



DELINEAMENTO DE EXPERIMENTO APLICADO AO PROCESSAMENTO DA CERÂMICA YSZ VIA SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE ELÉTRICA PULSADA

Dayane P. Bravo

Gustavo V. Loch

dayaneperezbravo@hotmail.com

gustavo.gvalentim@gmail.com

Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Av. Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 210, 81530-900, Paraná, Curitiba, Brasil

Leandro da Conceição

Nério Vicente Júnior

leandro.conceicao@pr.senai.br

nerio.vicente@pr.senai.br

Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI) - Avenida Comendador Franco, 1341, 80215-090, Paraná, Curitiba, Brasil

Valmir R. da Silva

lawmirmdo@gmail.com

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Campus Reitor João David Ferreira Lima, 88040-900, Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

Resumo. *Este trabalho apresenta um modelo de controle baseado em delineamento de experimentos (D.O.E., do inglês Design of Experiments), que caracteriza as variáveis controláveis determinantes envolvidas no desenvolvimento de novos materiais de alto desempenho, quando um equipamento de sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS, do inglês Spark Plasma Sintering) é utilizado. Estes materiais são requisitados por vários ramos da indústria, tais como automobilístico, aeronáutico, espacial e biomédico. Por meio da técnica de planejamento fatorial completo, os níveis de granulometria do pó e de temperatura de processamento alcançaram resultados coerentes com dados da literatura no processo de sinterização da cerâmica zircônia estabilizada com ítria (YSZ, do inglês Yttria Stabilized Zirconia). Os resultados de densidade aparente obtidos satisfazem os requisitos de eficiência da YSZ para uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cell).*

Palavras-chave: *Delineamento de experimentos, Spark plasma sintering, Zircônia estabilizada com ítria, Sinterização por corrente elétrica pulsada.*

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível convertem continuamente a energia química de um combustível e de um oxidante em energia elétrica, de maneira similar a uma bateria, composta de ânodo, cátodo e eletrólito denso baseado, neste trabalho, em zircônia estabilizada com ítria, a qual fornece corrente elétrica de maneira contínua. Estes dispositivos de geração de energia alternativa vêm sendo utilizados em diversas áreas, como na geração de energia estacionárias e engenharia espacial, onde são empregadas como fonte de energia para ônibus espaciais (Florio, 2004).

O processo de sinterização de cerâmicas do tipo YSZ é uma etapa fundamental para obtenção de materiais com excelentes propriedades físico-químicas. Dentre as técnicas modernas empregadas na obtenção de cerâmicos de alta performance está a técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada. Há um equipamento de SPS no Instituto Senai de Inovação (ISI) em Eletroquímica, situado no Campus da Indústria da Federação das Indústrias do Estado do Paraná (FIEPR) em Curitiba (PR). O equipamento tem sido utilizado para realizar pesquisas em diferentes tipos de materiais a fim de atender demandas de indústrias e empresas interessadas nessa tecnologia (Batista, 2014).

O ISI, por meio do equipamento de SPS, vem desenvolvendo novos materiais cerâmicos, com alta condutibilidade elétrica, aplicados em células a combustível, pois a condutibilidade elétrica é voltada à funcionalidade do material. Quanto maior a condutibilidade elétrica à alta temperatura, mais eficiente será a célula a combustível. Tal funcionalidade é obtida satisfatoriamente se utilizado o processamento via SPS (Munir *et al.*, 2006).

O desenvolvimento de materiais cerâmicos necessita de várias formas de combinações de matéria-prima, de variações de concentrações, de faixas de temperaturas e de tempo de sinterização, dentre outros fatores envolvidos no processo. Para reduzir a quantidade de experimentos no desenvolvimento de produtos, pode-se utilizar uma ferramenta estatística conhecida como delineamento de experimentos DOE. Para estabelecer qual a melhor maneira de executar o processamento de um material, conforme as características estabelecidas, utiliza-se a análise de variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*) (Montgomery, 2009).

Este trabalho apresenta uma proposta de redução da quantidade de experimentos, por meio da ferramenta delineamento de experimentos, e também quantificar, por meio da análise de variância, as características do material cerâmico YSZ, utilizado como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido SOFC para alta temperatura de operação (1000 °C), quando sinterizado por corrente elétrica pulsada.

