a 1600°C por duas horas.



Figura 5.5.11 Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos sinterizados, contendo 1,29 a 46,2 mol % de alumina em matriz de Y-CSZ, comparada a resultados da literatura.

Após os ensaios de indentação Vickers as cerâmicas foram atacadas termicamente, e observadas em microscópio eletrônico de varredura. No entanto, o ataque térmico causou o crescimento dos grãos e conseqüente desaparecimento das trincas. Desse modo, não foi possível a identificação dos mecanismos de reforço do compósito, conforme observado nas micrografias da figura 5.5.12a (amostra 5ACZ) e 5.5.12b (amostra 20ACZ).



Figura 5.5.12 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies indentadas e atacadas termicamente relativas às amostras cerâmicas 5ACZ (a) e 20ACZ (b).

Na figura 5.5.13 são exibidos espectros de impedância da amostra cerâmica 5ACZ, obtidos a 291,5°C (5.5.13a) 350°C (5.5.13b) e 411°C (5.5.13c). Um aspecto importante a ser observado é a variação do comportamento dos semicírculos em função da temperatura, referente às contribuições do grão e do contorno de grão na condutividade iônica da cerâmica.

Na figura 5.5.14, são apresentados os resultados de condutividade iônica dos grãos e contornos de grão das cerâmicas à base de zircônia, contendo de 0 a 20 % em massa de alumina, medidos a 280°C (5.5.14a), 340°C (5.5.14b) e 400°C (5.5.14c). Nota-se que a adição de alumina sempre diminui a condutividade no grão, principalmente a 280 e 340°C, efeito que pode ser atribuído à fração de alumina solubilizada nos grãos de zircônia, associada à formação de defeitos que diminuem a mobilidade dos íons, e a presença de grãos de alumina, não condutores . Por outro lado, baixas concentrações de alumina (1 a 5%) elevam expressivamente a condutividade do contorno de grão da cerâmica, em temperaturas superiores a 280°C. Essa elevação pode ser explicada por dois fatores principais: (1) efeito "scavenger", que consiste no arraste do SiO₂, normalmente disperso nos contornos de grão, para pontos triplos com grãos de alumina, diminuindo o efeito deletério desse componente . (2) a presença de alumina restringe o crescimento dos grãos de zircônia, elevando a densidade de contornos de grão e aumentando a contribuição destes na condutividade total ¹²⁴.







Figura 5.5.13 Espectros de impedância da cerâmica contendo 5 % de alumina, em massa, em matriz de Y-CSZ, obtidos nas temperaturas de 291,5°C (a), 350,0°C (b) e 411,0°C (c).



Concentração de alumina em matriz de CSZ (% mássica)

Figura 5.5.14 Condutividade iônica a 280°C (a), 340°C (b) e 400°C (c), dos compósitos à base de Y-CSZ, em função da concentração de alumina.

Os compósitos cerâmicos 1ACZ e 3ACZ, provenientes dos pós sintetizados, apresentam valores de condutividade total superiores até mesmo aos da cerâmica CCZ, proveniente de pós comerciais, acima de 300°C. Considerando a elevada pureza do pó comercial (40 ppm de SiO₂ e 700ppm de Na₂O), parece plausível que o efeito "scavenger" não seja o único responsável pela elevação da condutividade iônica das amostras que contém alumina. Para explicar tal comportamento, são formuladas três possibilidades: (1) a cerâmica CCZ, preparada a partir de pós de zircônia com 8 mol % de ítria, possui quantidade significativa de zircônia estabilizada em fase tetragonal, diminuindo a condutividade iônica total. (2) concentrações de impurezas baixíssimas (40 ppm de SiO₂ e 700 ppm de Na₂O) também podem promover expressiva redução na condutividade iônica. (3) a presença de alumina promove alterações microestruturais nos contornos de grão da Y-CSZ, as quais melhoram a condutividade, segundo mecanismo proposto por GUO. Assim, é possível a elevação da condutividade do contorno de grão do compósito para valores superiores aos da zircônia estabilizada na fase cúbica monofásica, aumentando expressivamente a contribuição destes na condutividade total, compensando a redução da condutividade iônica dos grãos. Esse mecanismo pode ser corrobado pelos resultados de YUZAKI, que, a partir de composições correspondentes a 10, 30 e 50 mol % de alumina em matriz de 8Y-CSZ, e alterando parâmetros do tratamento térmico, promoveu variação do tamanho dos grãos de zircônia. Concluiu que, para o compósito zircônia-alumina, os maiores valores de condutividade iônica são alcançados com a redução do tamanho dos grãos de Y-CSZ.

