



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

Alexander Bervian

Filmes de espinélio de manganês-cobalto aplicados sobre aço inoxidável ferrítico para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

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

Alexander Bervian

Filmes de espinélio de manganês-cobalto aplicados sobre aço inoxidável ferrítico para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, 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

Alexander Bervian

Filmes de espinélio de manganês-cobalto aplicados sobre aço inoxidável ferrítico para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC

Esta dissertação de mestrado foi analisada julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Aprovado em: 27/11/2014

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Claudia Trindade Oliveira – Universidade Feevale

Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

À Deus,
por me dar forças e saúde.
Aos meus pais Normelio e Liria,
pelo amor, carinho e atenção.
Aos meus irmãos Daiana e Luís,
pelo apoio recebido.
À minha esposa Cristina
pela paciência, compreensão,
amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP-PRH-38) pela concessão das bolsas durante o mestrado.

À Prof.^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti pelos ensinamentos, orientação, experiência, dedicação, paciência e liderança.

À Prof.^a Claudia Trindade Oliveira pela amizade, experiência e aprendizado.

À Prof.^a. Dra. Iduvirges Lourdes Müller e ao Prof^o Dr. Roberto Schroeder pelo aprendizado, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann e a Prof.^a Dra. Annelise Alves da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo apoio e colaboração na implementação da bolsa.

À Prof.^a Dra. Ledjane Barreto da Universidade Federal de Sergipe (UFS) pelo apoio e colaboração na implementação da bolsa.

Agradeço ao Laboratório de Estudos Avançados da Universidade Feevale pela colaboração e parceria com o LAPEC.

Aos Msc. Gustavo Alberto Ludwig, Msc. Matias Angelis de Korb, Msc. Israel Savaris; Msc. Sandra Raquel Kunst, Msc. Kevin Leandro Rosas Barrera, Msc. Leonardo Marasca Antonini; Msc. Maria Rita Ortega Vega, Msc. Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso, pelo apoio e colaboração nos trabalhos executados e sobretudo, na orientação desse trabalho.

Ao Prof^o Dr. Hugo Marcelo Veit, Dra. Alessandra Baldissera, Me. Lucas Bonan Gomes pelo apoio, colaboração e realização de análises.

Aos alunos de Iniciação Científica José Carlos de Oliveira Jr, Tiago Schmidt Souza, Matheus Espindola de Souza, Caroline Almeida, Pedro Henrique Caetani; Simone Vendruscolo Milesi, Maurício del Vecchio, Cesar Augusto Krischer, Luiza Depiere Amorim; Lucas Lápis Ely, Leandro Brunholi Ramos e Leonardo Simoni pelo apoio, colaboração, realização deste trabalho e amizade durante todo o meu mestrado.

A todos meus amigos e profissionais do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pela amizade, auxílio e contribuição neste trabalho.

“O cientista não é o homem que
fornece as verdadeiras respostas;
é quem faz as verdadeiras perguntas”.

Claude Lévi-Strauss

RESUMO

Células a combustível são fontes de produção de energia alternativa com baixos impactos ambientais e alta taxa de conversão de energia química em energia elétrica. Para aumentar o potencial das células a combustível (SOFC) é necessário conectá-las em série por meio de interconectores, promovendo o contato elétrico entre os eletrodos e a separação dos gases. Os interconectores metálicos apresentam diversas vantagens como baixo custo, boas propriedades mecânicas, alta condutividade térmica e facilidade de fabricação. Entretanto, podem sofrer oxidação durante a operação das células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC), cujas temperaturas situam-se entre 600 °C e 800 °C. A oxidação pode comprometer o desempenho da célula devido ao aumento da resistência elétrica, afetando a estabilidade da mesma a longo prazo. Uma forma de melhorar a resistência ao crescimento de óxido em interconectores metálicos consiste na aplicação de um revestimento que pode reduzir a taxa de formação de óxido, assim como modificar as propriedades do óxido que é formado na interface do substrato. Portanto, revestimentos superficiais densos, eletronicamente condutores e de baixo custo para interconectores metálicos precisam ser desenvolvidos. O objetivo deste trabalho é obter um filme de espinélio de manganês-cobalto sobre aço inoxidável ferrítico AISI 430 pelo processo de *dip-coating* a partir de um sol-gel constituído por sais de Mn e Co. Os óxidos do tipo espinélio tem maior aplicabilidade devido ao seu coeficiente de expansão térmica ser compatível com os outros componentes da célula. Além disso, este revestimento pode promover uma barreira para a volatilização de cromo e difusão de oxigênio. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à adesão, quanto à morfologia e à estrutura (por MEV, EDS, DRX) e quanto à resistência à oxidação. Por meio de análise de DRX, para a amostra aço inoxidável ferrítico AISI 430 tratada termicamente com filme de MnCo, não foi identificada a fase desejada de espinélio MnCo_2O_4 . Essa fase foi identificada apenas em amostras revestidas após o processo de oxidação. Nos ensaios de oxidação, observaram-se filmes com cobertura regular, sem formação de trincas e fissuras. Amostras revestidas apresentaram menor ganho de massa em relação ao substrato sem revestimento, indicando um aumento na resistência à oxidação. Por meio da análise de Espectroscopia de energia dispersiva constatou-se a formação de lamelas em todas as amostras analisadas. Por meio de Fluorescência de raios-X foi possível verificar a presença de um filme contendo MnCo sobre o substrato. O valor da constante parabólica de oxidação obtida foi da ordem de $10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. De acordo com a literatura, estes valores estão adequados para aplicação como interconector de célula a combustível.

ABSTRACT

Fuel cells are an attractive alternative for the production of energy with few environmental impacts and high yield conversion of chemical energy into electrical energy. In order to multiply the SOFC electrical power, cells are connected in series by interconnectors, which promote electrical contact between the electrodes and the separation of gas and fuel. The metall interconnect has many advantages such as low material cost, good mechanical properties, high thermal conductivity and easy manufacturing process. However, one major concern about metall interconnects is their oxidation during the ITSOFC (intermediate temperature solid oxide fuel cell) operation, which proceed in a temperature range of 600 °C to 800 °C. The oxidation can affect their long-term stability due to the electrical resistance increase. One approach to improving the oxide growth resistance of metallic interconnects is to apply a coating that may reduce the rate of oxide formation as well as modify the properties of the oxide that is generated by the substrate. Therefore, compact, electronically conductive and low-cost surface coatings for metallic interconnects need to be developed. The aim of this work is to develop a film of cobalt-manganese spinel on ferritic stainless steel AISI 430, by dip-coating process from a sol-gel consisting of salts of Mn and Co. The oxides of type spinel are more applicable due to in addition to the compatibility of its thermal expansion coefficient be compatible with the other components of the cell. Besides, this coating can promote a barrier to the chromium volatilization and oxygen diffusion. In this work, coatings based on MnCo will be to attain by of dip-coating process on ferritic stainless steel AISI 430. The films will be characterized by adhesion morphology and structure (SEM, EDS, XRD), XRF and oxidation resistance. It is purpose to develop a uniform film, adherent and without cracks and fissures. Through XRD analysis for the sample annealed ferritic steel stainless AISI 430 with MnCo film. It was not identified the desired spinel phase MnCo_2O_4 . This layer was identified only in coated samples after the oxidation process. In thermal oxidation, it was observed films with regular coverage without formation of cracks and fissures. It shows lower weight gain compared to uncoated substrate indicating an increase in oxidation resistance. The EDS analysis showed the formation of scale in all analyzed samples. By XRF was possible to assert that there is presence of a film containing MnCo on the substrate. The value obtained from the constant parabolic oxidation was approximately $10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. According to the literature these values are adequate for application as fuel cell interconnects.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama de operação da célula a combustível	8
Figura 2: Emissões de poluentes de diferentes fontes de energia.....	10
Figura 3: Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo óxido sólido	15
Figura 4. Tipos de configurações de células a combustível de óxido sólido. (a) monolítica (fluxo paralelo). (b) tubular. (c) planar circular. (d) planar (retangular).	17
Figura 5. Diagrama de Fases Fe-Cr	24
Figura 6: Desenho esquemático do transporte de massa em um revestimento de óxido condutor sobre uma liga formadora de Cr_2O_3	30
Figura 7. Esquema da reação de formação de camada e efeito durante os ensaios de oxidação.	38
Figura 8: Obtenções e caracterizações realizadas para amostra AISI 430 e AISI 430/MnCo .	46
Figura 9: Equipamento utilizado na técnica de dip-coating	48
Figura 10. Etapas do processo de secagem.....	48
Figura 10. Imagem de AISI 430/MnCo após tratamento térmico	51
Figura 11. Amostra AISI 430/MnCo (a) Dobramento até 180° . (b) Dobramento até fraturar. (c) Vista superior após dobramento ao de 180°	51
Figura 12: Micrografia obtida ao MEV da amostra AISI 430 empregada para aplicação do revestimento	52
Figura 13: Imagem obtida no MEV da amostra AISI 430/MnCo	52
Figura 14. MEV e EDS da seção transversal da amostra AISI 430/MnCo. (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.	54
Figura 16. Seção transversal da amostra AISI 430/MnCo. Imagem obtida por elétrons secundários.	55
Figura 17. Difratomogramas de raios-X. (a) AISI 430. (b) AISI 430/MnCo.....	56
Figura 18: Média do ganho de massa por área das amostras em função do tempo de oxidação a 800°C . (a) AISI 430. (b) AISI 430/MnCo.	58
Figura 19. Constante parabólica k_p . (a) AISI 430. (b) AISI 430/MnCo.....	59
Figura 20. Difratomogramas de raios-X. (a) AISI 430. AISI 430 oxidado por: (b) 24 h. (c) 48 h. (d) 96 h.	60
Figura 21. Difratomogramas de raios-X. (a) AISI 430/MnCo. AISI 430/MnCo oxidado por: (b)	