Por meio da técnica de planejamento fatorial completo, os níveis de granulometria do pó e de temperatura de processamento alcançaram resultados coerentes com dados da literatura no processo de sinterização da cerâmica estudada. Os resultados de densidade aparente satisfazem os requisitos de eficiência da YSZ para uso como eletrólito sólido em células a combustível.

O artigo está organizado conforme segue: na seção 2, o processamento por corrente elétrica pulsada, o delineamento do experimento e a análise de variância são explicados com mais detalhes; na seção 3, os resultados dos experimentos amostrais são apresentados e analisados; por fim, na seção 4 são apresentadas as conclusões obtidas e também os próximos passos que estão sendo realizados para a continuidade desse estudo.

2 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA E PROPOSTA ESTATÍSTICA

2.1 Sinterização por corrente elétrica pulsada

Existem técnicas tradicionais e inovadoras de sinterização em um sistema (Brito *et al.*, 2008). Dentre as técnicas inovadoras está a sinterização por corrente elétrica pulsada, que utiliza temperaturas e tempos de processamento inferiores aos utilizados em técnicas convencionais para obter alta densificação dos pós, resultando também em mínimo crescimento de grãos (Trombini *et al.*, 2007). Quando se utiliza altas temperaturas para atingir alta densificação, acontece o crescimento de grãos, e isso é indesejado, pois reduz a resistência mecânica e a eficiência do material (Furlan, 2013), o que é válido para a cerâmica em estudo.

A Fig. 1 ilustra o sistema de um equipamento de sinterização por corrente elétrica pulsada, onde se coloca o pó em uma matriz, comumente feita de grafite, aplica-se compressão uniaxial por meio de punções e, simultaneamente, aplica-se corrente elétrica direcional pulsada para geração de calor por efeito Joule, formando um tipo de “solda fria”, sem recorrer à fusão (Moro *et al.*, 2007).

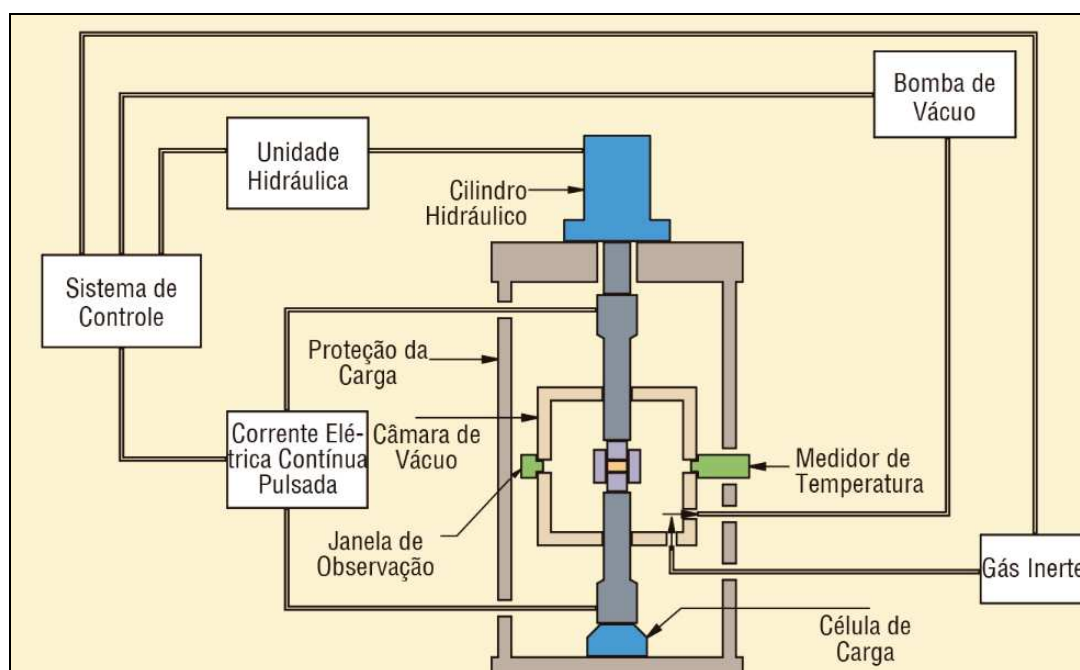


Figura 1. Configuração típica do sistema de sinterização por corrente elétrica pulsada.

