

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**REVESTIMENTO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI430 PARA APLICAÇÃO EM ALTA
TEMPERATURA: ÓXIDO TIPO PEROVSKITA ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) SOBRE ÓXIDO
TIPO ESPINÉLIO (NiFe_2O_4)**

Diego Afonso da Silva Lima

Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Orientadora: Professora Dra. Célia Malfatti

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**REVESTIMENTO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI430 PARA APLICAÇÃO EM ALTA
TEMPERATURA: ÓXIDO TIPO PEROVSKITA ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) SOBRE ÓXIDO
TIPO ESPINÉLIO (NiFe_2O_4)**

Diego Afonso da Silva Lima

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador (a): Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jean-Marc Stephane Lafay – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho de diplomação à minha família, em especial às minhas irmãs Luciamari e Rita de Cássia e à minha namorada Thaís Tworkowski.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela infraestrutura, material de apoio e pela oportunidade que possibilitou a realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Célia Malfatti presto meus agradecimentos pelo apoio e orientação prestada.

Ao Msc. Matias Korb e ao Msc. Gustavo Ludwig pelo apoio, dedicação, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Matheus Espíndola de Souza e Lucas Lápis Ely pela contribuição e colaboração na realização deste trabalho.

A Msc. Sandra Raquel Kunst pela contribuição à realização deste curso de mestrado.

Ao Msc. Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso e ao Msc. Leonardo Marasca, pelos conhecimentos compartilhados durante a realização deste trabalho.

Ao Msc. Tiago Falcade pelo apoio durante a realização das disciplinas do curso de mestrado.

Ao Msc. Felipe Motta pela contribuição e incentivo à realização deste curso de mestrado.

Ao meu primo Ederson e família pelo companheirismo e amizade sempre, desde muito antes da realização deste trabalho.

Ao meu primo Daniel Azevedo e meu sobrinho Yago Lima pelo companheirismo.

Aos colegas de trabalho na Projeto Metalurgia, pela disponibilidade para facilitar a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. AÇO INOXIDÁVEL	5
3.1.1. <i>Histórico</i>	6
3.1.2. <i>Classificação</i>	7
3.1.3. <i>Aços inoxidáveis ferríticos</i>	8
3.1.4. <i>Corrosão</i>	9
3.1.4.1. <i>Corrosão em alta temperatura</i>	10
3.1.4.2. <i>Corrosão Intergranular e Sensitização</i>	12
3.1.5. <i>Aplicações do aço inoxidável</i>	12
3.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	13
3.2.1. <i>Princípio de funcionamento</i>	13
3.2.2. <i>Classificação das células a combustível</i>	14
3.2.3. <i>Aplicações</i>	15
3.2.4. <i>Células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC)</i>	16
3.2.4.1. <i>Princípio de funcionamento</i>	16
3.2.4.2. <i>Principais componentes</i>	17
3.2.4.3. <i>Células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC)</i>	18
3.2.5. <i>Interconector</i>	19
3.2.5.1. <i>Aço Inoxidável Ferrítico como interconector</i>	21
3.3. SISTEMAS DE EXAUSTÃO	23
3.3.1. <i>Aços Inoxidáveis Ferríticos como componentes de sistemas de exaustão</i>	28
3.4. PROTEÇÃO PARA AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	29
3.4.1. <i>Espinélio</i>	30

3.4.2.	<i>Perovskita</i>	31
3.5.	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS	32
3.5.1.	<i>Eletrodeposição</i>	33
3.5.1.1.	Aplicação da técnica.....	33
3.5.2.	<i>Spray-Pirólise</i>	34
3.5.2.1.	Deposição do filme.....	34
3.5.2.2.	Influência da Temperatura	35
3.5.2.3.	Influência da solução.....	35
3.6.	MOTIVAÇÃO	35
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1.	ESCOPO DO PROCEDIMENTO	37
4.2.	SELEÇÃO DE MATERIAIS	39
4.3.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
4.4.	PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO PARA O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO	41
4.5.	OBTENÇÃO DA PRIMEIRA CAMADA DE REVESTIMENTO (Fe-Ni) POR ELETRODEPOSIÇÃO	41
4.6.	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA PARA O PROCESSO DE SPRAY PIRÓLISE	43
4.7.	OBTENÇÃO DA SEGUNDA CAMADA DE REVESTIMENTO (La-Sr-Co) POR SPRAY PIRÓLISE	43
4.8.	TRATAMENTO TÉRMICO PARA AS DUAS CAMADAS DE REVESTIMENTO	44
4.9.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM A DUPLA-CAMADA DE ÓXIDO	45
4.9.1.	<i>Caracterização morfológica e estrutural</i>	45
4.9.2.	<i>Caracterização quanto à aderência</i>	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	47
5.1.1.	<i>Análise de Difração de Raios-X (DRX)</i>	47
5.1.2.	<i>Análises de MEV/EDS</i>	49
5.2.	DRX APÓS REMOÇÃO MECÂNICA DO REVESTIMENTO.....	66
5.3.	MEV/EDS APÓS REMOÇÃO MECÂNICA DO REVESTIMENTO	67
5.4.	CARACTERIZAÇÃO QUANTO A ADERÊNCIA.....	70
6.	CONCLUSÕES	76
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Passividade dos aços cromo, expostos à corrosão atmosférica industrial por 10 anos (fonte: [2])	5
Figura 3.2 Diagrama de Schaeffler mostrando a quantidade de ferrita e austenita presentes em soldas como função de cromo e níquel equivalentes (fonte:[21]).....	7
Figura 3.3 Diagrama de Ellingham (fonte:[2]).....	12
Figura 3.4 Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptada de [33]).....	14
Figura 3.5 Sistema estacionário residencial de geração de energia (fonte:[40])	16
Figura 3.6 Fenômenos de transporte interno em uma célula a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptado de [45])......	17
Figura 3.7 a)Diagrama esquemático dos componentes de uma pilha de células a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptado de [46]). b) Imagem de uma pilha de células a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptado de [46]).	18
Figura 3.8 Tendências de regulação das emissões nos EUA (fonte:[69])	24
Figura 3.9 Tendências de regulação das emissões na Europa (fonte:[69])	25
Figura 3.10 Esquema de um sistema de exaustão veicular (fonte:[69]).	28
Figura 3.11 Estrutura do espinélio. Os cátions A^{2+} e B^{3+} são dispostos pelos sítios coordenados octaedricamente (p) e tetraedricamente (q) sobre os ânions O^{2-} (fonte:[78]).....	31
Figura 3.12 Temperatura de transição da fase de estrutura romboédrica para a cúbica, na LSC (adaptado de [86])	32
Figura 4.1 Fluxograma dos procedimentos realizados para a obtenção da dupla camada de óxidos proposta neste trabalho.	37
Figura 4.2 Fluxograma dos tipos de caracterizações realizadas para os substratos revestidos, estudados neste trabalho.	39
Figura 4.3 Célula eletroquímica utilizando o método galvanostático (fonte:[8]).	42
Figura 4.4 Imagem do pH-metro utilizado da marca Sanxin, modelo PHS-3D.....	43
Figura 4.5 Equipamentos e montagem utilizados no processo de spray pirólise.	44
Figura 4.6 Classificação do nível de adesão de acordo com a norma ASTM D-3359 [99]	46
Figura 5.1 Difratoograma de Raios-x das amostras trabalhadas conforme fluxograma da Figura 4.1	47
Figura 5.2 Diagrama esquemático do efeito barreira ao O_2 da camada de perovskita e da migração de O_2 da camada de espinélio para a camada de perovskita	49
Figura 5.3 Imagens obtidas por MEV das amostras revestidas e tratadas conforme fluxograma da Figura 4.1	50
Figura 5.4 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 1 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La;	

c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	51
Figura 5.5 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	53
Figura 5.6 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	54
Figura 5.7 Imagens adquiridas por MEV topo do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1.	55
Figura 5.8 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 1 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	58
Figura 5.9 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 1 conforme fluxograma da Figura 4.1.; b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.....	59
Figura 5.10 Diagrama esquemático do efeito barreira ao Cr da camada de espinélio + efeito barreira ao O ₂ da camada de perovskita	60
Figura 5.11 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	61
Figura 5.12 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 2 conforme fluxograma da Figura 4.1.; b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.	62
Figura 5.13 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	64
Figura 5.14 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 3 conforme fluxograma da Figura 4.1.; b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.	65
Figura 5.15 Difratograma de Raios-x do Substrato metálico, do Sistema 3 e do Sistema 3 após remoção mecânica do revestimento conforme fluxograma da Figura 4.1.....	66
Figura 5.16 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1 (remoção mecânica do revestimento). a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	68

Figura 5.17 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 3 conforme fluxograma da Figura 4.1 (após remoção mecânica do revestimento); b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.	69
Figura 5.18 Teste de aderência pela Norma ASTM D-3359 para o substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1	70
Figura 5.19 Classe de aderência para o substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1	71
Figura 5.20 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1(teste de aderência). a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	72
Figura 5.21 Teste de aderência pela Norma ASTM D-3359 para o substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1	73
Figura 5.22 Classe de aderência para o substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1	74
Figura 5.23 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1(teste de aderência). a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Resistividade elétrica para diferentes tipos de óxidos e temperaturas para aplicação com interconectores de células a combustível do tipo SOFC (adaptado de [56]).-----	21
Tabela 3.2 Propriedades de alguns grupos de materiais para aplicação como interconectores de célula a combustível do tipo ITSOFC (adaptado de [55]).-----	22
Tabela 4.1 Sistemas de deposição em relação ao número de tratamentos térmicos envolvidos -----	38
Tabela 4.2 Composição química do substrato Aço Inoxidável Ferrítico (% em massa) -----	39
Tabela 4.3 Relação dos reagentes utilizados no processo de eletrodeposição -----	40
Tabela 4.4 Relação de reagentes utilizados no processo de spray pirólise-----	40
Tabela 4.5 Parâmetros operacionais do processo de eletrodeposição -----	42
Tabela 4.6 Parâmetros operacionais do processo de spray pirólise-----	44
Tabela 5.1 Lista das fichas de picos padrões de DRX para os compostos encontrados nas amostras-----	49
Tabela 5.2 Espessuras de camadas em relação ao tipo de sistema de deposição-----	56

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABO_3	Fórmula geral de um óxido tipo Perovskita
AB_2O_4	Fórmula geral de um óxido tipo Espinélio
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASR	<i>Area Specific Resistance</i>
$B(AB)O_4$	Fórmula geral de um óxido tipo Espinélio Inverso
CA	Coletor de Admissão
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CE	Coletor de Exaustão
CERMET	Liga Compósito de Cerâmico + Metal
CFC	Cúbica de Face Centrada
CET	Coefficiente de expansão térmica
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DRX	Difração de Raios-X
EDS	<i>Energy-Disperse X-Ray</i>
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i>
HTSOFC	<i>High Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>
ITSOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>
LAPEC	Laboratório de pesquisa em corrosão

LSC	Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio e Cobalto
LSF	Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio
LSCr	Cromita de Lantânio dopada com Estrôncio
LSM	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
PVD	Physical vapour deposition
RE	<i>Reactive Elements</i>
REO	<i>Reactive Element Oxides</i>
rf	radio frequency
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Ohm por centímetro quadrado
Al	Alumínio
Al_2O_3	Alumina (Óxido de Alumínio)
C	Carbono
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	Propilenoglicol
Ce	Cério
cm	Centímetro
Co	Cobalto
CoO	Óxido de Cobalto
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobalto Hexahidratado
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cr_2O_3	Óxido de Cromo
e ⁻	Elétron
Fe	Ferro
Fe_3O_4	Óxido de Ferro (Magnetita)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de Ferro Hepta-hidratado
Gd	Gadolínio

g	Grama
g/L	Grama por Litro
H ⁺	íon positivo de hidrogênio
H ₂	Gás Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₃ BO ₃	Ácido Bórico
K	Kelvin
kgf/cm ²	Quilograma-força por centímetro quadrado
La	Lantânio
LaCrO ₃	Cromita de Lantânio
La _{1-x} Sr _x CrO ₃	Cromita de Lantânio dopada com Estrôncio
La _{1-x} Sr _x MnO ₃	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio
La _{1-x} Sr _x CoO ₃	Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	Ferrita de Lantânio dopada com Estrôncio
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Nitrato de Lantânio Hexahidratado
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
min	Minutos
ml	Mililitro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MW	Megawatt

MW/m ³	Megawatt por metro cúbico
Nb	Nióbio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de Níquel
NiCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de Níquel Hexahidratado
NiSO ₄ .6H ₂ O	Sulfato de Níquel Hexahidratado
O ₂	Gás Oxigênio
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico ou = -log ₁₀ [H ⁺]
Pr	Praseodímio
Si	Silício
SiO ₂	Silica (Óxido de Silício)
Sm	Samário
Sr	Estrôncio
Sr(NO ₃) ₂	Nitrato de Estrôncio
Ti	Titânio
TiO ₂	Óxido de Titânio
V	Volt
Y	Ítrio
Yb	Itérbio
z	número de elétrons
Zn	Zinco

RESUMO

O aço inoxidável, quando exposto a altas temperaturas, oxida por um mecanismo misto de difusão do cromo do substrato e do oxigênio do meio ao qual foi submetido. Os interconectores de células a combustível e alguns componentes de sistemas de exaustão veicular são exemplos de aplicação do aço inoxidável ferrítico em alta temperatura. A oxidação acentuada prejudica o desempenho destes componentes e assim, necessitam do desenvolvimento de algum tipo de proteção, que pode ser através de um revestimento sobre a superfície metálica. Trabalhos anteriores no grupo LAPEC mostraram que revestimentos formados por óxido do tipo perovskita sobre o aço inoxidável não são muito eficientes, uma vez que a perovskita se degrada com o tempo e não é uma barreira eficaz contra a difusão do cromo. No entanto, promove um efeito barreira à migração do oxigênio do meio externo para dentro do substrato. Também mostraram que revestimentos formados por óxido do tipo espinélio são excelente barreira à difusão do cromo, embora não sejam barreiras à difusão do oxigênio. Nesse contexto, no presente trabalho foram desenvolvidos revestimentos em dupla camada em substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 para trabalho em altas temperaturas. Uma camada é formada por óxido do tipo Espinélio (NiFe_2O_4), ou revestimento 1, obtida através da técnica de eletrodeposição de uma liga Fe-Ni, seguida de tratamento térmico a 800 °C e uma camada formada por óxido do tipo Perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$), ou revestimento 2, obtida através da técnica de spray pirólise, seguida de tratamento térmico, também a 800 °C. Foram feitos tratamentos térmicos em momentos diferentes do processo para diferentes sistemas de deposição. Um dos sistemas foi executado sem tratamento térmicos (sistema 1), outro sistema teve tratamento térmico ao final do processo de deposições, tratando as camadas juntamente (sistema 2) e o terceiro sistema teve tratamento térmico após a deposição da primeira camada de revestimento (revestimento 1) por eletrodeposição e outro tratamento térmico após deposição da segunda camada de revestimento (revestimento 2) por spray pirólise (sistema 3). No sistema 1, conforme esperado, não foram encontradas as estruturas dos óxidos de perovskita e espinélio. Nos demais sistemas, os revestimentos apresentaram estas estruturas, embora tenha havido a formação de óxido de cromo. Quanto à morfologia, os revestimentos tratados segundo o sistema 2 apresentaram trincas em sua superfície, o que pode estar associado à diferença de CET (coeficiente de expansão térmica) entre os elementos envolvidos. Os revestimentos tratados segundo o sistema 3 apresentaram uma superfície homogênea, com alguns pequenos pontos de precipitados, possivelmente óxidos.

ABSTRACT

The stainless steel, when exposed to high temperatures, is oxidized by a mixed diffusion mechanism of the chrome from the substrate and oxygen from the environment to which it was submitted. Fuel cell interconnectors and some vehicular exhaust system parts are examples of the use of ferritic stainless steel at high temperatures. The sharp oxidation harms the performance of these components and thus they require the development of a type of protection, which can be through a coating of the metal surface. Previous works from the LAPEC group have shown that coatings formed by perovskite oxides are not quite efficient, since perovskite degrades over time and it is not an effective barrier to the diffusion of chromium. However, it promotes a barrier effect to the migration of oxygen from the external environment into the substrate. On the other hand, spinel oxide coatings are an excellent barrier to the diffusion of chromium, although they are not a barrier to the diffusion of oxygen. In this context, in the present work double layer coatings were developed from ferritic stainless steel AISI 430 substrates at high temperatures. One layer is formed of a spinel oxide (NiFe_2O_4), referred to as coating 1, and it was obtained by performing an electroplating technique of a Fe-Ni alloy, followed by a thermal treatment at 800°C . The other layer is formed by a perovskite oxide ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$), referred to as coating 2, obtained by spray pyrolysis, and followed by a thermal treatment at 800°C . The thermal treatments were performed in different steps of the process in different deposition systems. One of the systems did not go through a thermal treatment (system 1), another system had the thermal treatment at the end of the deposition processes, with the layers being treated at the same time (system 2), and the third system had a thermal treatment after the deposition of the first layer (coating 1) by electroplating, and another thermal treatment after the deposition of the second layer (coating 2) by spray pyrolysis (system 3). In system 1, as expected, structures of spinel and perovskite oxides were not found. For the other systems, the coatings have shown these structures, although there has been the formation of chromium oxide. In regards to the morphology, the coatings treated following the system 2 have shown cracks in their surface, which could be associated to the TEC (Thermal Expansion Coefficient) difference amongst the involved elements. The system 3 coatings have shown a homogeneous surface, with small spots of precipitates, probably oxides.

1. INTRODUÇÃO

As ligas ferrosas mais comuns, são materiais relativamente pobres quando se trata de resistência à corrosão, uma vez que corroem ao ar, em ambientes ácidos e oxidam em temperaturas elevadas. No entanto, há um grupo de ligas ferrosas Fe-Cr-Ni, conhecidas como aços inoxidáveis, os quais não corroem em águas salinas e são resistentes a ácidos concentrados [1].

Diversos setores da indústria trabalham em altas temperaturas e por isso enfrentam um fenômeno muito importante chamado oxidação [2]. Existem dispositivos atuando com aços inoxidáveis austeníticos em seus componentes, devido à maior resistência à oxidação em altas temperaturas, quando comparados ao aço inoxidável ferrítico, por exemplo. No entanto, aços inoxidáveis ferríticos possuem custo mais acessível devido à ausência de níquel, possuem menor coeficiente de expansão térmica (CET), o que possibilita melhores resultados quando submetidos a ciclos de temperatura, dentre outras vantagens específicas a cada aplicação.

Uma das aplicações em potencial para aços inoxidáveis ferríticos em alta temperatura é a confecção de interconectores de células a combustível, as quais estão incluídas em um possível plano de tecnologias para conversão de energias alternativas e/ou renováveis. Estas células apresentam uma opção atraente e com grande potencial de utilização em energia distribuída ou mesmo móvel, tais como: abastecimento de energia para residências, equipamentos de transporte, dentre outros. Possuem alta eficiência, são modulares, podem ter níveis de emissão zero de CO₂, além de capacidade de adaptar diferentes tipos de combustíveis.

Podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito e quanto à temperatura de operação, sendo as células do tipo ITSOFC (temperatura de operação intermediária, entre 600 °C e 800 °C e eletrólito formado por um óxido sólido) uma alternativa que apresenta diversas vantagens, tais como: temperatura relativamente alta aumenta sua eficiência; não é necessária a utilização de materiais nobres como catalisadores, o combustível pode ser inserido diretamente no sistema sem a necessidade de um reformador externo, dentre outras [3].

Uma vez que estas células são modulares, ou seja, são interligadas formando "pilhas" para atingir a tensão elétrica desejada, precisam de interconectores que sejam

capazes de fazer esta interligação com a menor perda possível de carga. Este componente, atuando de forma ideal, deve possuir alta condutividade elétrica, impermeabilidade aos gases empregados na célula e estabilidade química, tanto para condições oxidantes quanto redutoras e boas propriedades mecânicas para garantir a vedação dos gases [4]. Além disto deve apresentar coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes.

Outra aplicação para os aços inoxidáveis ferríticos em alta temperatura são os sistemas de exaustão de automóveis, os quais, desde o início da implantação de catalisadores para atender normas de controle de gases de poluição, passaram a operar em temperaturas de até 1100 °C. Catalisadores passaram a ser utilizados em função da necessidade de redução de emissões de gases poluentes, tais como CO, CO₂ e Nitróxidos e a temperatura mais elevada do sistema tem como objetivo aumentar a eficiência do processo de eliminação destes gases [5].

Assim, a resistência à oxidação destes materiais tornou-se muito importante, além de estarem sujeitos a ciclos térmicos e a presença de um meio corrosivo, a partir da condensação de vapor dos gases de combustão [5]. Atualmente, aços carbono aluminizados têm sido utilizados como materiais alternativos, apresentando maior peso global do sistema, ineficácia quanto à resistência aos esforços mecânicos mais acentuados e formas de corrosão específicas deste sistema [5].

Desta forma, tratando de ambas as aplicações citadas, ligas de aço inoxidável ferrítico têm sido propostas como interconectores devido às suas propriedades adequadas para operação em temperaturas intermediárias de células do tipo SOFC (ITSOFC) [6, 7] ou como componentes de sistemas de exaustão veiculares e industriais. No entanto, as temperaturas nas quais estes tipos de equipamentos operam (600 a 1100°C) aceleram o processo de formação de óxido de cromo, Cr₂O₃, o qual possui baixa condutividade elétrica, aumentando as perdas ôhmicas dentro da pilha de células a combustível e a formação de *scale*, que é a formação de uma camada do óxido de cromo Cr₂O₃, que se destaca da superfície, tornando esta frágil e exposta a novos processos de corrosão, reduzindo a vida útil destes componentes, em todas as aplicações, através da fragilização de sua microestrutura.

Para contornar este problema, alguns autores propuseram a obtenção de revestimentos sobre o substrato metálico, tais como óxidos melhores condutores que o Cr₂O₃, sejam eles: óxido do tipo Espinélio (NiFe₂O₄), obtida através da técnica de

eletrodeposição, seguida de tratamento térmico [8–10] e uma camada de óxido do tipo Perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$), obtida através da técnica de spray pirólise, também seguida de tratamento térmico [11, 12] e sugerem que o revestimento de óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) age como barreira à saída do cromo do substrato até a superfície e que o óxido do tipo Perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) cria um efeito barreira à entrada do oxigênio até a superfície do substrato.

O presente trabalho tem como principal objetivo a obtenção de revestimentos de dupla camada de óxidos – sejam estas: uma camada óxido tipo Espinélio (NiFe_2O_4), obtida através da técnica de eletrodeposição, seguida de tratamento térmico e uma camada de óxido do tipo Perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$), obtida através da técnica de spray pirólise, também seguida de tratamento térmico – sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430. Além disso, também é proposta a obtenção de uma dupla camada dos óxidos citados, com as mesmas técnicas citadas, porém com tratamento térmico somente após a spray pirólise.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção e a caracterização morfológica e estrutural de revestimentos de dupla camada de óxidos - sejam estas: uma camada óxido tipo Espinélio (NiFe_2O_4), obtida através da técnica de eletrodeposição e uma camada de óxido do tipo Perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$), obtida através da técnica de spray pirólise sobre aço inoxidável ferrítico AISI 430. Pretende-se com isso minimizar o processo de oxidação do substrato de aço inoxidável AISI 430. Foram executadas deposições segundo três sistemas de deposição:

1. O Sistema 1 não prevê tratamentos térmicos, permanecendo as camadas de revestimento como depositadas pelos processos citados.
2. O Sistema 2 prevê tratamento térmico único ao final do processo de deposições. Foi realizado o tratamento térmico para a formação dos óxidos simultaneamente.
3. O Sistema 3 prevê tratamentos térmicos intermediários, ou seja, após a deposição de cada camada. Foi realizado o tratamento térmico para a formação de cada óxido após sua deposição.

OBJETIVO ESPECÍFICO

- Estudar a influência da sobreposição dos dois tipos de óxidos, obtidos a partir das respectivas técnicas e a influência dos tratamentos térmicos para cada etapa.
- Avaliar o efeito das camadas combinadas sobre a degradação do revestimento e dos revestimentos em temperaturas elevadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aço inoxidável

Os aços são ligas ferrosas que contêm concentrações apreciáveis de outros elementos de liga; existem milhares de ligas, as quais possuem diferentes composições e/ou tratamentos térmicos [13].

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas altamente resistentes à corrosão em diversos ambientes, sobretudo em temperatura ambiente. Seu elemento de liga predominante é o cromo, do qual é necessária uma concentração de no mínimo 10,5%. A Figura 3.1 apresenta o comportamento de ligas Ferro-Cromo expostas à corrosão atmosférica por 10 anos, mostrando a corrosão apresentada em mm/ano e assim, é possível aproximar a quantidade necessária de cromo para evitar a corrosão destas ligas [2, 13].

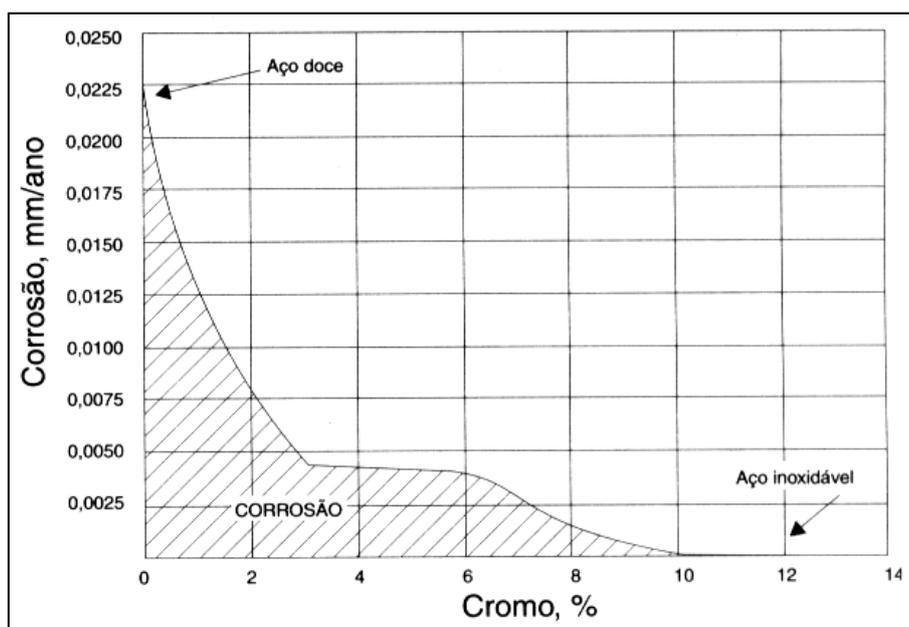


Figura 3.1 Passividade dos aços cromo, expostos à corrosão atmosférica industrial por 10 anos (fonte: [2])

Assim, com características únicas e uma vasta faixa de aplicações, combinando boas propriedades mecânicas e de fabricação, os aços inoxidáveis são uma ferramenta imprescindível para o projetista. Quando comparados aos aços mais comuns, os aços inoxidáveis são pouco usados, embora apresentem um aumento de consumo consistente [1].

3.1.1. Histórico

A história dos aços inoxidáveis é, por assim dizer, recente, aproximadamente no início do século. Por volta de 1910 haviam diversas pesquisas em andamento em materiais, as quais levaram ao descobrimento e desenvolvimento dos aços inoxidáveis. Na tentativa de desenvolver um novo material para barris para armamento pesado, o qual fosse mais resistente ao desgaste abrasivo, H. Brearley, na Inglaterra(1913), investigou a adição de elementos de liga ao aço, dentre eles o cromo e notou que materiais com alto teor de cromo poderiam não sofrer corrosão. Isto levou ao desenvolvimento do primeiro aço inoxidável, uma liga de aço com 9-16% cromo e menos do que 0,7% carbono [1, 14, 15].

Na mesma época, 1913, B. Strauss, em Essen, Alemanha, buscava desenvolver um material para utilização em tubos para termopares e pirômetros. Descobriu, dentre as ligas investigadas Ferro-Cromo-Níquel, que amostras com mais de 20% Cr não corroíam mesmo após ter sido deixadas em repouso no laboratório por um tempo considerável. Esta descoberta levou a um aço com 0,25% carbono, 20% cromo e 7% níquel, ou seja, o primeiro aço inoxidável austenítico [1, 15].

Paralelamente aos trabalhos na Inglaterra e Alemanha, F.M. Becket trabalhava nas Cataratas do Niágara, EUA, para encontrar um material barato e resistente à corrosão para fornos que trabalhavam a temperaturas de até 1200°C. Em 1914 ele descobriu que pelo menos 20% de cromo eram necessários para que a resistência à corrosão fosse efetiva nessas condições e assim tem início o desenvolvimento de aços resistentes à temperaturas elevadas [1, 15–17].

Em 1933, o comitê de aços inoxidáveis AISI criou um sistema numérico para identificação dos aços inoxidáveis, sistema este que já era necessário nessa época tendo em vista que somente nos países Canadá e Estados Unidos havia já 90 empresas aproximadamente trabalhando com aços inoxidáveis, dando mais de 1000 nomes diferentes para estes, sem mencionar os nomes utilizados na Europa [15].