Na figura 5.5.15 é exibido um gráfico de Arrhenius, considerando a condutividade total das composições estudadas, no intervalo de temperatura em que foram realizados os ensaios de condutividade iônica, compreendido aproximadamente entre 290 a 410 °C, e as respectivas energias de ativação descritas na tabela 5.5.3. Nesses resultados também foi incluída a composição 0ACZ, referente à cerâmica de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, proveniente da mesma rota adotada no trabalho, isenta de alumina. Os dados referentes a essa composição foram extraídos de trabalhos anteriores realizados pelo grupo . No intervalo de temperatura analisado, verifica-se o melhor

desempenho da composição 1ACZ, seguido da CCZ. No entanto, ao se analisar a energia de ativação das composições (tabela 5.5.3), pode-se inferir que, em temperaturas superiores à utilizada na análise, a condutividade iônica da amostra CCZ deve ser inferior à alcançada pelas demais composições. Em face aos resultados obtidos, verifica-se a expressiva melhora, na condutividade iônica, em função da adição de alumina nas cerâmicas obtidas pela rota adotada no presente trabalho.



Figura 5.5.15 Gráfico de Arrhenius relacionando a condutividade total das cerâmicas de zircônia cúbica, obtida por pó comercial (CCZ), e relativas aos compósitos de zircônia-alumina sintetizados (ACZ), contendo 0 a 20 % em massa de alumina (* - adaptado da referência 125).

| Amostra | Ea (eV) | |
|----------------------------------|---------|--|
| CCZ | 0,93 | |
| 0ACZ * | 1,16 | |
| 1ACZ | 1,08 | |
| 3ACZ | 1,04 | |
| 5ACZ | 1,24 | |
| 10ACZ | 1,05 | |
| 15ACZ | 1,12 | |
| 20ACZ | 1,07 | |
| (* - adaptado da referência 125) | | |

Tabela 5.5.3Energia de ativação (E_a) do processo de condução iônica, das
composições estudadas, conforme nomenclatura adotada.

Na figura 5.5.16 observa-se a extrapolação das curvas de Arrhenius das composições CCZ e 20ACZ, comparadas a resultados obtidos por dois autores. Verifica-se boa concordância entre os resultados. OE utilizou zircônia estabilizada com 8 mol % de ítria, partindo de pós comerciais, sintetizando as composições de 8Y-CSZ pura e com 30 mol % de alumina, neste caso empregando técnicas de mistura de pós por 40h em meio etanóico. As composições foram sinterizadas a 1650°C por quatro horas, obtendo-se densidades acima de 93% da teórica, e as medidas elétricas foram realizadas entre 200 e 1000°C, utilizando-se recobrimento de platina e corrente alternada com duas pontas. NAVARRO, por sua vez, utilizou a rota de co-precipitação na síntese dos pós, sinterizando as composições a 1500°C por duas horas e atingindo densidades de 93% para a composição 8YSZ e 99% para o compósito 8YSZ com 10 % em massa de alumina. A análise elétrica foi realizada com amostras recobertas com platina, na faixa de temperatura de 200 a 1000°C, utilizando corrente alternada.

Como mencionado no item 3.7.5.4.3, os parâmetros associados ao compósito que podem causar incongruência dos resultados são 13,74 : (a) homogeneidade da microestrutura (b) teor de impurezas (c) presença de fase amorfa e (d) tamanho e distribuição das partículas de Al₂O₃ na matriz. Portanto, é fundamental que sejam selecionadas rotas de síntese e processamento que permitam obter cerâmicas com microestrutura homogênea, elevada pureza e densidade, cristalinidade e boa dispersão da alumina.

Na figura 5.5.17 é exibido um gráfico de Arrhenius comparando os resultados, extrapolados, de condutividade iônica total das composições 1ACZ e 5ACZ com valores obtidos a partir de outros materiais candidatos a eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido, BICUVOX (Bi₂V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,35}), CGO (Ce_{0,90}Gd_{0,10}O_{1,95}), LSGM (La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}) e YSZ ((ZrO₂)_{0,9}(Y₂O₃)_{0,1}). Verifica-se que, em temperaturas elevadas (acima de 620°C), as amostras 1ACZ e 5ACZ possuem os melhores valores de condutividade iônica, dentre os materiais comparados. Além disso, as amostras contendo 10 a 20 % de alumina também devem ser avaliadas para essa finalidade, uma vez que apresentam condutividade comparável à zircônia estabilizada proveniente de pó comercial, porém com valores de tenacidade à fratura e dureza superiores.



Figura 5.5.16 Gráfico de Arrhenius comparativo entre curvas extrapoladas de condutividade iônica total das composições sintetizadas CCZ e 20ACZ, comparadas a resultados obtidos por OE e NAVARRO.



Figura 5.5.17 Gráfico de Arrhenius comparativo entre curvas extrapoladas de condutividade iônica total das composições sintetizadas contendo 1 e 5% em massa de alumina em matriz de zircônia, e outros materiais candidatos a eletrólito em SOFC (* - adaptado de 49).

No gráfico da figura 5.5.18 são relacionados os valores da condutividade iônica total a 800°C (grão + contorno), extrapolados a partir da curva de Arrhenius, com a tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos, contendo de 0 a 20 % em massa de alumina. A adição de 1% de alumina promove elevação expressiva de condutividade iônica da cerâmica, porém, sem benefício de propriedades mecânicas, pois não se nota elevação na tenacidade à fratura. Com a adição 5% de alumina, além de atingir condutividade iônica expressivamente

maior do que a apresentada pela amostra comercial, o compósito possui significativa elevação da tenacidade à fratura, o que torna essa composição especialmente interessante para ser estudada como candidato a eletrólito em aplicações como eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido.