Fonte: Adaptado de Aalund (2010).

Com o objetivo de produzir materiais com boas características de densidade, a YSZ foi selecionada, pois além da condutividade iônica a alta temperatura, esta cerâmica também possui boa resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, elevada dureza e estabilidade química em temperaturas elevadas. Estas propriedades ajudam a explicar o motivo pelo qual a YSZ é aplicada em SOFC. Um material para ser aplicado como eletrólito de SOFC precisa ser impermeável, ou seja, sem poros comunicantes, para que não haja passagem de gás, mas que haja uma alta condutividade iônica (Mengucci, 2005).

Visto que a densidade e a estabilidade da fase são propriedades importantes da YSZ, isso permite que o estudo seja voltado apenas às alterações causadas pela temperatura do processo de sinterização. De acordo com o diagrama de fase do material, ilustrado na Fig. 2, esta

pesquisa foi limitada à fase cúbica, restringindo a variação de temperatura dos processamentos.

A problemática no processamento surgiu quando se percebeu que há diferença de temperatura entre a matriz condutora elétrica e o pó de YSZ, um típico condutor iônico. Dessa forma, a temperatura no material, atingida durante o processamento, pode ser menor que a temperatura medida na matriz, e essa diferença até o momento não pode ser medida, pois não há um método eficiente que efetue esse cálculo. Porém, a variação térmica é mais fácil de ser controlada, em comparação com as demais variáveis do processo como, por exemplo, a geometria da peça exigida pelo cliente e o tamanho das partículas do pó do lote em estudo.

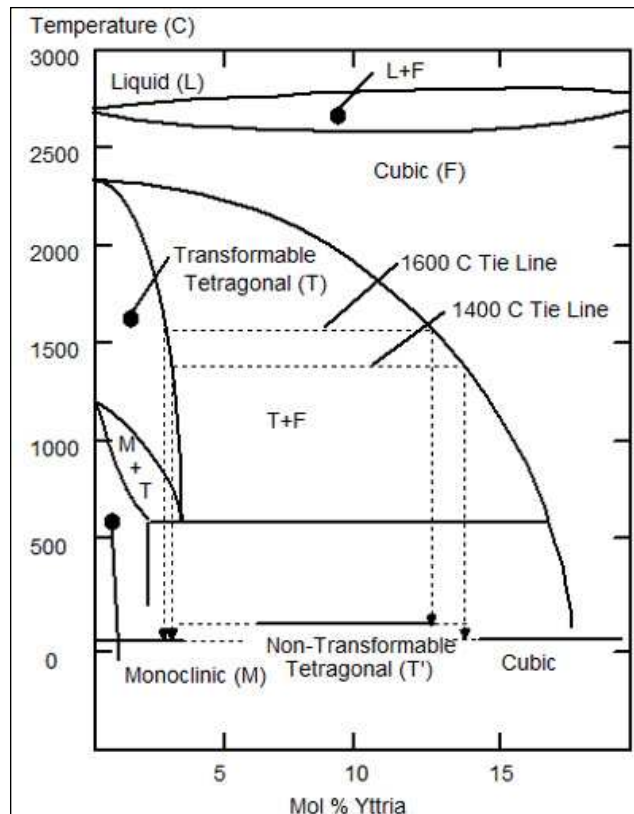


Figura 2. Diagrama de fase zircônia-ítria

Fonte: INSACO Inc. (2011)

Como solução alternativa para esse problema, a técnica de delineamento experimental será usada, visto que a mesma não necessita da informação exata da temperatura no pó durante o processamento, mas apenas dos ajustes da máquina, possibilitando assim, um direcionamento à eficiência desejada do material. Além disso, a técnica será utilizada para reduzir a quantidade de experimentos necessários e a análise da variância será utilizada para controlar a qualidade e confiabilidade da produção dos materiais com propriedades adequadas e de alto desempenho.