A era moderna dos aços inoxidáveis teve início nos anos 1970, quando produtores de aço começaram a utilizar novas tecnologias de refino e fundição, permitindo que projetistas e produtores aumentassem os tipos de aços inoxidáveis existentes, tanto nos graus já existentes, quanto incluindo graus de aços inoxidáveis com performance aprimorada [18].

3.1.2. Classificação

Quanto à sua classificação, os aços inoxidáveis tem sido historicamente designados de acordo com as categorias a seguir, para as quais os números das séries entre parênteses representa a classificação segundo a AISI [2, 19, 20]:

- Austeníticos (séries 200 e 300), com 17-25% Cr e 6-20% Ni;
- Martensíticos (série 400), com 12-17% Cr e 0,1-1,0% C;
- Ferríticos (série 400), com 10,5-27% Cr e baixo C;
- Duplex (Austeníticos + Ferríticos), com 23-30% Cr, 2,5-7% Ni e adições de Ti ou Mo;
- Endurecíveis por precipitação (série 600), podem ter base austenítica ou martensítica, com adições de Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N.

Como pode ser visto, das 5 categorias principais, 4 são classificações exclusivamente quanto ao tipo de estrutura cristalina de base do metal quando solidificado, o que determina também um grupo de propriedades. Para que haja o controle das fases presentes e assim, das propriedades, é necessário ter um equilíbrio adequado dos elementos de liga presentes [18].

O diagrama de Schaeffler (Figura 3.2) é uma ferramenta utilizada para relacionar a composição química e as fases presentes em um aço inoxidável, como solidificado ou em aplicações como soldas [18].

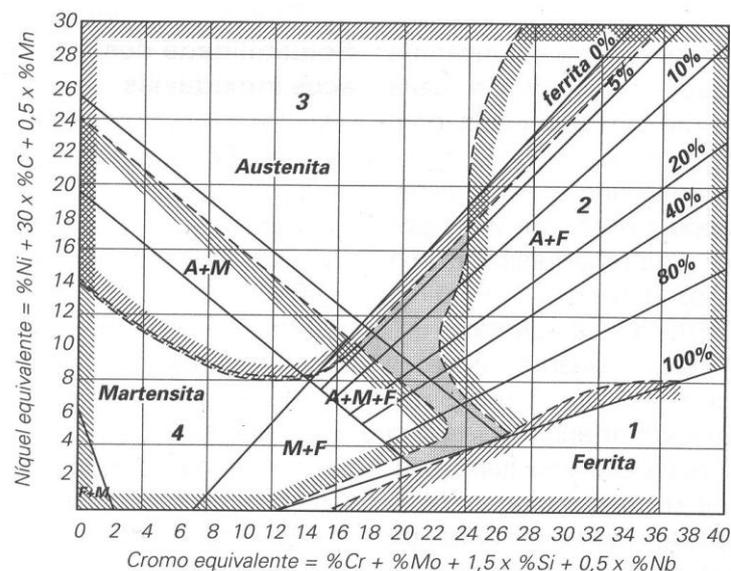


Figura 3.2 Diagrama de Schaeffler mostrando a quantidade de ferrita e austenita presentes em soldas como função de cromo e níquel equivalentes (fonte:[21]).

No diagrama da Figura 3.2, as estruturas cristalinas dos aços inoxidáveis podem ser facilmente localizadas, tornando simples o processo de classificação destes para as classes definidas a partir da estrutura cristalina. Um aço inoxidável austenítico, estará por óbvio numa região onde há austenita presente, o ferrítico, na região ferrítica, analogamente e os martensíticos, nas regiões simples apresentadas e nas regiões duplas quando resfriados a taxas suficientemente rápidas para a formação de martensita. Os aços duplex estarão localizados na região de duas fases austenita+ferrita (A+F) [18, 20].

Além disso, pode ser observado através do diagrama que o cromo é elemento estabilizador da martensita e principalmente ferrita, ao passo que o níquel é elemento estabilizador da austenita. Consequentemente, os elementos de formação de Cromo equivalente são elementos formadores de martensita e ferrita, sendo bem mais sensível à concentração de Si e os elementos de formação do Níquel equivalente, por sua vez, são formadores de austenita, com maior sensibilidade dada pelo carbono [22].

Variando as quantidades destes elementos ou seus equivalentes e controlando o tratamento térmico destas ligas através da temperatura, tempo na temperatura e taxas de resfriamento, pode ser obtida uma vasta gama de combinações de microestrutura, resistência e outras propriedades.

O diagrama também apresenta as regiões numeradas por tipo de fenômeno crítico, sejam estas [21]:

- 1) Crescimento de grãos
- 2) Precipitação de fase sigma
- 3) Trinca de solidificação
- 4) Trinca a frio ou induzida por hidrogênio.

3.1.3. Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são a segunda maior classe de aços inoxidáveis segundo o "American Iron and Steel Institute", sendo 25% da produção de aços inoxidáveis [2].

São ligas Fe-Cr contendo 11-26% Cr em massa, e teor de carbono abaixo de 0,1%, normalmente. Como foi visto, o cromo é o estabilizador da ferrita, ou seja, a estrutura ferrítica estabiliza-se com o aumento do teor de cromo. A ferrita possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), é magnética e possui boa soldabilidade. A ferrita

apresenta solubilidade muito baixa para elementos intersticiais, tais qual o carbono e o nitrogênio. Ambos contribuem para a estabilização da austenita, além de reduzir a faixa da transição dútil-frágil dos aços inoxidáveis ferríticos, sendo necessária a redução do teor destes elementos, ou ainda um aumento na concentração de cromo, embora isto possa levar a transição dútil-frágil ocorrer mesmo a temperatura ambiente [2, 20].

Em alta temperatura (900 °C e 1200 °C), os aços inoxidáveis ferríticos com teores superiores a 13% de cromo poderão apresentar estrutura bifásica (austenita + ferrita), dependendo do teor de elementos estabilizadores da ferrita ou da austenita (principalmente dos teores intersticiais) uma vez que elementos estabilizadores da austenita, tais como o C, Mn e N expandem o campo austenítico. Assim, esses aços apresentam estrutura de ferrita + martensita quando resfriados a altas taxas ao ar, precisando então de um tratamento térmico, como por exemplo o recozimento, afim de garantir a estrutura ferrítica com a eliminação da fase martensítica [2].

O aço inoxidável ferrítico AISI 430 possui cromo entre 16 e 18% em massa. O aço AISI 430A refere-se ao aço 430 comum, o qual, acima de 860 °C, sofre transformação parcial da ferrita em austenita, enquanto que o aço AISI 430E refere-se ao aço 430 estabilizado, ou seja, com estrutura totalmente composta por ferrita. Aços estabilizados de forma apropriada tendem a conservar uma estrutura totalmente ferrítica a qualquer temperatura [2].

3.1.4. Corrosão

Em meios comuns como a água e oxigênio, a maioria dos metais é instável, uma vez que não estão no seu menor estado de energia livre de Gibbs, tendendo a buscar uma forma mais estável (óxidos) espontaneamente, o que acontece através da oxidação. Nestes casos, forma-se uma camada de óxidos sobre a superfície do metal, normalmente uma camada superficial porosa, a qual permite penetrações de oxigênio e desta forma a oxidação continua evoluindo, produzindo a corrosão [2].

O modo de evitar o processo de corrosão é proteger a superfície do metal, o que pode acontecer através da aplicação de camadas de pintura a óleo ou filmes não porosos [2].

Embora os aços inoxidáveis possam ter propriedades quase perfeitas para aplicações críticas, tal qual outros materiais, possuem limitações. A resistência a corrosão

dos aços é uma das principais causas de falha e ainda que o nome "aços inoxidáveis" seja impactante, nem sempre essas ligas são realmente inoxidáveis [23].

Aços inoxidáveis possuem uma resistência excelente à oxidação a temperatura ambiente devido a uma camada nanométrica de um óxido de cromo formado na superfície (passivação), a qual embora seja ultrafina, ainda é densa e aderente o bastante para que o aço encontre-se isolado do ambiente externo, de forma análoga à uma camada ultrafina de pintura. Possui ainda um mecanismo chamado de repassivação, o qual é caracterizado por uma auto restauração da camada de óxido protetora quando esta possui algum dano em sua extensão [23, 24].

No entanto, sob determinadas circunstâncias, a camada de óxido pode ser quebrada sem a repassivação, podendo resultar em um ataque corrosivo agressivo. Uma vez que a corrosão tenha começado, a penetração deve ocorrer rapidamente. Portanto, caso a corrosão inicial possa ser prevenida, o aço inoxidável pode durar quase que eternamente. Em resumo, aços inoxidáveis são "condicionalmente inoxidáveis", ou seja, dependendo do tipo do aço e do ambiente, podem ser atacados por uma vasta faixa de tipos de corrosão, sejam estas mais ou menos agressivas [2, 23].

3.1.4.1. Corrosão em alta temperatura

Quase todos as ligas metálicas utilizadas industrialmente sofrem corrosão em ambientes que possuam agentes corrosivos, tais como oxigênio, enxofre, halogênios, H_2S , SO_2 , vapor d'água, dentre outros. Este tipo de reação é exotérmica para estes metais, o que as torna termodinamicamente possíveis em altas temperaturas e nesse caso a cinética de reação é favorecida e a velocidade de oxidação é acelerada [2, 25].

Através do cálculo da variação da energia livre de Gibbs pode-se determinar a possibilidade da formação de um óxido ou outro composto sobre a superfície de um material metálico em um determinado sistema [2, 25].

Ambientes corrosivos são frequentemente classificados através da atividade de oxigênio, como "oxidante" ou "redutor". Deste modo, um ambiente com excesso de "oxigênio livre (O)" ou "oxigênio molecular (O_2)" (alta atividade do oxigênio) seja devido a presença de ar ou outra fonte de oxigênio, é classificado como "oxidante". Como exemplos dos ambientes citados pode-se citar o ar atmosférico e uma atmosfera de combustão, respectivamente [2, 26].

De acordo com Andrea [2], ocorre oxidação seletiva de acordo com a maior afinidade dos elementos de uma liga frente ao oxigênio, sendo assim o elemento predominante, ou talvez o único que passe à película oxidada.

Uma vez que o material metálico é exposto à uma atmosfera oxidante, dá-se a formação de uma fina película, a qual segundo suas características irá definir a continuação ou não do processo corrosivo, já que pode ser protetora ou não. Assim, o estudo dessas características é importante para o processo de corrosão [25].

Especificamente sobre aços inoxidáveis, o cromo é oxidado preferencialmente ao ferro, devido a sua energia livre de Gibbs mais negativa para a formação do óxido, o que pode ser observado no diagrama de Ellingham apresentado na Figura 3.3. Forma-se a partir disto uma camada superficial de óxido de cromo que, apesar de extremamente fina, funciona como uma barreira de proteção, prevenindo a corrosão do aço causada pelo ambiente [2].

Considerando-se o oxigênio(O_2) como o oxidante e substrato metálico (M), a ação de íons M^{n+} e O^{2-} resulta em uma película de óxido (M_2O_n) que passa a recobrir o metal [2, 25].

Em resumo, os metais têm a tendência de formar óxidos definida pela mudança da energia livre de Gibbs durante a oxidação, valor que se apresenta negativo para a maioria dos metais a temperatura ambiente. Crescem e permanecem os óxidos mais estáveis, nesse caso a camada protetora de cromia sobre o metal, embora inicialmente haja nucleação de todos os óxidos possíveis [2].

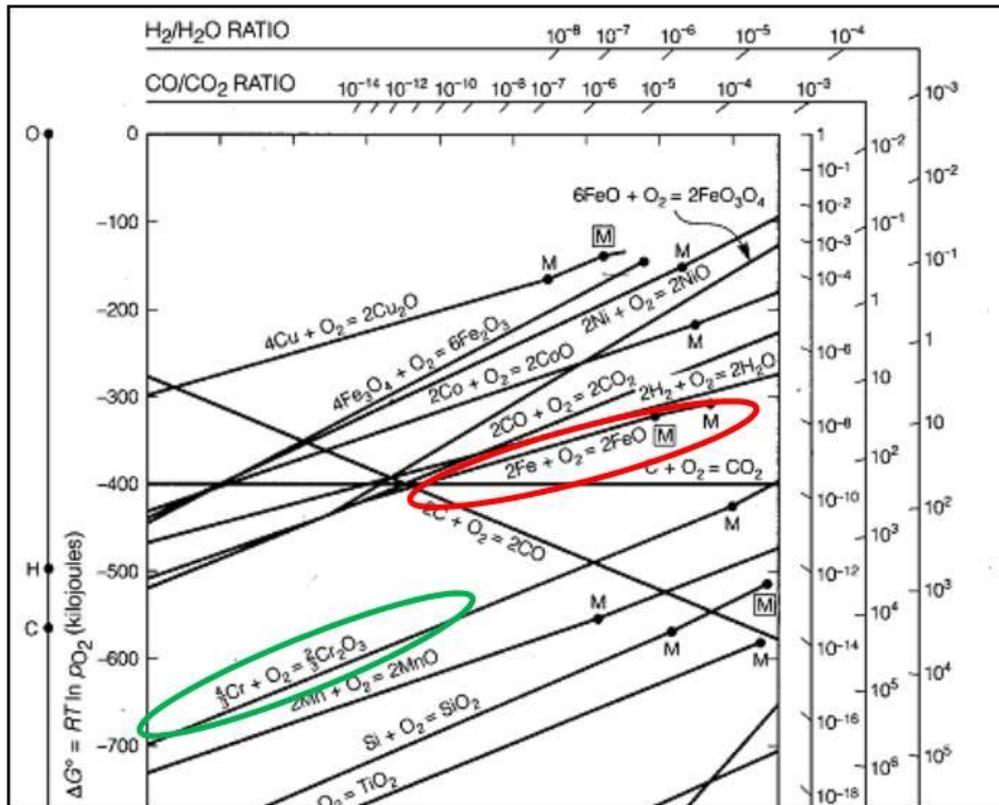


Figura 3.3 Diagrama de Ellingham (fonte:[2])

3.1.4.2. Corrosão Intergranular e Sensitização

O termo "sensitização" é usado para descrever um processo que acontece em certos aços inoxidáveis a temperaturas entre 480 °C e 800 °C. A estas temperaturas ocorre uma precipitação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 nos contornos de grão, afim de diminuir a energia livre da superfície da liga. Como a difusibilidade do carbono é extremamente maior que a do cromo, grande parte do cromo utilizado para formar estes carbonetos provém das vizinhanças do contorno de grão. Assim, a região próxima aos contornos de grão pode ficar com teores de cromo inferiores a 10,5%, perdendo as características inoxidáveis, deixando o aço susceptível a corrosão intergranular em meios ácidos oxidantes [26].

Um tratamento térmico de recozimento seguido de resfriamento rápido para o aço inoxidável austenítico e lento para o ferrítico, normalmente é suficiente para dissolver os carbonetos formados e restaurar as características inoxidáveis do aço [26].

3.1.5. Aplicações do aço inoxidável

Os aços inoxidáveis possuem uma vasta faixa de aplicações, desde uso como talheres, ferramentas e instrumentos médicos, equipamentos industriais (indústria química

e de energia, alimentação, transporte, arquitetura) tais como vasos nucleares, trocadores de calor, tubos para a indústria de petróleo, partes para fornos, dispositivos elétricos e eletrônicos, dentre outros [19].

Aços inoxidáveis ferríticos, especificamente para aplicações em alta temperatura, têm sido usados:

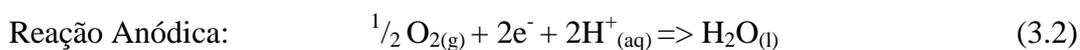
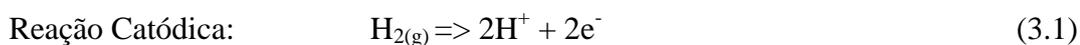
- 1) como material base para células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC) [8, 10, 11, 27, 28];
- 2) em sistemas de exaustão de linha em indústrias químicas e/ou petróleo e gás [24, 29];
- 3) como material base para tubos de descarga, conversores e coletores de descarga de motores de automóveis e de outras aplicações de coletores de descarga de alta temperatura [24, 30, 31];

3.2. Células a combustível

3.2.1. Princípio de funcionamento

Uma célula combustível é um dispositivo de geração de energia, que converte energia química em eletricidade, a partir da reação química entre um combustível e um agente oxidante, os quais podem ser hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Podem ser utilizados também outros tipos de combustível, tais como hidrocarbonetos, sejam eles: gás natural, alcoóis do tipo metanol, etc [32].

As principais reações químicas envolvidas são:



As reações dependem também do íon transportador, pois sendo positivos, a reação de formação da água se dará no ânodo, caso contrário, no cátodo. Na Figura 3.4 podemos ver o diagrama de funcionamento de uma célula a combustível de eletrólito condutor de prótons (íons transportadores positivos):

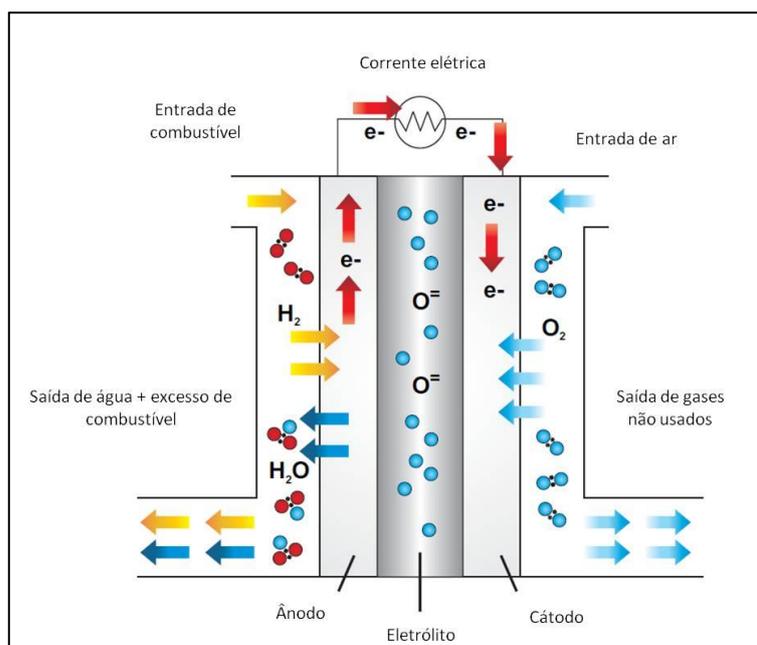


Figura 3.4 Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptada de [33])

As células a combustível se diferenciam das baterias por dois motivos [32]:

- Requerem fontes de combustível e oxidante para operar, ao passo que as baterias utilizam a energia armazenada.
- Podem produzir eletricidade de forma contínua sempre que houver abastecimento de combustível e oxidante, ou seja, não precisam ser "recarregadas" como no caso das baterias.

A produção de energia neste tipo de dispositivo, uma vez que transforma energia química em eletricidade diretamente, não depende das limitações termodinâmicas do ciclo de Carnot, oferecendo alta eficiência [34, 35]. Apresenta também baixo teor de poluição, principalmente operando com hidrogênio, quando o produto de combustão é a água.

3.2.2. Classificação das células a combustível

As células a combustível podem ser classificadas quanto ao tipo de eletrólito utilizado ou quanto à temperatura de operação. Os principais tipos estão relacionados abaixo, classificados quanto ao tipo de eletrólito (com exceção à regra a para as DMFC e DEFC, uma vez que estas, de baixa temperatura, são também classificadas quanto ao tipo de combustível empregado, nesse caso, Metanol e Etanol, respectivamente) [35–37].

Quanto ao tipo de eletrólito, podem ser classificadas como:

- PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- AFC: Alkaline fuel cell
- PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell
- MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell
- SOFC: Solid Oxide Fuel Cell
- DMFC: Direct Methanol Fuel Cell
- DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell

Quanto à temperatura, podem ser classificadas como:

- Baixa temperatura, que está na faixa de 50 a 250°C e compreende as células a combustível do tipo AFC, PEMFC, PAFC e DMFC.
- Alta temperatura, que está na faixa de 600 a 1000°C, tendo nesse grupo as células a combustível do tipo MCFC, SOFC e as do tipo ITSOFC, uma variação da SOFC adaptada para trabalhar com temperatura mais baixa.

3.2.3. Aplicações

As células a combustível podem ser aplicadas das mais diversas formas, tais como em sistemas estacionários de geração de energia, aplicações portáteis, automotivas, transporte em geral, etc. Mais de 2500 células a combustível para aplicações estacionárias estão sendo utilizadas em todo o mundo [36].

A produção de energia elétrica, de forma geral, traz consigo três problemas:

- Horas de funcionamento/ano
- A eficiência elétrica do processo
- O investimento inicial ou de instalação

Acredita-se que as células a combustível podem melhorar significativamente dois dos três itens citados, pois irão reduzir o tempo de manutenção, aumentando o tempo efetivo de operação do equipamento e a eficiência de conversão de energia do processo tem alto potencial de aprimoramento, podendo ser aplicados, dependendo do tipo de célula, desde alguns poucos kW até alguns MW. Desse modo, as instalações podem contemplar hospitais, hotéis, escolas, escritórios, indústria, dentre outros [36, 38, 39].



Figura 3.5 Sistema estacionário residencial de geração de energia (fonte:[40])

Em aplicações automobilística, os principais objetivos das células a combustível são diminuir a emissão de poluentes e superar a baixa eficiência de motores a combustão, tornando a sociedade cada vez menos dependente de derivados de petróleo [40].

As aplicações portáteis compreendem dispositivos tais como telefones, laptops, câmeras de vídeo, dentre outros. Acredita-se que utilizando células a combustível como fonte de energia, celulares irão operar por mais de 30 dias sem necessidade de recarga e laptops, mais de 20 horas, o que é indiscutivelmente um grande avanço em relação ao uso de baterias [36, 40].

3.2.4. Células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC)

A Célula a Combustível do tipo Óxido Sólido (SOFC) é o dispositivo mais eficiente já inventado para conversão de energia química diretamente em energia elétrica e têm algumas vantagens específicas, quando comparadas a outros tipos de célula a combustível, tais como flexibilidade do tipo de combustível aplicado, desde hidrogênio puro até hidrocarbonetos de cadeias mais complexas (derivados de petróleo) e atingem níveis de até 85% de eficiência para sistemas completos. Alguns projetos podem apresentar de 1 até 3 MW/m³, além da possibilidade de cogeração de energia a partir do calor emitido pelo seu sistema de exaustão [37, 41, 42].

3.2.4.1. Princípio de funcionamento

O princípio básico de funcionamento é similar, mas não rigorosamente igual ao de outros tipos de células a combustível. Dentre as principais diferenças estão [42]:

- Utilizam materiais sólidos
- Temperaturas de operação elevadas (600 a 1000 °C)
- Alta eficiência
- Flexibilidade de combustível

Neste tipo de célula, o ânodo é alimentado de forma contínua pelo gás combustível, o qual é oxidado e reage com os íons oxigênio (vindos do cátodo passando através do eletrólito), fornecendo elétrons para o circuito externo e formando água como principal ou único subproduto, dependendo do combustível utilizado [11, 42, 43].

A flexibilidade de combustível ocorre devido à reforma do combustível derivado de hidrocarbonetos complexos, afim de se obter hidrogênio, ocorrer dentro da própria célula a combustível, o que em outras células necessita o uso de um reformador externo [44].

A Figura 3.6 mostra os processos de transporte dentro de uma célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC), trabalhando com hidrogênio puro como fonte de combustível. De forma análoga, quando utilizados outros tipos de combustíveis derivados de hidrocarbonetos, os processos se dão conforme as reações citadas acima.

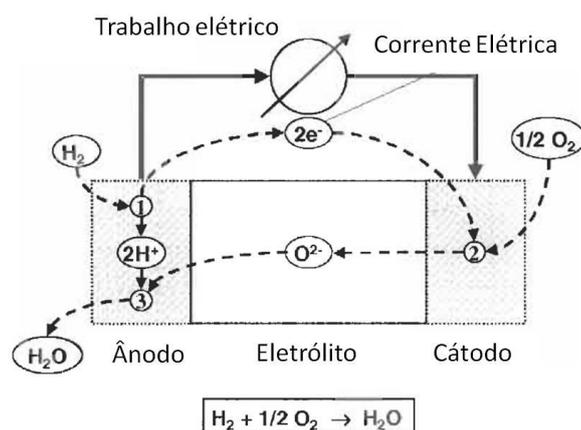


Figura 3.6 Fenômenos de transporte interno em uma célula a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptado de [45]).

3.2.4.2. Principais componentes

Nos últimos anos, um grande número de materiais para componentes de células a combustível do tipo SOFC tem sido desenvolvido e o avanço das propriedades dos materiais inclui condutividade elétrica, atividade catalítica, estabilidade e CET, dentre

outros. A Figura 3.7 apresenta os principais componentes de uma pilha de células a combustível do tipo SOFC, sejam estes, os eletrodos (cátodo e ânodo), o eletrólito, os interconectores e os selantes.

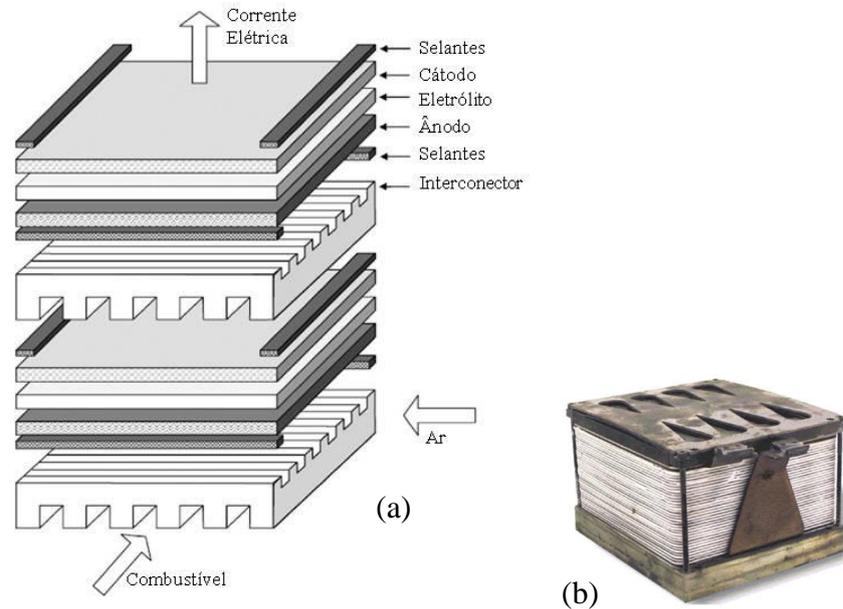


Figura 3.7 a) Diagrama esquemático dos componentes de uma pilha de células a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptado de [46]). b) Imagem de uma pilha de células a combustível do tipo óxido sólido - SOFC (adaptado de [46]).

3.2.4.3. Células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC)

As células do tipo SOFC podem ser divididas em duas subcategorias, quanto à temperatura de operação, sejam HTSOFC e ITSOFC, ou célula a combustível do tipo óxido sólido de alta temperatura e célula a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária, respectivamente.

As ITSOFC's foram desenvolvidas e são objeto de muitos estudos com o intuito de reduzir as temperaturas de operação das SOFC's convencionais (ITSOFC's trabalham na faixa de 600 a 800 °C), podendo assim utilizar ligas metálicas e/ou CERMET's nos componentes da célula. Desse modo, juntamente com a redução da espessura dos interconectores, a temperatura mais baixa oferece avanços significativos nas condutividades térmicas e elétricas, integridade mecânica, na fabricação, custo de operação reduzido, menor perda de calor, tolerâncias geométricas mais precisas devido à menor sinterização e fluência para os materiais da célula [11, 47].

Dentre os materiais metálicos, ligas formadoras de Cr_2O_3 são as que apresentam melhores características, apresentando crescimento deste óxido a baixas taxas e alta condutividade elétrica nas temperaturas de operação das ITSOFC's, se comparados aos formadores de Al_2O_3 e SiO_2 . Neste contexto, tem sido estudadas ligas de aço inoxidável ferrítico, com coeficiente de expansão térmica (CET) próximos ao dos demais componentes da célula [47].

3.2.5. Interconector

A grande maioria das células a combustível possui componentes e/ou montagens em comum nos sistemas de geração de energia ao qual pertencem, tais como [34]:

- Célula unitária, que é a menor unidade que compõe o sistema.
- Pilha, que é um grupo de células unitárias conectadas, afim de atingir a tensão elétrica ou corrente desejada (a eletricidade gerada por uma célula simples fica longe da tensão necessária para aplicações usuais - até 1,23 V).
- Controlador da planta, que faz referência a dispositivos de apoio do sistema.

Para a formação da pilha, as células unitárias precisam ser conectadas em série (ânodo de uma célula ao cátodo da outra célula). O componente que faz esta ligação entre as partes é conhecido como "Interconector".

O interconector, também conhecido como placa bipolar, de uma célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) é um componente chave em células SOFC planares e tem o papel de criar a conexão entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente, formando uma barreira física aos gases do processo, devendo assim o interconector ser denso, além de apresentar canais condutores para permitir o fluxo dos gases combustível e oxidante [48–50].