24 h. (c) 48 h. (d) 96 h.	61
Figura 22. Seção transversal da amostra AISI 430 após ensaio de oxidação por 48 h a 800 °C: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.	62
Figura 23: Seção transversal da amostra AISI 430/MnCo após ensaio de oxidação por 48 h a 800 °C: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.	63
Figura 24. Seção transversal da amostra AISI 430 após ensaio de oxidação por 96 h a 800 °C: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.	64
Figura 25: Seção transversal da amostra AISI 430/MnCo após ensaio de oxidação por 96 h: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.	65
Figura 26. Imagem obtida no MEV (aumento de 500 vezes) para a amostra AISI 430/MnCo oxidada a 800 °C por: (a) 24 h (b) 48 h e (c) 96 h. AISI 430 oxidada a 800 °C por: (d) 24 h, (e) 48 h e (f) 96 h.	66
Figura 27. Imagem obtida no MEV (aumento de 2000 vezes) para a amostra AISI 430/MnCo oxidada a 800 °C por: (a) 24 h (b) 48 h e (c) 96 h. AISI 430 oxidada a 800 °C por: (d) 24 h, (e) 48 h e (f) 96 h.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Som de operação de diferentes fontes de energia.....	10
Tabela 2: Características dos diferentes tipos de células a combustível	12
Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível.....	13
Tabela 4: Materiais usados na produção do anodo.....	19
Tabela 5: Materiais usados na produção do catodo	20
Tabela 6: Principais materiais usados para preparação do eletrólito.....	21
Tabela 7: Propriedades de algumas ligas para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC entre a temperatura ambiente e 800 °C	25
Tabela 8: Características dos óxidos formados nas ligas aplicadas como interconectores	26
Tabela 9. Propriedades dos espinélios de metais de transição (a 800 °C, exceto Co ₃ O ₄)	36
Tabela 10. Constantes pré-exponenciais para condução eletrônica ao ar a 500–800 °C.....	38
Tabela 11. Coeficiente de expansão térmica	39
Tabela 12. Condutividade elétrica para determinada temperatura	39
Tabela 13: Composição química do aço (% em massa)	45
Tabela 14: Reagentes utilizados no processo de sol-gel.....	45
Tabela 15: Descrição das amostras.....	47
Tabela 16: Parâmetros operacionais do processo de deposição	47
Tabela 17. Média do ganho de massa em g ($\Delta m/A$) das amostras após oxidação a 800 °C versus tempo	57
Tabela 18. Oxidação a 800 °C de AISI 444 revestido de MnCo ₂ O ₄ e AISI 444 ao ar	57
Tabela 19: Constantes parabólica (k_p) de oxidação na temperatura de 800 °C.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AISI 430	Aço Inoxidável Ferrítico 430
AISI 430/MnCo	Amostra de Aço Inoxidável Ferrítico revestido de manganês-cobalto
AISI 439	Aço Inoxidável Ferrítico 439
AISI 441	Aço Inoxidável Ferrítico 441
ASR	<i>Area-specific resistance</i>
ASTM B571-97	Norma B571-97 - <i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Cubica de corpo centrado
CDC	Céria dopada com cálcio
CET	Coefficiente Expansão Térmica
CFC	Cubica de face centrada
Crofer 22 APU	Aço Inoxidável Ferrítico Crofer 22 APU
CST	Corrosão Sob Tensão
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
EBRITE	Aço Inoxidável Ferrítico EBRITE
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>
EUA	Estados Unidos da América
EVD	Deposição eletroquímica de vapor
FRX	Fluorescência de raios-X
GDC	Céria dopada com gadolínio
GSC	Cobaltita de gadolínio dopada com estrôncio
GSM	Manganita de gadolínio dopada com estrôncio
ITSOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>
LCM	Manganita de lantânio dopada com cálcio
LCr	Cromita de lantânio

LSC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
LSCF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio e cobalto
LSCr	Cromita de lantânio dopada com estrôncio
LSF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio
LSFC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio e ferro
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NSC	Cobaltita de neodímio dopada com estrôncio
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>
PSC	Cobaltita de praseodímio dopada com estrôncio
PVB	Polivinil butiral
SDC	Céria dopada com samária
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SSC	Cobaltita de samária dopada com estrôncio
UFS	Universidade Federal de Sergipe
YDC	Céria dopada com ítria
YSZ	Zircônia Estabilizada com Ítria
ZMG 232	Aço Inoxidável Ferrítico c 232

LISTA DE SIMBOLOS

# 1200	Grana 120
# 220	Grana 220
%	Porcentagem
$(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$	Fórmula geral do espinélio manganês cobalto
$(\text{Mn},\text{Co},\text{Cr})_3\text{O}_4$	Fórmula geral do espinélio manganês cromo dopado com Cobalto
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto
μm	Micrometro
2θ	Ângulo de difração
A	Área
Å	Ångström
AB_2O_4	Fórmula geral do espinélio
ABO_3	Fórmula geral da perovskita
Al	Alumínio
Al_2O_3	Alumina
atm	Atmosfera
C	Carbono
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Etilenoglicol
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico anidro
Ca	Cálcio
Ca^{2+}	Íon positivo de cálcio
Ce	Cério
CeO_2	Óxido de cério
CH_4	Gás metano
cm	Centímetro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cobalto hexahidratado
CO_2	Dióxido de carbono