2.2 Técnicas estatísticas

O delineamento de experimentos é uma ferramenta estatística voltada para o controle de qualidade e é muito usada para evitar custos desnecessários nos processos de produção e, além disso, para reduzir o tempo de desenvolvimento de novos produtos. Ao planejar quais

experimentos devem ser efetuados, com o uso do resultado dos mesmos, é possível obter um modelo de regressão dos dados encontrados e, por meio desse modelo, gera-se um gráfico de superfície de resposta. A projeção do gráfico de superfície de resposta é um gráfico de contorno, que auxilia na interpretação dos resultados do experimento. Como exemplo desse tipo de auxílio, pode-se citar a identificação de curvatura na superfície de resposta, que é um indicativo do efeito de interação de fatores. Além disso, as superfícies permitem analisar valores particulares, situados entre os valores analisados nas amostras, proporcionando maior controle dos fatores (Montgomery, 2009).

Para aperfeiçoar as características de um produto, deve-se reduzir a variação causada no processo. A ANOVA é um método estatístico que permite identificar quais parâmetros que influenciam no desempenho do produto, funcionando como uma ferramenta de decisão estatística segura e possibilitando controle do erro experimental. Além disso, esse método mostra a influência causada pela interação entre os fatores, o que não é possível de obter estudando as variações caso a caso. O teste F auxilia na decisão garantindo um nível de confiança quanto a certeza da diferença significativa da influência dos fatores (Ross, 1991).

Uma técnica estatística muito utilizada para verificar a suposição de linearidade nos efeitos dos fatores de um delineamento com dois níveis é a adição de pontos centrais. A vantagem é que a técnica não afeta as estimativas já obtidas no delineamento. Consiste basicamente em rodar tratamentos com os valores intermediários dos fatores com níveis contínuos. Caso haja curvatura significativa, deve-se ajustar o delineamento para que tenha mais níveis (Montgomery, 2009).

3 EXPERIMENTOS AMOSTRAIS

Como o objetivo deste trabalho é desenvolver um material com alta densidade (acima de 95%), a variável resposta foi a densidade aparente de cada amostra, medida após a sinterização. Definida a variável resposta, foram analisados quais os possíveis fatores que influenciam o processo de sinterização, e foram selecionados a granulometria do pó e temperatura de sinterização como os mais influentes nos resultados de densidade. Os níveis de granulometria (dimensão das partículas do pó) foram a micrométrica e a nanométrica, disponibilizados pelo ISI Eletroquímica, em lotes de um quilograma de YSZ cada. As temperaturas de sinterização usadas foram 1000 e 1200 °C. Os demais fatores do processo foram fixados e serão apresentados a seguir.

Os parâmetros fixos determinados para a confecção das amostras dos experimentos foram: massa do pó de 0,52 g; 50 MPa de pressão de compactação; taxa de aquecimento e de resfriamento de 100 °C/min; 5 minutos de patamar na temperatura de sinterização; matriz de grafite com diâmetro de 10 mm. O forno de SPS utilizado foi o modelo SPS 10-4 fabricado pela GT Advanced Technologies, de propriedade do ISI Eletroquímica, mostrado na Fig. 3.

Foi utilizado o delineamento fatorial completo de dois fatores com dois níveis. A vantagem de utilizar esse método é a possibilidade de obter informações aproximadas de temperaturas que não foram testadas nas amostras com base no modelo de regressão. Foram rodadas três réplicas do delineamento, onde cada réplica possuía 4 combinações de tratamentos. Com os dados obtidos no delineamento, a técnica da análise da variância foi aplicada, para verificar a influência causada pela mudança dos níveis dos fatores definidos, sempre ao nível de significância de 5%, ou seja, nível de 95% de confiança. Foi utilizado o Minitab® 2013 (versão 17.1.0) para efetuar os cálculos estatísticos e plotar os gráficos de análise de Pareto e de resíduos.