Podem ser fabricados tanto de materiais cerâmicos, quanto de ligas metálicas. Os interconectores cerâmicos são preferidos quando a célula a combustível opera em uma faixa de temperatura de 800 a 1000 °C. Como material cerâmico, em geral são utilizadas ligas do tipo LaCrO_3 , enquanto ligas de cromo e aços inoxidáveis são os materiais metálicos mais utilizados neste tipo de aplicação [46, 51].

Algumas características importantes que os interconectores das SOFC devem apresentar são [28, 52–54]:

- Condutividade elétrica aprimorada, sendo a resistência específica por área (ASR) aceitável abaixo de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- Alta condutividade térmica, com o intuito de reduzir a influência do gradiente térmico;
- Estabilidade dimensional, química e microestrutural nas temperaturas de operação ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), tanto em atmosfera redutora, quanto oxidante;
- Totalmente impermeável aos gases reagentes, evitando a combinação direta destes dentro da célula;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) próximo ao dos eletrodos e eletrólito, em torno de $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, de forma que as tensões térmicas desenvolvidas durante o início e fim da operação possam ser minimizados;
- Ser inerte aos componentes adjacentes, tanto quanto possível, de forma a evitar interdifusão e/ou reações entre as partes;
- Ótima resistência à oxidação, sulfidação e cementação de carbono;
- Compatibilidade química com os componentes adjacentes;
- Boa resistência mecânica e resistência à deformação a altas temperaturas;
- Fácil fabricação e modelagem, além de baixo custo.

Basicamente são usados dois tipos de materiais como interconectores na SOFC, que são materiais cerâmicos baseados em LaCrO_3 dopadas e ligas resistentes à oxidação em alta temperatura, sejam metálicos ou compósitos. Interconectores metálicos são preferidos sempre quando comparados aos cerâmicos, uma vez que sua condutividade elétrica é de diversas ordens de grandeza maior. Além disso, seguindo na mesma comparação, apresentam baixo custo de fabricação, industrialização avançada, permitindo reprodutibilidade, estabilidade mecânica, maior condutividade térmica e maior resistência quando expostos às atmosferas redutora e oxidante simultaneamente [11, 52, 53].

Com relação a composição química, as ligas mais utilizadas para aplicação como interconector nas células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC) e que apresentam características de resistência à oxidação a altas temperaturas podem ser classificadas como [55]:

- a) Ni-Fe e superligas de Cobalto;
- b) Ligas a base de Cromo;
- c) Ligas a base de Ferro e carbono contendo Cromo, ou seja, aços inoxidáveis.

Estas ligas possuem cromo e/ou alumínio (ou ainda silício, mas pouco usado) para aumentar a resistência à oxidação através do crescimento de camadas de óxido de cromo (Cr_2O_3) e/ou de óxido de alumínio (Al_2O_3). Embora ligas formadoras de Al_2O_3 e SiO_2 sejam mais resistentes à oxidação, suas camadas possuem muito menor condutividade elétrica, quando comparadas às ligas formadoras de Cr_2O_3 . Desta forma, as ligas formadoras de óxido de cromo têm tido preferência na escolha de materiais para interconectores das ITSOFC's. A Tabela 3.1 apresenta valores de resistividade elétrica para diferentes tipos de óxidos e temperaturas, conforme segue [55, 56]:

Tabela 3.1 Resistividade elétrica para diferentes tipos de óxidos e temperaturas para aplicação com interconectores de células a combustível do tipo SOFC (adaptado de [56]).

Óxido	Resistividade Elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$) a 25 °C	Resistividade Elétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$)
SiO_2	1×10^{14}	7×10^6 a 600 °C
Al_2O_3	3×10^{14}	5×10^8 a 700 °C
Cr_2O_3	$1,3 \times 10^3$	1×10^2 a 800 °C
NiO	1×10^{13}	5-7 a 900 °C
CoO	1×10^8	1 a 950 °C
MgO	$5,5 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^7$ a 800 °C
TiO_2	1×10^{11}	1×10^2 a 900 °C

3.2.5.1. Aço Inoxidável Ferrítico como interconector

Os aços inoxidáveis ferríticos têm sido utilizado como material base para interconectores de células a combustível. Dentre as principais razões estão [7, 27, 54, 57]:

- Aços inoxidáveis austeníticos e demais ligas a base de níquel, embora apresentem maior resistência à oxidação quando comparados aos aços inoxidáveis ferríticos, possuem CET's (coeficiente de expansão térmica) maiores, podendo causar tensão térmica e a fissuração da célula a combustível durante o funcionamento.
- Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam o mais baixo custo, fácil processamento e fabricação quando comparados a outras ligas a base cromo e cobalto.

A Tabela 3.2 apresenta as estruturas e CET's de alguns tipos de ligas preferidas quanto ao uso como substrato para interconectores de célula a combustível do tipo ITSOFC.

Tabela 3.2 Propriedades de alguns grupos de materiais para aplicação como interconectores de célula a combustível do tipo ITSOFC (adaptado de [55]).

Material	Estrutura Cristalina	CET x 10⁻⁶ K⁻¹
Ligas a base de Cromo	CCC (Cúbica de corpo centrado)	11,0 - 12,5
Aços inoxidáveis Ferríticos	CCC (Cúbica de corpo centrado)	10,5 - 14,0
Aços inoxidáveis Austeníticos	CFC (Cúbica de face centrada)	16,2 - 20,0
Superligas Fe-Ni	CFC (Cúbica de face centrada)	15,0 - 20,0
Superligas Ni-Fe	CFC (Cúbica de face centrada)	14,0 - 19,0

Dentre os aços inoxidáveis mais utilizados como materiais para interconectores de células a combustível do tipo ITSOFC estão os aços AISI 430, AISI 439 e AISI 441 [58].

Os aços inoxidáveis ferríticos, quando expostos ao ar ou água, formam uma camada de óxido de cromo (Cr₂O₃), provocando perdas de rendimento da célula a combustível. Dá-se também a volatilização do cromo, o envenenamento do cátodo e o aumento da resistência elétrica, uma vez que o óxido não é um bom condutor e torna-se ainda menos eficiente à medida que a espessura é aumentada [47, 59, 60].

Devido à temperatura de operação relativamente elevada (600 a 800 °C) e consequente aumento do coeficiente de difusão, o crescimento da camada de óxido de Cromo (Cr₂O₃) é acentuado, causando aumento da resistência elétrica, proporcional ao aumento da espessura da camada de óxido e inversamente proporcional ao destacamento da camada de óxido de Cromo [61, 62].

O envenenamento do cátodo pelo cromo está relacionado com a formação de vapor Cr₂O₃, o qual é despreendido durante a concepção de Cr₂O₃ exposto a temperaturas acima de

600 °C ao ar ou água, sendo que a presença de pequena quantidade de vapor d'água aumenta significativamente a pressão de vapor do Cromo [8, 55, 63, 64].

O termo "envenenamento" está associado a uma redução na atividade catalítica do cátodo e conseqüentemente no desempenho da célula a combustível, uma vez que este tenha os sítios ativos onde ocorrem as reações de redução do oxigênio bloqueados. Isto ocorre em função da interação de espécies voláteis de Cr com o material, o que conduz à mudança na composição do cátodo e à deposição de Cr_2O_3 sólido sobre a superfície do cátodo e/ou na interface cátodo-eletrólito [9, 11, 43, 47, 63, 65].

A volatilização de espécies Cr(VI) do cromo causam envenenamento de outros componentes da célula. Desta forma, uma das maneiras mais eficientes de evitar o envenenamento dos interconectores é criar um revestimento que seja condutor eletrônico, não volátil e quimicamente compatível. São exemplos de materiais utilizados atualmente como revestimento os óxidos de elementos reativos, espinélios e perovskitas [9, 27, 63].

Um material usado como revestimento sobre as ligas metálicas para utilização como interconectores nas células a combustível ITSOFC deve apresentar as seguintes características [66]:

- Formar um efeito barreira à difusão do cátion cromo do interior para o exterior do material;
- Formar um efeito barreira à entrada do ânion oxigênio;
- Ser melhor condutor eletrônico do que o óxido de cromo (Cr_2O_3), reduzindo as perdas de potencial na interface cátodo/interconector.

3.3. Sistemas de exaustão

Uma outra possível aplicação para os aços inoxidáveis em alta temperatura são os sistemas de exaustão industriais ventilados coletam e removem contaminantes do ar, que consistem de partículas de matéria (poeira, fumos, fibras), vapores e gases, os quais podem criar atmosferas indesejáveis ou que agridam a saúde ou ainda que sejam perigosas [67].

Em engenharia automobilística, um coletor de exaustão coleta os gases de exaustão de um grupo de cilindros para um único tubo. Estes coletores normalmente são construídos de ferro fundido e aços revestidos, os quais têm como um substituto natural os aços inoxidáveis [5, 68].

Na última década, o consumo de aço inoxidável em aplicações automotivas quase quadruplicou, uma vez que fabricantes de veículos têm feitos esforços com o intuito de reduzir a emissão de gases de combustão, além de melhorar o aproveitamento de combustível. Na mesma direção, governos têm adotado medidas limitando a quantidade de emissões de CO, NO_x, pós e hidrocarbonetos não queimados, como pode ser observado nos gráficos da Figura 3.8 e da Figura 3.9. Além disso, crescentes preocupações com a escassez dos recursos naturais e a elevação dos níveis de CO₂ na atmosfera têm acrescentado à legislação medidas dramáticas para aumentar a economia de combustível [5, 69].

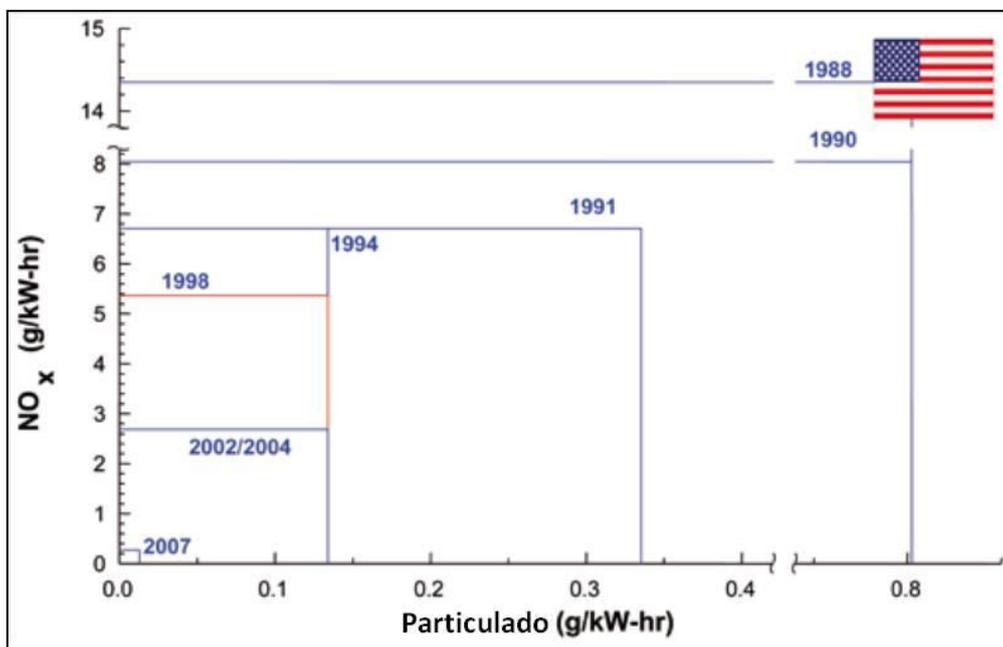


Figura 3.8 Tendências de regulação das emissões nos EUA (fonte:[69])

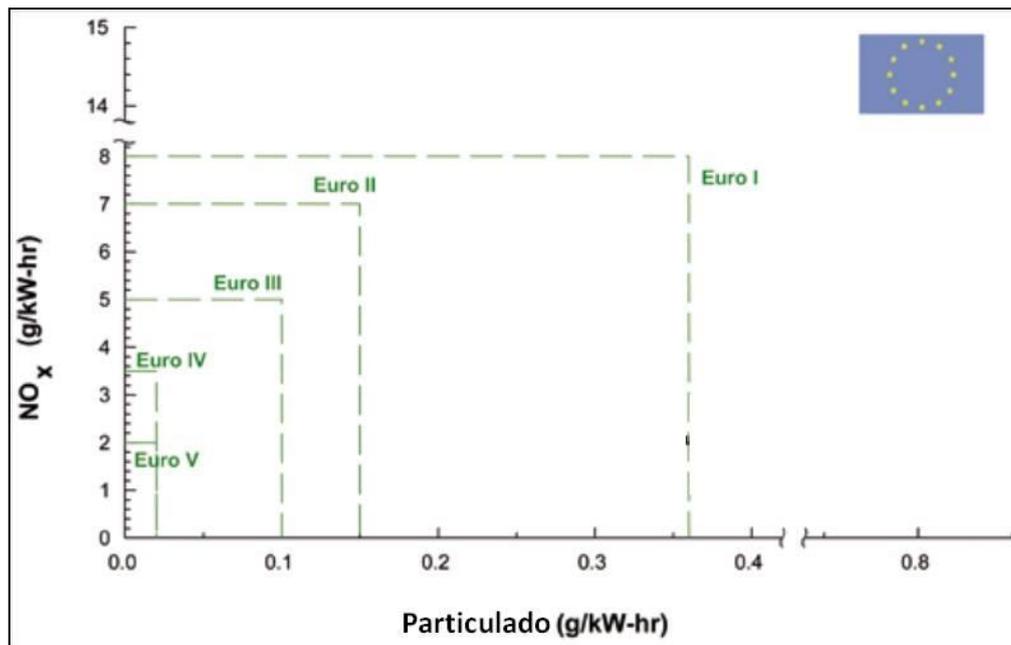


Figura 3.9 Tendências de regulação das emissões na Europa (fonte:[69])

Assim, os produtores de automóveis têm se aproximado destes resultados com diversas soluções, tais como a recirculação do gás de exaustão, injeção direta, válvula de tempos variáveis, *turbocharging*, altas taxas de compressão, etc. Cada solução se baseia em aspectos diferentes do processo de combustão, mas o objetivo principal é o mesmo: aumentar a eficiência do motor e limpar os gases de exaustão [69].

Com essa evolução mais componentes foram integrados ao sistema de exaustão e assim a compressão e as temperaturas de trabalho aumentaram consideravelmente. *Turbocharging*, por exemplo, aumentou as temperaturas no sistema de exaustão de 400 °C para mais de 1000 °C [69].

Torna-se então necessária uma pesquisa extensa em ligas de alta temperatura e métodos de proteção destas ligas para se otimizar a resistência a corrosão e estabilidade térmica. A Figura 3.10 representa um sistema de exaustão veicular, com os componentes designando suas respectivas temperaturas de operação, facilitando a escolha do material e ligas que serão utilizados em cada um dos componentes. De forma resumida, a função de alguns dos sistemas apresentados na Figura 3.10 pode ser descrita como segue [5, 70–74]:

1. **Coletor de Admissão - CA (*Intake Manifold*):** É um sistema projetado para suprir ar para motor, através de tubos para cada cilindro, os quais são conhecidos como corredores (*runners*). Poderia ser melhor associado a um distribuidor de gases para admissão, embora seja conhecido normalmente

como coletor de admissão. O diâmetro interno dos corredores devem ser suficientemente pequenos para garantir alta velocidade de ar e turbulência, para aprimorar a capacidade, mas ao mesmo tempo, grandes o bastante para que não ocorra resistência ao fluxo demasiadamente alta e baixa eficiência volumétrica. Eram fabricados unicamente em ferro fundido e eram parte integrante do bloco do motor.

2. **Coletor de Exaustão - CE (*Exhaust Manifold*):** é um sistema para a coleta dos gases sendo expelidos do motor, a partir dos cilindros, direcionando todos em um único (algumas vezes, porém não muito comum, duplo ou múltiplo) tubo de exaustão. São projetados algumas vezes para ter contato térmico como coletor de admissão, para agregar aquecimento e vaporização no sistema deste. Os sistemas de exaustão, por vezes são projetados para operar com isolamento térmico de forma a operar em temperaturas muito altas, atuando como conversores térmicos, de forma a reduzir emissões de gases não desejados. São usualmente feitos de ferro fundido.
3. **Cabeçote (*Head*):** refere-se à tampa que faz o fechamento da parte superior do bloco de cilindros, sendo usualmente parte integrante da câmara de combustão. Tem a função de criar maior resistência nas explosões que acontecem, sendo essencial para uma performance, além de tornar a manutenção do motor mais simples. Normalmente construída em ferro fundido ou alumínio e parafusada ao bloco do motor.
4. **Sistema de recirculação de gás (*Exhaust Gas Recirculation - EGR*):** é um sistema utilizado em automóveis modernos com a finalidade de reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio. Uma parte do gás é direcionada do sistema de exaustão de volta para o sistema de admissão, diluindo a mistura de gases de admissão com não combustíveis, reduzindo a temperatura máxima de combustão e conseqüentemente a geração de nitróxidos. O total de gás recirculado pode ser maior que 20% da massa total e é ajustado conforme as condições de operação do motor. Resumindo, o EGR aumenta a temperatura da mistura de gases de admissão e assim afeta a evaporação de combustível, contribuindo com a combustão dos gases poluentes.
5. **Resfriador (*Cooler*):** é um dispositivo que tem a função de resfriar o ar emitido pelo EGR para temperaturas que não terão grande impacto na eficiência da combustão, para que através de controle eletrônico, a válvula

após o EGR seja aberta ou fechada, permitindo a entrada de gases no coletor de admissão.

- 6. Turbocompressor (*Turbo*):** Turbo é um dispositivo que aumenta a potencia do motor, uma vez que a potência é diretamente proporcional à massa de ar que o motor admite por ciclo. Assim, o ar comprimido pelo compressor aumenta a quantidade de massa de ar admitida pelo motor. Em motores turbinados, os gases que saem do coletor de exaustão vão para o Turbocompressor, que comprimir o ar admitido. Apenas uma pequena diferença de pressão é possível de ser administrada na turbina, pouco maior que a pressão atmosférica, devido a questões termodinâmicas. Para evitar tais problemas, devem ser montados mais próximos da exaustão dos cilindros, reduzindo assim perdas de pressão, temperatura e energia cinética.
- 7. Tubo de exaustão (*Exhaust Pipe*):** é um tubo que se coloca tanto antes quanto depois do catalisador, para guiar os gases até o catalisador e após isto, até a atmosfera. Trabalham a altas temperaturas, principalmente o tubo antes do catalisador, que recebe os gases já aquecidos.
- 8. Catalisador (*Catalyst*):** é o sistema de pós tratamento mais efetivo atualmente para reduzir emissões de gases em automóveis. A temperaturas de 600 a 700 °C , HC e CO podem ser oxidados a H₂O e CO₂ nos sistemas de exaustão. A temperatura é ainda mais reduzida, na faixa de 200 a 300 °C, caso haja a presença de alguns catalisadores. Um catalisador é uma substância que acelera uma reação química através da redução da energia de ativação da reação. Não é consumido durante a reação e assim, pode reagir indefinidamente até que haja degradação térmica, tempo, contaminantes ou outros fatores. O catalisador (do automóvel) é montado no sistema de exaustão, como visto na Figura 3.10, ao longo do tubo de exaustão. Deve ser projetado para trabalhar o mais próximo do motor, para evitar perdas térmicas, porém a proximidade pode gerar problemas de superaquecimento do motor, devendo assim respeitar uma distância mínima.

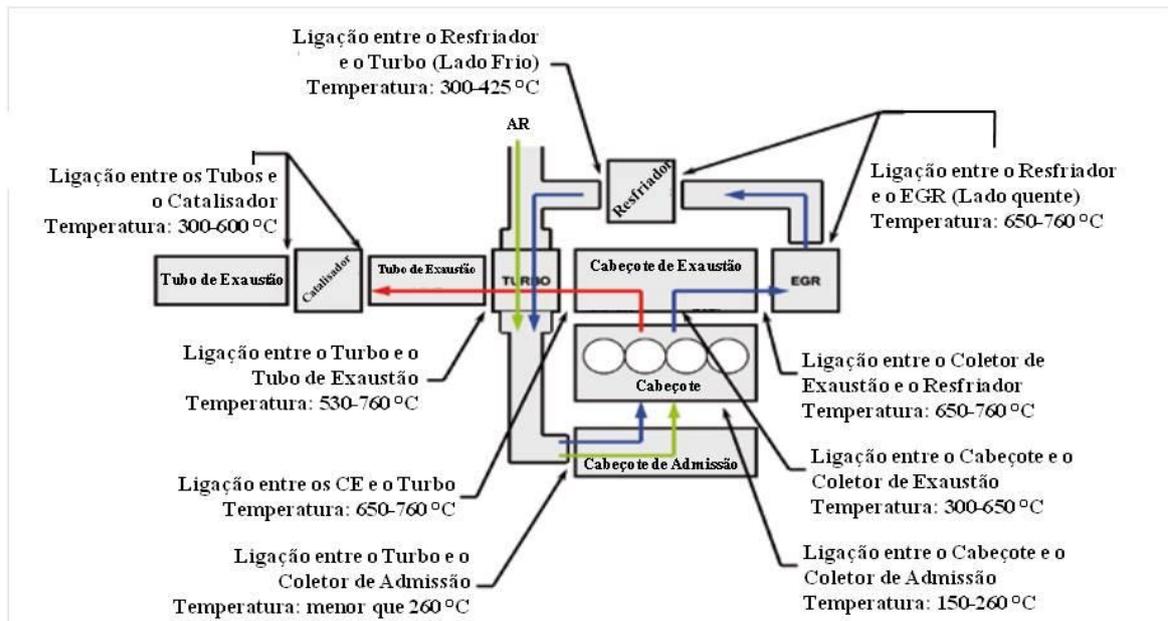


Figura 3.10 Esquema de um sistema de exaustão veicular (fonte:[69]).

Como pode ser observado, as temperaturas mais elevadas encontram-se a partir das saídas do coletor de exaustão, tanto a saída para o sistema de recirculação de gás (EGR) quanto a saída para o turbocompressor apresentam temperaturas de trabalho na faixa de 600 °C a aproximadamente 800 °C, embora este seja apenas um exemplo de sistema de exaustão automotivo, pois atualmente atingem comumente a faixa de temperatura de até 1100 °C [31, 69].

3.3.1. Aços Inoxidáveis Ferríticos como componentes de sistemas de exaustão

As principais propriedades requeridas para os aços inoxidáveis utilizados em sistemas de exaustão veicular são [5, 29, 31]:

- Alta resistência à corrosão em alta temperatura;
- Alta condutividade térmica, afim de reduzir o impacto do gradiente térmico em defeitos de soldagem em juntas dos componentes;
- Estabilidade dimensional;
- Baixo custo;
- Fácil fabricação;

Embora os aços inoxidáveis austeníticos apresentem maior resistência a corrosão e sejam tradicionalmente utilizados para aplicações industriais a altas temperaturas, estudos têm sido direcionados de forma a substituir os aços inoxidáveis austeníticos por ferríticos em aplicações como sistemas de exaustão industrial e automobilísticos, onde as

temperaturas podem chegar até 1100 °C. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam como vantagens [5, 29, 31]:

- Menor custo do que os austeníticos, devido à ausência de níquel;
- Apresentam menor coeficiente de expansão térmica (CET), o que é uma grande vantagem quando ciclos de temperatura são necessários, pois deformam-se menos e têm menor desprendimento de óxido.
- Redução de peso de veículos (consequência das espessuras menores de parede das peças quando fabricadas em aço inoxidável).
- Redução do consumo de combustível, diretamente ligada à redução de peso citada no item anterior.

Tratando-se do coletor de escape, a redução de peso é da ordem de 40% e atualmente alguns carros de luxo, equipados com motores de 6 cilindros utilizam coletores de escape de aço inoxidável, porém ainda austeníticos [5].

Além disso, o projeto de partes do sistema de exaustão de veículos torna-se muito mais simples, reduzindo ainda mais os custos. Outro fator importante é de que as garantias do fabricante para sistemas de exaustão, a médio prazo, devem passar a ser de dez anos, visando atender à pressão exercida por consumidores dos países desenvolvidos [5].

3.4. Proteção para Aços Inoxidáveis Ferríticos

Atualmente diversos tipos de revestimentos estão sendo testados em aços inoxidáveis ferríticos para aplicações em alta temperaturas, visando reduzir a taxa de crescimento de óxido, aumentar a adesão ao substrato, inibir a migração de Cr do substrato rico em cromo para a superfície do óxido e aumentar a condutividade elétrica da camada de óxido, de acordo com a aplicação. Os materiais utilizados como revestimentos incluem óxidos de elementos reativos (REO - *reactive element oxides*), perovskitas condutoras, sistemas resistentes à oxidação do tipo MAICrYO (onde M representa um metal, seja Co, Mn e/ou Ti), espinélios condutores e espinélios condutores compostos [27].

A adição de elementos reativos (RE - *reactive elements*) aos revestimentos utilizados em aços inoxidáveis ferríticos, tais como La, Nd, Sm, Gd, Yb, Y, Pr, e Ce causa os seguintes efeitos [8, 11, 75]:

- quantidade necessária de cromo para criar uma camada contínua de óxido;

- Reduz a taxa de crescimento de óxido;
- Muda o mecanismo de transporte através da camada de óxido ou em outras palavras, diminui a difusão do cátion para o meio em relação ao transporte de oxigênio para o interior do óxido.;
- Aumenta a aderência da camada de óxido sobre o substrato metálico;
Refina o tamanho de grão da camada de óxido.

3.4.1. Espinélio

Os espinélios são um grupo de óxidos que possuem estruturas muito similares, de fórmula geral AB_2O_4 . O elemento A representa um íon metálico covalente tais como Mg, Fe, Ni, Mn ou Zn, podendo ainda este espaço ser ocupado por um íon tetravalente como o Pb. O elemento B representa um íon metálico trivalente tal como Al, Fe, Cr, Mn. Metais de transição, por exemplo Fe, Cr e Mn, são multivalentes e podem ocupar tanto o espaço A, quanto o B. Revestimentos do tipo espinélio tem chamado muita atenção recentemente, uma vez que dependendo da escolha dos cátions A e B, espinélios podem ser bons condutores elétricos [27, 76]. Além disso, diminuem a taxa de crescimento do óxido (Cr_2O_3) e reduzem a volatilização do cromo [77].

Os espinélios normais são formados por uma estrutura cúbica de face centrada formada pelos íons de oxigênio, no qual os cátions metálicos encontram-se dispostos nos interstícios, conforme pode ser visto na Figura 3.11. Em uma célula unitária existem 96 interstícios entre 36 íons oxigênio, dos quais 32 tem coordenação octaédrica (elemento B) e os 64 demais tem coordenação tetraédrica (elemento A). Podem ser divididos em dois tipos: espinélio normal (AB_2O_4) e espinélio inverso ($B(AB)O_4$) [78], sendo o espinélio normal objeto de estudo deste texto.

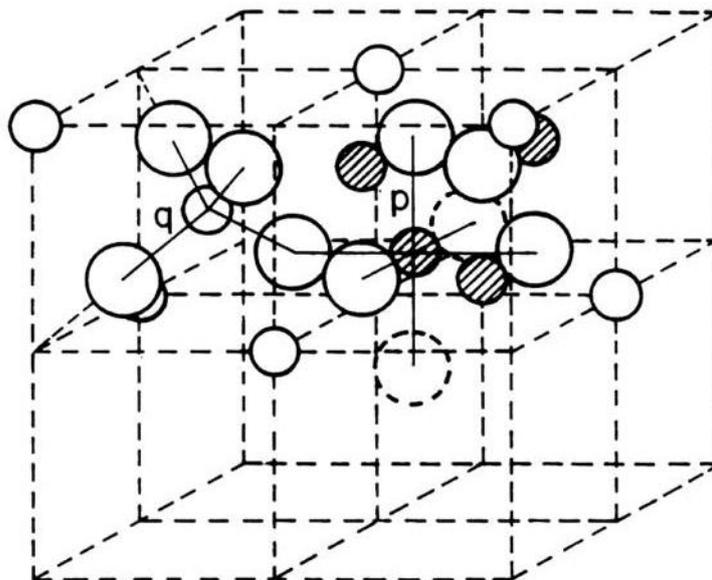


Figura 3.11 Estrutura do espinélio. Os cátions A^{2+} e B^{3+} são dispostos pelos sítios coordenados octaédricamente (p) e tetraédricamente (q) sobre os ânions O^{2-} (fonte:[78]).

Estudos de uma grande variedade de óxidos do tipo espinélio como revestimento sobre a superfície de substratos metálicos têm sido feitos, sejam tais como $NiCo_2O_4$ [77], $CoFe_2O_4$ [79], $(MnCo)_3O_4$ [80, 81], $NiFe_2O_4$ [9, 10], sendo este último para proteção de aço inoxidável ferrítico e objeto de estudo como primeira camada de revestimentos do presente trabalho.