Co_2SnO_4	Espinélio de cobalto estranho
CO^{3-}	Íon carbonato
Co_3O_4	Espinélio de cobalto
CoFe_2O_4	Espinélio cobalto ferro
CoO	Óxido de cobalto
Cr	Cromo
Cr_2O_3	Óxido de cromo
Cu	Cobre
CuO_2	Óxido de cobre
D_{Cr}	Taxa de difusão do cromo
D_{Fe}	Taxa de difusão do Ferro
D_{Mn}	Taxa de difusão do manganês
\bar{e}	Elétron
$\text{Fd}3\text{m}$	Estrutura cristalina $\text{Fd}3\text{m}$
Fe	Ferro
Fe^{2+}	Íon positivo Ferro divalente
Fe^{3+}	Íon positivo Ferro trivalente
g	Gramas
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
$\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	Constante de velocidade parabólica
Ga	Gálio
Gd	Gadolínio
h	Horas
H^+	Íon positivo de hidrogênio
H^2	Gás hidrogênio
H_2O	Água
In	Índio
K	Kelvin
K^{-1}	Inverso da Temperatura em Kelvin
keV	Quilo elétron-Volt
KOH	Hidróxido de potássio
k_p	Constante parabólica de oxidação
kV	Kilovolt

$K_{\alpha 1}$	Linha de emissão do espectro
La	Lantânio
La_2O_3	Óxido de lantânio
mA/cm^2	Miliampère por centímetro quadrado
Mg	Magnésio
mg/cm^2	Miligramma por centímetro quadrado
MgO	Óxido de magnésio
min	Minutos
mm	Milímetro
mm/min	milímetros por minuto
Mn	Manganês
$Mn(NO_3)_2 \times 4 H_2O$	Nitrato de manganês II tetrahidratado
M^{n+}	Íon metálico com valência n
Mn_2O_3	Óxido de manganês III
$MnCo_2O_4$	Espinélio de manganês cobalto
M_o	Massa molar do oxigênio
Mo	Molibdênio
MoO	Óxido de molibdênio
M_{ox}	Massa molar do óxido
$m\Omega cm^2$	Miliohm por centímetro quadrado
Nb	Nióbio
Nd	Neodímio
NH_3	Amônia
Ni	Níquel
$NiCo_2O_4$	Espinélio de níquel cobalto
$NiCoFeO_4$	Espinélio níquel-cobalto dopado com ferro
NiO	Óxido de níquel
nm	Nanômetro
O_2	Gás oxigênio
O^{2-}	Íon negativo de oxigênio
OH^-	Íon Hidroxila
ppm/K	Coeficiente de expansão térmica Parte por milhão por Kelvin
Pr_2O_3	Óxido de praseodímio

Rh	Ródio
S/cm	Siemens por centímetro
Sc	Escândio
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SiO ₂	Dióxido de silício
Sm	Samário
Sr	Estrôncio
Sr(NO ₃) ₂	Nitrato de estrôncio
Sr ²⁺	Íon positivo de estrôncio
t	Tempo
T	Temperatura
TiO ₂	Óxido de titânio
V	Volt
wt%	Porcentagem em peso
Y	Ítrio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
Yb	Itérbio
Zn	Zinco
α	Coefficiente de Expansão Térmica
ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs
Δm	Varição de massa
$\Delta M/A$	Varição de massa por área
ρ_{ox}	Densidade do óxido
σ	Condutividade elétrica
$\Omega.cm^2$	Ohm centímetro quadrado
$\Omega.m$	Ohm-metro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	HISTÓRICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	5
3.1.1	Princípio de Funcionamento	7
3.1.2	Vantagens e Desvantagens das células a combustível	9
3.1.2.1	<i>Vantagens das células a combustível</i>	9
3.1.2.2	<i>Desvantagens das células a combustível</i>	10
3.1.3	Tipos de Células a Combustível	11
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO - SOFC.....	13
3.2.1	Principais configurações	16
3.2.2	Células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária - ITSOFC	18
3.2.3	Principais componentes	18
3.2.3.1	<i>Anodo</i>	18
3.2.3.2	<i>Catodo</i>	19
3.2.3.3	<i>Eletrólito</i>	20
3.2.3.4	<i>Selantes</i>	21
3.2.3.5	<i>Interconector</i>	21
4	AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO	24
5	REVESTIMENTOS PARA INTERCONECTORES METÁLICOS	29
5.1	REVESTIMENTO DO TIPO PEROVSKITA	31
5.2	REVESTIMENTO DO TIPO ESPINÉLIO.....	32
5.2.1	Propriedades dos espinélios	35
5.2.2	Espinélio (MnCo)₃O₄	36
6	REVESTIMENTO SOL-GEL - PROCESSO DE DIP-COATING	41
6.1	SOL-GEL	41
6.1.1	Complexantes	41

6.1.2	Teor de água	42
6.1.3	Catalisadores	42
6.2	DIP-COATING	42
6.2.1	Influência da solução precursora	43
6.2.2	Influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico	44
7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
7.1	MATERIAIS EMPREGADOS	45
7.2	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO	45
7.3	ELABORAÇÃO E OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO	47
7.4	CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO	49
7.4.1	Caracterização quanto à adesão	49
7.4.2	Caracterização morfológica e estrutural	49
7.4.3	Caracterização quanto à composição elementar	50
7.4.4	Caracterização quanto à resistência à oxidação	50
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
8.1	CARACTERIZAÇÃO QUANTO À ADESÃO	51
8.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	52
8.3	CARACTERIZAÇÃO QUANTO À RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO	56
9	CONCLUSÕES	68
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
11	TRABALHOS PUBLICADOS	70
12	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o elevado e constante aumento do consumo de energia, vinculado à preocupação das pessoas em proteger o meio ambiente e a existência de combustíveis fósseis, tem incentivado pesquisas envolvendo fontes de energias renováveis. Este cenário exige de cada organização uma capacidade de reação e adaptação permanente, que pode ser interpretado como capacidade de inovação.

Para atender a demanda de energia dos consumidores usando o conceito de geração distribuída tem sido por meio de sistemas de geração de pequena escala, como energia eólica, fotovoltaica, micro-turbinas e células a combustível, entre outras. Como consequência, há uma menor perda nas linhas de transmissão e de distribuição, redução dos custos de instalação e cria a possibilidade de adição de uma pequena unidade. As células a combustível têm apresentado alta eficiência em relação às outras fontes de energia renováveis. Quando comparadas com tecnologias baseadas em fontes fósseis seu impacto ambiental é inferior e apresenta um custo-benefício interessante para o fornecimento de energia (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009). A primeira célula a combustível foi desenvolvida no século XIX por Sir Willian Groove, mas foi somente na década de 60 que ganhou destaque, quando a NASA utilizou células a combustível como geradores de eletricidade em missões espaciais (WOLK, 1999).

A diferença entre uma célula a combustível e outra se deve às temperaturas de operação e ao material utilizado como eletrólito. A célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) é uma tecnologia de conversão de energia que transforma energia química em energia elétrica, com possibilidade de operação com alta eficiência (aproximadamente 60%) e baixa emissão de poluentes (NETL, 2004; QUA; LIA; IVEYB, 2004). Sendo uma fonte de energia limpa, gera também energia térmica (calor) e água decorrente da combinação de hidrogênio com oxigênio (NETO, 2005). Estas células são mais atrativas que os outros tipos de células devido a maior eficiência e maior vida útil em operação. Combinam as melhores características dos motores convencionais com utilização de algum combustível como fonte de energia e assemelham-se às baterias pelo fato de converter energia química em energia elétrica diretamente, sem as limitações dos processos térmicos. Garantem assim, alta eficiência e baixo impacto ambiental (HAILE, 2003; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

Outro fator é a questão da não utilização de metais preciosos, empregam-se eletrólitos de fácil manuseio (eletrólito sólido), que possibilitam a reforma interna de combustíveis com cogeração de energia a partir do calor gerado. Entretanto, os materiais degradam em altas temperaturas de operação (ANDÚJAR; SEGURA, 2009; TU; STIMMING, 2004).