Todas as amostras tiveram a seguinte preparação: a medida de 0,52 gramas do pó foi colocada na matriz de grafite com 10 milímetros de diâmetro interno. Dois discos de folha de

carbono foram colocados sob e sobre o pó, para evitar contato direto do pó com outros componentes do conjunto. Em seguida, discos de 3 milímetros de altura de alumina foram colocados sob e sobre as folhas de carbono, com o objetivo de isolar eletricamente o material, evitando o fluxo de corrente elétrica através do pó, efetuando o aquecimento por meio de condução. Mais dois discos de folha de carbono foram inseridos, novamente para evitar contato, agora entre os discos de alumina e os punções. A matriz foi fechada com os punções de grafite mencionados acima, em ambos os lados. A matriz foi inserida no forno do SPS e se aplicou a pré-compactação de 10 MPa. O forno foi fechado, o ar interno foi removido para obtenção de vácuo parcial, onde a pressão interna da câmara do forno foi programada para atingir 0,0005 Pa.

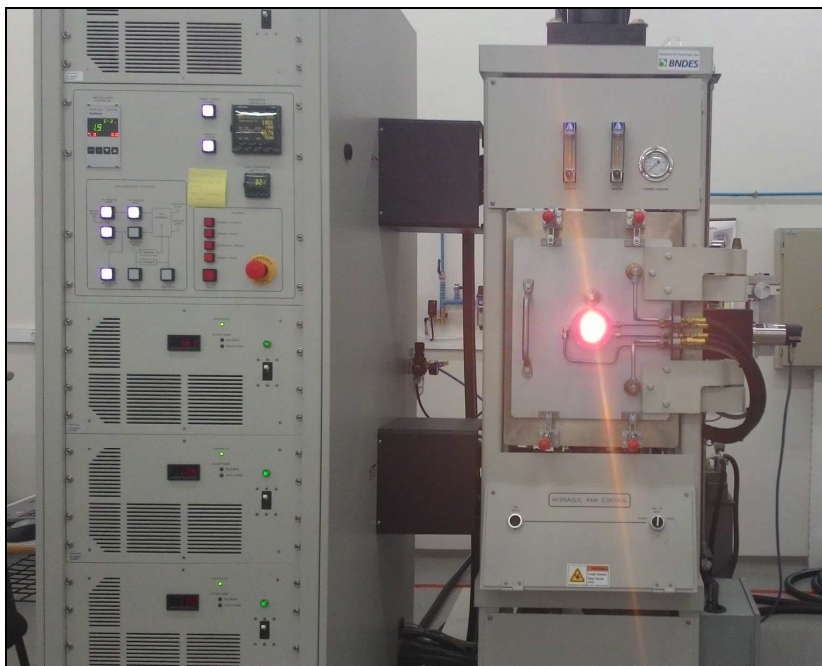


Figura 3. SPS GT Advanced Technologies SPS 10-4 em operação.

Fonte: Os autores

O processo de sinterização foi realizado da seguinte forma: como o pirômetro mede somente temperaturas acima de 450 °C, a pressão de compactação foi aumentada de 10 MPa para 20 MPa, em seguida a corrente elétrica foi delimitada em 10 % da capacidade do equipamento até que se atingisse a temperatura de 600 °C (procedimento indicado pelo fabricante do equipamento de SPS). Então a matriz foi aquecida a uma taxa de 100 °C/min até atingir a temperatura de sinterização definida para a amostra. O tempo que a amostra permanecia na temperatura de sinterização foi de 5 minutos. Em seguida a matriz foi resfriada a 100 °C/min até a temperatura ambiente e em seguida foi removida a pressão de compactação. O vácuo foi quebrado e a matriz foi desmontada para retirada da amostra sinterizada.

A medição da característica de densidade foi realizada pelo método de Arquimedes, utilizando imersão em água destilada, onde cada amostra foi pesada a seco e em seguida posta por duas horas em água destilada com uma temperatura de 90 °C. Em seguida, foi medida a massa em imersão, também em água destilada. Com a variação do peso, determinou-se a densidade aparente da amostra. Procedimento sugerido por Grosso (2012).

A Tabela 1 mostra os dados obtidos após terem sido rodadas as três réplicas dos tratamentos definidos no delineamento fatorial completo de dois fatores com dois níveis.