3.4.2. Perovskita

Perovskita é um grupo de óxidos que possui estrutura cristalina com fórmula geral ABO_3 . O elemento A representa um metal de raio iônico grande, tais como metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras-raras e o elemento B representa um cátion de raio iônico menor, como metais de transição, por exemplo. Devido ao grande número de elementos disponíveis para formar estes óxidos, existe uma grande variedade de perovskitas, desenvolvidas para diferentes aplicações. Assim, sua composição pode ter grande variação por substituição parcial dos cátions do elemento A, formando compostos com diferentes propriedades físicas e químicas [11, 82, 83].

Dentre as perovskitas mais utilizadas para aplicação como revestimentos, vale citar a cromita de lantânio (LCr, $LaCrO_3$), cromita de lantânio dopada com estrôncio (LSCr; $La_{1-x}Sr_xCrO_3$), manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM; $La_{1-x}Sr_xMnO_3$), cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC; $La_{1-x}Sr_xCoO_3$) e ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF; $La_{1-x}Sr_xFeO_3$) [11, 27, 63].

Um óxido do tipo perovskita que tem sido largamente estudado para utilização em células a combustível do tipo SOFC, dentre outros dispositivos eletroquímicos de alta temperatura é a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$), devido a possuir uma alta condutividade elétrica e iônica (O^{2-}). Possui estrutura cristalina Romboédrica e/ou Cúbica, que varia em função da temperatura e da estequiometria, conforme Figura 3.12 [84, 85].

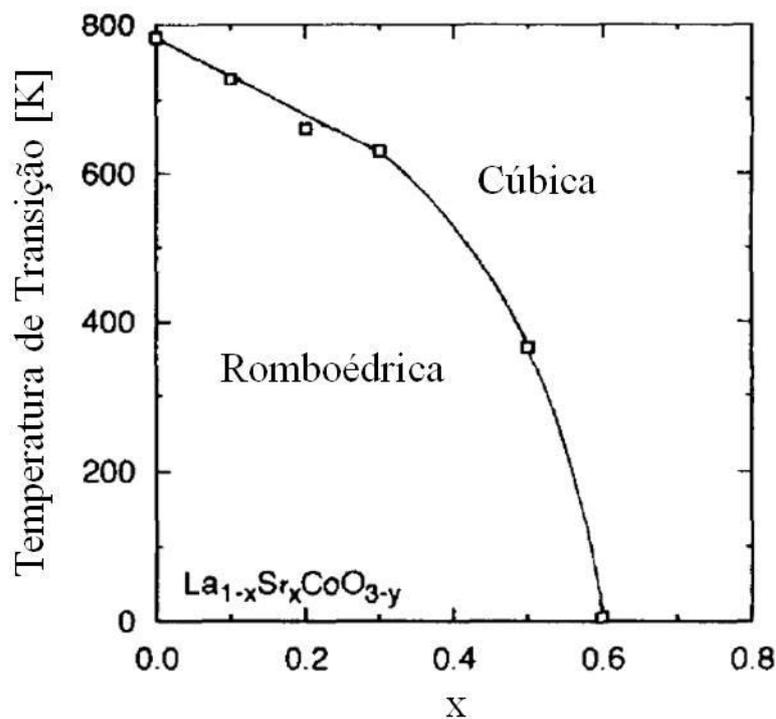


Figura 3.12 Temperatura de transição da fase de estrutura romboédrica para a cúbica, na LSC (adaptado de [86])

3.5. Técnicas utilizadas para obtenção dos revestimentos

Dentre as técnicas utilizadas para a formação dos revestimentos citados sobre a superfície dos substratos de aços inoxidáveis, pode-se incluir técnicas de sol-gel, deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD), deposição física em fase vapor (*physical vapour deposition*, PVD), deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*, PLD), plasma spray (*plasma spraying*), *screen printing* e *slurry coating*, *radio frequency (rf) magnetron sputtering*, *large area filtered arc deposition*, *HVOF*, *spray-pirólise* e *eletrodeposição*, entre outras [27, 63, 87].

As técnicas de eletrodeposição para obtenção do revestimento com óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) e de spray pirólise para obtenção do revestimento com óxido do tipo perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) foram escolhidas com base em trabalhos anteriores do grupo

LAPEC, por apresentarem algumas vantagens, tais como baixo custo de execução e fácil transferência tecnológica.

3.5.1. Eletrodeposição

A eletrodeposição é o processo de formação de um filme fino, na superfície de um substrato, proveniente de uma reação eletroquímica. Paralelamente às trocas de cargas, também ocorrem reações pelas quais os produtos são sólidos na interface eletrodo/eletrólito.

Há diversas técnicas de eletrodeposição, pelas quais são escolhidas de acordo com as características de deposição que almejamos. Na deposição de metais temos as técnicas de Eletrodeposição galvanostática [88] (corrente contínua), Pulsada [89], Potenciostáticas (potencial constante) [90] e eletrodeposição espontânea (ocorre sem a necessidade de qualquer auxílio externo, funciona como uma célula galvânica).

3.5.1.1. Aplicação da técnica

Para aplicação da técnica de eletrodeposição de um metal é necessário um banho eletrolítico, eletrodos (que servirão de ânodos e cátodos na reação) e uma fonte de força. Uma breve explanação de seus efeitos [89]:

- Banho eletrolítico: neste meio os eletrólitos são misturados com os solventes e determina a maneira com a qual pode-se obter a deposição do metal, podendo afetar assim desde a estrutura cristalográfica até a resistência à corrosão;
- Os eletrodos de metal (ânodo e cátodo), são importantes para termos consciência de que metais são melhor depositados para um determinado eletrodo;
- Uma fonte de alimentação DC: ao mudarmos o formato de onda ou se mudarmos para uma fonte AC, vamos interferir na propriedades ópticas e na adesão do metal.

Para aplicação da técnica é de suma importância o conhecimento da Lei de Faraday, pois para que qualquer reação eletroquímica ocorra isoladamente no ambiente, os elétrons devem passar em um circuito que ligue ambos. Por esta razão, a corrente se torna uma medida conveniente da taxa de reação enquanto a carga, que passa durante um período, indica a quantidade total de reação que ocorreu. Desta maneira pode-se utilizar

adequadamente a Lei de Faraday, pois por ela pode-se ter uma noção muito grande de qual a carga necessária para conversão de x mólis em produto.

A técnica se trata da utilização de uma amostra (substrato) a ser tratada como cátodo de uma célula eletrolítica imersa em uma solução, conhecida como banho de deposição e eletrodos de metal, igualmente imersa.

3.5.2. Spray-Pirólise

A spray-pirólise é uma técnica simples, porém que nos remete à bons e consideráveis resultados, consiste no preparo de um filme denso e poroso de óxido, revestimentos cerâmicos e de pós. A spray-pirólise, diferente do outras técnicas de deposição, é uma técnica de baixo custo. A técnica vem sendo aplicada para deposições de filmes com as propriedades mencionadas anteriormente, graças à sua fácil reprodutividade, tanto para os filmes porosos, quanto para filmes densos e produção de pó. Além de ser de fácil aplicabilidade para obtenção de filmes de múltiplas camadas.

A técnica de spray-pirólise se caracteriza pelo uso de um atomizador, uma solução precursora (provedora do composto que se idealiza obter), controlador de temperatura. Nesta técnica pode-se utilizar os seguintes atomizadores: aerógrafo (líquido sob alta pressão) [91], ultrassônico (frequências ultrassônicas que produzem pequenos comprimentos de onda para uma atomização fina) [92], e atomização por eletrostática (quando o líquido é exposto por um forte campo elétrico) [93].

Vários artigos já foram publicados a respeito do uso da spray-pirólise, alguns abordando o método da técnica, propriedades dos filmes depositados relacionados as condições impostas e a determinadas aplicações [94], alguns analisavam a preparação e as propriedades do filme depositado [95], estes e outros artigos foram de suma importância para a escolha da técnica e a utilização de determinados parâmetros para que a mesma pudesse ser aplicada com propriedade.

3.5.2.1. Deposição do filme

A spray pirólise é uma técnica muito eficiente para deposição de filmes de óxidos metálicos. A deposição do filme usando a técnica se baseia na incidência de uma solução de sal metálico em um substrato aquecido em alta temperatura. O impacto das gotículas (pressurizadas) na superfície do substrato provoca um espalhamento em forma de disco, devido à influência do atomizador, e sofre decomposição térmica devido ao substrato

aquecido. A forma e a espessura do filme depositado dependem do volume e do momentum das gotículas, assim como a temperatura do substrato.

A spray-pirólise envolve muitos processos ocorrendo simultaneamente ou de maneira sequencial. Alguns tópicos são de importância ímpar para deposição do aerossol são: a produção e transporte do aerossol, a evaporação da solução, o impacto das gotículas, e a preparação da solução que será incidida sobre o substrato. A qualidade e propriedades dos filmes dependem fortemente dos parâmetros de processo.

3.5.2.2. Influência da Temperatura

A temperatura de deposição faz parte de todos os tópicos ditos anteriormente, com exceção da geração do aerossol. De modo que podemos concluir assim que a temperatura do substrato é o principal parâmetro que determina a morfologia e propriedades do filme. Ao utilizarmos uma temperatura elevada podemos produzir um filme poroso e por consequência rugoso, coisa que em temperaturas reduzidas, temos um filme com fissuras [96].

A temperatura, como mencionado anteriormente, pode alterar as propriedades do filme, ao mudarmos a temperatura podemos modificar as propriedades ópticas, elétricas e cristalográficas [96].

3.5.2.3. Influência da solução

A solução é de grande importância para as propriedades do filme. Solvente, tipo de sal, concentração do sal, e aditivos, podem alterar de maneira significativa as características físico-químicas do filme. As propriedades e estrutura do filme podem ser alteradas de maneira quase que total pela troca da composição da solução.

A importância da composição da solução pode ser vista em muitos artigos, os quais mostram que a morfologia do filme pode ser alterada consideravelmente ao colocarmos aditivos na solução [97]. Usemos o exemplo da estrutura de TiO_2 depositado, que por meio da adição de ácido acético à solução se conseguiu extinguir fissuras do filme, ou seja, esta modificação se deu pelo uso deste aditivo. Poderíamos utilizar muitos outros exemplos, como o efeito da adição do glicerol à solução de nitrato aquoso, que aprimora a formação dos filmes supercondutores, quando comparado à formação dos filmes com a solução sem este composto [98], entre outros.

3.6. Motivação

Trabalhos anteriores do grupo LAPEC mostraram o efeito barreira criado pelo revestimento com óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) à migração do cromo do substrato para a superfície e o efeito eficaz do revestimento com óxido do tipo perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) como barreira à migração do oxigênio do meio para o substrato [8, 11].

Os procedimentos utilizados neste trabalho têm como base principal as referências citadas, agrupando as camadas de revestimentos do tipo espinélio e perovskita citadas de forma a se obter uma dupla camada de revestimentos e verificar o comportamento e características destas quando sobrepostas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Escopo do procedimento

Os procedimentos realizados neste trabalho para a obtenção da dupla camada proposta, estão sendo resumidamente demonstrados sequencialmente no Fluxograma da Figura 4.1. Foram definidos três sistemas e para cada sistema foram feitas 3 amostras (triplicata).

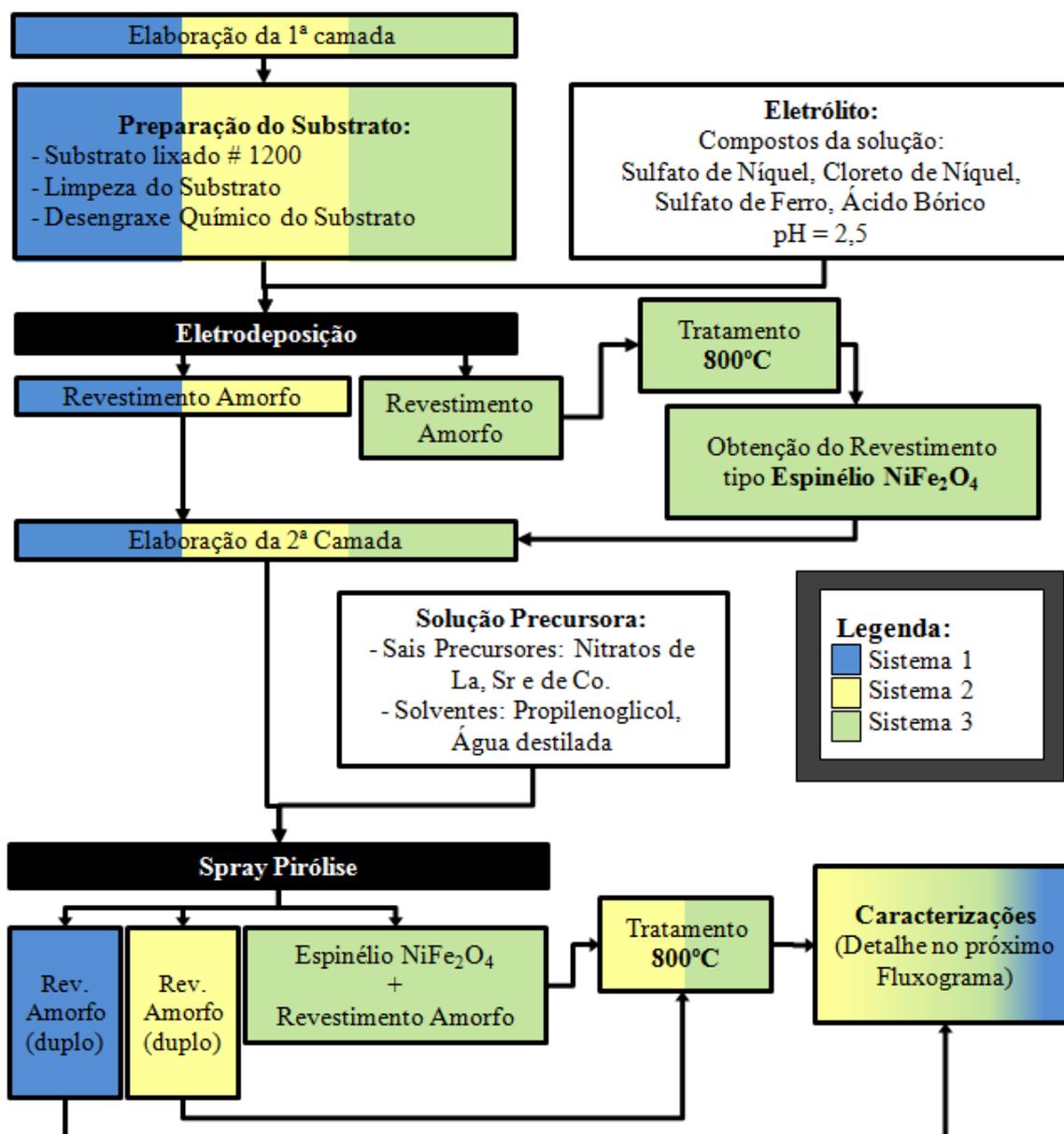


Figura 4.1 Fluxograma dos procedimentos realizados para a obtenção da dupla camada de óxidos proposta neste trabalho.

Conforme observado na Figura 4.1, os sistemas de deposição diferem quanto ao tratamento térmico e obtenção, ou não, dos óxidos de espinélio e perovskita, como segue:

- Sistema 1: eletrodeposição conforme item 4.5 e spray pirólise conforme item 4.7, sem tratamento térmico, para verificar a não existência dos óxidos do tipo espinélio e perovskita quando o sistema não tratado termicamente.
- Sistema 2: eletrodeposição e spray pirólise análogos ao item anterior, seguido de tratamento térmico da dupla camada de revestimentos ao final do processo de deposições, conforme item 4.8.
- Sistema 3: eletrodeposição conforme item 4.5, tratamento térmico conforme item 4.8, spray pirólise conforme item 4.7, seguido de tratamento térmico para as duas camadas de revestimento, conforme item 4.8.

Desta forma, é possível resumir estes sistemas relacionando o tipo de revestimento empregado ao tipo de processo de deposição e ao número de tratamentos térmicos envolvidos conforme Tabela 4.1:

Tabela 4.1 Sistemas de deposição em relação ao número de tratamentos térmicos envolvidos

Sistema	Revestimento	Processo de deposição	Quantidade de Tratamentos Térmicos
Sistema 1	Revestimento 1	Eletrodeposição	Nenhum
	Revestimento 2	Spray Pirólise	Nenhum
Sistema 2	Revestimento 1	Eletrodeposição	Nenhum
	Revestimento 2	Spray Pirólise	1
Sistema 3	Revestimento 1	Eletrodeposição	1
	Revestimento 2	Spray Pirólise	1

Os tipos de caracterizações realizadas para os substratos estão demonstrados sequencialmente no Fluxograma da Figura 4.2.

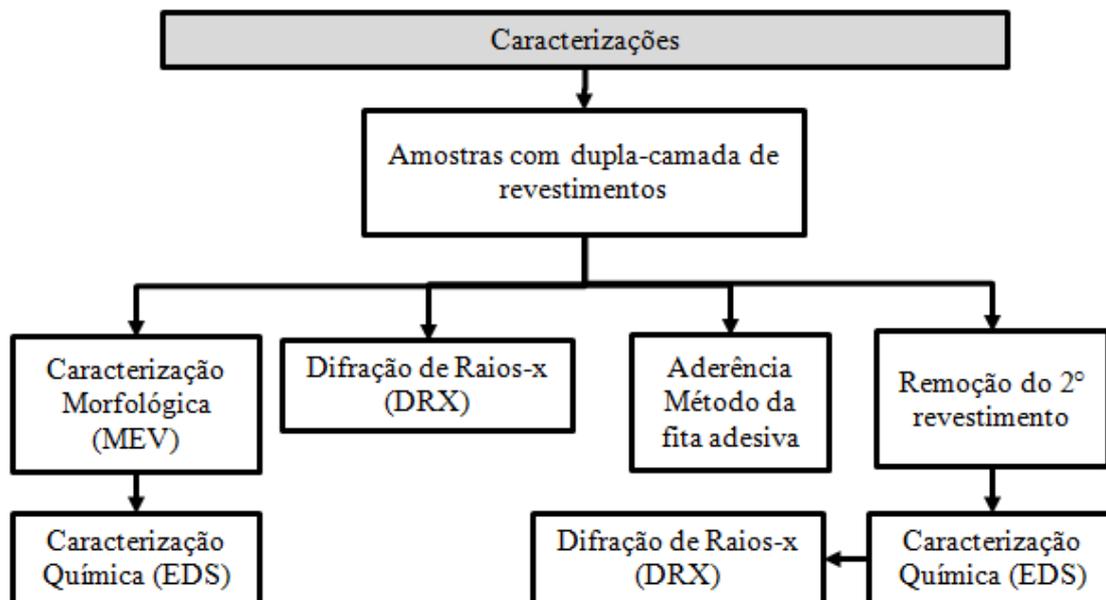


Figura 4.2 Fluxograma dos tipos de caracterizações realizadas para os substratos revestidos, estudados neste trabalho.

A seguir, os procedimentos utilizados na realização deste trabalho, para a obtenção da dupla camada proposta, estão descritos de forma mais detalhada.

4.2. Seleção de materiais

Para a realização deste trabalho, foi utilizado como substrato metálico o aço inoxidável ferrítico AISI 430, cuja composição é apresentada na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 Composição química do substrato Aço Inoxidável Ferrítico (% em massa)

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Co	Al	Nb	Fe
16,44	0,06	0,43	0,36	0,036	0,40	0,02	0,002	0,02	Bal.

O banho Fe-Ni, para o processo de eletrodeposição foi feito de acordo com os sais listados na Tabela 4.3 diluídos em água, cuja composição baseou-se na composição prevista na literatura [8, 10].

Tabela 4.3 Relação dos reagentes utilizados no processo de eletrodeposição

Substância	Fórmula Química	Função	Concentração (g/l)
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ .6H ₂ O	Portador de íons	40
Cloreto de Níquel	NiCl ₂ .6H ₂ O	Portador de íons	5
Sulfato de Ferro	FeSO ₄ .7H ₂ O	Portador de íons	20
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	Prevenir falhas	10
Água destilada	H ₂ O	Solvente	

A solução precursora e o solvente para o processo de spray pirólise foram desenvolvidos de acordo com a literatura [11] e na Tabela 4.4 é apresentada a lista de reagentes utilizados:

Tabela 4.4 Relação de reagentes utilizados no processo de spray pirólise

Nome da substância	Fórmula química	Função no processo	Proporções
Nitrato de Lantânio Hexahidratado	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Precursor	0,6
Nitrato de Estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	Precursor	0,4
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Precursor	1,0
Propilenoglicol	C ₃ H ₈ O ₂	Solvente	
Água destilada	H ₂ O	Solvente	

4.3. Preparação das Amostras

As amostras foram cortadas com geometrias de 20x20x1 mm para o processo de deposição da primeira camada de revestimento (Fe-Ni).

Para o processo de deposição da segunda camada de revestimento (La-Sr-Co), as amostras foram cortadas, após eletrodepositadas, com as dimensões de 20x10x1 mm, em função de que uma parte da amostra não recebe a eletrodeposição devido ao isolamento utilizado no fixador elétrico do tipo jacaré.

Para tanto, como mostrado anteriormente na Figura 4.1, as amostras passaram por etapas de limpeza física e química, de forma a retirar completamente as impurezas sobre a superfície do substrato, conforme segue:

- Substrato lixado até a grana #1200.
- Lavado com água deionizada.
- Limpo em ultrassom com acetona por 5 minutos.

- Lavado novamente com água deionizada.
- Desengraxado quimicamente a 55 °C por 10 minutos.
- Lavado novamente com água deionizada.
- Seco com ar forçado a temperatura ambiente.

A etapa de lixar o substrato até a grana #1200 foi definida com base na literatura, a qual apresenta os melhores resultados na eletrodeposição do substrato dentro de um grupo de processos de pré-tratamento superficial das amostras, o qual não será detalhado, pois não é objeto de estudo deste trabalho. As demais etapas foram realizadas de acordo com a mesma literatura, na qual foram executadas para a obtenção do revestimento tipo Espinélio NiFe_2O_4 , o qual é uma das bases desse estudo [8, 10].

4.4. Preparação do eletrólito para o processo de eletrodeposição

O eletrólito para o processo de eletrodeposição baseou-se na mistura dos sais e solventes apresentados anteriormente na Tabela 4.3.

Como apresentado, os sais Sulfato de Níquel (40 g/L), Cloreto de Níquel (5 g/L) e Sulfato de ferro (20 g/L), além do Acido Bórico (10 g/L), são adicionados ao solvente (Água Deionizada) nas respectivas densidades. A composição do banho foi desenvolvida a partir de dados da literatura [8, 10].

4.5. Obtenção da primeira camada de revestimento (Fe-Ni) por eletrodeposição

A primeira camada de revestimentos foi obtida pelo processo de eletrodeposição, utilizando o eletrólito apresentado na Tabela 4.3 e descrito no item 4.4 para o banho. Nesse processo foi utilizada uma célula eletroquímica de dois eletrodos, sendo mantidas as distâncias de 2,2 cm entre o cátodo (eletrodo central, ou seja, amostra de aço inoxidável ferrítico AISI 430) e os 2 ânodos (duas placas de níquel), 1 de cada lado, a fim de gerar um fluxo mais próximo à simetria apresentada pela célula.

O princípio básico do processo de eletrodeposição de metais é apresentado na Figura 4.3. A fonte utilizada foi da marca Minipa, modelo MPC-303DI, na qual foi aplicada uma corrente constante, conforme dados da Tabela 4.5 e acompanhada a variação do potencial em função do tempo. Durante a eletrodeposição da liga referida de Fe-Ni sobre as amostras, utilizou-se um béquer com a solução de Fe-Ni, sob temperatura

constante e agitação magnética, também conforme dados da Tabela 4.5, para a qual os dados foram retirados da literatura [8].

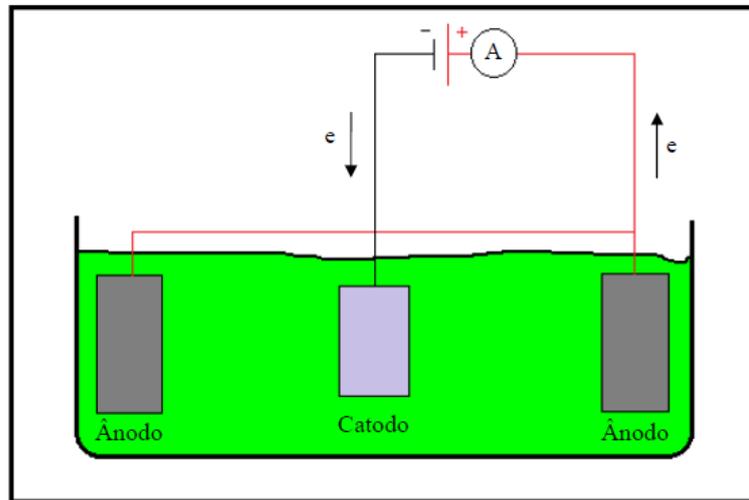


Figura 4.3 Célula eletroquímica utilizando o método galvanostático (fonte:[8]).

Tabela 4.5 Parâmetros operacionais do processo de eletrodeposição

Parâmetro	Valor
Densidade de corrente [mA/cm ²]	5,5
Tempo [min]	60
Temperatura do banho [°C]	60
Volume de solução [ml]	500

O pH utilizado na eletrodeposição foi de pH=2,5, o qual foi medido com um phmetro da marca Sanxin, modelo PHS-3D, conforme observado na Figura 4.4. Este, bem como os demais parâmetros citados acima, foram utilizados com base na literatura e a partir desta, o pH=2,5 apresentou melhores resultados na deposição desta liga sobre o substrato em estudo, em comparação a outros valores de pH testados [8].



Figura 4.4 Imagem do pH-metro utilizado da marca Sanxin, modelo PHS-3D

4.6. Preparação da solução precursora para o processo de spray pirólise

A solução precursora para o processo de spray pirólise foi desenvolvida utilizando os sais e solventes mostrados na Tabela 4.4. Como pode ser visto, os sais Nitrato de Lantânio Hexahidratado, Nitrato de Estrôncio e Nitrato de Cobalto Hexahidratado foram adicionados, conforme a estequiometria pretendida na proporção de 0,6:0,4:1,0, respectivamente, tratando-se de razão molar e dissolvidos em Propilenoglicol e Água Deionizada.

4.7. Obtenção da segunda camada de revestimento (La-Sr-Co) por spray pirólise

A obtenção desta camada de revestimento deu-se pelo processo de spray pirólise, utilizando a solução precursora apresentada na Tabela 4.4 e descrita no item 4.6. No processo, a solução foi depositada através de um aerógrafo (modelo EW-220), sendo criado um spray por um jato de ar comprimido, depositando a solução sobre a superfície aquecida do substrato, utilizando os parâmetros operacionais apresentados na Tabela 4.6.

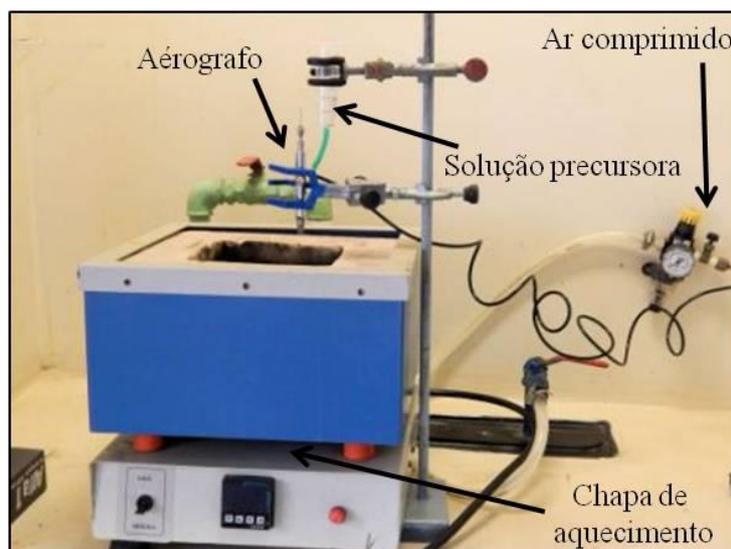


Figura 4.5 Equipamentos e montagem utilizados no processo de spray pirólise.

Tabela 4.6 Parâmetros operacionais do processo de spray pirólise

Parâmetro	Valor
Temperatura do Substrato [°C]	550
Distância do Substrato [cm]	20
Pressão (kgf/cm ²)	2

4.8. Tratamento térmico para as duas camadas de revestimento

Os tratamentos térmicos foram executados na temperatura de 800°C, ao ar, em um forno do tipo mufla, com controlador de temperatura programável, da marca Novus, modelo N1200. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min, pelo tempo de permanência das amostras de 120 minutos e resfriadas ao ar.

A temperatura de 800 °C para o tratamento térmico foi designada com base na literatura, utilizando resultados que apresentaram a presença do óxido do tipo espinélio (NiFe₂O₄) [8] e óxido do tipo perovskita (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃) [11]. De acordo com outros autores, o espinélio tem efeito barreira à difusão do Cr, além de melhorar a condutividade elétrica [10, 81] e a perovskita cria um efeito barreira à entrada de oxigênio [11]. A temperatura de 900 °C não foi utilizada, pois para tal, o aço apresenta variações consideráveis na sua forma devido à deformação por efeitos de difusão e realocação microestrutural, embora o revestimento com óxido do tipo espinélio possa ter maior predomínio desta fase a esta temperatura.