Para aplicação de materiais com menor custo para a fabricação dos componentes e do sistema, pesquisas têm sido desenvolvidas em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, ITSOFC) para faixa de temperatura de 600-800 °C (HUANG et al., 2012).

Os materiais metálicos mais usados que estão sendo empregados como interconectores são ligas de níquel, ligas de cromo ou de ferro (AMADO et al., 2007a; NETL, 2004). Diferentemente das demais ligas metálicas, os aços inoxidáveis ferríticos podem ser aplicados como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC (FERGUS, 2005; GENG; ZHU; LU, 2006; QUA; LIA; IVEYB, 2004; SHAIGAN et al., 2010).

Para temperaturas de operação entre 600 e 800 °C (ITSOFC) podem ser utilizados materiais metálicos como interconectores. Estes, por sua vez apresentam menor custo, processo de industrialização avançado, maior estabilidade mecânica, maior condutividade elétrica e térmica, não ocorre deformação ou falha devido à exposição em diferentes atmosferas (GENG; ZHU; LU, 2006; QUA; LIA; IVEYB, 2004; ZHU; DEEVI, 2003b).

Recentemente, devido à redução da temperatura de operação para menos de 850 °C, os aços inoxidáveis ferríticos, como por exemplo, ligas de FSS 430, ZMG 232 L e Crofer 22 APU, têm sido estudadas para aplicação como interconector em SOFCs (ANTEPARA et al., 2005; FERGUS, 2005; FROITZHEIM et al., 2008; HORITA et al., 2004; HUA et al., 2010a; KUROKAWA; KAWAMURA; MARUYAMA, 2004; SHAIGAN et al., 2010; YANG, 2008). Esses materiais são mais baratos que interconectores cerâmicos e têm melhor usinabilidade, podendo reduzir os custos para as SOFCs (BADWAL, 2001; JIAN et al., 2006). No entanto, em altas temperaturas de oxidação as ligas de Fe-Cr aumentam a resistência específica de área (*area-specific resistance*, ASR) dos interconectores metálicos durante longos períodos de operação.

Durante a operação da célula, ocorre normalmente a formação de uma camada de óxido de cromo (Cr₂O₃). O cromo presente no aço inoxidável é altamente volátil. A volatilização do cromo e o aumento da resistência elétrica pelo aumento da espessura da camada são desvantagens para a aplicação de aço inoxidável como interconector, o que pode comprometer o desempenho do dispositivo em elevadas temperaturas de operação.

Recentemente, alguns autores sugeriram uma simples mas, efetiva aproximação com materiais multicomponentes para obtenção de revestimentos protetivos a baixas temperaturas em ligas de aço inoxidável ferrítico Fe-Cr (OU; CHENG; WANG, 2013).

Como medida a ser adotada para reduzir esse problema pode-se: modificar a composição da liga, modificar a superfície do aço por aplicação de revestimentos (CHEN et al.,

2005; PICCARDO et al., 2007) ou aplicar tratamentos mecânicos superficiais (COOPER et al., 2008; GARCÍA-ALONSO et al., 2001; J. M. RAKOWSKI, 1996; KORB et al., 2013; OSTWALD; GRABKE, 2004).

Entre os principais revestimentos utilizados para interconectores estão óxidos do tipo pervovskitas à base de lantânio (COOPER et al., 2008; SHAIGAN et al., 2010; STANISLOWSKI et al., 2007). Esses óxidos têm sido estudados por apresentarem alta condutividade elétrica em elevadas temperaturas. Por outro lado, apresentam condutividade iônica, ocasionando o crescimento da camada de óxido entre o revestimento e o substrato, comprometendo a proteção contra a oxidação (KORB et al., 2013; WEI; CHEN; IVEY, 2009).

Com o objetivo de aumentar a estabilidade dos revestimentos depositados sobre o aço inoxidável, os óxidos do tipo espinélio têm sido propostos devido aos seus coeficientes de expansão térmica serem compatíveis com os demais componentes da célula e pelo fato de serem estáveis em temperaturas elevadas. Apresentam boa barreira para a difusão do cromo a partir do substrato e uma boa barreira para difusão do oxigênio (BRADY; PINT, 2006).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de espinélios Mn-Co sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430 por meio da técnica de *dip-coating* a partir de um sol contendo sais de Co e Mn.

Foram realizadas caracterizações quanto à morfologia, quanto à estrutura, quanto à adesão e quanto à resistência à oxidação.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de revestimentos cerâmicos à base de Mn e Co sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430, por meio da técnica de *dip-coating* a partir de um sol contendo sais de cobalto (Co) e manganês (Mn), visando à aplicação em interconectores de células do tipo ITSOFC. Os objetivos específicos são:

- Obter revestimentos densos e regulares que após tratamento térmico permitam a obtenção da fase cristalina MnCo_2O_4 ;
- Obter revestimentos com morfologia, composição química e estrutura desejada para a aplicação proposta;
- Obter revestimentos cerâmicos com excelente adesão ao substrato metálico;
- Obter revestimentos resistentes à oxidação em temperaturas elevadas para utilização de aço inoxidável ferrítico como substrato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O cenário atual tem despertado o interesse por novas formas de produção de energia, em função de sua crescente demanda. Pesquisas estão sendo conduzidas em um ritmo cada vez mais intenso, a fim de melhorar o desempenho das diferentes fontes de geração de energia.

Um dos grandes desafios dos tempos atuais para a indústria automotiva global está baseada na redução da emissão de gases poluentes, que contribuem para o efeito estufa e de partículas, que afetam não só o clima, mas também a vida na Terra. Além disso, o esgotamento rápido do petróleo, problemas com segurança energética, dependência de fontes estrangeiras e crescimento da população tem exigido grandes esforços em avanços para tecnologias de baixa e ultra-baixas emissões de carbono em veículos.

A unidade de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia de célula a combustível deriva de tecnologias limpas, com elevada eficiência química na conversão elétrica e aplicações versáteis, como em usina estacionária autônoma para modular a distribuição dos sistemas de geração para fontes móveis avançadas. Podem ser citadas como aplicações móveis: automóveis, ônibus e caminhões. Em substituição às baterias convencionais, podem ser utilizadas em telefones celulares, *notebooks*, câmeras digitais e outros equipamentos portáteis, como também em sistemas estacionários de geração de energia para hospitais, escolas, bancos e residências de um modo geral (ANDÚJAR; SEGURA, 2009; CESÁRIO, 2009; RODRIGUES, 2007; WENDT; LINARDI; ARICÓ, 2002).

As células a combustível são capazes de gerar eletricidade com níveis reduzidos de poluição. No entanto, para aplicações práticas, os sistemas de geração de energia à base de células a combustível representam um alto custo de manutenção. Sendo assim, isso constitui um contínuo desafio a ser superado para a comercialização em grande escala. A tecnologia das células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) é uma das mais promissoras, pelo fato de apresentar uma maior eficiência elétrica, assim como a coprodução de calor. A vida útil do sistema, a confiabilidade e o custo tornam-se preocupações devido à variação do desempenho com o tempo de uso, associado à instabilidade dos materiais nas condições operacionais em altas temperaturas 650 - 1000 °C. Nesse contexto, para aumentar a vida útil desses dispositivos, estão sendo desenvolvidos novos materiais, formas e condições de operação. A centralização e distribuição da energia oriunda de SOFC tem sido integrada em usinas de carvão avançadas, sistemas híbridos integrados com tecnologias de armazenamento

de energia e de captura de carbono para exploração comercial (MAHAPATRA; SINGH, 2014).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que utilizam normalmente hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade. Diversos tipos de células a combustível têm sido desenvolvidas com diferentes características. A célula a combustível alcalina é muito eficiente, no entanto, apresenta um alto custo. Células a combustível de ácido fosfórico alcançaram sucesso comercial, especialmente em módulos de calor e energia combinados para aplicações de geração distribuída. Células a combustível de membrana de troca de prótons são leves e altamente eficientes, tornando-as atraentes para aplicações automotivas. As células a combustível de carbonato fundido e as células a combustível de óxido sólido são células de alta temperatura, podendo fornecer calor para geração de energia e com alta eficiência. A célula a combustível de metanol direto pode consumir metanol líquido e é atraente para aplicações portáteis (BREEZE, 2014).