Figura 5.5.18 Condutividade iônica total a 800°C, a partir da extrapolação do gráfico de Arrhenius, e tenacidade à fratura, em função do teor de alumina nas cerâmicas à base de Y-CSZ.

6. CONCLUSÕES

A rota de co-precipitação de hidróxidos, associada a etapas de tratamento dos precipitados com etanol e n-butanol, mostrou-se eficiente para a obtenção de pós altamente reativos de até 40% de alumina, em massa, em matriz de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica. Os estudos iniciais, com os pós contendo 20% de alumina mostraram que, na faixa de temperatura de 600 a 1000°C, o tempo de calcinação de 1 ou 3 horas não promove alterações significativas nas características desses pós, no entanto, a 1200°C ocorre um pronunciado crescimento de partículas. Na etapa de sinterização, devido às características desse pó cerâmico, ocorre inibição mútua de cristalização das fases e formação de fases polimórficas de transição (formação da alumina- θ em torno de 1200°C). A temperatura de sinterização exigida revelou-se elevada, acima de 1600°C. Nesta condição, atingiu-se até 98,5% da densidade teórica, identificando-se as fases alumina α (20,2% em massa) e zircônia cúbica (79,8%). Definiu-se assim, as melhores condições de tratamento térmico: calcinação a 800°C e sinterização a 1620°C, ambos por uma hora. Para as demais composições, essas condições foram definidas em calcinação a 800°C e sinterização a 1500°C (1 e 3 % de alumina) e 1620°C (5, 10, 15 e 40 % de alumina), por uma hora.

Os pós obtidos, contendo 1 a 40% em massa de alumina em matriz de 9Y-CSZ, apresentaram características semelhantes (elevada reatividade e aglomerados fracos). A adição de alumina promove a elevação da área superficial específica, redução da cristalinidade e do estado de aglomeração dos pós calcinados.

Por sua vez, as cerâmicas estudadas apresentaram boa densificação (acima de 97% da densidade teórica), e cristalinidade. Destaca-se a excelente homogeneidade microestrutural como conseqüência da rota de síntese.

O refinamento, pelo método de Rietveld, realizado a partir dos difratogramas das cerâmicas quantificou as fases presentes como 0,5%, 3,0% 5,8%, 11,5%, 18,5%, 20,5% e 39,0% (valores em massa) de alumina α , em matriz de zircônia cúbica, e confirmou a boa precisão da estequiometria alcançada pela rota de síntese.

A partir dos resultados de caracterização mecânica, sugere-se que a adição de alumina promove elevação da dureza do compósito, de maneira diretamente proporcional à quantidade de alumina. Os valores obtidos variaram de 9 GPa (1 % de alumina) a 15 GPa (40 % de alumina). A tenacidade à fratura do compósito também é beneficiada, sendo que, nesse caso, na concentração de 40% em massa de alumina, foram obtidos resultados ainda superiores aos registrados na literatura para cerâmicas monofásicas de alumina- α e zircônia cúbica, atingindo cerca de 4,5 MPa m^{1/2}.

Baseando-se nos resultados de condutividade iônica, concluiu-se que a adição de alumina em matriz de Y-CSZ tem efeito deletério para o grão, provavelmente devido à fração de alumina solubilizada na zircônia. Entretanto, a presença dessa segunda fase é favorável à condutividade dos contornos de grão em temperaturas acima de 280°C. Em relação à condutividade total, verificou-se que, nas condições de medida (aproximadamente 280 a 400°C), a adição de até 5 % de alumina é favorável ao desempenho desse material como eletrólito sólido.

A avaliação global desses resultados indica que o compósito estudado é um material adequado para aplicação em células a combustível de óxido sólido, na forma de camadas delgadas, sem comprometimento das propriedades elétricas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

 Aplicação das técnicas de microscopia de transmissão e micro-difração de raios-X das diferentes zonas de contraste, observados por microscopia eletronica de varredura, encontradas nas cerâmicas 20ACZ, sinterizadas a 1400°C que tiveram os pós precursores calcinados a 1200°C.

 Análise, por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS
 wavelengh dispersive spectrometry) de grãos de contraste intermediário da amostra 20ACZ polida e atacada termicamente, a fim de determinar a composição exata desses grãos.

 Fluorescência de raios-X dos compactos sinterizados de zircônia, a fim de se determinar a concentração de impurezas, para realizar a correlação do efeito "scavenger" da alumina com o teor de contaminantes da cerâmica.

 Aplicação da técnica de difração de raios-X e refinamento, pelo método de Rietveld, para determinação quantitativa das fases tetragonal e cúbica na amostra CCZ, para validação dos resultados de condutividade iônica. Medidas de condutividade iônica dos compactos cerâmicos de variada concentração de alumina em temperaturas elevadas (700 ~ 1000°C) e com variação pressão parcial de oxigênio na atmosfera, para confirmação dos valores obtidos por extrapolação do gráfico de Arrhenius.