Tabela 1. Densidade aparente da YSZ do delineamento fatorial completo

Temperatura (°C)	Granulometria	Densidade (g/cm ³)		
		Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
1000	Micro	5,627	5,888	5,914
1000	Nano	5,705	5,734	5,766
1200	Micro	5,575	5,770	5,889
1200	Nano	5,792	5,915	5,853

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos com os pontos centrais. A análise da variância obtida pelo Minitab é apresentada na Tabela 3.

Tabela 2. Densidade aparente da YSZ dos pontos centrais

Temperatura (°C)	Granulometria	Densidade (g/cm ³)	
		Réplica 1	Réplica 2
1100	Micro	5,880	5,836
1100	Nano	5,770	5,737

Tabela 3. ANOVA densidade aparente da YSZ

	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-P
Granulometria	1	0,000716	0,000716	0,06	0,805
Temperatura	1	0,002133	0,002133	0,19	0,67
Interação	1	0,025208	0,025208	2,26	0,161
Curvatura	1	0,001210	0,001210	0,11	0,748
Erro	11	0,122660	0,011151		
Total	15	0,151927	0,010128		

Onde GL é o grau de liberdade, SQ é a soma dos quadrados e QM é o quadrado médio.

O Sumário do Modelo, fornecido pelo Minitab, verificou que o modelo de regressão obtido com esses fatores caracteriza apenas 19,26 % do processo. Além disso, nenhum fator apresentou ter influência significativa na característica de densidade. Portanto, uma conclusão inicial obtida a partir desses dados foi de que os fatores envolvidos no delineamento, tanto os fixos quanto as variáveis, não representam significância na característica de densidade aparente da YSZ.

Para solucionar esse problema, levou-se em consideração a difusão de carbono nas amostras devido à sinterização. Visto que o carbono influencia na densidade, fez-se necessário remover o carbono difundido nas amostras. Para o tratamento para a remoção de carbono das amostras sinterizadas, as amostras foram colocadas em um forno Mufla Jung e foram aquecidas até atingir 800 °C com uma taxa de 10 °C/min. O tempo de patamar foi de oito horas. A taxa de resfriamento também foi de 10 °C/min. Esse tratamento foi baseado em

Garbayo (2012). Após esse tratamento, as mesmas amostras foram novamente medidas e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Densidade aparente da YSZ com remoção de carbono

Temperatura (°C)	Granulometria	Densidade (g/cm ³)		
		Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
1000°C	Micro	5,814	5,952	5,939
1000°C	Nano	5,878	5,627	5,793
1100°C	Micro	5,944	5,895	
1100°C	Nano	6,003	6,034	
1200°C	Micro	5,530	5,781	5,789
1200°C	Nano	5,814	5,933	5,770

Na Tabela 5 os resultados obtidos pela ANOVA são apresentados e, dessa vez, o Sumário do Modelo fornecido pelo Minitab verificou que o modelo caracteriza 58,47 % do processo. Isso indicou a importância da remoção de carbono antes que a medição de densidade seja realizada, para que os dados se tornem confiáveis. O modelo de regressão é apresentado na Eq. (1), onde D é a densidade aparente, G é o nível de granulometria, T é o nível de temperatura e P é o ponto central.

$$D = 6,156 - 0,742 G - 0,000322 T + 0,000687 GT + 0,1673 \quad (1)$$

Tabela 5. ANOVA densidade aparente da YSZ com remoção de carbono

	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-P
Granulometria	1	0,002704	0,002704	0,27	0,614
Temperatura	1	0,012416	0,012416	1,23	0,29
Interação	1	0,056581	0,056581	5,63	0,037
Curvatura	1	0,084001	0,084001	8,35	0,015
Erro	11	0,110597	0,010054		
Total	15	0,266300	0,017753		

Além disso, a Tabela 5 mostra que existe curvatura, portanto deve-se aumentar a quantidade de níveis de temperatura. De acordo com os gráficos dos resíduos, o diagnóstico do modelo foi verificado, conforme apresenta a Fig. 4, pois os resíduos são aleatórios e normalmente distribuídos. Nota-se a existência de interação entre a granulometria e a temperatura de sinterização, conforme o gráfico de Pareto apresenta na Fig. 5, indicando que os fatores selecionados para o experimento influenciam na densidade aparente do material.