Em 1802, Humphrey Davy criou uma célula a combustível constituída por C/H_2O , $NH_3/O_2/C$. O fundamento de funcionamento foi descoberto pelo cientista Christian Friedrich Schöbein (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002a). William Grove desenvolveu primeira bateria a gás, conhecida como célula a combustível (RAYMENT; SHERWIN, 2003; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002a). Ludwig Mond teve sucesso com eletrólitos em estado sólido (RAYMENT; SHERWIN, 2003). Friedrich Wilhelm Ostwald por meio de experimentos determinou a relação existente entre os diferentes componentes da célula a combustível, contribuindo em muitas das teorias sobre o funcionamento das células a combustível (RAYMENT; SHERWIN, 2003; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b). Emil Baur conduziu pesquisas para aplicação de células a combustível em altas temperaturas (RAYMENT; SHERWIN, 2003).

Francis Thomas Bacon pesquisou células a combustível com eletrólito alcalino ao invés de ácido sulfúrico diluído (COOK, 2003; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b). Em 1960, a NASA utilizou a célula a combustível com hidrogênio para sistemas elétricos do programa espacial Apollo (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b). Na década de 80, os governos americano, canadense e japonês investiram significativamente em financiamentos para pesquisa e desenvolvimento de células a combustível (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b).

Este dispositivo pode ser aplicado em meios de transporte de uma forma geral, em dispositivos portáteis, na geração de energia estacionária e também para o processo de conversão de gás metano para geração de energia (ANDÚJAR; SEGURA, 2009).

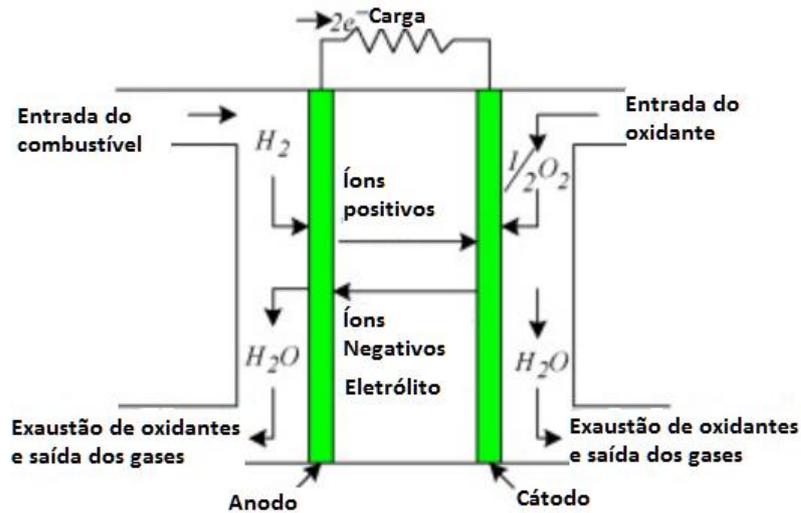
3.1.1 Princípio de Funcionamento

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química diretamente em eletricidade, produzindo água e calor como subprodutos (NETL, 2004). Em suma, combinam as melhores características dos motores convencionais com utilização de algum combustível como fonte de energia e assemelham-se as baterias pelo fato de converter energia química em energia elétrica diretamente, sem limitações dos processos térmicos. Garantem assim, alta eficiência e baixo impacto ambiental (HAILE, 2003; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

A estrutura básica de uma célula a combustível consiste de dois eletrodos (anodo e catodo), separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo. Estes três componentes constituem o conjunto membrana-eletrólito, *Membrane Electrode Assembly* (MEA), ou simplesmente célula a combustível unitária. Diversos tipos de células a combustível estão sendo desenvolvidos e as diferenças entre elas está no material utilizado como eletrólito e nas temperaturas de operação (AMADO et al., 2007a; HAILE, 2003; TU; STIMMING, 2004).

O processo envolve a exposição dos eletrodos a um combustível ou a um oxidante, ou seja, um eletrodo para o oxigênio (oxigênio é o oxidante) e um eletrodo para o combustível (combustível mais comum é o hidrogênio). No caso de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}), conforme Figura 1, operando em altas temperaturas ($T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$) ou em temperaturas intermediárias (600 a 800 $^\circ\text{C}$), o gás oxigênio é reduzido no catodo pelos elétrons que fluem no circuito externo. Em seguida, os íons oxigênio formados entram no eletrólito e são transportados para o anodo, onde se combinam com os prótons para formar água (AMADO et al., 2007a; FLORIO et al., 2004; MINH, 2004).

Figura 1: Diagrama de operação da célula a combustível



Fonte: adaptado de Kirubakaran et al. (2009).

Os eletrodos devem possuir características de condução eletrônica, porosidade para permeação dos gases até a interface com o eletrólito, propriedades catalíticas para aumento da velocidade das reações eletroquímicas e, impermeabilidade ao eletrólito quando líquido. Isso impede que o eletrólito não penetre o eletrodo e o acesso dos gases à zona de reação (AMADO et al., 2007a). O anodo é alimentado pelo combustível e utilizado como polo negativo, enquanto que o catodo é alimentado pelo oxidante e utilizado como polo positivo, distribuindo os respectivos gases sobre toda a superfície do catalisador.

A temperatura de operação da célula a combustível é definida pela natureza do eletrólito empregada, líquido ou sólido. O eletrólito impede o contato dos eletrodos, por apresentar elevada densidade, e permite o fluxo de íons de um eletrodo para o outro, podendo ser um condutor de íons negativos ou um condutor de íons positivos (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002a).

A Equação 1 apresenta a reação de redução de oxigênio no cátodo para uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}). A Equação 2 mostra a oxidação de H_2 no anodo, formando íons H^+ . Ocorre o deslocamento de íons O^{2-} pelo eletrólito até a interface eletrólito/anodo onde acontece a reação com H^+ , com a formação de H_2O , como mostrado na Equação 3. Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica (AMADO et al., 2007a; TARÔCO et al., 2009).





Em uma célula a combustível com eletrólito condutor de prótons, geralmente uma célula de baixa temperatura ($T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$), a formação de água será no catodo, devido ao fato de o gás hidrogênio ser oxidado no anodo. Os prótons entram no eletrólito e são transportados para o catodo, combinando-se com os íons O^{2-} (AMADO et al., 2007a).

Aplicações práticas podem combinar células a combustível para formar uma pilha de células a combustível (em inglês *stack*). Para a obtenção de uma maior tensão de saída, células são conectadas em série. Interconectores conectam o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente. A configuração de uma pilha de célula a combustível pode ser em série, paralelo ou unitária. Isso depende da finalidade da aplicação. A quantidade de células conectadas determina a tensão total (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002a).