 Aplicação dos compósitos 1ACZ e 5ACZ como eletrólito em uma célula unitária de SOFC, para avaliação do desempenho do material em condições de funcionamento da célula a combustível.

- Estudo de viabilidade de utilização do compósito Y-CSZ / Al₂O₃ / Ni como anodo de células a combustível do tipo óxido sólido. Essa aplicação pode ser interessante na fabricação de SOFCs de concepções que utilizem o anodo como suporte, pois, além de melhores propriedades mecânicas, compósitos do sistema alumina-zircônia suportam elevadas temperaturas (1500°C) sem apresentar mudança significativa do tamanho de grão. Desse modo, seria possível a fabricação primária do anodo, deposição e tratamento térmico dos demais componentes da célula a combustível mantendo-se as propriedades mecânicas e elétricas do suporte.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos publicados em anais de congressos e periódicos:

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter; LIMA, Nelson Batista; MUCCILLO, Eliana Navarro dos Santos; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. Synthesis, Microstructure and Electrical Conductivity of ZrO_2 : Y_2O_3 / Al_2O_3 Composite. *Mater. Res.*, 2007 (aceito para publicação).

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. Caracterização mecânica do compósito cerâmico ZrO₂:Y₂O₃ / Al₂O₃ obtido por co-precipitação. Apresentado no 51° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador - BA, 2007.

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter; LIMA, Nelson Batista; MUCCILLO, Eliana Navarro dos Santos; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. Síntese, microestrutura e condutividade elétrica do compósito ZrO₂:Y₂O₃/Al₂O₃. In: XVII CBECIMAT, Foz do Iguassu - PR, 2006.

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter ; LIMA, Nelson Batista ; BRESSIANI, Ana Helena de Almeida; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. Síntese por co-precipitação e caracterização microestrutural do compósito cerâmico 3Y- TZP / Al₂O₃. In 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, 2006. GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter ; LIMA, Nelson Batista; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. 3YTZP-Al₂O₃ Powders Synthesized by the Coprecipitation Route. *Mat. Sci. Forum*, v.530-531, p.677-682, 2006. Apresentado no Fifith International Latin-American Conference on Powder Technology, Costa do Sauípe - BA, 2005.

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter ; LIMA, Nelson Batista ; BRESSIANI, Ana Helena de Almeida; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci . Compósito 9YSZ-Al₂O₃: correlação entre síntese, processamento e microestrutura. In: 49° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro - SP, 2005.

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter ; LIMA, Nelson Batista; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. Polimorfismo em pós de 9YSZ-Al₂O₃ sintetizados pela rota de co-precipitação. In: XVI CBECIMAT, Porto Alegre - RS, 2004.

Trabalhos publicados na forma de resumo:

GARCIA, Rafael Henrique Lazzari; USSUI, Valter; LIMA, Nelson Batista; MUCCILLO, Eliana Navarro dos Santos; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci. Compósitos de Zircônia-Alumina para Aplicação como Eletrólito em Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido. In: 4° Seminário Rede PaCOS, Piracicaba – SP, 2007.

GARCIA, R. H. L.; BRESSIANI, Ana Helena de Almeida ; USSUI, Valter ; LIMA, Nelson Batista ; LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci . Síntese e caracterização microestrutural do compósito cerâmico de alumina em matriz de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica para aplicação em SOFC. In: 2° Workshop: Métodos Experimentais, São Paulo – SP, 2006. GARCIA, R. H. L. Zircônia-alumina como eletrólito em SOFC: síntese e processsamento. In: 2º Encontro Sobre Células a Combustível, São Paulo – SP, 2005.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HANSEN, J.; NAZARENKO, L.; RUEDY, R.; SATO, M.; WILLIS, J.; GENIO, A; KOCH, D., LACIS, A.; LO, K.; MENON, S.; NOVAKOV, T., PERLWITZ, J.; RUSSEL, G.; SCHMIDT, G.A.; TAUSNEV, N. Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications. *Science*, v.308, p.1431-1435, 2005.
- FRIEDLINGSTEIN, P.; SOLOMON, S. Contributions of past and present human generations to committed warming caused by carbon dioxide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 102, n.31, p. 10832-10836, 2005.
- MASON, J. E. World energy analysis: H₂ now or later? *Energ. Policy*, v.35, p. 1315-1329, 2007.
- NARODOSLAWSKY, M.; NIEDERL-SCHMIDINGER, A.; HALASZ, L. Utilizing renewable resources economically: new challenges and chances for process development. *J. Cleaner Production*, v. in press, 2006.
- 5. GREEN, C.; BAKSI, S.; DILMAGHANI, M. Challenges to a climate stabilizing energy future. *Energ. Policy*, v.35, p.616-626, 2007.
- STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 6, p. 433-455, 2002.
- 7. LI, X. *Principles of fuel cells*. New York, N.Y.: Taylor & Francis, 2006.
- MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.3, p.563-88, 1993.
- 9. CHOI, S. R.; BANSAL, N. P. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites. *Ceram. Int.*, v. 31, p. 39-46, 2005.