Os sistemas de deposição conforme fluxograma da Figura 4.1 diferem quanto ao tratamento térmico conforme detalhados no item 4.1 e na Tabela 4.1.

4.9. Caracterização das amostras com a dupla-camada de óxido

4.9.1. Caracterização morfológica e estrutural

A caracterização morfológica das amostras com a dupla-camada de óxido foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi realizada através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com equipamento modelo JSM 6510LV, marca JEOL.

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada para a caracterização estrutural da dupla camada de revestimentos, utilizando um equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 e o tubo de raios-X utilizado foi o PW3373/00 com ânodo de Cu.

As amostras foram observadas como depositadas, e após tratamentos térmicos, conforme fluxograma da Figura 4.1, através de imagem de topo e em corte transversal, a fim de verificar a superfície e a espessura do revestimento, respectivamente.

4.9.2. Caracterização quanto à aderência

A caracterização quanto à aderência da dupla camada de revestimento foi desenvolvida através do teste de adesão *Crosshatch and Tape Pull Test* da norma ASTM D-3359 [99]. O revestimento é riscado com um estilete, sendo 7 riscos verticais e 7 riscos horizontais, formando 100 quadrados de 1 x 1 mm. Em seguida uma fita adesiva especial (3M) é aplicada e pressionada sobre a superfície do filme. Após 3 minutos a fita é removida em direção perpendicular ao substrato. A adesão do filme é avaliada a partir de padrões catalogados, conforme norma ASTM D-3359 [99], observando a quantidade de revestimento e quadrados delaminados do filme encontrados na fita. Uma excelente adesão pode ser constatada quando nenhuma parte do filme é encontrado na fita. A adesão dos filmes depositados sobre os substratos de aço inoxidável ferrítico foi determinada de acordo com a norma ASTM D-3359 e a classificação de acordo com a norma está apresentada na Figura 4.6.

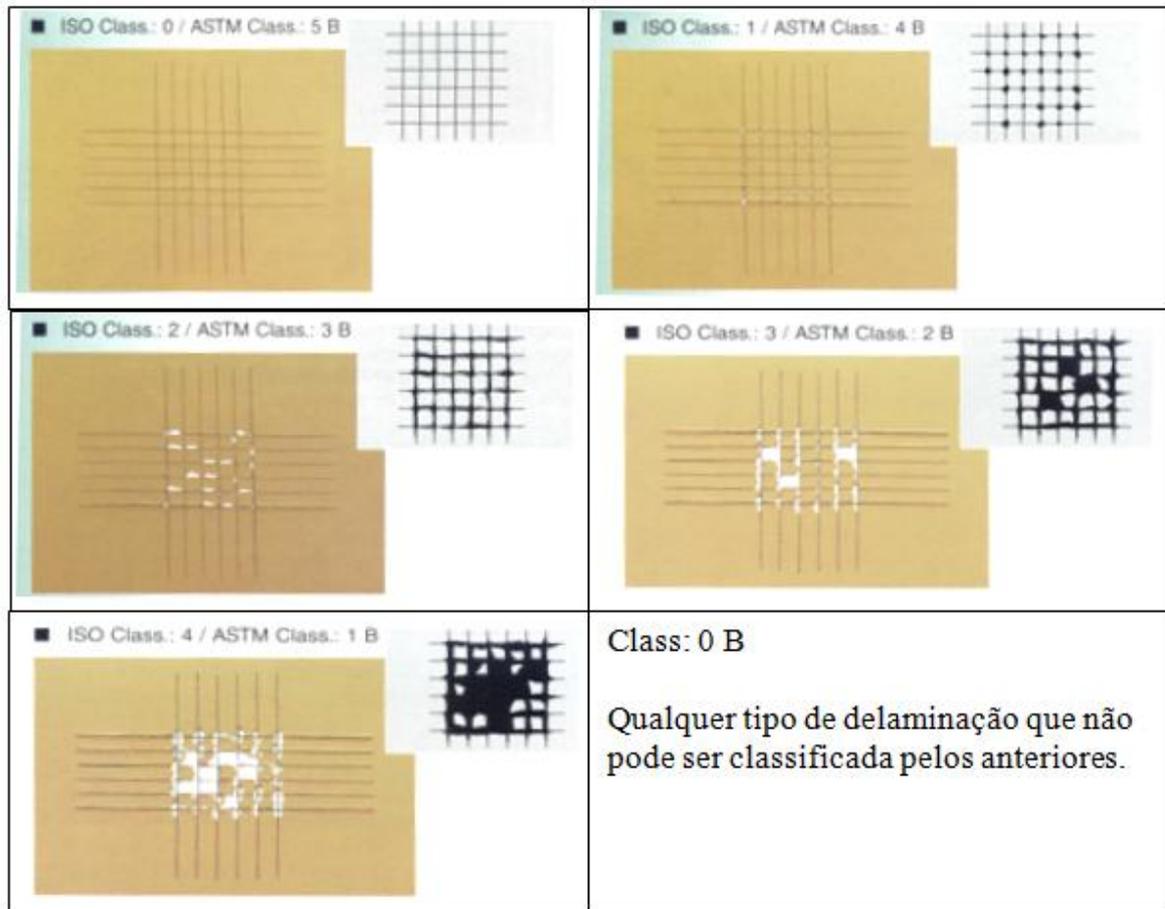


Figura 4.6 Classificação do nível de adesão de acordo com a norma ASTM D-3359 [99]

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização morfológica e estrutural

5.1.1. Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras trabalhadas conforme fluxograma apresentado na Figura 4.1 e para o substrato metálico. Desta forma, os sistemas contemplam a amostra de aço inoxidável ferrítico AISI 430, com dupla camada de revestimento, sendo a primeira camada de revestimento depositada através de eletrodeposição, conforme descrito no item 4.4 e no item 4.5 e a segunda camada de revestimento depositada pela técnica de spray pirólise, conforme item 4.6 e item 4.7. Os sistemas de deposição foram representados de forma resumida quanto ao tipo de revestimento empregado, ao tipo de processo de deposição e ao número de tratamentos térmicos envolvidos na Tabela 4.1.

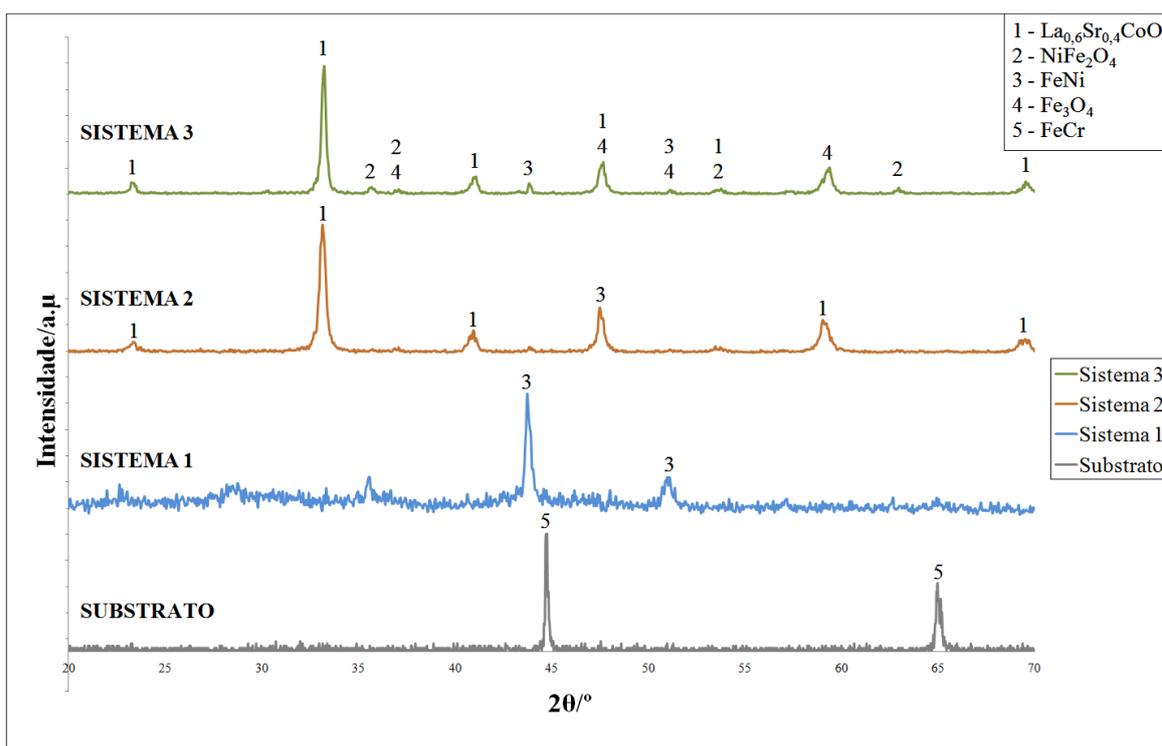


Figura 5.1 Difratograma de Raios-x das amostras trabalhadas conforme fluxograma da Figura 4.1

No difratograma do substrato metálico observa-se a presença somente da fase FeCr, a qual compõe o substrato. É possível observar para o Sistema 1 a presença unicamente dos picos de Fe-Ni e a não existência dos óxidos de espinélio e perovskita, conforme esperado para a amostra, uma vez que os elementos La, Sr e Co foram depositados por spray pirólise (camadas amorfas) e desta forma não aparecem no DRX.

Para o Sistema 2 é possível observar a presença da fase perovskita, pertencente à segunda camada de revestimento após tratamento térmico e também a presença de Fe-Ni, não apresentando picos do espinélio NiFe_2O_4 , indicando assim que durante o tratamento térmico das duas camadas simultaneamente houve a formação de apenas uma das fases dos óxidos estudados (a perovskita), permanecendo a liga Fe-Ni inalterada, ou ainda que a camada de perovskita tenha uma determinada espessura que não permitiu a detecção do espinélio NiFe_2O_4 , pela profundidade alcançada na difração de raios-X.

No difratograma do Sistema 3 é possível observar a presença de ambos os óxidos estudados, espinélio e perovskita, que eram esperados conforme a literatura, quando tratando-se de camadas de óxido simples e tratadas termicamente de forma individual [8, 10–12]. Observa-se também a presença da liga Fe-Ni, o que indica a transformação incompleta da liga Fe-Ni no óxido do tipo espinélio, o que pode estar associado ao efeito barreira que a perovskita oferece à entrada de oxigênio, somado ao fato de que em média, os elementos (exceto oxigênio) que formam o óxido do tipo perovskita (La-Sr-Co) são mais eletropositivos quando comparados aos elementos que formam o óxido tipo espinélio (Fe-Ni), o que indica maior afinidade para formar a perovskita frente à formação do espinélio. Assim, o óxido do tipo perovskita próximo à interface entre as camadas de revestimento pode ter sido formado através da migração de oxigênio do espinélio através de difusão, conforme ilustrado na Figura 5.2. Também foi observada a presença do óxido de ferro Fe_3O_4 (Magnetita), uma vez que o elemento Fe encontra-se tanto no substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430, quanto na composição da liga depositada por eletrodeposição (Fe-Ni). Para esta temperatura de tratamento é possível que ocorra a presença de alguns tipos de óxidos de ferro, segundo dados da literatura [8], embora Fe_3O_4 não esteja presente nestes resultados.

Outro fato importante a ressaltar é a ausência do óxido de cromo nesta análise, o que pode estar associado à fina espessura de camada deste.

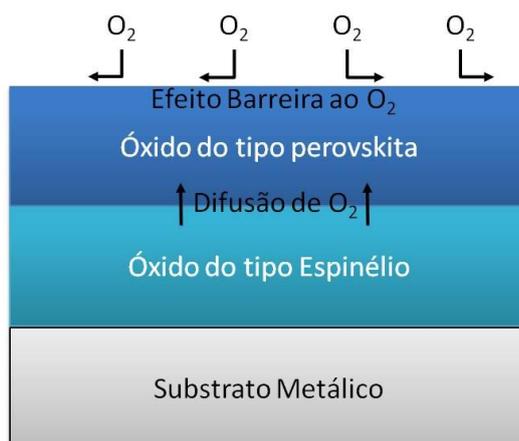


Figura 5.2 Diagrama esquemático do efeito barreira ao O_2 da camada de perovskita e da migração de O_2 da camada de espinélio para a camada de perovskita

Os padrões dos picos de DRX foram observados com base nas fichas de picos padrões para os respectivos compostos, de acordo com a Tabela 5.1:

Tabela 5.1 Lista das fichas de picos padrões de DRX para os compostos encontrados nas amostras

Fórmula química	Nome do composto	Número da ficha
$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	Cobaltita de Lantânio dopada com Estrôncio	36-1393
$NiFe_2O_4$	Óxido do tipo Espinélio de Níquel-Ferro	00-003-0875
NiFe	Awaruite	00-012-0736
Fe_3O_4	Magnetita	00-028-0491

5.1.2. Análises de MEV/EDS

As amostras foram também caracterizadas por MEV/EDS, conforme mostrado na Figura 5.3, afim de observar a morfologia e morfologia superficial.

Conforme pode ser visto na Figura 5.3a e Figura 5.3b (sistema 2), a amostra apresentou trincas, fato que pode estar associado à diferença de CET (coeficiente de expansão térmica) entre os compostos formados, sendo assim um dos compostos tende a expandir mais, gerando tensões térmicas e induzindo as trincas [100]. Para a Figura 5.3c e Figura 5.3d (sistema 3) é possível observar uma superfície uniforme, com alguns precipitados, as quais podem ser devido ao crescimento de óxido de cromo durante os tratamentos térmicos.

A Figura 5.4 apresenta as imagens adquiridas por MEV/EDS para a caracterização morfológica das amostras revestidas de acordo com o Sistema 1, como depositada, além de

observar a distribuição dos elementos que formam o revestimento. Na Figura 5.4a pode ser observada a superfície da amostra, que apresenta um aspecto similar ao observado na Figura 5.3d, ou seja, uma superfície uniforme com alguns precipitados.

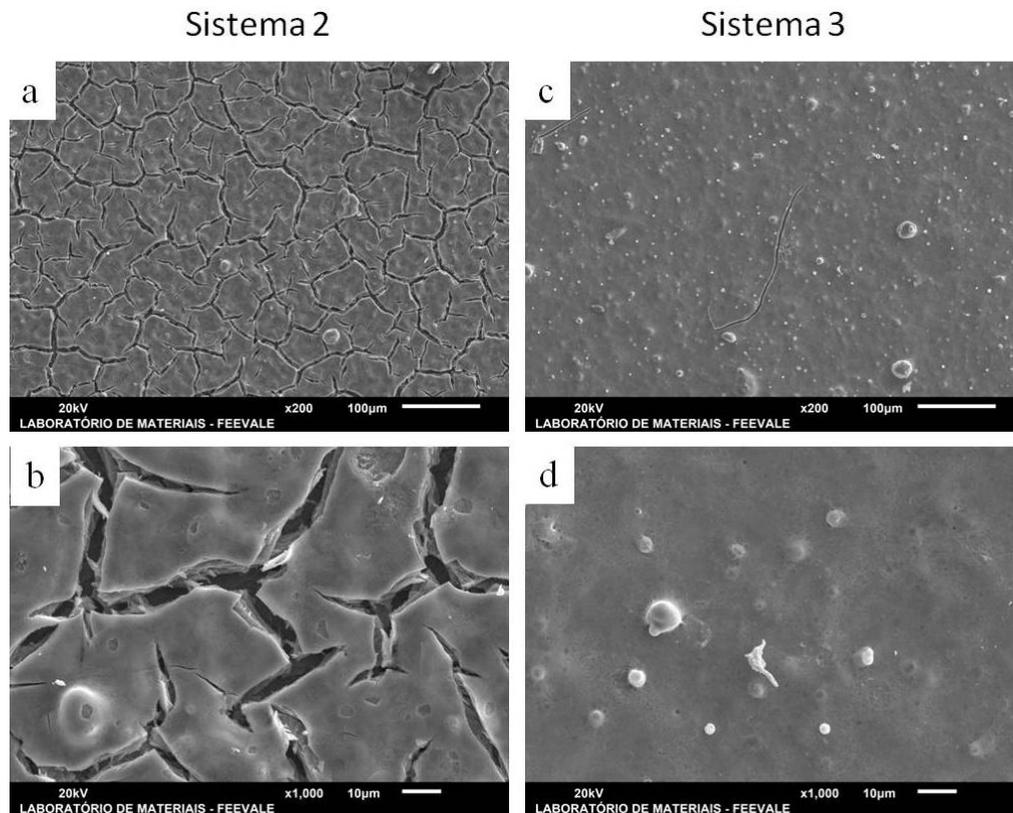


Figura 5.3 Imagens obtidas por MEV das amostras revestidas e tratadas conforme fluxograma da Figura 4.1

A Figura 5.4e denota a presença mais intensa de oxigênio e a baixa intensidade dos elementos formadores do revestimento 2 nos pontos onde estão os precipitados, reforçando a hipótese de crescimento de óxidos nestes pontos. Também é possível observar a baixa concentração de estrôncio, lantânio e cobalto nos precipitados referidas, conforme Figura 5.4c, Figura 5.4b e Figura 5.4d, pois existem áreas escuras nestes pontos. Os demais elementos apresentaram uma distribuição homogênea sobre a amostra, fato que deveria ser esperado para a maior parte dos elementos, uma vez que as amostras foram depositadas de forma homogênea e, segundo o sistema 1 (fluxograma da Figura 4.1), não foram tratadas termicamente afim de obter os óxidos do tipo perovskita ou espinélio.

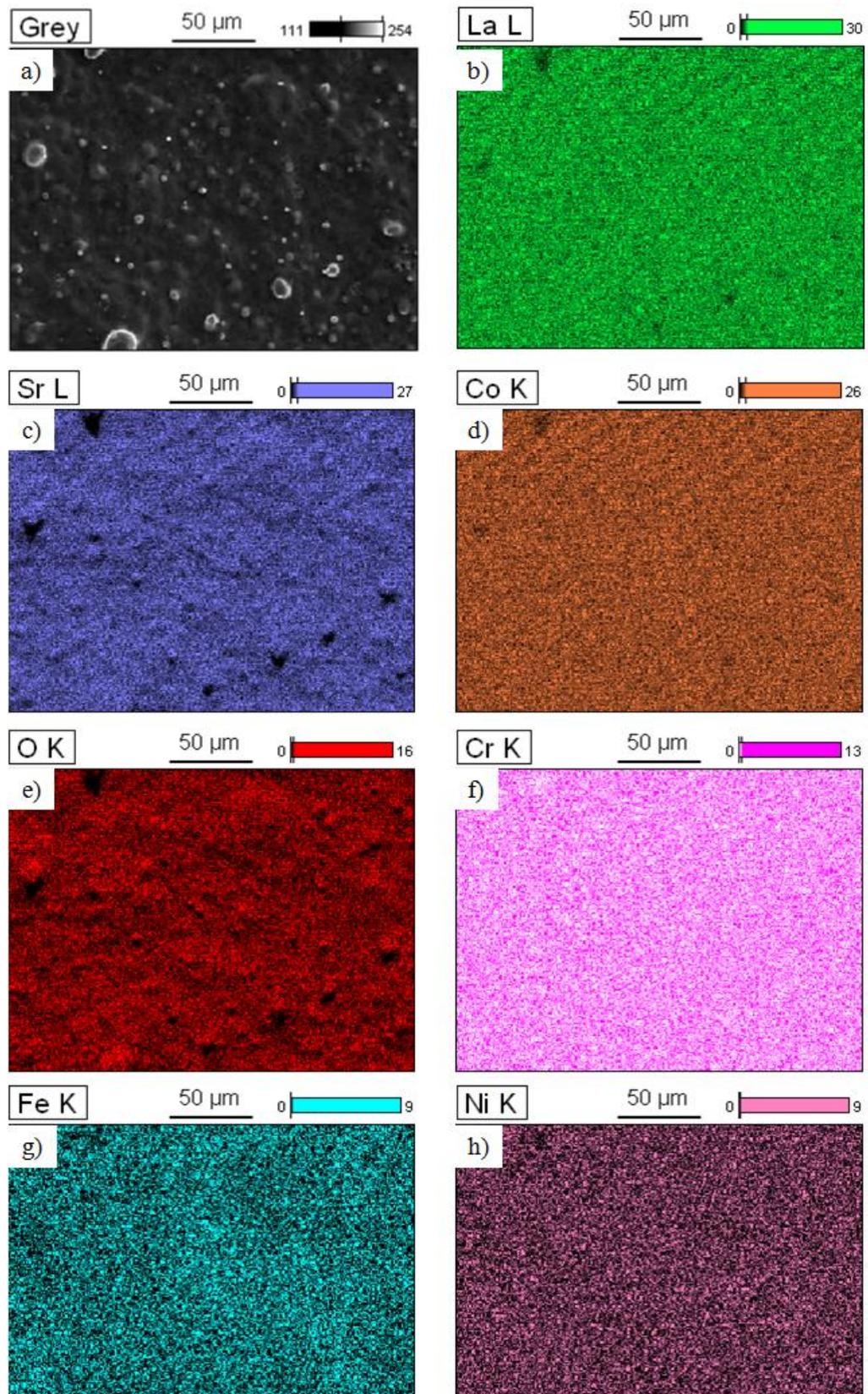


Figura 5.4 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 1 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

De forma análoga à Figura 5.4, a Figura 5.5 apresenta as imagens adquiridas por MEV/EDS para a caracterização morfológica e observação da distribuição dos elementos utilizados nas soluções depositadas nas amostras revestidas, neste caso, para o Sistema 2, ou seja, amostra depositada por eletrodeposição (1ª camada), seguida de deposição por spray-pirólise (2ª camada) e tratamento térmico único ao final do processo. Assim, a Figura 5.5a apresenta uma imagem obtida por emissão de elétrons secundários, idêntica à Figura 5.3a e à Figura 5.3b, apresentando diversas trincas ao longo do filme, conforme já descrito anteriormente.

A Figura 5.5e apresenta a distribuição de oxigênio sobre a amostra e fica evidente a ausência deste nas trincas da amostra, indicando a não formação de óxido nestas áreas. Também é possível observar a ausência parcial dos elementos Cobalto e Lantânio e ausência praticamente total do Estrôncio nas trincas ao longo do filme, conforme pode ser visto na Figura 5.5d, Figura 5.5b e Figura 5.5c, respectivamente. Vale ressaltar a forte concentração do elemento Ferro nessas regiões e concentração parcial de Níquel, indicando a presença de Fe-Ni, conforme foi visto no difratograma de raios-X da Figura 5.1 para as amostras do sistema 2. Assim é possível sugerir que o revestimento trincado é o revestimento 2 (depositado por spray pirólise), uma vez que os elementos que não aparecem nas trincas são os pertencentes a este revestimento, ainda que o oxigênio poderia estar presente em ambas as camadas.

Segundo a literatura, em determinadas condições podem haver deficiências termomecânicas para este tipo de revestimento (Perovskita do tipo LSC), tais como trincas a alta temperatura devido a expansão térmica [101]. Isto pode indicar que o tipo de tratamento térmico adotado, de ambas as camadas simultaneamente, tenha gerado diferenças maiores de expansão/contração térmica durante a formação dos óxidos, fato que não ocorre no Sistema 3, quando são executados 2 tratamentos térmicos, um após eletrodeposição da primeira camada, formando o espinélio separadamente e outro tratamento térmico após a deposição da segunda camada, por spray pirólise, conforme pode ser observado na Figura 5.6.

Assim, como referido, a Figura 5.6 apresenta uma superfície homogênea, livre de trincas, com um risco sobre a superfície, provavelmente do manuseio da amostra e alguns precipitados acumulados em sua superfície, como pode ser observado sinal intenso, seguido de ausência de oxigênio e estrôncio na Figura 5.6e e Figura 5.6c, respectivamente.

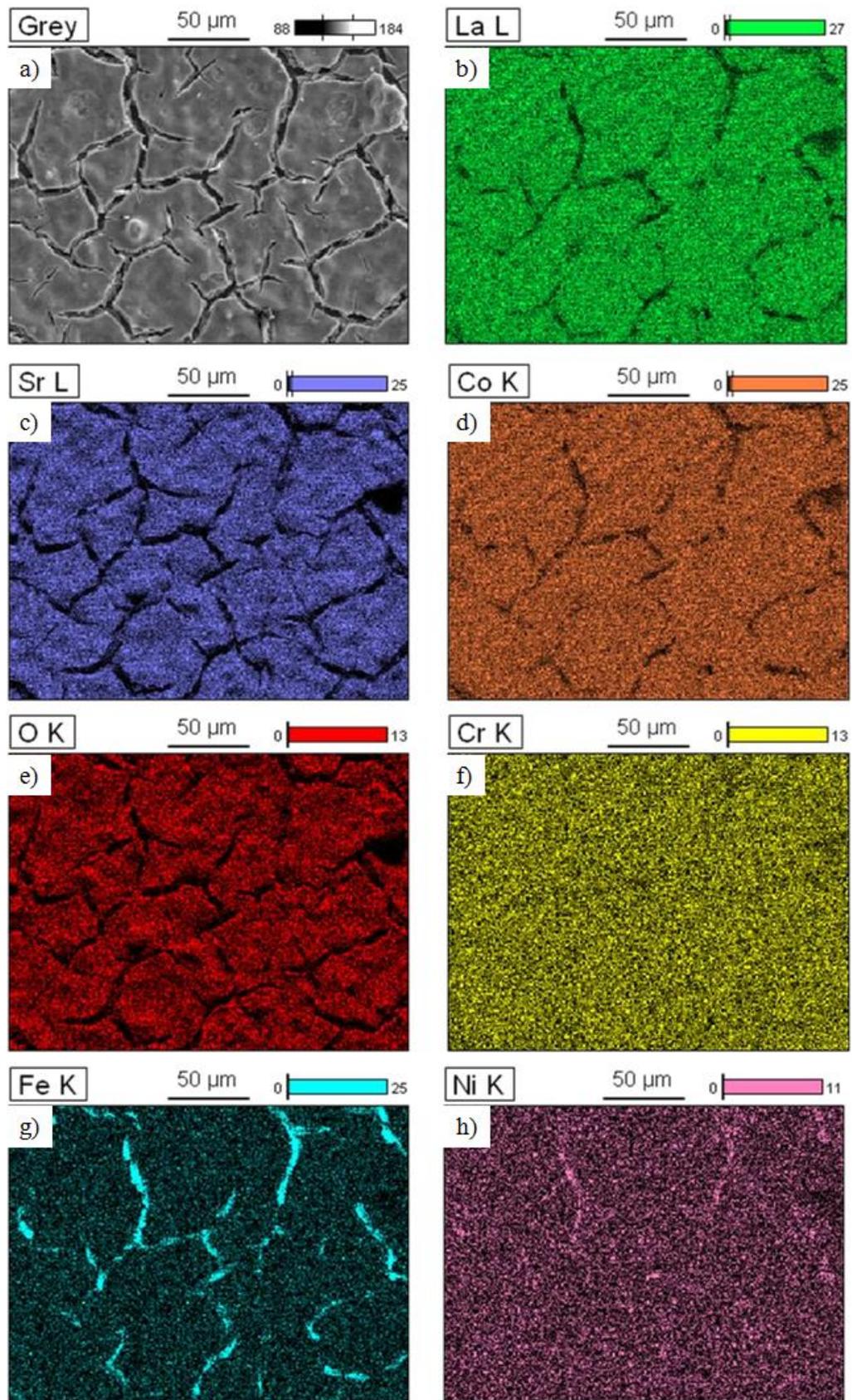


Figura 5.5 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

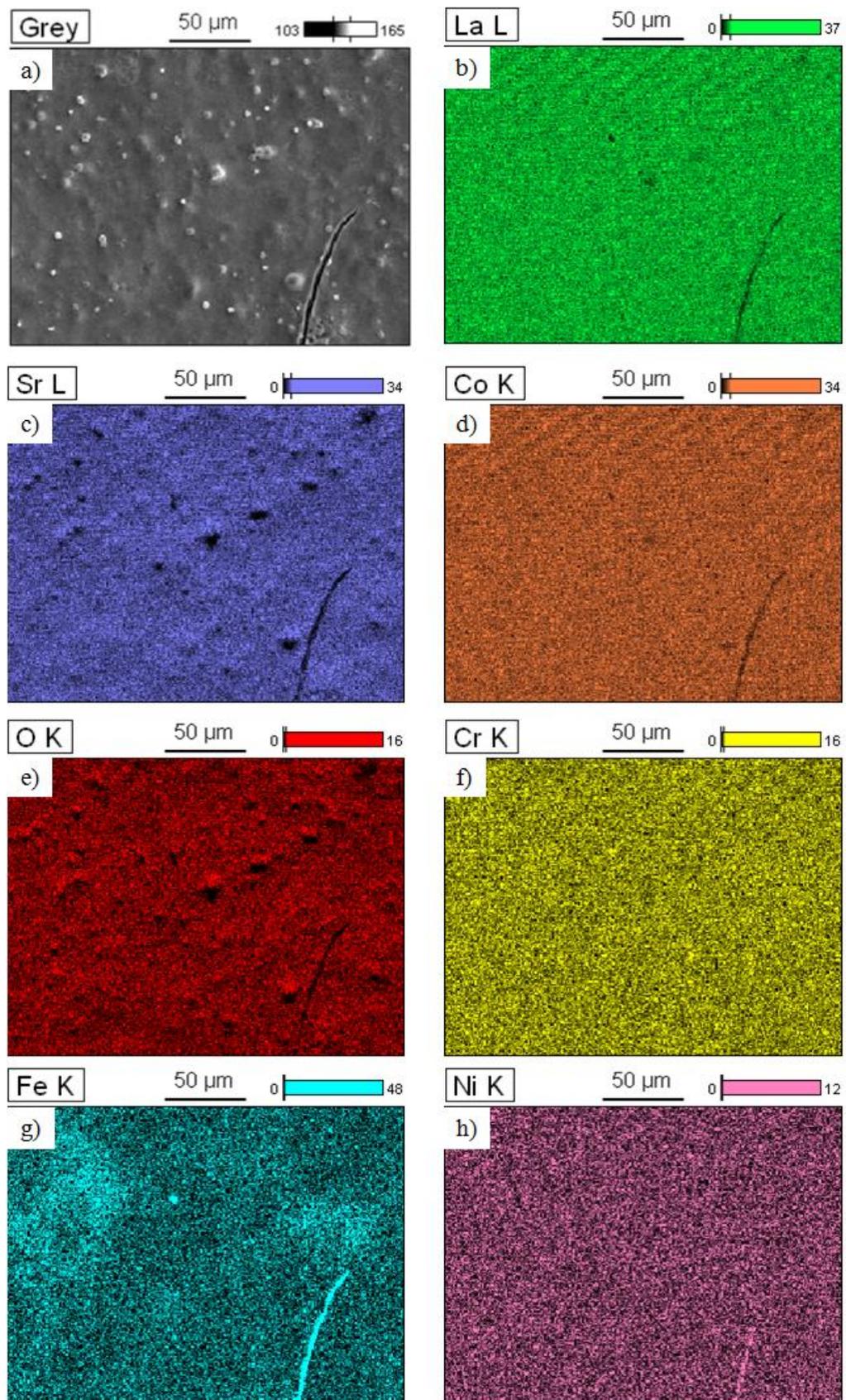


Figura 5.6 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

Além disso, a Figura 5.6 apresenta um risco sobre sua superfície (possivelmente provocado pelo manuseio da amostra no momento de posicioná-la no suporte para a análise de MEV), que poderia ser confundido com uma trinca. Para evitar isto, foram feitas novas análises de MEV em uma região diferente, a fim de confirmar a homogeneidade da camada do revestimento 2 e pode ser observado na Figura 5.7, letras a e b.