3.1.2 Vantagens e Desvantagens das células a combustível

3.1.2.1 Vantagens das células a combustível

Os principais benefícios das células a combustível (COOK, 2003; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002a) estão descritos a seguir:

- Convertem hidrogênio/oxigênio em eletricidade e água, tornando as células a combustível eficientes, sem haver combustão no processo. A eficiência pode atingir de 50 a 60%, aproximadamente o dobro de um motor a combustão;
- São fontes de energia limpas: se o hidrogênio é o combustível, não haverá emissão de poluentes, produzindo apenas água. Comparado com um motor a combustão, as células a combustível não emitem dióxido de enxofre (causador da chuva ácida) nem óxido de nitrogênio (responsáveis pela fumaça e partículas);
- São modulares: com a característica de poder ser de diversos tamanhos e podem ser conectadas para atender a uma demanda de energia necessária, podendo fornecer de poucos watts até megawatts;
- São silenciosas pelo fato de não apresentarem partes móveis em sua estrutura. A Tabela 1 apresenta o efeito sonoro de diferentes fontes de energia;
- Sob o ponto de vista ecológico são ecologicamente corretas, pelo fato de não

produzirem resíduos perigosos, produzindo apenas água ou água e CO₂, no caso das DMFC.

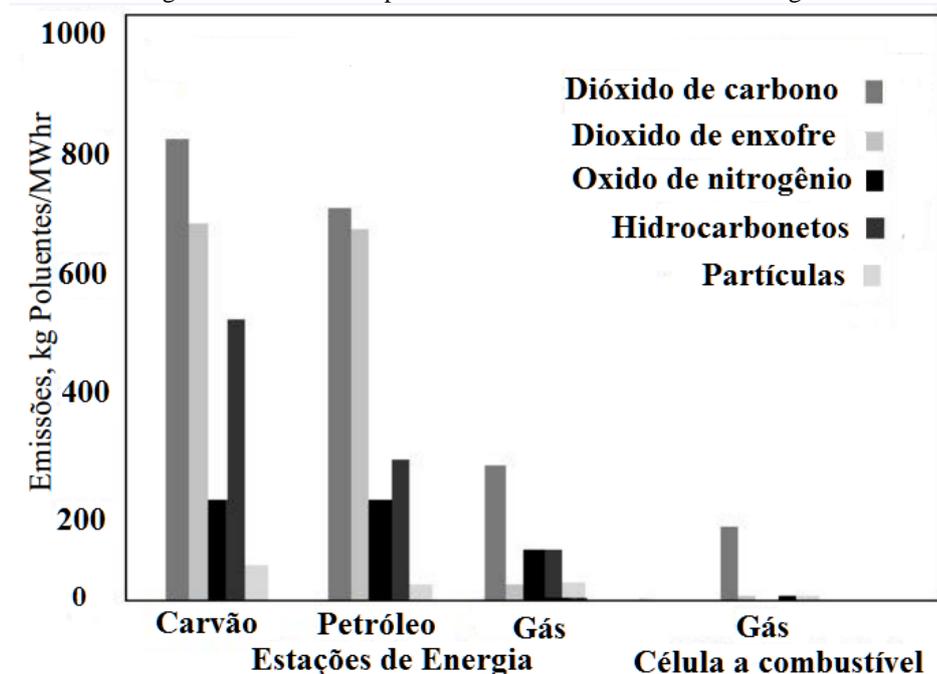
Tabela 1: Som de operação de diferentes fontes de energia

	Célula a combustível	Diesel-Elétrico	Gás-Elétrico	Microturbina
Nível sonoro	Baixo	Alto	Alto	Moderado
Isolamento acústico	Não requerido	Requerido	Requerido	Requerido

Fonte: adaptado de Stambouli e Traversa (2002a).

A Figura 2 mostra a quantidade de poluentes emitidos por diferentes fontes de energia. Nota-se que o dióxido de carbono supera todos os outros poluentes para as diferentes fontes de energia. Para as fontes de energia petróleo e gás, o óxido de enxofre ocupa a segunda posição. Os hidrocarbonetos e óxido de nitrogênio também configuram como potenciais poluentes. A célula a combustível é a fonte que apresenta a menor quantidade de poluentes e é a menos prejudicial do ponto de vista de composição dos elementos presentes.

Figura 2: Emissões de poluentes de diferentes fontes de energia



Fonte: adaptado de Badwal e Foger (1996).

3.1.2.2 Desvantagens das células a combustível

Alguns requisitos básicos devem ser atendidos para que o uso de células a combustível seja possível (COOK, 2003). Os mais importantes correspondem ao custo do combustível, a credibilidade do produto, a acessibilidade e obviamente o preço final. Outro fator está ligado à infraestrutura no que tange à disponibilidade do mercado de hidrogênio, metanol ou etanol. A questão da platina é um fator de grande importância, pois ela é o principal componente para as células a combustível de baixa temperatura. Já as células de alta temperatura necessitam de materiais que tolerem condições severas de temperatura sem que suas propriedades se modifiquem. Todos os elementos citados anteriormente resultam, sobretudo, em um custo extremamente alto para que essa tecnologia de conversão de energia seja efetivamente aplicada.

3.1.3 Tipos de Células a Combustível

As células a combustível são classificadas de acordo com sua temperatura de operação e o eletrólito utilizado. A classificação mais usual das células a combustível é de acordo com o tipo de eletrólito empregado, que determina de maneira geral o modo de funcionamento (BOOTH, 1993). A temperatura de operação é um fator de extrema importância para a determinação do modo de operação da célula, pois ela influencia na escolha do material para a construção do dispositivo. Uma estreita ligação com o tipo de eletrólito é verificada, tendo em vista que os eletrólitos líquidos são adequados para baixas temperaturas e os sólidos, em sua maioria trabalham melhor em altas temperaturas.

As células a combustível que estão em desenvolvimento (FLORIO et al., 2004; HAILE, 2003; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009) são de baixa temperatura de operação, compreendida na faixa que está entre 50 e 250 °C. Como exemplos podem ser citadas a célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC), célula combustível alcalina (AFC) e célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC). Já para altas temperaturas de operação, podem ser citadas a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC) que operam na faixa entre 600 e 1000 °C (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009). Na Tabela 2 são mostradas as principais características e aplicações de cinco tipos de células a combustível mais utilizadas.

Tabela 2: Características dos diferentes tipos de células a combustível

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polimérica hidratada	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Perovskitas Cerâmicas
Eletrodos	Carbono	Metais de transição	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Perovskita e perovskita/ metal <i>cermet</i>
Catalisador	Platina	Platina	Grafite	Material do eletrodo	Material do eletrodo
Interconector	Carbono ou metal	Metal	Grafite	Aço inoxidável ou níquel	Níquel, cerâmica ou aço
Íon transportado no eletrólito	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura de operação	40-80 °C	65-220 °C	160-205 °C	650-700 °C	600-1000 °C
Combustível	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂	CH ₄ , H ₂ , CO	CH ₄ , H ₂ , CO
Oxidante	Ar (sem CO)	Ar + H ₂ O (sem CO ₂)	Ar (sem CO)	Ar + CO ₂	Ar
Eficiência (%)	35-45	55-60	35-45	45-55	50-60
Aplicações	- Veículos automotores - Espaçonaves - Mobilidade	- Espaçonaves - Aplicações militares	- Unidades estacionárias - Cogeração de energia/calor	- Unidades estacionárias - Cogeração eletricidade/calor	- Unidades estacionárias - Cogeração eletricidade/calor

Fonte: adaptada de Little (2000), NETL (2004), Wendt et al. (2000).