- GUO, X. Roles of Alumina in Zirconia for Functional Applications. J. Am. Ceram. Soc., v.86, p.1867-1873, 2003.
- USSUI, V., LAZAR, D.R.R., MENEZES, F., PASCHOAL, J.O.A. Aplicação da técnica de destilação azeotrópica na síntese de pós cerâmicos à base de zircônio. *Cerâmica*, 42 (276), p. 415-418, 1996.
- UPADHYAYA, D. D.; GONAL, M. R.; PRASAD, R. Studies on crystallization behaviour of 3Y-TZP / Al₂O₃ composite powders. *Mater. Sci. Eng. A*, v.270, p. 133-136, 1999.
- NAVARRO, L. M.; RECIO, P.; JURADO, J.R.; DURAN, P. Preparation and properties evaluation of zirconia-based/Al₂O₃ composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems - Part III Mechanical and electrical characterization. *J. Mater. Sci.*, v.30, p.1949-1960, 1995.
- OE, K.; KIKKAWA, K.; KISHIMOTO, A.; NAKAMURA, Y.; YANAGIDA, H. Toughening of ionic conductive zirconia ceramics utilizing a non-linear effect. *Solid State Ionics*, v.91, p.131-136, 1996.
- CROWE, Bernard. *Fuel Cells a survey*. NASA, cat. #72-600266, Washington D.C., 1973.
- LINARDI, M.; GÖTZ, M.; WENDT, H. Tecnologia de células a combustível.
 Química Nova, v.23, n.4, p.538-546, 2000.
- SRINIVASAN, B; DAVÉ, B.B.; MURUGESAMOORTHI, K.A.; PARTHASARATHY, A.; APPLEBY, A.J. Overview of Fuel Cell Technology. In: BLOMEN, L.J.M.J.; MUGERWA, M.N. (Eds.). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.37-72.

- ZSW Fuel Cell Stack. European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform (HFP). Disponível em: http://www.event.hfpeurope.org/pressemedia/images/ZSW_Fuel-Cell-100_050221.jpg>. Acesso em 06/02/2007.
- Hitachi Phone Fuel Cell. Disponível em: http://www.cellphonenews.net/archives/2005/01/>. Acesso em 08/02/2007.
- NEC Unveils Notebook PC with Built-in Fuel Cell. Nec Global Press Release. Disponível em: http://www.nec.co.jp/press/en/0309/1701.html. Acesso em 08/02/2006.
- 21. DFC® 3000 2 Megawatt. FuelCell Energy, Inc. Disponível em: http://www.fce.com/site/products/3mw.html. Acesso em 08/02/2006.
- 22. FRANCO, E.G. *Células a Combustível*. Lavras, S.P.: UFLA/FAEPE, 2005.
- 30-day fuel cell notebook dock for 2007. Mobile Magazine. Disponível em: ">http://www.mobilemag.com/content/100/334/C11087/>. Acesso em 08/02/2007.
- 24. KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel cell and their applications*. Verlagsgesellschaft, Weinhein: VCH, 1996.
- KETELAAR, J.A.A. History. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.19-36.
- 26. Fuel cell directory. Fuel cells 2000. Disponível em http://www.fuelcells.org/. Acesso em 08/02/2006.

- HELLMAN, H.L.; van der HOED, R. Characterising fuel cell technology: Challenges of the commercialisation process. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v.32, n.3, p.305-315, 2007.
- Van der BROECK, H. Research, Development, and Demonstration of Alkaline Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.245-270.
- 29. Polymer Electrolyte Fuel Cell. IP3 Fuel Cells. Disponível em http://www.ip3.unipg.it/FuelCells/en/ltfc.asp. Acesso em 08/02/2007.
- WATKINS, D.S. Research, Development, and Demonstration of Solid Polymer Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.493-530.
- WENDT, H. Electrical efficiencies of NG fired power plants with low temperature and high temperature fuel cells. *J. Appl. Electrochem.*, n.35, p.1271-1282, 2005.
- ANAHARA, R. Research, Development, and Demonstration of Phosphoric Acid Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.).
 Fuel Cell Systems. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.271-344.
- SELMAN, J.R. Research, Development, and Demonstration of Molten Carbonate Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.345-464.
- MURUGESAMOORTHI, K.A.; SRINIVASAN, S.; APPLEBY, A.J. Research, Development, and Demonstration of Solid Oxide Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L.J.M.J., MUGERWA, M.N. (Eds.). *Fuel Cell Systems*. New York, N.Y.: Plenum, 1993. p.465-492.

- Van GERWEN, R. J. F. Systems and applications. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003. p.363-392.
- KENDALL, K.; MINH, N.; SINGHAL, S.C. Cell and Stack Designs. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003. p.197-229.
- KENDALL, K.; SINGHAL, S.C. Preface. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003.
- YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects.
 Electrochimica Acta, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- 39. ALCAIDE, F.; CABOT, P.-L.; BRILLAS, E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *J. Power Sources*, n. 153, p. 47-60, 2006.
- BADWAL, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. Solid State Ionics, v.143, p.39-46, 2001.
- CALISE, F.; PALOMBO, A.; VANOLI, L. Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC-GT power plant. *J. Power Sources*, v.158, p.225-244, 2006.
- ANDERSON, H. U.; TIETZ, F. Interconnects. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003. p.173-196.