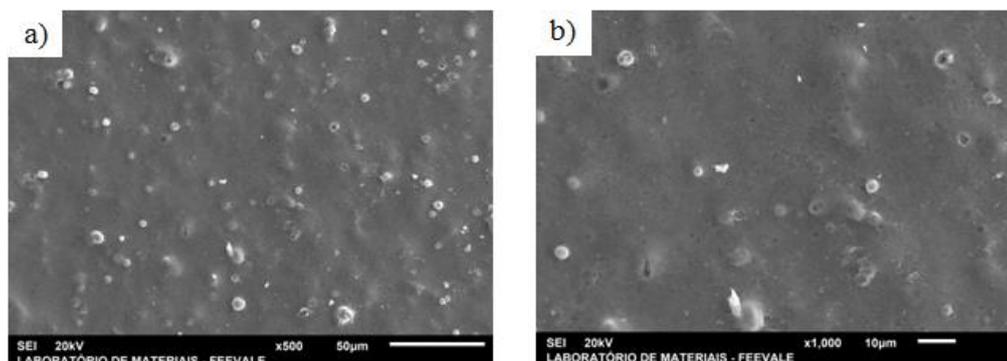


Figura 5.7 Imagens adquiridas por MEV topo do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1.

As espessuras de camada foram analisadas em um software de análise de imagens chamado "*Image J*". A Tabela 5.2 apresenta as espessuras médias de camada de cada tipo de revestimento e o desvio padrão de cada medida. O revestimento 1 refere-se à camada depositada por eletrodeposição e o revestimento 2 à camada depositada via spray pirólise.

Na Tabela 5.2 pode ser observada uma variação da espessura de camada para cada tipo revestimento, para diferentes tipos de sistemas de deposição, o que pode estar associado ao processo de deposição (no caso da spray pirólise) não ter um controle preciso de microdeposição e para o caso da eletrodeposição, uma variação da composição do banho pode influenciar de forma negativa no controle desta variação.

Tabela 5.2 Espessuras de camadas em relação ao tipo de sistema de deposição

Sistema	Quantidade de Tratamentos Térmicos	Espessura média do revestimento (μm)	Desvio Padrão (σ)
Sistema 1	Revestimento 1 (eletrodeposição)	3,76	$\pm 0,23$
	Revestimento 2 (spray pirólise)	7,55	$\pm 0,52$
Sistema 2	Revestimento 1 (eletrodeposição)	2,55	$\pm 0,15$
	Revestimento 2 (spray pirólise)	3,79	$\pm 0,43$
Sistema 3	Revestimento 1 (eletrodeposição)	1,11	$\pm 0,20$
	Revestimento 2 (spray pirólise)	7,92	$\pm 0,56$

A Figura 5.8 apresenta as imagens de corte transversal para o sistema 1, obtidas por MEV/EDS, conforme fluxograma da Figura 4.1, ou seja, amostras sem tratamentos térmicos, para observar a ausência dos óxidos tipo perovskita e espinélio antes dos possíveis tratamentos térmicos. Na Figura 5.8e pode ser observado o oxigênio quase uniformemente distribuído desde o substrato metálico até os revestimentos, com discreta elevação de intensidade quando na região dos revestimentos, enquanto na Figura 5.8f, o cromo aparece apenas no substrato metálico, fato que seria esperado, pois as soluções de deposição de ambas as camadas não possuem Cr em sua composição, ao passo que o substrato metálico (aço inoxidável ferrítico) possui este elemento em sua rede cristalina.

Para a Figura 5.8g observa-se a presença de ferro tanto no substrato metálico, que é uma liga a base de ferro, quanto na primeira camada de deposição (eletrodeposição de liga Fe-Ni), onde se percebe também a presença de níquel pela Figura 5.8h, sendo este encontrado unicamente nesta camada. Os elementos Co, Sr e La estão presentes de forma significativa na segunda camada de deposição (por spray pirólise), conforme pode ser visto na Figura 5.8d, Figura 5.8c e Figura 5.8b, respectivamente.

Além disso, como pode ser observado na Figura 5.8d, o sinal de Co é de média intensidade na área do substrato, o que pode estar associado à proximidade de energia K_{α}

do cobalto e do ferro, elemento base do substrato de aço inoxidável ferrítico (K_{α} Fe= 6,405KeV; K_{α} Co= 6,931 KeV [102]).

Para o mesmo sistema 1 citado, a Figura 5.9 apresenta os resultados de MEV/EDS por mapeamento linear, indicando assim regiões lineares do substrato e camadas de revestimento, bem como o perfil de concentrações dos elementos em cada região. Desta forma, torna-se evidente a deposição por eletrodeposição da liga Fe-Ni na 1ª camada de revestimentos e a deposição via spray pirólise dos elementos La-Sr-Co na 2ª camada de revestimentos. Ainda é possível verificar a presença em maiores concentrações do cromo no substrato, como era esperado.

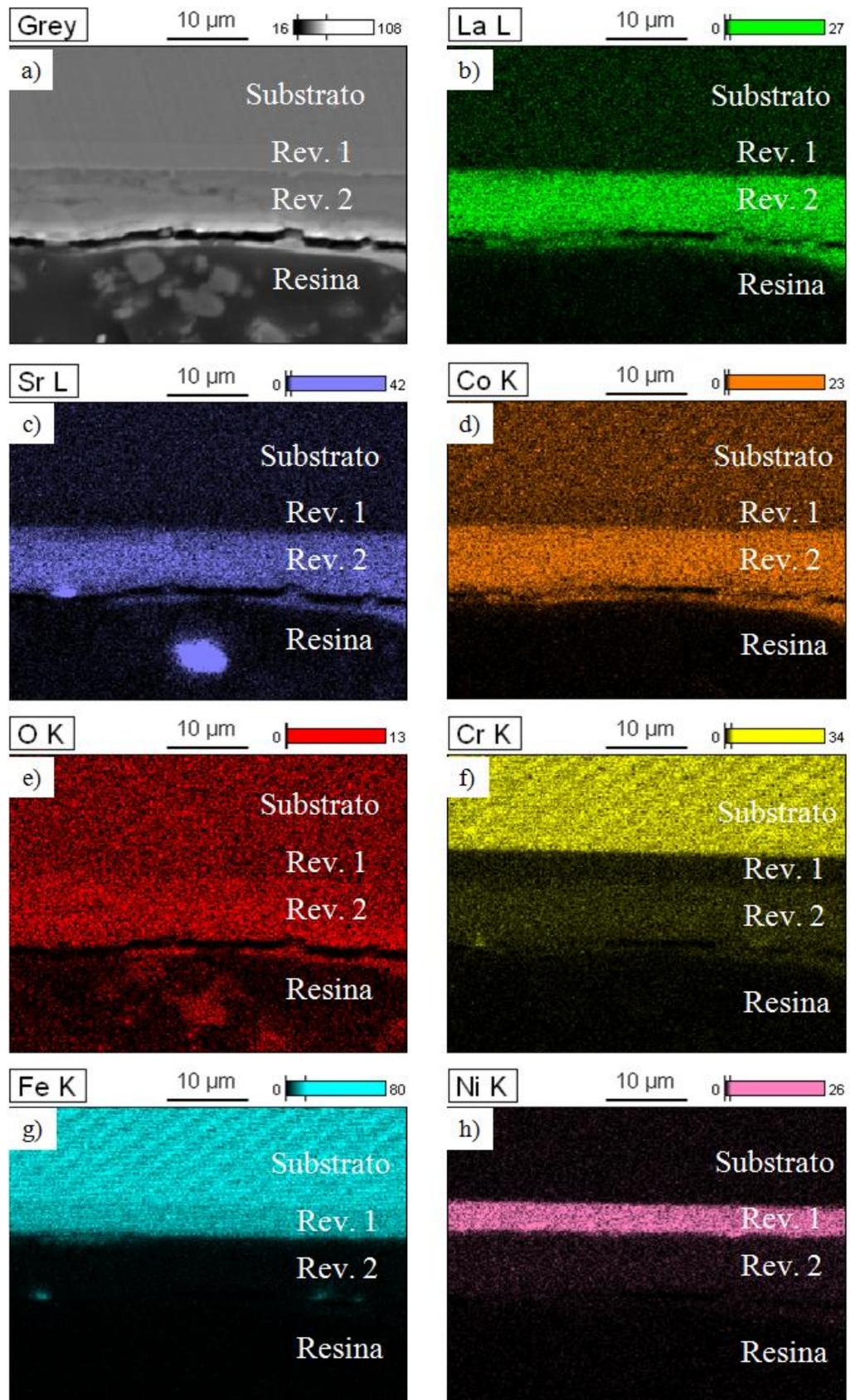


Figura 5.8 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 1 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

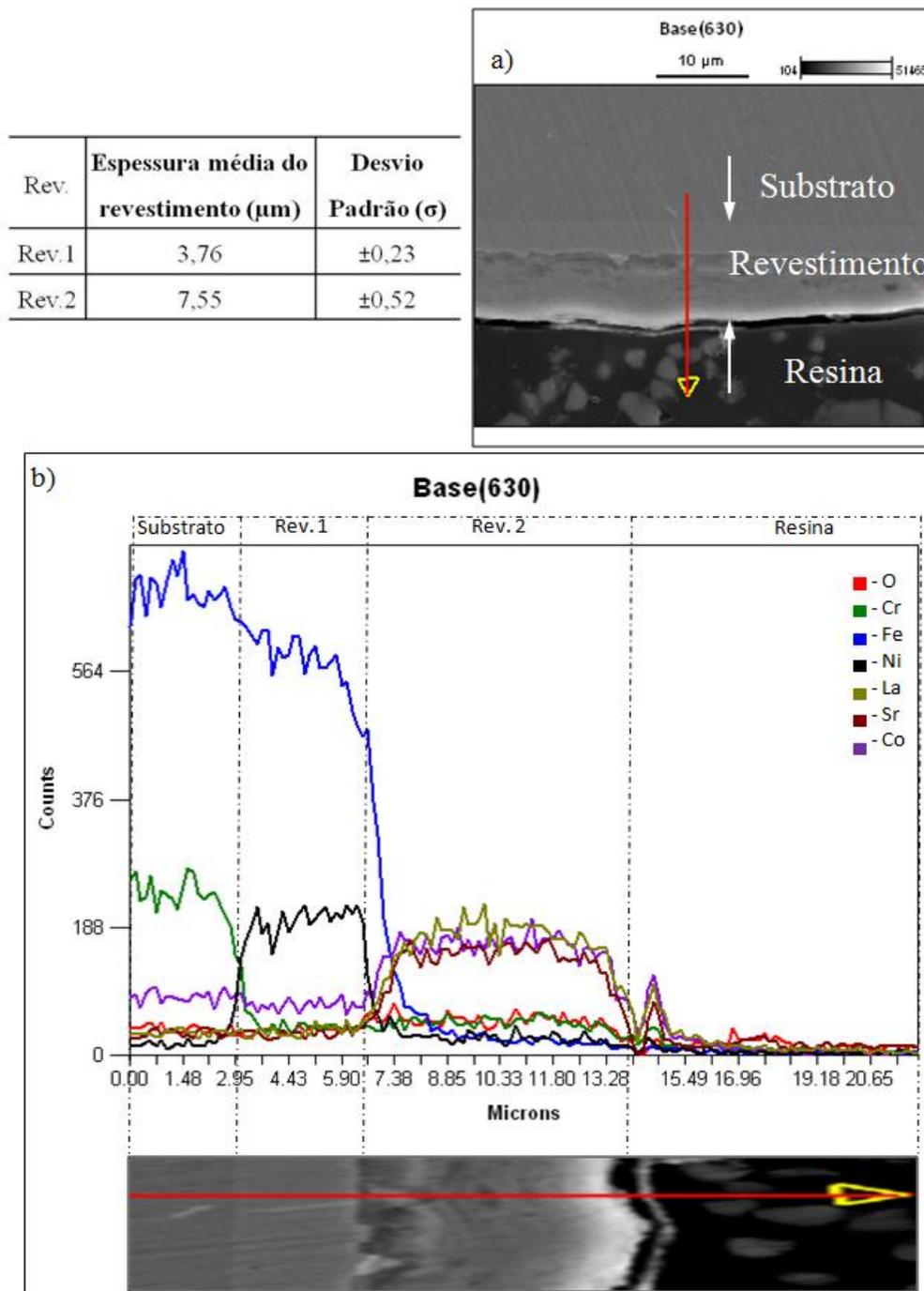


Figura 5.9 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 1 conforme fluxograma da Figura 4.1.; b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.

De maneira similar à Figura 5.8, a Figura 5.11 apresenta as imagens de MEV/EDS em corte transversal, neste caso para o sistema 2, conforme fluxograma da Figura 4.1, ou seja, amostras com tratamento térmico somente após ambas as camadas depositadas. Na imagem é possível observar uma maior concentração de oxigênio (Figura 5.11e) entre o substrato e a primeira camada de deposição (eletrodeposição de liga Fe-Ni), o que associado à presença de cromo (Figura 5.11f) nesta mesma camada, indica a formação de

óxido de cromo. Ainda é possível notar, de acordo com a Figura 5.11g, a presença de ferro na parte superior da primeira camada de deposição, que combinado com o níquel (Figura 5.11h) e o oxigênio (Figura 5.11c) formam o espinélio NiFe_2O_4 (o qual segundo alguns autores [8, 10, 81] tem um efeito barreira à difusão do cromo), sugerindo a formação deste no revestimento 1, logo abaixo do que pode ser uma camada de óxido de cromo formada entre o substrato e o revestimento 1, que segundo a literatura, por vezes esta camada forma-se e destaca-se do substrato (*scale*) [103].

Também para o sistema 2, com um único tratamento térmico ao final do processo de deposições, de forma análoga à Figura 5.9, a Figura 5.12 apresenta os resultados de MEV/EDS com mapeamento linear, demonstrando os limites das camadas de revestimentos depositadas. É possível observar a presença de maior concentração de oxigênio entre o substrato e a primeira camada de revestimento e no princípio desta, o que denota o efeito barreira do espinélio NiFe_2O_4 [8]. Também possível verificar a migração de níquel para o interior do substrato (também apresentado na Figura 5.11h), o que pode estar associado ao fato de o cromo estar migrando para a parte externa e sendo substituído na rede cristalina pelo níquel.

Assim, fica evidente tanto nas imagens da Figura 5.11, quanto nas imagens da Figura 5.12 a formação de uma barreira à migração e/ou difusão do cromo pelo revestimento 1, o que indica a formação do espinélio NiFe_2O_4 [8] e embora a perovskita formada no revestimento 2 tenha efeito barreira à migração do oxigênio [11], o que deveria assim criar uma barreira completa à formação do óxido de cromo (ver Figura 5.10), verifica-se a presença da camada de óxido de cromo, chamada *scale*, a qual se encontra entre um vale (decréscimo) do perfil de concentração do níquel nesta região.

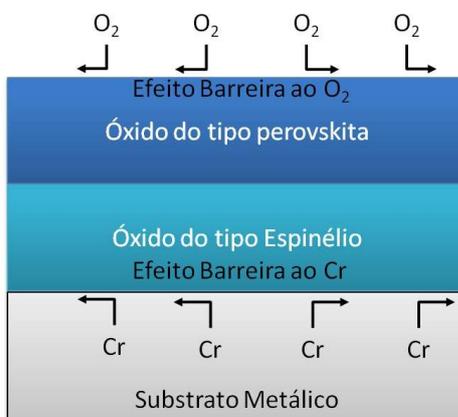


Figura 5.10 Diagrama esquemático do efeito barreira ao Cr da camada de espinélio + efeito barreira ao O_2 da camada de perovskita

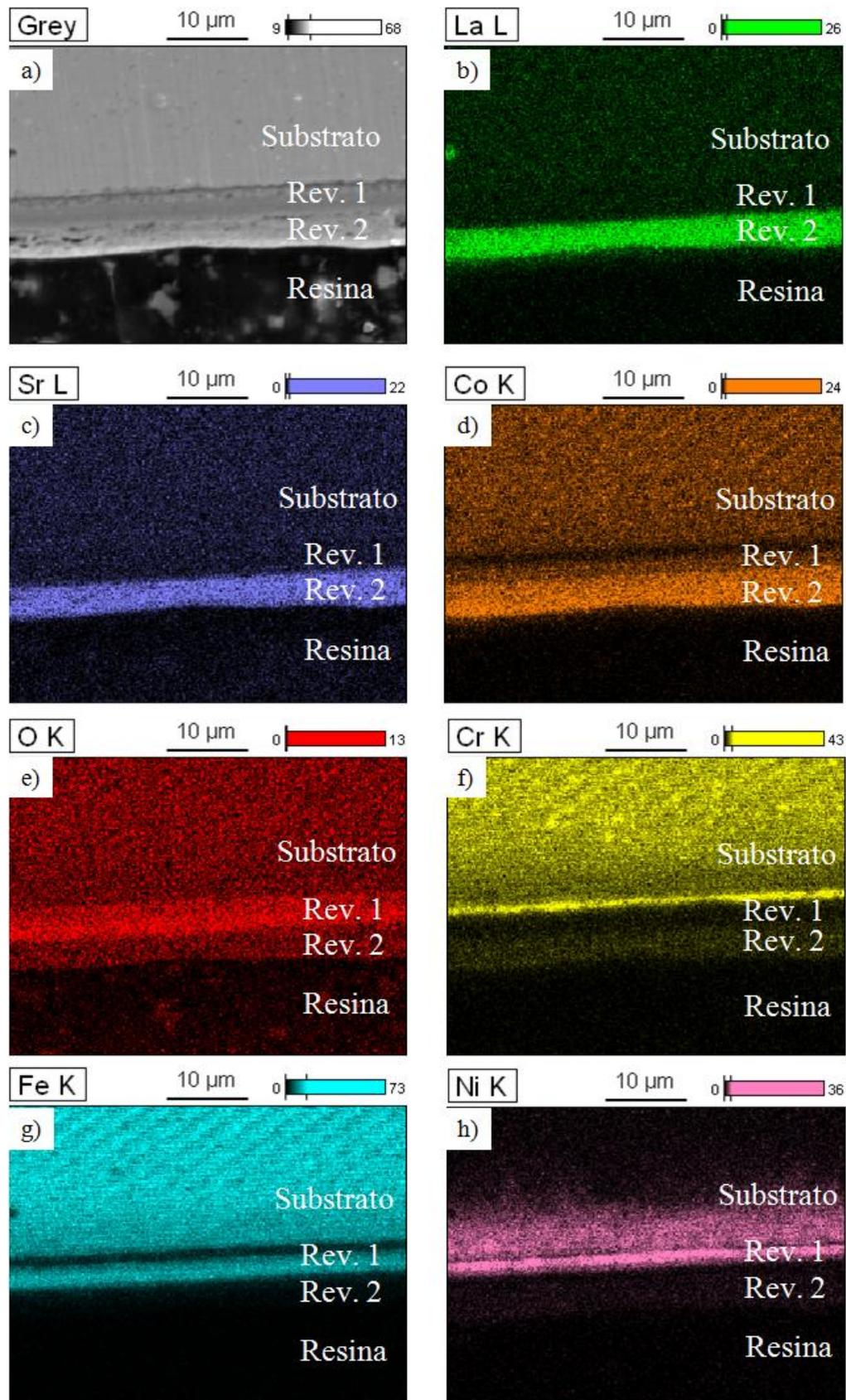


Figura 5.11 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

Rev.	Espessura média do revestimento (μm)	Desvio Padrão (σ)
Rev.1	2,55	$\pm 0,15$
Rev.2	3,79	$\pm 0,43$

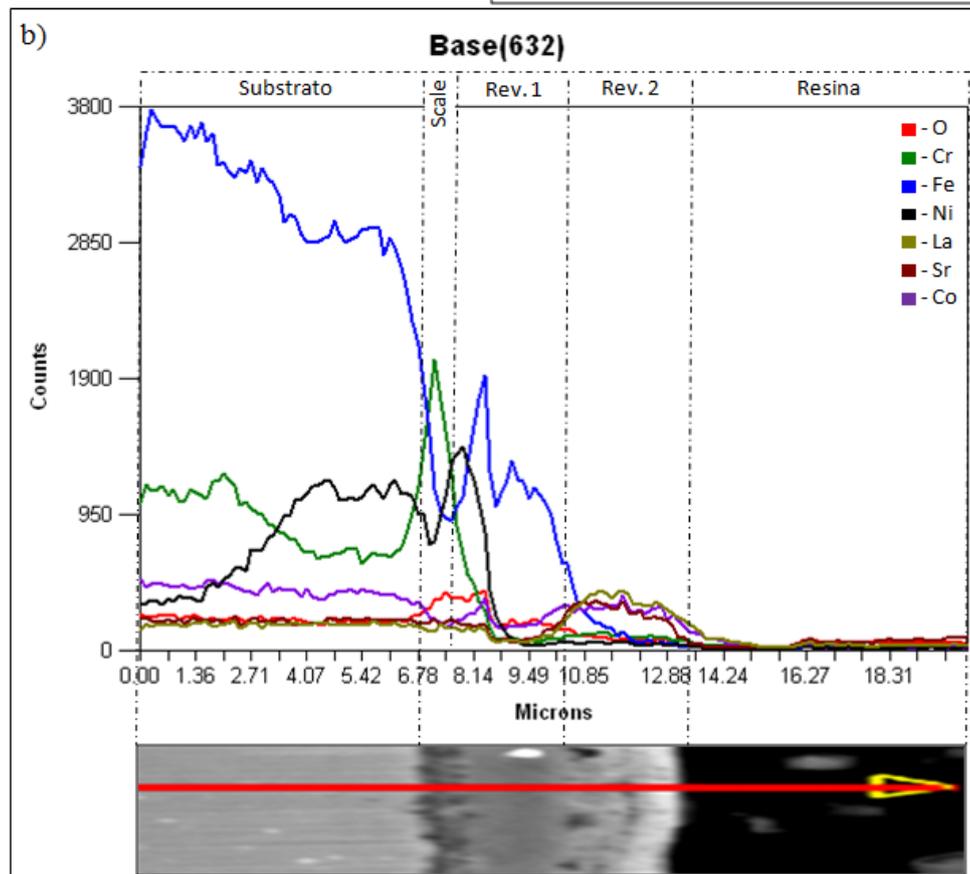
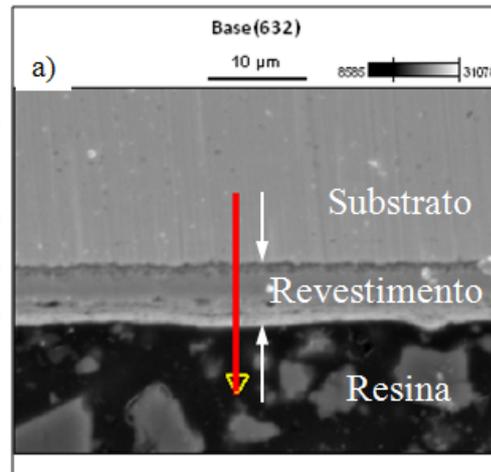


Figura 5.12 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 2 conforme fluxograma da Figura 4.1.; b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.

A Figura 5.13 apresenta as imagens de MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1, ou seja, com tratamento térmico após a deposição do revestimento 1 por eletrodeposição e outro tratamento térmico após a deposição do revestimento 2 após spray pirólise, e a Figura 5.14 apresenta os resultados de MEV/EDS com mapeamento linear para o mesmo sistema.

Como pode ser observado, existe sinal intenso dos elementos La, Sr, Co no revestimento 2, na Figura 5.13b, Figura 5.13c e Figura 5.13d, as quais reforçam os resultados de DRX apresentados anteriormente na Figura 5.1, da formação do óxido do tipo perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$). Também é possível observar a alta concentração de Ferro, Níquel e Oxigênio no revestimento 1, o que ratifica também os resultados de DRX apresentados, identificando a formação do espinélio NiFe_2O_4 , que pode ainda ser reforçado pelo efeito barreira formado à camada de óxido de cromo, possivelmente formada em um vale (decréscimo) da concentração de níquel nesta região, que pode ser vista mais claramente na Figura 5.14.

Nesta (Figura 5.14) também pode ser observado o perfil de concentrações dos elementos depositados a partir das soluções e elementos principais do substrato, com regiões delimitadas para o substrato e cada tipo de revestimento. Assim, pode ser observada a formação das camadas de óxido do tipo espinélio e perovskita, sendo esta última de espessura relativamente maior do que a primeira. Ainda é possível observar a migração de níquel para dentro do substrato, o que pode estar associado ao fato da migração do cromo para fora do substrato, sendo substituído por este. De forma análoga ao sistema 2, embora haja indícios da formação dos óxidos do espinélio e da perovskita desejados e assim a formação de um efeito barreira pelo revestimento 1 à migração do cromo, reduzindo a taxa de propagação do óxido de cromo, além de um efeito barreira à entrada do oxigênio pelo revestimento 2. Ainda assim, possivelmente existe a formação do "scale", ou camada de óxido de cromo que se forma e descama, o que pode estar associado ao fato de que o aço inoxidável possui por si só uma camada de óxido de cromo, processo que ocorre por passivação.