A Tabela 3 apresenta as principais vantagens e desvantagens para alguns tipos de células a combustível.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível

	Vantagens	Desvantagens
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito sólido e temperatura de operação baixa: montagem e manuseio menos complexos. - Eletrólito não corrosivo. - São tolerantes a CO₂. - Alta tensão, corrente e densidade de potência. 	<ul style="list-style-type: none"> - São sensíveis a impurezas do hidrogênio - Intolerantes a valores superiores a 50 ppm de CO e tem baixa tolerância a partículas de enxofre - Necessitam de unidades de umidificação dos gases reagentes, restringindo a temperatura de operação. - O custo da utilização de catalisador nobre (platina) e membrana (polímero).
AFC	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa temperatura de operação - Rápido acionamento. - Alta eficiência. - Sem problemas de corrosão. 	<ul style="list-style-type: none"> - Intolerante a CO₂ e CO. Exige: O₂ puro e H₂ puro - Eletrólito líquido: problemas com manuseio.
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> - Tolerantes até 30% CO₂. - Cogeração de calor. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tolerância máxima de 2% CO₂ - Eletrólito líquido: problemas com corrosão e manuseio.
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna do combustível - Cogeração de energia a partir do calor gerado. - Alta eficiência. - Sem necessidade de catalisador nobre. 	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito líquido. - Intolerância a enxofre. - Alta temperatura de operação.
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna do combustível. - Cogeração de energia a partir do calor gerado. - Alta eficiência. - Densidade de corrente mais alta que a MCFC. - Eletrólito sólido: fácil manuseio. - Sem necessidade de catalisador nobre. 	<ul style="list-style-type: none"> - Problema de materiais. - Expansão térmica. - Alta temperatura de operação.

Fonte: adaptado de Tu e Stimming (2004).

Devido às características apresentadas nas Tabela 2 e Tabela 3, pelos benefícios que as SOFC podem apresentar e desafios que precisam ser superados, estas podem ser consideradas como fontes interessantes para geração de energia. Como o tema desse trabalho envolve um componente de ITSOFC, será dado enfoque para as características e aplicações desse tipo de células a combustível, assim como o seu funcionamento.

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO - SOFC

A célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) é uma tecnologia de conversão de energia que transforma energia química em energia elétrica, com possibilidade de operação com alta eficiência (aproximadamente 60%) e baixa emissão de poluentes (QUA; LIA; IVEYB,

2004). Sendo uma fonte de energia limpa, gera também energia térmica (calor) e água decorrente da combinação de hidrogênio com oxigênio (NETO, 2005). Para atingir a potência necessária para aplicação prática as células a combustível são associadas em série, empregando-se para isso interconectores fabricados inicialmente em material cerâmico (COOPER et al., 2008).

Essas células apresentam diversas características que as tornam mais atrativas em relação a outros tipos de células, por exemplo, maior eficiência, não utilizam metais preciosos, cogeração de calor e possibilidade de reforma interna do combustível (BRYLEWSKI et al., 2001; TU; STIMMING, 2004).

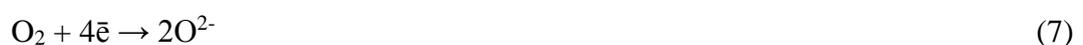
As SOFCs são constituídas de materiais totalmente no estado sólido, sendo que têm basicamente o mesmo princípio de funcionamento que os outros tipos de células a combustível e operam em altas temperaturas. As temperaturas variam entre 600 °C e 1000 °C, apresentando alta eficiência e flexibilidade de combustível (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b). Este tipo de célula consiste basicamente de dois eletrodos porosos (catodo e anodo) separados por um eletrólito sólido, condutor de íon oxigênio (FLORIO et al., 2007).

O gás combustível é continuamente alimentado no anodo, sofrendo oxidação (Equação 4, Equação 5 e Equação 6), que reage com os íons oxigênio (Equação 7) provenientes do eletrólito, liberando dessa forma elétrons, com formação de água. Os elétrons produzidos no anodo são transportados por meio de um circuito externo até o catodo. Nessa etapa, o oxigênio, puro ou extraído do ar, é reduzido e os íons formados atravessam o eletrólito em direção ao anodo, completando a reação (FLORIO et al., 2007; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b).

As reações anódicas são (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b):



A reação catódica (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b):

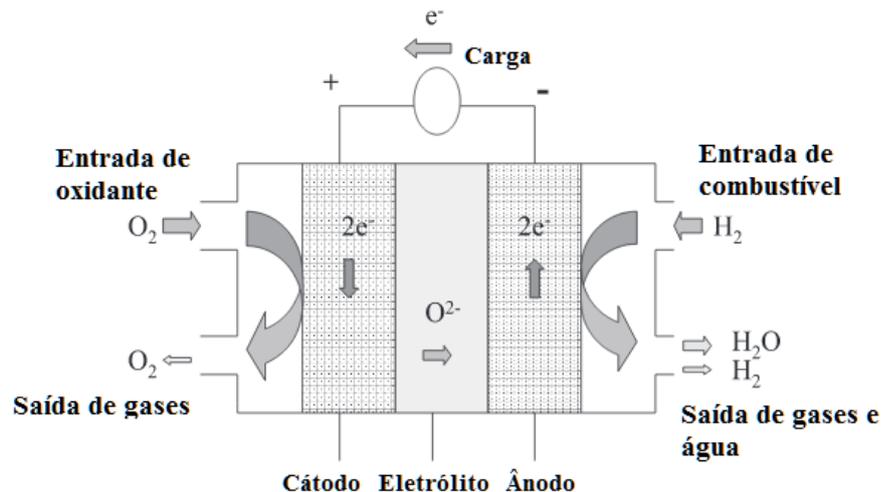


No interior da célula é possível a extração de hidrogênio para a reforma do gás natural

ou outros combustíveis de hidrocarboneto, dispensando dessa forma a necessidade de um reformador externo, como em outros tipos de células a combustível (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b).

Na Figura 3 é mostrado o diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo óxido sólido.

Figura 3: Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo óxido sólido



Fonte: adaptado de Amado et al. (2007b).

As SOFCs apresentam certas vantagens em relação às outras células, tornando-as umas das mais promissoras. Esse tipo de célula permite a utilização de processos de fabricação em camadas finas pelo fato de ser inteiramente sólida. Como os catalisadores utilizados não são de metais preciosos, a cinética das reações químicas e eletroquímicas envolvidas permite a reforma do combustível no interior da própria célula, sobre o catalisador do ânodo, pelo fato de utilizar uma elevada temperatura de operação (AMADO et al., 2007a; MINH, 2004; SINGHAL, 2002).

Algumas células usam eletrólitos líquidos. Desta forma, as SOFC apresentam essa vantagem, pois não utilizam meio corrosivo, sendo conseqüentemente mais estáveis e mais fáceis de manusear quando comparadas, por exemplo, com a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC), podendo apresentar problemas de vazamento.

Estão associadas como desvantagens, a alta temperatura de funcionamento para a obtenção de valores adequados de condutividade iônica do eletrólito e a menor tendência a ciclos térmicos. Além disso, a dificuldade de obtenção de materiais adequados com propriedades térmicas compatíveis e estabilidade química e mecânica, para operar a altas temperaturas (AMADO et al., 2007a).

3.2.1 Principais configurações

A configuração das células a combustível de óxido sólido pode ser realizada em diferentes formatos. Dentre eles citam-se as configurações tubular, monolítica, planar (circular ou retangular) e segmentada. Por meio da configuração são definidos os materiais dos componentes e, principalmente, os métodos usados para processamento e conformação (BREEZE, 2014; FENG; ZENG, 2010; FLORIO et al., 2007; FROITZHEIM et al., 2008; MINH, 2004; TARÔCO et al., 2009).

1- Configuração tubular: consiste de um tubo cerâmico, o catodo (LaMnO_3), que fornece uma estrutura mecanicamente resistente para os outros componentes finos da célula. Estes tubos são conformados, prensados e então sinterizados. Frequentemente, utiliza-se a técnica de deposição eletroquímica de vapor (EVD) e *plasma spraying* na deposição do eletrólito (YSZ) e no interconector (LaCoO_3), respectivamente. A formação do anodo (YSZ/Ni) sobre o eletrólito se dá pelo recobrimento de barbotina (*slurry coating*) (AMADO et al., 2007a; HAYNES; WEPFER, 2000; MINH, 2004; RODRIGUES, 2007).