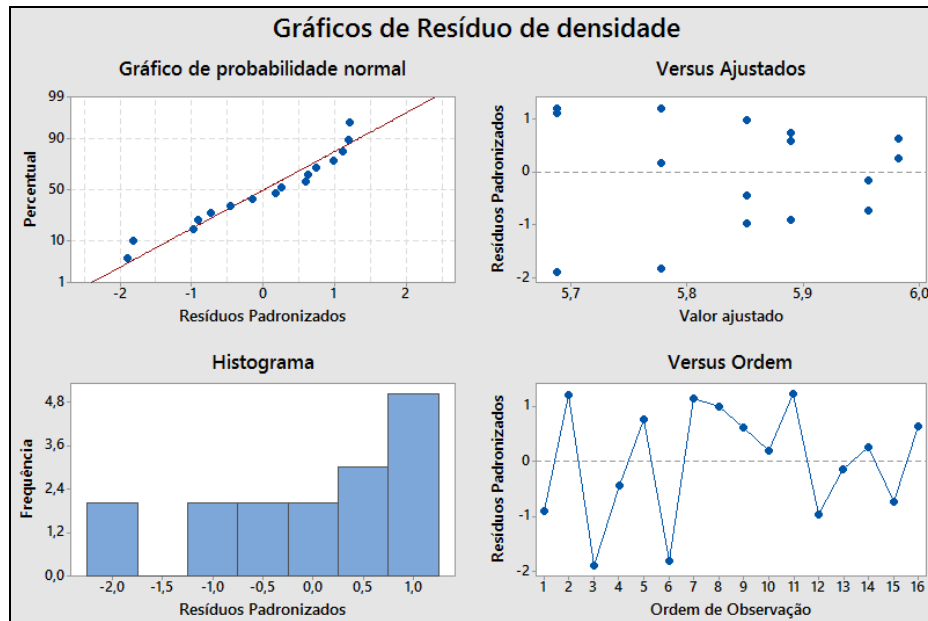


Figura 4. Gráficos dos resíduos.

Fonte: Os autores

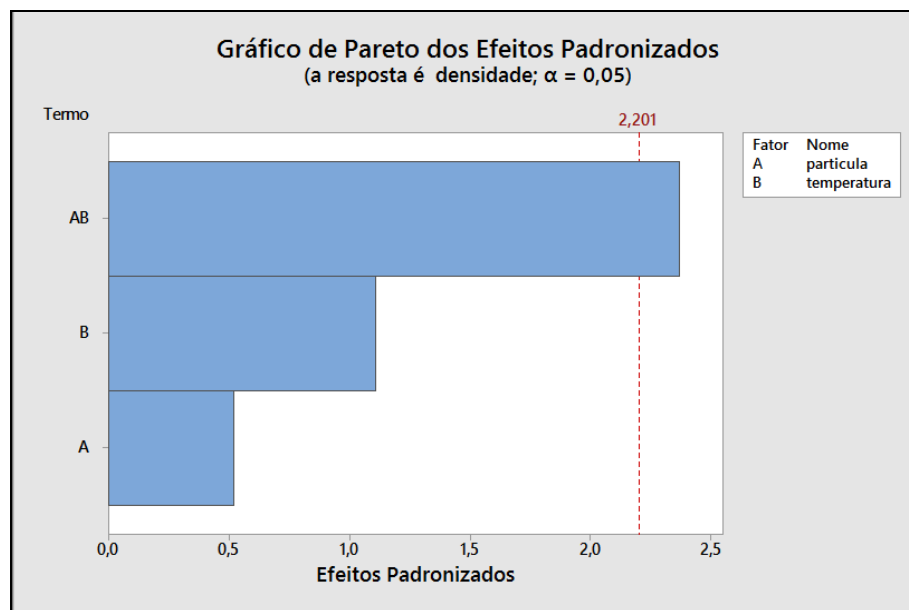


Figura 5. Gráfico de Pareto com interação significativa.