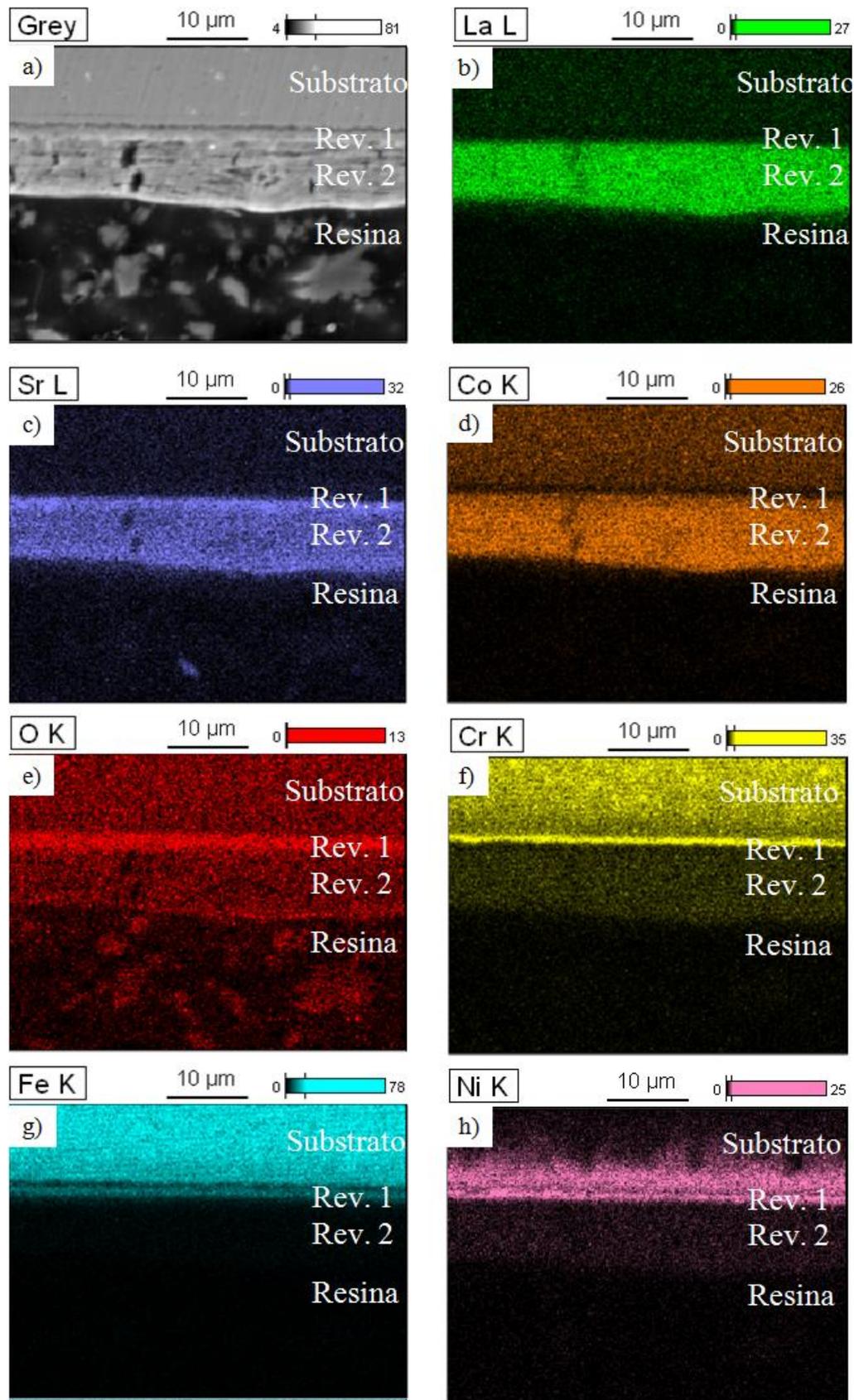


Figura 5.13 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1. a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

Rev.	Espessura média do revestimento (μm)	Desvio Padrão (σ)
Rev.1	1,11	$\pm 0,20$
Rev.2	7,92	$\pm 0,56$

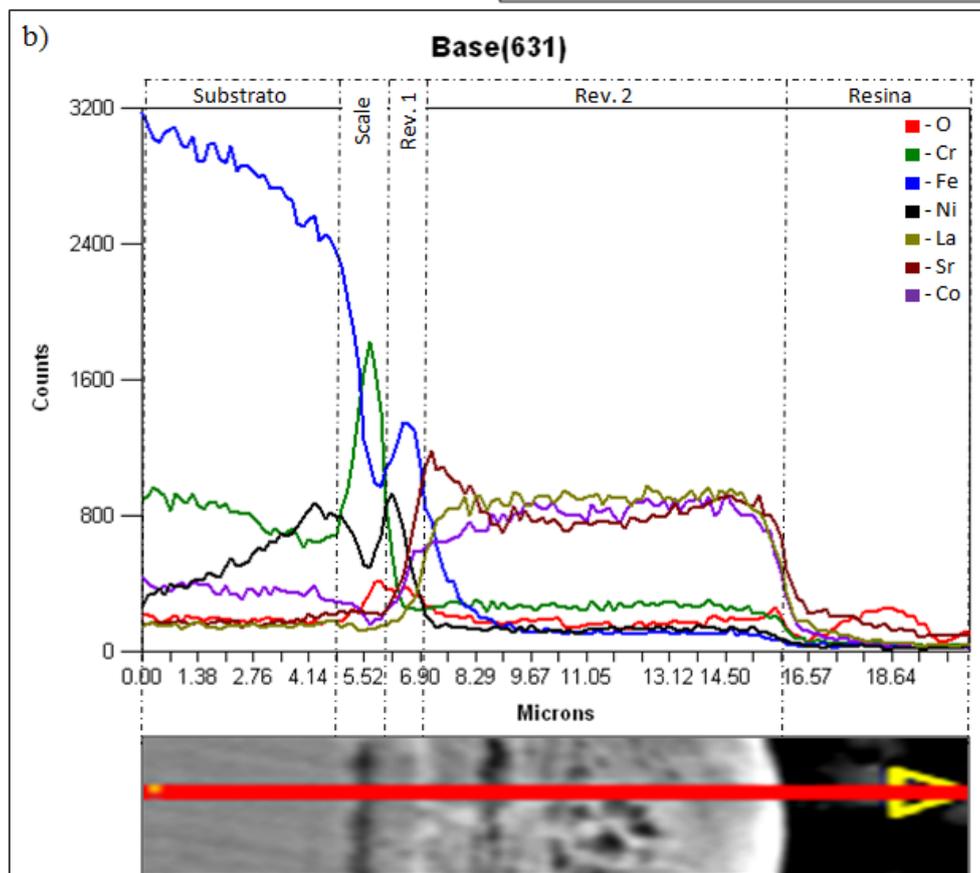
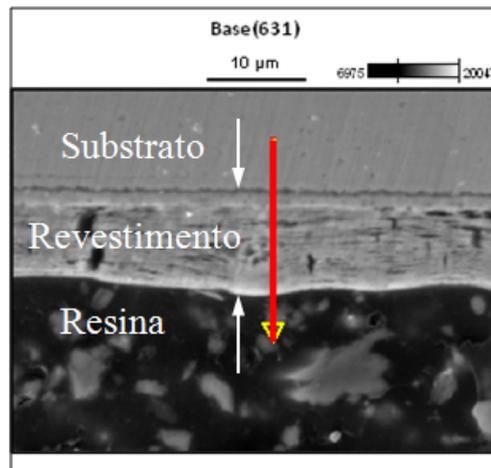


Figura 5.14 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 3 conforme fluxograma da Figura 4.1.; b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.

5.2. DRX após remoção mecânica do revestimento

A Figura 5.15 apresenta os resultados de DRX para o sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1, ou seja, com tratamento térmico após a deposição do revestimento 1 por eletrodeposição e outro tratamento térmico após a deposição do revestimento 2 após spray pirólise, porém foram removidos mecanicamente os revestimentos para verificar a formação de óxido de cromo, o qual não havia sido evidenciado nos testes de DRX anteriores. Foram colocados juntamente, os resultados de DRX do substrato e das amostras com sistema 3 de deposições. Para o sistema 2 este teste não foi feito, devido ao mesmo ter apresentado as trincas vistas anteriormente, não sendo útil analisar mais a fundo.

Assim, para o sistema 3 após remoção mecânica dos revestimentos, pode-se observar picos de Cr_2O_3 e da liga FeNi, uma vez que o substrato possui como elemento base o ferro, além da possível migração do elemento níquel a partir do revestimento 1 para dentro do substrato de aço inoxidável ferrítico. Portanto, têm-se uma indicação da formação do óxido de cromo (Cr_2O_3), que era o objeto sendo procurado neste teste, que embora não evidenciado no DRX da Figura 5.1, apresentava indícios nas imagens de MEV/EDS apresentadas para os sistemas anteriores.

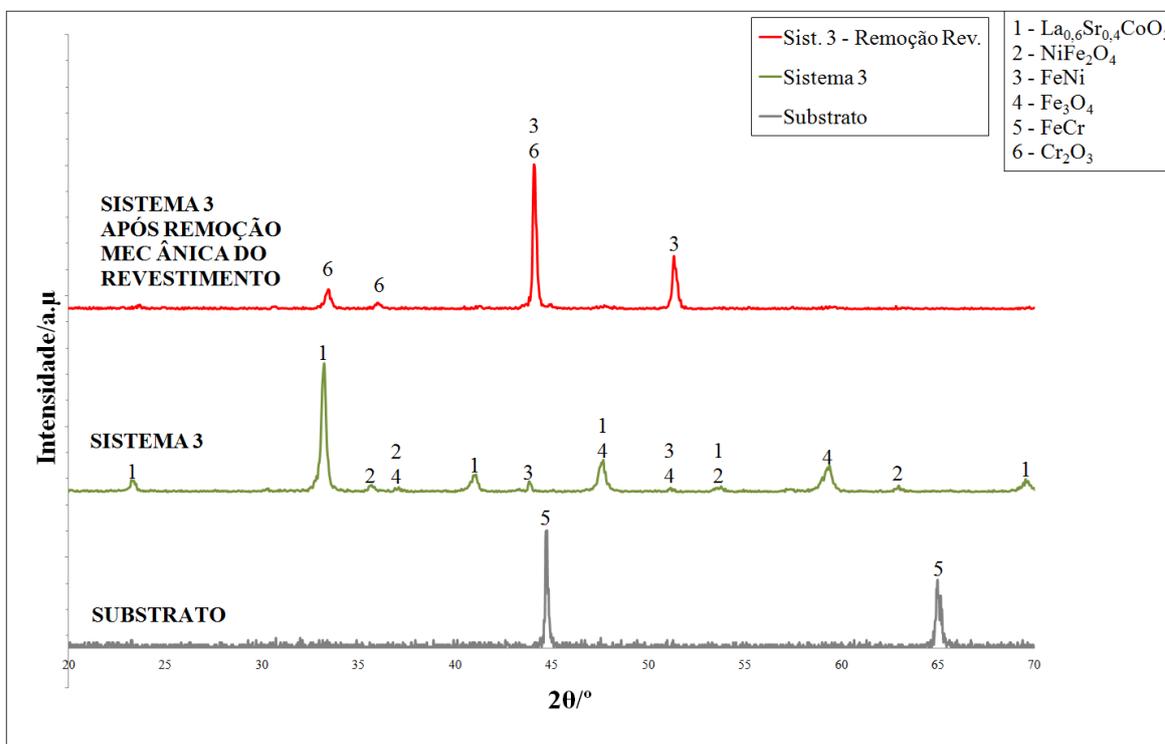


Figura 5.15 Difratograma de Raios-x do Substrato metálico, do Sistema 3 e do Sistema 3 após remoção mecânica do revestimento conforme fluxograma da Figura 4.1

5.3. MEV/EDS após remoção mecânica do revestimento

A Figura 5.16 e a Figura 5.17 apresentam os resultados de MEV/EDS em corte transversal para o sistema 3, após a remoção mecânica do revestimento, seguindo a mesma linha da análise de DRX da Figura 5.15.

Observa-se a presença, em pequena quantidade de La e Co, Figura 5.16b e Figura 5.16d, respectivamente, e a ausência praticamente total de Sr, conforme Figura 5.16c, indicando que o revestimento 2 não foi totalmente removido, mas próximo o suficiente para que não tenha sido detectada a presença de perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$) no DRX da Figura 5.15 e para que houvesse a detecção do óxido de cromo (Cr_2O_3). A capacidade de detecção pode estar associada também ao quão densa é esta camada. Quanto à presença de Sr na resina, pode estar associado ao fato de que as amostras utilizadas para este procedimento foram após o teste de aderência e assim parte do revestimento poderia estar presente e não mais aderente, migrando para a resina durante o processo de preparação da amostra em corte transversal.

A partir da Figura 5.16f e Figura 5.16e, verifica-se a presença de cromo e oxigênio em alta intensidade na região de formação da camada de óxido de cromo (*scale*), na parte externa do substrato. A presença de Fe e Ni também é notada no revestimento 1, que embora não tenha sido detectado o óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) no DRX da Figura 5.15, pode ser devido ao de que a camada seja de fina espessura não densa o suficiente.

Como já sugerido, o sinal do cobalto na região do substrato pode estar associado à proximidade de energia K_α destes entre o cobalto e o ferro, elemento base do substrato de aço inoxidável ferrítico ($K_\alpha \text{Fe} = 6,405 \text{KeV}$; $K_\alpha \text{Co} = 6,931 \text{KeV}$ [102]).

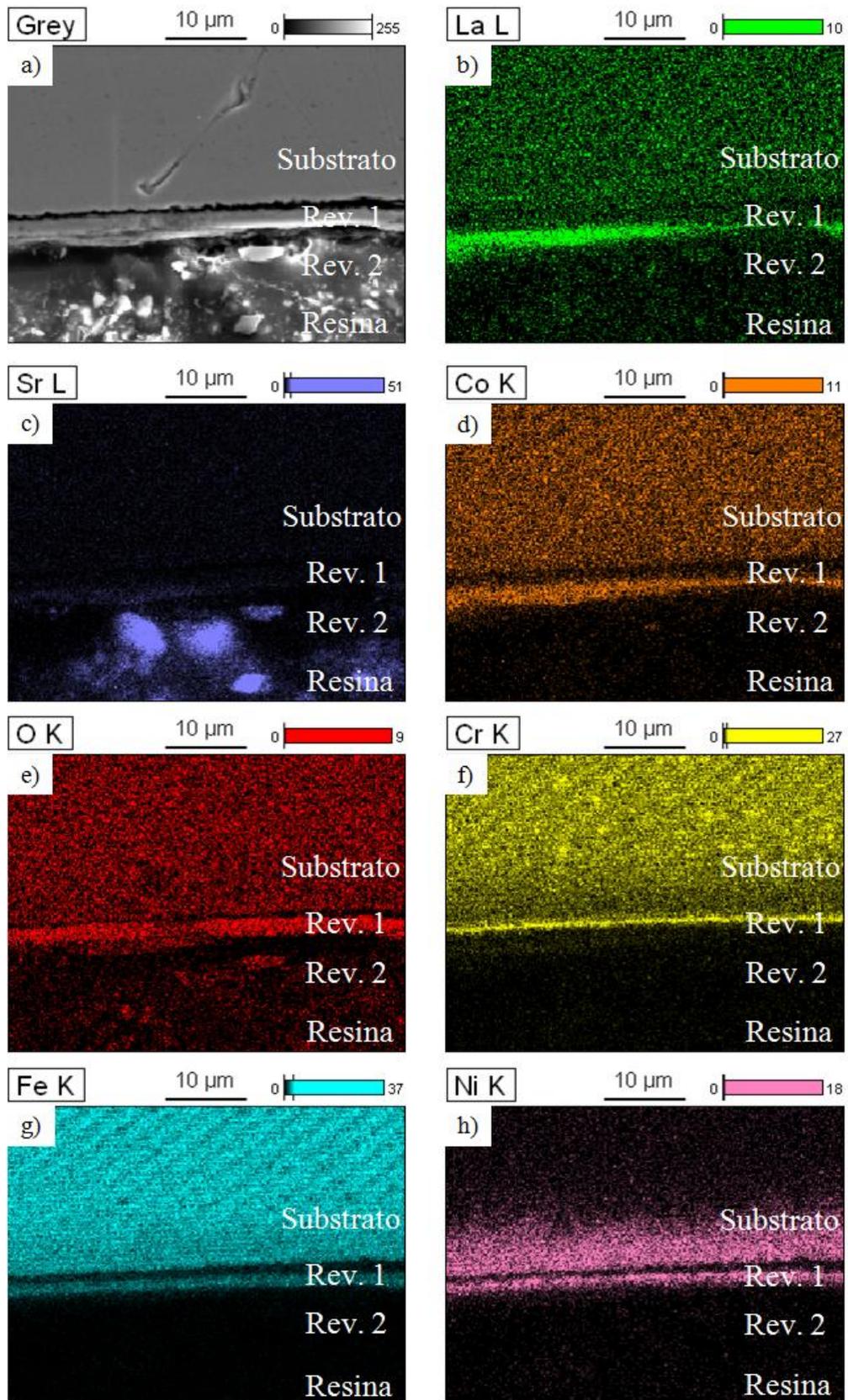


Figura 5.16 Imagens adquiridas por MEV/EDS em corte transversal do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1 (remoção mecânica do revestimento). a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

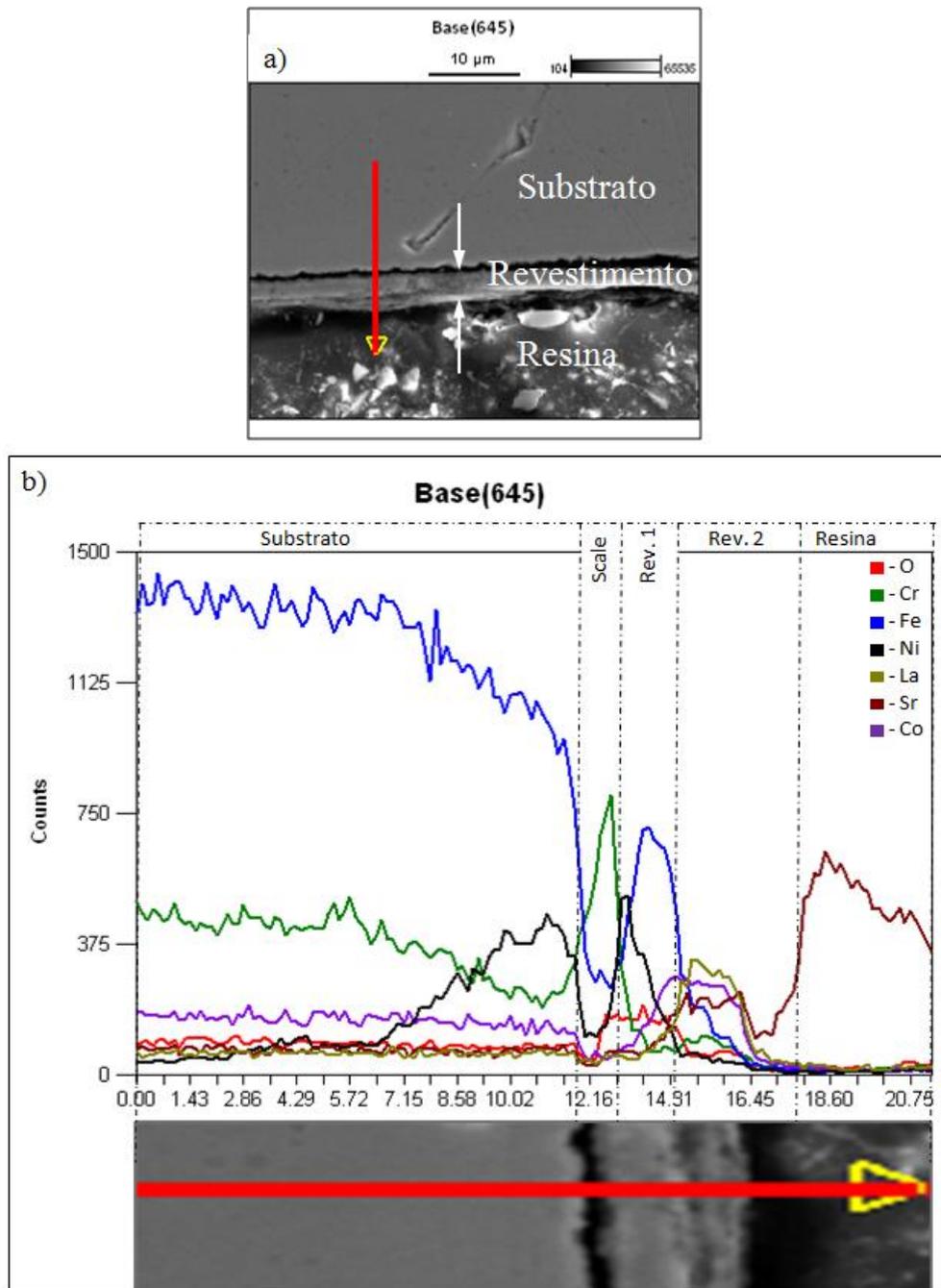


Figura 5.17 a) Seção transversal do substrato revestido conforme sistema 3 conforme fluxograma da Figura 4.1 (após remoção mecânica do revestimento); b) Resultado de MEV/EDS da seção transversal referida.

5.4. Caracterização quanto a aderência

A Figura 5.18 e a Figura 5.19 apresentam os resultados do ensaio de aderência realizado sobre os revestimentos do sistema 2, conforme procedimento descrito pela Norma ASTM D-3359 para os testes de adesão *Crosshatch and Tape Pull Test*. Como descrito anteriormente, a adesão do filme é avaliada a partir de padrões catalogados, conforme norma ASTM D-3359 [99], observando a quantidade de revestimento e quadrados delaminados do filme encontrados na fita. Uma excelente adesão pode ser constatada quando nenhuma parte do filme é encontrado na fita. A adesão dos filmes depositados sobre os substratos de aço inoxidável ferrítico foi determinada de acordo com a norma ASTM D-3359 e a classificação de acordo com a norma está apresentada na Figura 5.19.

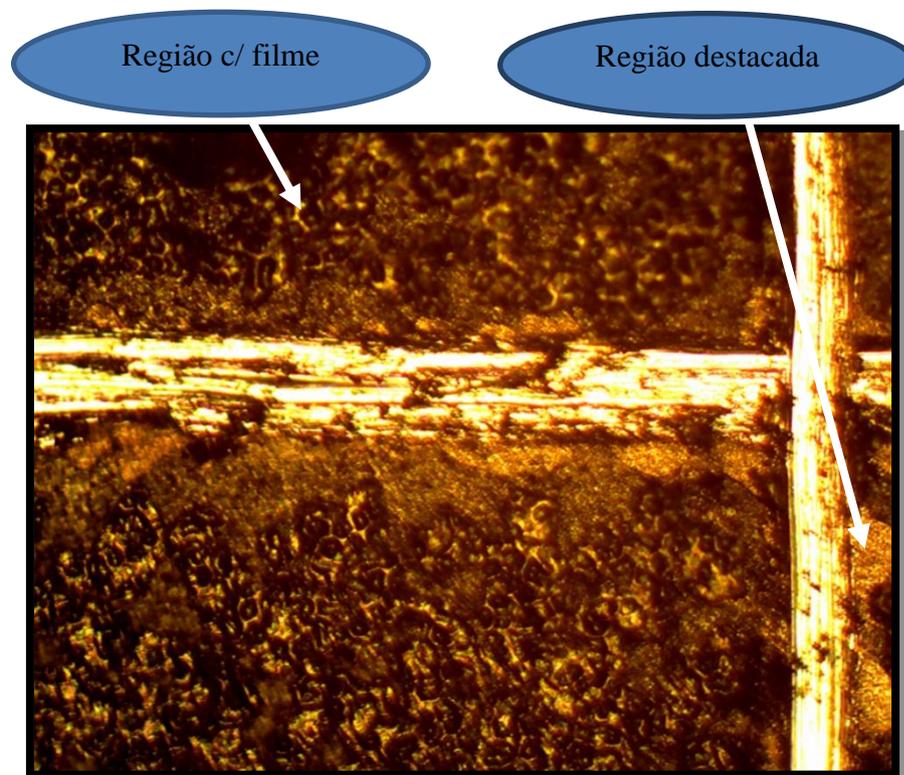


Figura 5.18 Teste de aderência pela Norma ASTM D-3359 para o substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1

As imagens da Figura 5.20 apresentam o mapeamento dos elementos nas camadas de revestimentos obtidos por MEV/EDS, mais o cromo, além da análise de morfologia por elétrons secundários, apresentada na Figura 5.20a para o sistema 2 após o ensaio de aderência. A classificação quanto ao tipo de aderência, com apenas pequenos pontos dos revestimentos sendo retirados próximos ou sobre as linhas de corte e nenhum dos

quadrados da estrutura tendo sido delaminados (classe 4B), é confirmada por estas imagens. No mapeamento dos elementos La, Sr e Co, Figura 5.20b, Figura 5.20c e Figura 5.20d, respectivamente, verifica-se que o revestimento 2 é aderente.

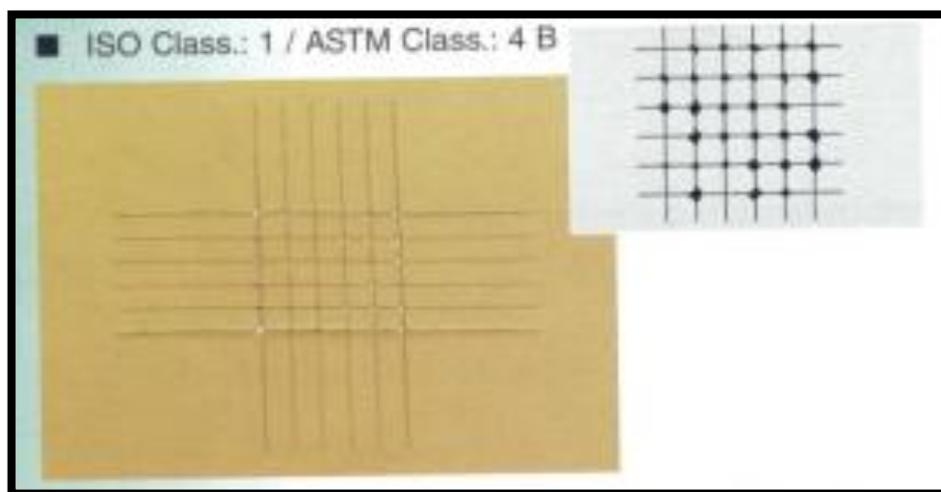


Figura 5.19 Classe de aderência para o substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1

Desta forma, pode-se afirmar que o revestimento 1, por estar entre o revestimento 2 e o substrato, não foi removido. Embora isto possa parecer evidente, devido ao sinal intenso de Fe e Ni, Figura 5.20g e Figura 5.20h, respectivamente, nas áreas onde o revestimento 2 foi retirado, esse sinal pode ser devido ao Fe do substrato e ao Ni que possivelmente migrou para o interior do substrato, como visto em análises anteriores, na Figura 5.16h e na Figura 5.17. Outro indicativo é o sinal intenso onde o revestimento foi riscado, pois este provavelmente riscou ambos os revestimentos, porém o sinal de Fe e Ni permanece intenso. De qualquer forma, o sinal do cromo é intenso nas regiões onde o revestimento foi riscado, Figura 5.20f, o que pode ser devido a estas regiões estarem mais próximas da superfície do substrato. Há sinal de oxigênio aproximadamente homogêneo sobre toda a superfície, Figura 5.20e, o que se deve ao fato de que nas regiões dos quadrados internos há a presença dos óxidos do tipo perovskita e espinélio estudados e nas regiões onde se encontram os riscos, pode ser devido à camada de óxido de cromo (*scale*) formada na parte externa do substrato ou ainda a camada de passivação do aço inoxidável, caso o "*scale*" tenha sido removido.

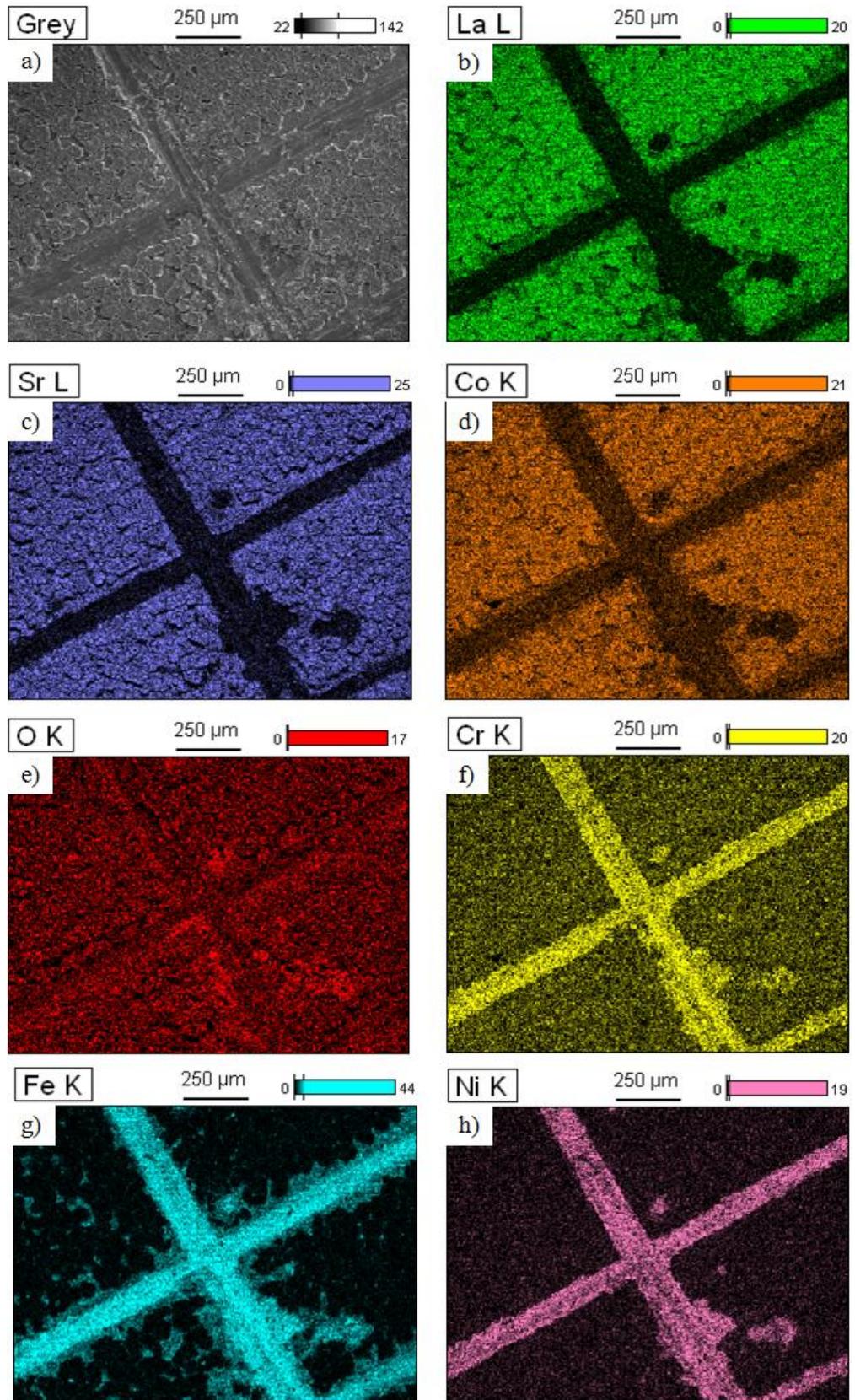


Figura 5.20 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 2 do fluxograma da Figura 4.1 (teste de aderência). a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

De forma análoga ao teste de aderência anterior, a Figura 5.21 e a Figura 5.22 apresentam os resultados do ensaio de aderência realizado sobre os revestimentos do sistema 3, conforme procedimento descrito pela Norma ASTM D-3359 para os testes de adesão *Crosshatch and Tape Pull Test*. Como descrito anteriormente, A adesão do filme é avaliada a partir de padrões catalogados, conforme norma ASTM D-3359 [99], observando a quantidade de revestimento e quadrados delaminados do filme encontrados na fita. Uma excelente adesão pode ser constatada quando nenhuma parte do filme é encontrado na fita. A adesão dos filmes depositados sobre os substratos de aço inoxidável ferrítico foi determinada de acordo com a norma ASTM D-3359 e a classificação de acordo com a norma está apresentada na Figura 5.22.