- HUIJSMANS, J. P. P. Ceramics in solid oxide fuel cells. Solid State Mater. Sci., v. 5, p. 317-323, 2001.
- 44. TIETZ, F.; BUCHKREMER, H.-P.; STÖVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.152-153, p.373-381, 2002.
- YOKOKAWA, H.; HORITA, T. Cathodes. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003. p.119-148.
- SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, v.135, p.305-313, 2000.
- 47. RALPH, J. M.; SCHOELER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.*, v.36, p.1161-1172, 2001.
- FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, v.162, n.1, p.30-40, 2006.
- 49. SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Oxygen ion conductors. *Mater. Today*, v.March, p. 30-37, 2003.
- 50. TIFFÉE, E. I.; WEBER, A.; HERBSTRITT, D. Materials and technologies for SOFC-components. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p.1805-1811, 2001.
- ISHIHARA, T.; SAMMES, N.M.; YAMAMOTO, O. Electrolytes. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003. p.83-118.
- BADWAL, S.P.S. Effect of dopant concentration on the grain boundary and volume resistivity of yttria-zirconia. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.6, p.1419-1421, 1987.

- BADWAL, S.P.S.; SWAIN, M.V. ZrO₂-Y₂O₃: electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.4, p.487-489, 1985.
- GUO, X.; YUAN, R.-Z. Grain boundary ionic conduction of zirconia-based solid electrolyte: idea and practice. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.14, p. 499-502, 1995.
- 55. GREEN, D. J.; HANNINK, R.H.J.; SWAIN, M.V. *Transformation toughening of ceramics*. Boca Raton, FI: CRC, 1989.
- MIHN, N. Soild oxide fuel cell technology features and applications. Solid State lonics, v. 174, p. 271-277, 2004.
- 57. MARTI, A. Inert bioceramics (Al₂O₃, ZrO₂) for medical application. *Int. J. Care Injured*, v.31, p. S-D-33-36, 2000.
- DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; BARTOLOMÉ, J. F.; REQUENA J.; MOYA, J. S.; TORRECILLAS, R.; DÍAZ, L.. A. Lowtemperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 23, p. 2975-2982, 2003.
- VISWANATH, R. N.; RAMASAMY, S. Preparation and study of YSTZ-Al₂O₃ nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, v.34, 1999.
- LAKIZA, S. M.; LOPATO, L. M. Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria. *J. Am. Ceram. Soc.*, n. 80, v.4, p.893-902, 1997.
- HE, Y. J.; WINNUBST, A. J. A.; SCHIPPER, D. J.; BURGGRAAF, A. J.; VERWEIJ, H. Effects of a second phase on the tribological properties of Al₂O₃ and ZrO₂ ceramics. *Wear*, v.210, p.178-187, 1997.

- 62. BASU, B.; VLEUGELS, J.; BIEST, O. V. D. ZrO₂-Al₂O₃ composites with tailored toughness. *J. Alloys Compd.*, v.372, p.278-284, 2004.
- 63. SZUTKOWSKA, M. Fracture resistance behavior of alumina-zirconia composites. *J. Mater. Process. Technol.*, v.153-154, p.868-874, 2004.
- KWON, N., KIM, G., SONG, H.S., LEE, H. Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.*, v.A299, p.185-194, 2001.
- BRINKIENE, K.; KEZELIS, R. Effect of alumina addition on the microstructure of plasma sprayed YSZ. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.15, p. 2181-2184, 2005.
- NAVARRO, L. M.; RECIO, P.; JURADO, J.R.; DURAN, P. Preparation and properties evaluation of zirconia-based/Al₂O₃ composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems - Part II Sintering behaviour and microstructural development. *J. Mater. Sci.*, v.30, p. 1939-1948, 1995.
- BUTLER, E.P.; DRENNAN, J. Microstructural Analysis of Sintered High-Conductivity Zirconia with Al₂O₃ Additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.65, n.10, p.474-478, 1982.
- SHARIF, A.A., MECARTNEY, M.L., Superplasticity in Cubic Stabilized Zirconia with 10wt % alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, n.7, p.2041-2047, 2004.
- BHARGAVA, P.; PATTERSON, B. R. Quantitative characterization of indentation crack path in a cubic zirconia-10 mol% alumina composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n.7, p.1863-1867, 1997.