Fonte: Os autores

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concluiu-se que a difusão de carbono durante a sinterização por SPS tem forte influência no resultado de densidade aparente da cerâmica YSZ. O tratamento de remoção do carbono mostrou-se eficiente e os dados obtidos tiveram melhoras significativas. Dessa forma, foi possível obter um modelo de regressão que explica o processo com uma aproximação melhor do que o obtido sem a remoção de carbono.

Apesar do modelo de regressão com remoção de carbono ter baixa eficiência para caracterizar o processamento, a significância da interação dos fatores mostrou que os parâmetros selecionados fazem parte da caracterização do processo. Observa-se a necessidade de identificar quais os fatores, além daqueles selecionados neste trabalho e não incluídos no delineamento, devem influenciar na característica de densidade do material.

Para continuação da pesquisa será realizada a verificação da influência da alumina no processo, seguindo a mesma metodologia aqui apresentada, para que seja alcançada a melhoria desejada. Além disso, os níveis de temperatura serão aumentados devido a significância da curvatura.

Por fim, destaca-se que a utilização da ANOVA durante o desenvolvimento do estudo foi uma ferramenta importante para assegurar evidências estatísticas de que ainda existem outros fatores com grande influência na variável resposta. Caso não fosse utilizada esta técnica, dificilmente seria possível reproduzir os mesmos resultados para as mesmas configurações de parâmetros.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica, por disponibilizar recursos para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Grupo de Tecnologia Aplicada à Otimização (GTAO), ao Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia (PPGMNE), à Universidade Federal do Paraná (UFPR), à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) Campus da Indústria pelo apoio.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

Aalund, R., 2010. Revelando a Sinterização de Alto Rendimento por Plasma. *Industrial Heating*. p. 22-26. ISSN 2178-0110.

Batista, R., 2014. ISI procura máquinas para produzir ferramentas de alto desempenho. *Máquinas e Metais*. Vol.50, n.578, p. 8-9. ISSN 0025-2700.

Brito, F. I. G.; Medeiros, K. F.; Lourenço, J. M., 2008. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. *HOLOS*, vol.3, p. 204-211. ISSN 1807-1600.

Florio, D.Z.; Fonseca, F.C.; Mucillo, E. N. S; Mucillo, R., 2004. Materiais cerâmicos para célula a combustível. *Cerâmica*, vol. 50, p. 275-290. ISSN 0366-6913.

Furlan, K. P., 2013. *Estudo da Sinterização e Evolução Microestrutural de Misturas de Fe-MoS₂*. Dissertação (Mestrado), Florianópolis: UFSC.

Garbayo, I., Dezananneau, G., Bogicevic, C., Santiso, J., Gràcia, I., Sabaté, N., Tarancón, A., 2012. Pinhole-free YSZ self-supported membranes for micro solid oxide fuel cell applications, *Solid State Ionics*, vol. 216, p. 64-68, ISSN 0167-2738.

Grosso, R. L., 2012. *Densificação e Condutividade Elétrica da Zircônia-Escândio-Céria*. Dissertação (Mestrado), São Paulo: USP.

Insaco Inc., 2011. AZO Materials. The Forms and Phases of Zirconia Engineering Ceramics that Lead to High Strength and Toughness.

Mengucci, P., Barucca, G., Caricato, A. P., Di Cristoforo, A., Leggieri, G., Luches, A., Majnía, G., 2005. Effects of annealing on the microstructure of yttria-stabilised zirconia thin films deposited by laser ablation. *Thin Solid Films*, vol. 478, p. 125-131, ISSN 0040-6090.

Montgomery, D. C., 2009. *Design and analysis of experiments*. 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley.

Moro, N.; Auras, A. P., 2007. *Processos de Fabricação – metalurgia do pó e o futuro da indústria*. Florianópolis: CEFET-SC.

Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U; Ohyanagi, M., 2006. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, vol.41, p. 763-777. ISSN 0022-2461.

Ross, P. J., 1991. Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade. Ed. McGraw-Hill Ltda.

Trombini, V.; Pallone, E. M. J. A.; Munir, Z. A.; Tomasi, R., 2007. "Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂. *Cerâmica*, vol.53, n.325, p. 62-67. ISSN 0366-6913.