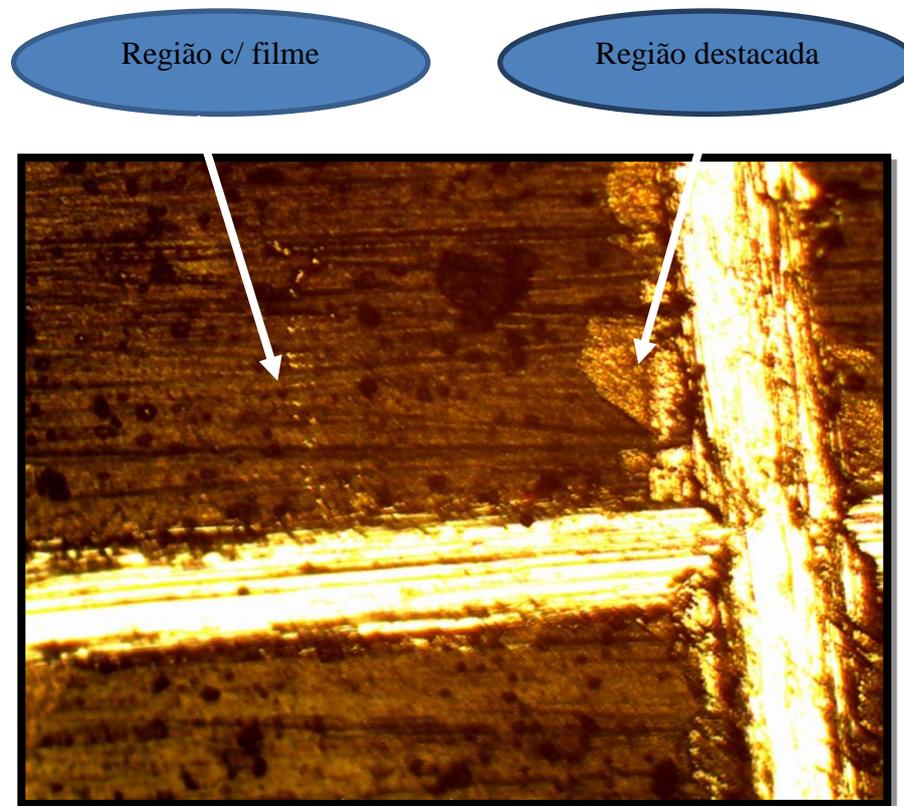


Figura 5.21 Teste de aderência pela Norma ASTM D-3359 para o substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1

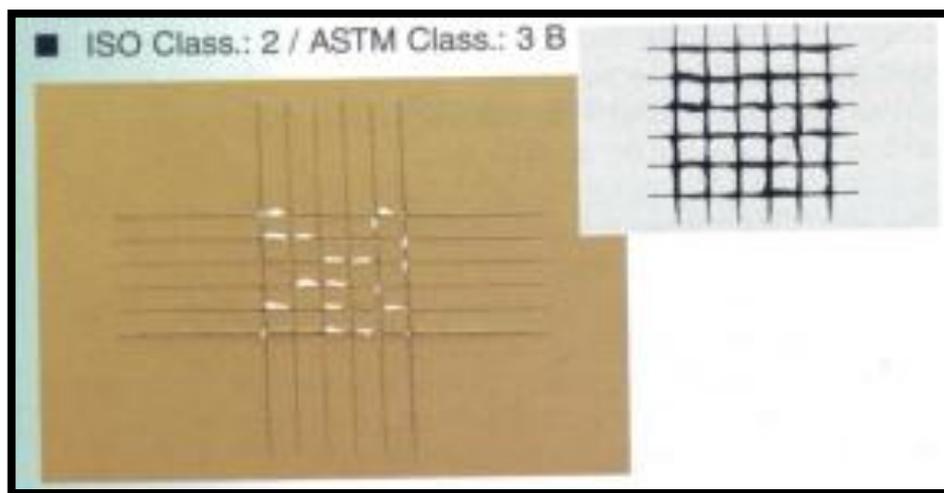


Figura 5.22 Classe de aderência para o substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1

De forma análoga à Figura 5.20, as imagens da Figura 5.23 apresentam o mapeamento de MEV/EDS dos elementos nas camadas de revestimentos, mais o cromo, além da análise de morfologia por elétrons secundários, apresentada na Figura 5.20a, neste caso para o sistema 3 após o ensaio de aderência. A classificação dada ao tipo de aderência é a Classe 3B, com alguns flancos do revestimentos sendo retirados próximos ou sobre as linhas de corte e até um pouco do revestimento, com área afetada um pouco maior quando comparada à área destacada para o Sistema 2, tendo área significativamente afetada não maior do que 15%. No mapeamento dos elementos La, Sr e Co, Figura 5.23b, Figura 5.23c e Figura 5.23d, respectivamente, verifica-se que o revestimento 2 foi quase totalmente removido, ou seja, não é aderente.

Embora exista sinal intenso de Fe e Ni, Figura 5.23g e Figura 5.23h, respectivamente, nas áreas onde o revestimento 2 foi retirado, esse sinal pode ser devido ao Fe do substrato e ao Ni que migrou para o interior do substrato, como visto em análises anteriores, na Figura 5.16h e na Figura 5.17, criando a possibilidade da presença ou não do revestimento 1. Outro fato que chama a atenção é que os riscos pelo estilete aparentemente deformaram o revestimento e não cortaram como no teste anterior.

O sinal de oxigênio e cromo no revestimento aparentemente permanece uniforme, o que pode estar associado ao fato de que a camada de óxido de cromo (*scale*) não tenha sido removida ou ainda que tenha sido formada outra camada por passivação do metal.

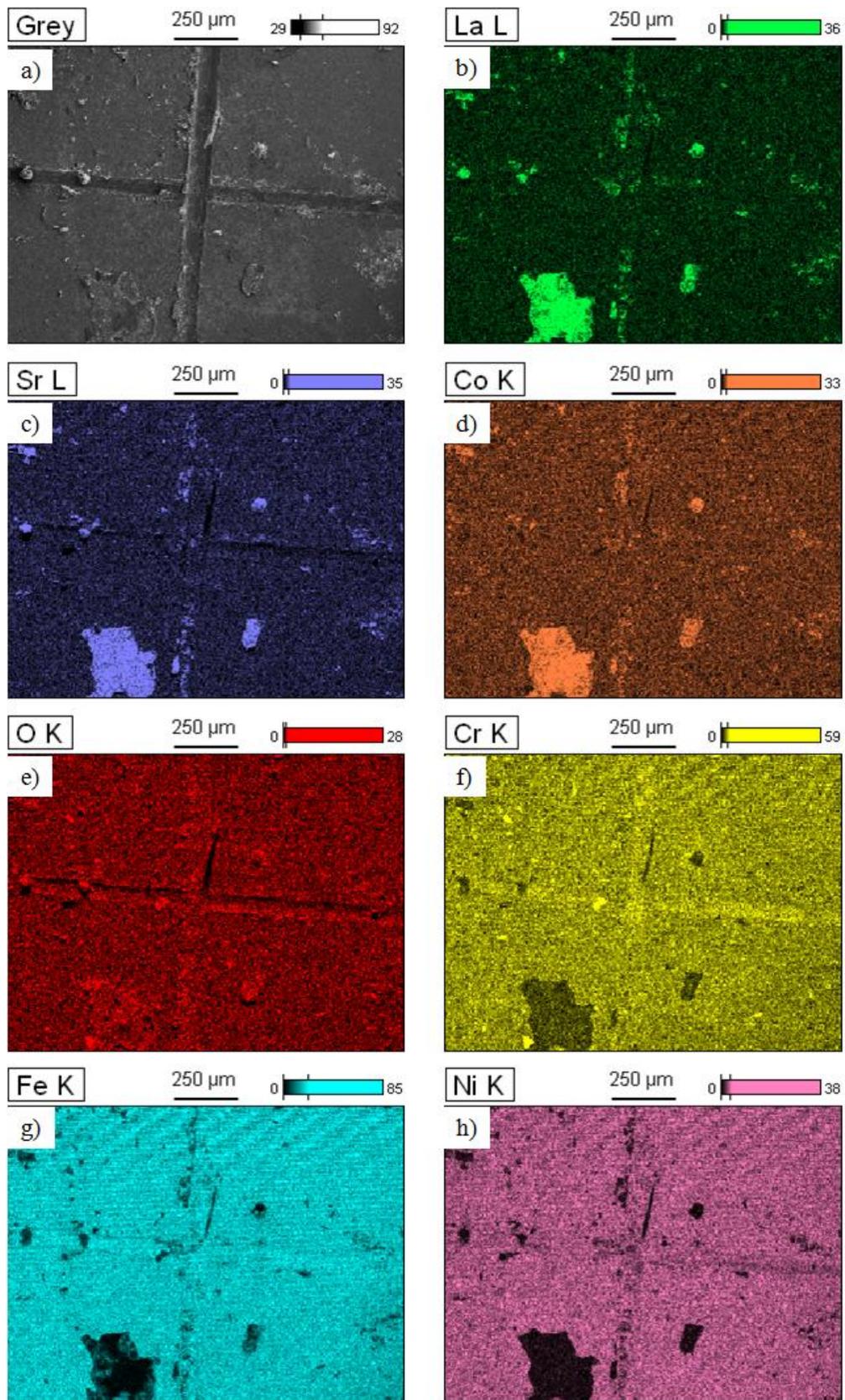


Figura 5.23 Imagens adquiridas por MEV/EDS em vista superior do substrato revestido conforme Sistema 3 do fluxograma da Figura 4.1 (teste de aderência). a) Obtida por emissão de elétrons secundários; b) Mapeamento de La; c) Mapeamento de Sr; d) Mapeamento de Co; e) Mapeamento de O; f) Mapeamento de Cr; g) Mapeamento de Fe; h) Mapeamento de Ni.

6. CONCLUSÕES

Através das técnicas de eletrodeposição e spray pirólise foi possível a deposição dos revestimentos à base de Fe – Ni e à base de La, Sr e Co, respectivamente. Após a realização de tratamento térmico foi possível a obtenção dos óxidos do tipo espinélio e perovskita, NiFe_2O_4 e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, respectivamente, como desejado.

As amostras trabalhadas segundo o sistema 2 (seja este definido por preparação da superfície, deposição do revestimento 1 a partir da liga Fe-Ni por eletrodeposição, deposição do revestimento 2 a partir da solução de La-Sr-Co por spray pirólise, seguido de tratamento térmico a 800 °C) apresentaram trincas no revestimento formado, possivelmente devido à diferença de CET da formação dos compostos espinélio e perovskita. Embora não se tenha evidenciado via DRX a estrutura do espinélio (NiFe_2O_4), o efeito barreira à migração do cromo parece ter sido atendido, indicando a formação deste e embora tenha havido a formação do óxido tipo perovskita, ocorreu também a formação de *scale*.

As amostras trabalhadas segundo o sistema 3 (que além do descrito para o sistema 2, possui tratamento térmico intermediário, após a eletrodeposição para formação do óxido do tipo espinélio separadamente) apresentaram uma superfície uniforme e homogênea na distribuição dos elementos sobre as amostras. Observou-se também a formação dos óxidos do tipo espinélio e perovskita desejados e o efeito barreira à migração do cromo, embora tenha havido a formação de *scale*.

As características de aderência para as amostras desenvolvidas segundo o sistema 2 apontaram para um revestimento com aderência de classe 4B e para as desenvolvidas segundo o sistema 3, um revestimento com aderência de classe 3B, segundo padrões catalogados conforme norma ASTM D-3359, ou seja, o sistema 2 apresentou uma melhor aderência do que o sistema 3.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

- Verificar a aderência do revestimento 1 (espinélio) ao substrato;
- Verificar a rugosidade e molhabilidade (parâmetros de adesão) do revestimento 1 para receber o segundo revestimento
- Variar os parâmetros de deposição do revestimento 1 e pré-tratamento de superfície para maior reprodutibilidade do processo de eletrodeposição.
- Analisar o mecanismo de migração do níquel do revestimento para o interior do substrato.
- Estudar possibilidade de deposição dos revestimentos após remoção mecânica da camada de passivação do aço, sob vácuo (atmosfera redutora) para evitar o início da formação do *scale*.
- Avaliar a resistência à oxidação do aço AISI 430 com os revestimentos citados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Leffler, B.: *Stainless steels and their properties*. 1994.
- [2] Pardini, A.C.P.: *Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar. Dissertação (Mestrado)*. Minas Gerais - Brasil: Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, 2008.
- [3] Liu, B., Zhang, Y.: Status and prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, **15** (1), 2008, p. 84–90.
- [4] Haile, S.M.: Fuel cell materials and components☆☆☆The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh. *Acta Materialia*, **51** (19), 2003, p. 5981–6000.
- [5] CUNTO, J.C.D.: *Estudo da Resistência a Corrosão de Aços Inoxidáveis para Uso na Parte Fria dos Sistemas de Exaustão de Veículos*. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005.
- [6] Geng, S., Zhu, J.: Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application. *Journal of Power Sources*, **160** (2), 2006, p. 1009–1016.
- [7] Geng, S.J. et al.: Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application. *Scripta Materialia*, **55** (3), 2006, p. 239–242.
- [8] Ludwig, G.A.: *Revestimentos de óxido do tipo espinélio à base de Fe-Ni como tratamento superficial do aço inoxidável ferrítico para aplicação em interconectores de células a combustível do tipo ITSOFC*. 2013.
- [9] Liu, Y., Chen, D.Y.: Protective coatings for Cr₂O₃-forming interconnects of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (22), 2009, p. 9220–9226.
- [10] Geng, S. et al.: Evaluation of electrodeposited Fe–Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect. *Journal of Power Sources*, **195** (10), 2010, p. 3256–3260.
- [11] Korb, M. de A.: Tratamento superficial do aço inoxidável ferrítico com revestimento La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ para aplicação como interconectores em células a combustíveis do tipo ITSOFC. 2011.
- [12] Karageorgakis, N.I. et al.: Flame spray deposition of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃– δ thin films: Microstructural characterization, electrochemical performance and degradation. *Journal of Power Sources*, **195** (24), 2010, p. 8152–8161.
- [13] Callister, W.D.: *Chapter 11 - Applications and Processing of Metal Alloys*. In: *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [14] Miodownik, M.: The taste of a spoon. *Materials Today*, **11** (6), 2008, p. 6.

- [15] Cobb, H.M., ASM International: *Appendix 2 - A Stainless Steel Timeline*. In: The history of stainless steel. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.
- [16] Becket, F.M.: *Patented - Chromium-Nickel Steel - US2138289A*. 1938.
- [17] Becket, F.M.: *Patented - Chromium-Nickel Steel - US2159497A*. 1939.
- [18] *Practical Guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitics Stainless Steel*. International Molybdenum Association - IMO, 2013.
- [19] Davis, J.R.: *Alloy digest sourcebook: stainless steels*. ASM international, 2000.
- [20] ASM Handbook Committee, ASM International: *13 - Corrosion / 06-Corrosion of Specific Alloy Systems / Corrosion of Stainless Steel*. In: Metals handbook. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1978.
- [21] Rosa, P.M.S.J., Silva, P.D.G.: *Curso Técnico de Solda - Módulo 1 - Metalurgia da Soldagem em <http://dc110.4shared.com/doc/fftigLNp/preview.html>*. 2009.
- [22] ASM Handbook Committee, ASM International: *13 - Corrosion / 06-Corrosion of Specific Alloy Systems / Corrosion of Cast Steels*. In: Metals handbook. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1978.
- [23] Qvist Jessen, C.: *Chapter 6 - Corrosion of Stainless Steel*. In: Rustfrit stål og korrosion. [Skanderborg]: Damstahl, 2011, p. 73–132.
- [24] Ali-Löyty, H. et al.: Optimization of the electrical properties of Ti–Nb stabilized ferritic stainless steel SOFC interconnect alloy upon high-temperature oxidation: The role of excess Nb on the interfacial oxidation at the oxide–metal interface. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2), 2013, p. 1039–1051.
- [25] Gentil, V., e-libro, C.: *Capítulo 14 - Oxidação e Corrosão em Temperaturas Elevadas*. In: Corrosão. Rio de Janeiro: Grupo Gen - LTC, 2007, p. 117–133.
- [26] Castro, G.M.: *Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2005.
- [27] Shaigan, N. et al.: A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. *Journal of Power Sources*, **195** (6), 2010, p. 1529–1542.
- [28] Cooper, L. et al.: The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*, **184** (1), 2008, p. 220–228.
- [29] Salgado, M. de F. et al.: High temperature oxidation behavior of the AISI 430A and AISI 430E stainless steels in Ar/H₂/H₂O atmosphere. *Materials Research*, **11** (2), 2008, p. 227–232.
- [30] Fujita, N. et al.: Effect of Nb on high-temperature piroproperties for ferritic stainless steel. 1996, p. 6.

- [31] Carvalho, C.E.R. de et al.: High temperature oxidation behavior of AISI 304 and AISI 430 stainless steels. *Materials Research*, **9** (4), 2006, p. 393–397.
- [32] Roebuck, K.: *Fuel Cell*. In: Fuel cells high-impact strategies--what you need to know: definitions, adoptions, impact, benefits, maturity, vendors. La Vergne, Tenn.: Lightning Source, 2011, p. 1–22.
- [33] Vanston, J., Elliott, H.: *Fuel Cell Forecasts*. In: Fuel Cells A Technology Forecast. Tstc Pub, 2003, p. 37–50.
- [34] Appleby, A.J.: *Fuel cell handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [35] Amado, R.S. et al.: Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, **30** (1), 2007, p. 189–197.
- [36] Kirubakaran, A. et al.: A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13** (9), 2009, p. 2430–2440.
- [37] Badwal, S.P.S., Foger, K.: Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International*, **22** (3), 1996, p. 257–265.
- [38] Hoogers, G.: *Stationary Power Generation*. In: Fuel cell technology handbook. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003, p. 172–203.
- [39] Wendt, H. et al.: Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, **23** (4), 2000, p. 538–546.
- [40] De Bruijn, F.: The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. *Green Chemistry*, **7** (3), 2005, p. 132.
- [41] Kendall, K.: *Introduction to SOFCs*. In: High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2003, p. 1–22.
- [42] De Florio, D.Z. et al.: Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *QUIMICA NOVA*, **30** (5), 2007, p. 1339.
- [43] Nascimento, A.C., Mohallem, N.D.S.: Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido (Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells). *Cerâmica*, **55**, 2009, p. 46–52.
- [44] Stambouli, A.B., Traversa, E.: Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6** (5), 2002, p. 433–455.
- [45] Kendall, K.: *Thermodynamics*. In: High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2003, p. 53–82.
- [46] Jasinski, P.: Micro solid oxide fuel cells and their fabrication methods. *Microelectronics International*, **25** (2), 2008, p. 42–48.

- [47] Hua, B. et al.: Development of a Fe–Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** (9), 2010, p. 2782–2788.
- [48] Setz, L.F.G., Mello-Castanho, S.R.H. de: Conformação de fitas a partir de suspensões coloidais de cromito de lantânio. *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*, **12** (1), 2012.
- [49] Tu, H., Stimming, U.: Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, **127** (1), 2004, p. 284–293.
- [50] *Solid Oxide Fuel Cell*. In: Fuel cell electronics packaging. New York: Springer, 2007, p. 97–112.
- [51] Basu, R.N.: *Materials for solid oxide fuel cells*. In: Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. Springer, 2007, p. 286–331.
- [52] Zhu, W.Z., Deevi, S.C.: Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance. *Materials Research Bulletin*, **38** (6), 2003, p. 957–972.
- [53] Wu, J., Liu, X.: Recent development of SOFC metallic interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*, **26** (4), 2010, p. 293–305.
- [54] Qu, W. et al.: Sol–gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, **138** (1-2), 2004, p. 162–173.
- [55] Bastidas, D.M.: Corrosión a elevada temperatura de interconectores metálicos en pilas de combustible de óxido sólido. *Revista de Metalurgia*, **42** (6), 2006, p. 425–443.
- [56] Zhu, W.Z., Deevi, S.C.: Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering: A*, **348** (1), 2003, p. 227–243.
- [57] Fergus, J.W.: Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering: A*, **397** (1-2), 2005, p. 271–283.
- [58] Niewolak, L. et al.: Potential suitability of ferritic and austenitic steels as interconnect materials for solid oxide fuel cells operating at 600°C. *Journal of Power Sources*, **195** (22), 2010, p. 7600–7608.
- [59] Feng, Z.J., Zeng, C.L.: Oxidation behavior and electrical property of ferritic stainless steel interconnects with a Cr–La alloying layer by high-energy micro-arc alloying process. *Journal of Power Sources*, **195** (21), 2010, p. 7370–7374.
- [60] Hua, B. et al.: The effect of Mn on the oxidation behavior and electrical conductivity of Fe–17Cr alloys in solid oxide fuel cell cathode atmosphere. *Journal of Power Sources*, **196** (18), 2011, p. 7627–7638.
- [61] Kim, S.-H. et al.: Thin elemental coatings of yttrium, cobalt, and yttrium/cobalt on ferritic stainless steel for SOFC interconnect applications. *Current Applied Physics*, **10** (2), 2010, p. S86–S90.

- [62] Belogolovsky, I. et al.: Chromia scale adhesion on 430 stainless steel: Effect of different surface treatments. *Journal of Power Sources*, **182** (1), 2008, p. 259–264.
- [63] Stanislawski, M. et al.: Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. *Journal of Power Sources*, **164** (2), 2007, p. 578–589.
- [64] Chatterjee, D., Biswas, S.: Development of chromium barrier coatings for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (7), 2011, p. 4530–4539.
- [65] Jiang, S.P. et al.: A comparative investigation of chromium deposition at air electrodes of solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (3), 2002, p. 361–373.
- [66] Yang, Z. et al.: Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. *Surface and Coatings Technology*, **201** (7), 2006, p. 4476–4483.
- [67] American Society of Heating: *Chapter 30 - Industrial Local Exhaust Systems*. In: 2007 ASHRAE Handbook -- HVAC Applications (I-P). Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating & Air-Conditioning Engineers, 2007, p. 30.1–30.9.
- [68] Smith, P.H.: *Design & timing of competition engines*. [S.l.]: R Bentley, 1977.
- [69] Zwick, J. et al.: High Temperature Sealings for Exhaust Systems to Achieve Global Environmental Initiatives. *MTZ worldwide*, **70** (2), 2009, p. 46–51.
- [70] *cabecotedomotor em www.cabecotedomotor.com.br*. 2009.
- [71] Pulkrabek, W.W.: *Chapter 1 - Introduction*. In: Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engines. 1997, p. 1–34.
- [72] Pulkrabek, W.W.: *Chapter 5 - Air And Fuel Induction*. In: Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engines. 1997, p. 166–205.
- [73] Pulkrabek, W.W.: *Chapter 8 - Exhaust Flow*. In: Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engines. 1997, p. 262–276.
- [74] *8030_9l_engine_how_egr_works.html em*
http://salesmanual.deere.com/sales/salesmanual/en_NA/tractors/2007/feature/engine/8030/8030_9l_engine_how_egr_works.html. 2013.
- [75] Huang, K. et al.: Reduced area specific resistance for iron-based metallic interconnects by surface oxide coatings. *Materials Research Bulletin*, **36** (1), 2001, p. 81–95.
- [76] Qu, W. et al.: Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. *Journal of Power Sources*, **153** (1), 2006, p. 114–124.
- [77] Bin Hua et al.: A promising NiCo₂O₄ protective coating for metallic interconnects of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. **195**, 2010, p. 7375–7.

- [78] Sosman, L.P. et al.: Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com Ni²⁺. **52**, 2006, p. 200–204.
- [79] Bi, Z.H. et al.: Spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co–Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application. **195**, 2010, p. 3605–3611.
- [80] Wu, J. et al.: Investigation of Mn/Co coated T441 alloy as SOFC interconnect by on-cell tests. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (7), 2011, p. 4525–4529.
- [81] Kruk, A. et al.: Mn–Co spinel protective–conductive coating on AL453 ferritic stainless steel for IT-SOFC interconnect applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **17** (4), 2012, p. 993–1003.
- [82] Tanaka, H., Misono, M.: Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5** (5), 2001, p. 381–387.
- [83] Bontempi, E. et al.: Structural characterization of sol-gel lanthanum cobaltite thin films. *Crystal Engineering*, **5** (3-4), 2002, p. 291–298.
- [84] Mineshige, A. et al.: Crystal Structure and Metal–Insulator Transition of La_{1-x}Sr_xCoO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, **121** (2), 1996, p. 423–429.
- [85] Mineshige, A. et al.: Metal-Insulator Transition and Crystal Structure of La_{1-x}Sr_xCoO₃ as Functions of Sr-Content, Temperature, and Oxygen Partial Pressure. **142**, 1999, p. 374–381.
- [86] Petrov, A.N. et al.: Crystal structure, electrical and magnetic properties of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}. *Solid State Ionics*, **80** (3), 1995, p. 189–199.
- [87] Kuroda, S. et al.: Warm spraying—a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles. *Science and Technology of Advanced Materials*, **9** (3), 2008, p. 033002.
- [88] Volov, I. et al.: Electrodeposition of Copper-Tin Film Alloys for Interconnect Applications. *Electrochimica Acta*, 2012.
- [89] Oliveira, C.P. de: *Eletrodeposição de Nanoestruturas de Cobalto em Alumina Anódica Porosa e sua Caracterização Magnética*. São Paulo - Brasil: Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [90] Garcia, E.M.: *Aço AISI 430 Recoberto com cobalto de pilhas a combustível de óxido sólido*. Minas Gerais - Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [91] Balkenende, A.R. et al.: Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons. *Philips journal of research*, **50** (3), 1996, p. 365–373.
- [92] Arya, S.P.S., Hintermann, H.E.: Growth of Y-Ba-CuO superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, **193**, 1990, p. 841–846.
- [93] ávan der Put, P.J.: Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *Journal of materials chemistry*, **6** (5), 1996, p. 765–771.

- [94] Mooney, J.B., Radding, S.B.: Spray pyrolysis processing. *Annual Review of Materials Science*, **12** (1), 1982, p. 81–101.
- [95] Torner, M.S., Garcia, F.J.: Spray Pyrolysis in Solar Cells and Gas Sensors. **4**, 1981, p. 221–248.
- [96] Perednis, D., Gauckler, L.J.: Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, **14** (2), 2005, p. 103–111.
- [97] Chen, C.H. et al.: Effects of additives in electrospraying for materials preparation. *Journal of the European Ceramic Society*, **18** (10), 1998, p. 1439–1443.
- [98] Arya, S.P.S., Hintermann, H.E.: Growth of Y-Ba-CuO superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, **193**, 1990, p. 841.
- [99] acabamentos em pinturas KaiLoh vol2 em http://www.gaeta.eng.br/e107_files/downloads/acabamentosempinturasKaiLohvol2.pdf f. no date.
- [100] Dos Santos Rabelo, S. et al.: Influência do Substrato nas Propriedades Estruturais e Morfológicas de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio Depositados por Spray-Pirólise. *Revista Matéria*, **12** (1), 2007, p. 44–53.
- [101] Skinner, S.J., Kilner, J.A.: Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{SrxNiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, **135** (1), 2000, p. 709–712.
- [102] *Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf* em https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf. no date.
- [103] Yang, Z. et al.: (Mn,Co) 3O_4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (16), 2007, p. 3648–3654.