- YUZAKI, A.; KISHIMOTO, A. Effects of alumina dispersion on ionic conduction of toughened zirconia base composite. *Solid State Ionics*, v.116, p. 47-51, 1999.
- DOTELLI, G.; NATALI SORA, I.; SCHMID, C.; MARI, C. M. Composite materials as electrolytes for solid oxide fuel cells: simulation of microstructure and electrical properties. *Solid State Ionics*, v. 152-153, p. 509-515, 2002.
- BADWAL, S.P.S.; CIACCHI, F.T.; ZELIZKO, V. The Effect of Alumina Addition on the Conductivity, Microstructure and Mechanical Strength of Zirconia - Yttria Electrolytes. *Ionics*, v.4, p.25-32, 1998.
- GUO, X.; YUAN, R. Roles of alumina in zirconia-based solid electrolyte. J.
 Mater. Sci., v.30, p. 923-931, 1995.
- LYEBYE, D.; LIU, Y.-L. A study of complex effects of alumina addition on conductivity of stabilized zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.26, p.599-604, 2006.
- MORI, M.; ABE, T.; ITOH, H.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; KAWAHARA,
 T. Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.74, p.157-164, 1994.
- MADANI, A.; CHEIKH-AMDOUNI, A.; TOUATI, A.; LABIDI, M.; BOUSSETTA, H.; MONTY, C. Ionic conductivity of 4 mol %, 9.5 mol % YSZ nanomaterials and (9.5 mol%) YSZ_{0.98} - (Al₂O₃)_{0.02} nanocomposites. *Sensor Actuator B Chem.*, v. 109, p.107-111, 2005.
- CICKA, R.; TRNOVCOVÁ, V.; STAROSTIN, M. Yu. Electrical properties of alumina-zirconia eutetic composites. *Solid State Ionics*, v.148, p. 425-429, 2002.

- MORENO, J. M. C.; YOSHIMURA, M. Rapidly solidified eutetic composites in the system Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂: ternary regions in the subsolidus diagram.
 Solid State Ionics, v. 155-154, p. 311-317, 2002.
- HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, p.461-487, 2000.
- BLUMENTHAL, W.B. *The chemical behaviour of zirconium*. Princeton,
 N.J.: D. Van Nostrand, 1958.
- 81. STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.
- TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO₂. *Acta Crystallogr.*, v.15, n.11, p.1187, 1962.
- SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. Introduction to SOFC. In: SINGHAL, S.C.; KENDALL, K. (Eds.). *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. New York, NY: Elsevier, 2003. p.1-22.
- SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.*, v.10, p.1527-1535, 1975.
- 85. GITZEN, W. *Alumina as a Ceramic Material*. Columbus, Ohio. The American Ceramic Society, 1970.
- WEFERS, K. Nomenclature, Preparation, and Properties of Aluminum Oxides, Oxide Hydroxides and Trihydroxides. In: HART, L.D. *Alumina chemicals: Science and technology handbook*. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990. p.13-22.

- COOK, L.P. Phase Equilibria of Alumina. In: HART, L.D. *Alumina chemicals: Science and technology handbook*. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990. p.49-71.
- OSAWA, M.; NISHIO, Y. Thermal stabilization of gamma-alumina with modification of lanthanum throught homogeneous precipitation. *J. Alloys Comp.*, v.374, p.397-400, 2004.
- SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Mater. Res.*, v.3, n.4, p.104-114, 2000.
- 90. GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B. Thermal structure determination of γ-Al₂O₃. *Phys. Rev. B.*, v.65, p.0121011-4, 2001.
- HONG, J. S.; DE LA TORRE, S. D.; MIYAMOTO, K.; MIYAMOTO, H.; GAO, L. Crystallization of Al₂O₃ / ZrO₂ solid solution powders prepared by coprecipitation. *Mater. Lett.*, v.37, p.6-9, 1998.
- CIHY, P. Fused Alumina- Pure and Alloyed as an Abrasive and Refractory Material. In: HART, L.D. *Alumina chemicals: Science and technology handbook*. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990. p.393-426.
- LEISER, D. B. Space Thermal Protection. In: HART, L.D. *Alumina chemicals: Science and technology handbook*. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990. p.535-532.
- HUANG, T., PARRISH, W., MASCIOCCHI, N., WANG, P. Derivation of d-values from digitized X-ray and syncroton diffraction data. *Adv. X-Ray Anal.*, n.33,p.295 (1990).

- 95. DEVILLE, S.; CHEVALIER, J., FANTOZZI, G., BARTOLOMÉ, J. F.; REQUENA, J.; MOYA, J. S.; TORRECILLAS, R.; DÍAZ, L. A. Lowtemperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p. 2975-2982, 2003.
- SHI, J.L., LI, B.S., RUAN, M.L., YEN, T.S. Processing of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composites. I: Preparation and characterization of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composite powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.15, p. 959-965, 1995.
- JOHNSON JR., D. W. Nonconventional powder preparation techniques.
 Am. Ceram. Soc. Bull., v.60, p.221-224, 1981
- LIN, K.-L.; LIN, T.-H. Coprecipitated Zirconia-Alumina Powders. *Mater. Sci. Eng. A*, v.111, p. 211-216, 1989.
- 99. SINGH, V.K., SINHA, R.K. Preparation of alumina by a combined precipitation and gelation process. *Mater. Lett.*, V.18, p.201-206, 1994.
- QIU, H.; GAO, L.; FENG, C.; GUO, J.; YAN, D. Preparation and characterization of nanoscale Y-TZP powder by heterogeneous azeotropic distillation. *J. Mater. Sci.*, V.30, p. 5508-5513, 1995.
- KALISZEWSKI, M. S.; HEUER, A. H. Alcohol interactions with zircônia powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (6), p. 1504-1509, 1990.
- VISWANATH, R. N.; RAMASAMY, S. Preparation and study of YSTZ-Al₂O₃ nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, n.34, p. 2879-2886, 1999.
- DOMINGUEZ, J.M.; HERNANDEZ, J.L.; SANDOVAL, G. Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods. *App. Catal.*, A 197, p. 119-130, 2000.
- 104. KIKKAWA, S.; KIJIMA, A; HIROTA, K.; YAMAGUCHI, O. Soft solution preparation methods in a ZrO₂-Al₂O₃ binary system. *Solid State Ionics*, v.151, p. 359-364, 2002.
- JAYASEELAN, D. D.; RANI, D. A.; NISHIKAWA, T.; AWAJI, H.; GNANAM,
 F. D. Powder characteristics, sintering behavior and microstructure of solgel derived ZTA composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.267-275, 2000.
- JAYASEELAN, D. D.; AWAJI, H.; GNANAM, F. D; NISHIKAWA, T. Pressureless sintering of sol-gel derived alumina-zirconia composites. *Mater. Sci. Eng. A*, v.256, p. 265-270, 1998.
- 107. BRODHAG, C.; BACH, J. P.; THÉVENOT, F.; DELETTER, M. Microstructure of zirconia toughened alumina through different precursor routes. *Mater. Sci. Eng. A*, v.109, p.53-59, 1989.
- READEY, M.J., KEE, R., HALLORAN, J.W., HEUER, A.H. Processing and Sintering Ultrafine MgO-ZrO₂ and (MgO, Y₂O₃)-ZrO₂ Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 6, p. 1499-1503, 1990.
- SHAN, H., ZHANG, Z. Preparation of Nanometre-Sized ZrO₂/Al₂O₃ Powders by Heterogeneous Azeotropic Distillation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.17, p.713-717, 1997.
- 110. MARCOS, P.J.B. Produção e caracterização de eletrólitos sólidos cerâmicos de ZrO₂ para sensores de oxigênio conformados através da técnica de eletroforese, 2001. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- NAKAJIMA, S., SHIMADA, S. Thermal decomposition of zirconia-alumina gels prepared by the electrochemical method. *Solid State Ionics*, v.101-103, p.131-135, 1997.

- 112. NAVARRO, L. M.; RECIO, P.; JURADO, J.R.; DURAN, P. Preparation and properties evaluation of zirconia-based/Al₂O₃ composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems - Part I Powder Preparation and characterization. *J. Mater. Sci.*, v.30, p. 1931-1938, 1995.
- SHI, J. L.; GAO, J. H.; LI, B. S.; YEN, T. S. Processing of Nano-Y-TZP/Al₂O₃ Composites. II: Compaction and Sintering Behavior os Nano-Y-TZP/Al₂O₃ Composite Powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.15, p. 967-973, 1995.
- BRINKIENE, K.; KEZELIS, R. Effect of alumina addition on the microstructure of plasma sprayed YSZ. *J. Eur. Ceram. Soc.*, n.25, p. 2181-2184, 2005.
- 115. MENEZES, C.A.B. Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia – céria – ítria. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 116. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. 1983. (ASTM C 20- 80a) In: ANNUAL book of ASTM standards. Section 15: General products, chemical specialities and use products. v.15.01, p.7-9.
- PINTO, L.C.M.; VASCONCELOS, V.; VASCONCELOS, W.L.; BRESSIANI, J.C. An algorithm of digital image processing applied to quantification of grains with discontinuous boundaries. *Acta Microscopica*, v.5, p.168-9, 1996.

- 118. Image-Pro Plus image processing & analysis software, versão 4.1.0.0. Media Cybernetics – Silver Spring, USA. Disponível em: http://www.mediacy.com/index.aspx?page=ImageProFamily. Acesso em 19/4/2007.
- 119. CCP14 Homepage. Collaborative Computational Project Number 14 for Single Crystal and Powder Diffraction. Disponível em: http://www.ccp14.ac.uk/>. Acessado em 01/07/2006.
- IOST, A.; BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact? *J. Mater. Sci.*, v.31, p.3573-3577, 1996
- PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p.865-872, 1989.
- PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test. Part 2 – Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p.961-976, 1989.
- ANTIS, G.R; CHANTIKUL P.; LAWN, B. R.; MARSHALL; D. B. A critical evaluation of indentation techniques for determining fracture toughness: I, direct crack measurement. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.64, p.533-538, 1981.
- 124. MacDONALD, J.R. *Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems*. New York, N.Y.: Jonh Wiley & Sons, 1987.
- 125. LAZAR, D.R.R. Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- 126. FANCIO, E. Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa das fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-X. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 127. RICHERSON, D.W. *Modern Ceramic Engineering*. New York, N.Y. Marcel Dekker, 1982.