2- Configuração monolítica: a célula é baseada, geralmente, na sustentação do eletrólito. Consiste de dois tipos de estruturas laminadas, sendo cada estrutura composta de três elementos: anodo/eletrólito/catodo e anodo/interconector/catodo. O composto anodo/eletrólito/catodo é ondulado e empilhado alternadamente entre os compostos lisos do anodo/interconector/catodo. As técnicas de *Tape Casting* e *Tape Calendering* são utilizadas no processamento para obtenção de cada um dos componentes (RODRIGUES, 2007; SINGHAL, 2000; VENÂNCIO, 2005).

3- Configuração planar: uma única célula é configurada, como placas lisas que são conectadas eletricamente em série. O catodo, anodo e eletrólito são colocados entre os interconectores, que fornecem o ar e o combustível, realizando a conexão elétrica entre o anodo e o catodo de células adjacentes. A forma comum da placa é retangular ou circular. O eletrólito é obtido por *tape casting*, enquanto para os eletrodos utilizam-se as técnicas da barbotina, *screen printing* ou *plasma spraying* (RODRIGUES, 2007; SINGHAL, 2002; VENÂNCIO, 2005).

Atualmente, as configurações mais empregadas são a tubular e a planar. O formato desenvolvido pela *Siemens-Westinghouse* é tubular e tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade e elimina a necessidade de um selante. Consiste de um tubo cerâmico, catodo de manganita de lantânio dopada com Ca^{2+} ou Sr^{2+} , utilizado como suporte. Esses tubos são

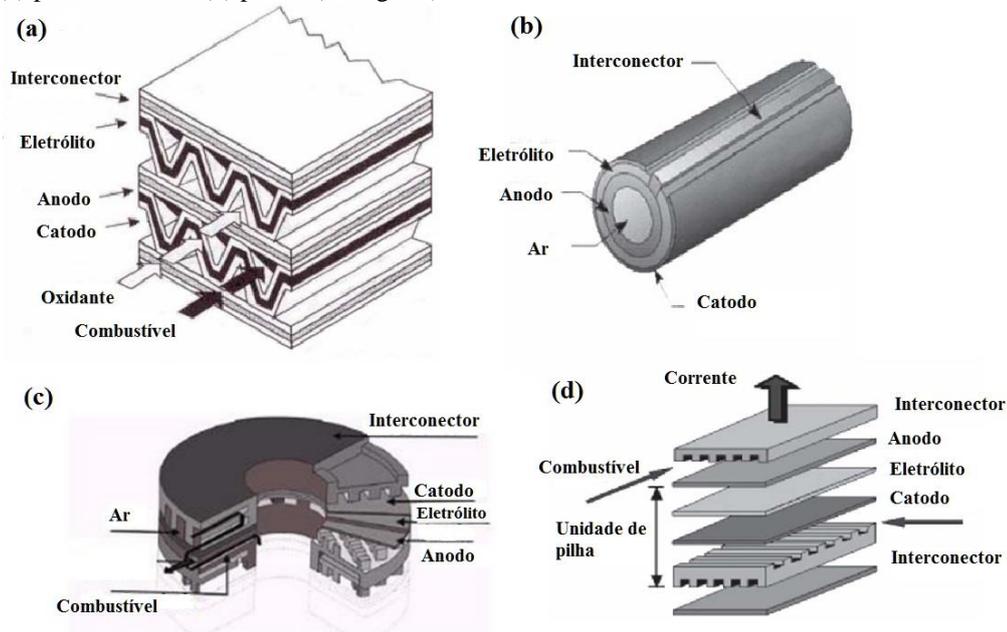
conformados, prensados e na sequencia sinterizados. Os demais componentes da célula são depositados, sobre esse tubo, sob a forma de filmes finos (AMADO et al., 2007b; MINH, 2004).

A configuração de formato planar retangular apresenta vantagens em relação à planar circular e tubular (TU; STIMMING, 2004):

- Alta eficiência.
- Densidade de potência mais alta e melhor desempenho global;
- Possibilidade de operação em temperaturas abaixo de 800 °C;
- Processo de fabricação relativamente simples e alto potencial para baixo custo de fabricação.

Como já mencionado anteriormente, a produção de interconectores é feita com materiais cerâmicos ou ligas metálicas. Esta configuração pode ser de dois tipos: com suporte interno (suportada pelo eletrólito, suportada pelo anodo ou suportada pelo catodo) ou externo (suportada pelo interconector ou suportada por um substrato poroso) (AMADO et al., 2007b; MINH, 2004). A Figura 4 apresenta as representações ilustrativas das configurações do tipo monolítica (a), tubular (b), planar circular (c) e planar retangular (d).

Figura 4. Tipos de configurações de células a combustível de óxido sólido. (a) monolítica (fluxo paralelo). (b) tubular. (c) planar circular. (d) planar (retangular).



Fonte: (a) adaptado de Amado al. (2007a) e Rodrigues (2007). (b) adaptado de Singhal (2002). (c) adaptado de NETL (2004). (d) adaptado de Amado et al. (2007a), Rodrigues (2007) e Singhal (2002).

A classificação das células a combustível do tipo SOFC também pode ser por separação em alta temperatura ($T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$) ou de temperatura intermediária (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell* – ITSOFC) ($T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$) (AMADO et al., 2007b).

3.2.2 Células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária - ITSOFC

Mais recentemente, as células combustíveis do tipo SOFC têm sido projetadas para operação em temperaturas intermediárias, na faixa de 600 e 800 °C e são denominadas de ITSOFC. Isso tem possibilitado o uso do aço inoxidável ferrítico como material para a confecção do interconector.

Essa temperatura de operação pode ser obtida por meio da redução da espessura do eletrólito convencional (YSZ), ou por meio do uso de novos eletrólitos com melhor condutividade e novos eletrodos. Com a operação em temperaturas mais baixas obtêm-se como resultados (ARDIGÒ et al., 2011; CHEN et al., 2005; Fuel Cell - Handbook, 2000; HUA et al., 2010a):

- Flexibilidade maior de material para menores temperaturas de operação;
- Menor custo.
- Menor perda de calor;
- Menor tempo para atingir a temperatura de funcionamento;
- Menor tensão térmica, pois com uma temperatura de operação inferior menos quantidade de material será necessária;
- Sinterização e fluência menores para os materiais da célula. Isso mantém as tolerâncias geométricas e elevada área superficial de reação.

3.2.3 Principais componentes

Os componentes de células unitárias que constituem uma SOFC são: ânodo, catodo, eletrólito, interconectores e selantes. A composição desses materiais é constituída de componentes cerâmicos, metálicos ou vitrocerâmicos. Portanto, é necessário que os mesmos apresentem comportamento de expansão térmica compatível com os outros componentes, tenham compatibilidade química e estabilidade em atmosfera redutora e oxidante (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

3.2.3.1 Anodo

As características necessárias de eletrodos anódicos são estabilidade em ambientes redutores, condução eletrônica, alta atividade eletrocatalítica, espessura fina o suficiente para

evitar perdas por transferência de massa, porosidade suficiente (20-40)% para o transporte de combustível até a interface eletrólito/eletrodo. Além disso, devem apresentar a capacidade de transportar os produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo e promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado. A Tabela 4 mostra uma lista de materiais que podem ser usados na produção do anodo (AMADO et al., 2007a; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; SINGHAL, 2000).

Tabela 4: Materiais usados na produção do anodo

Materiais à base de níquel	Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ – YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (x~0,08-0,1)	CuO ₂ /CeO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x CrO ₃	CeO ₂ /GDC
NiO/SSZ – SSZ	$(ZrO_2)_x$ $(Sc_2O_3)_{1-x}$ - (x~0,8)	CuO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} M [*] _y O ₃	TiO ₂ /YSZ
NiO/GDC – GDC	Ce _x Gd _{1-x} O _y (x~0,8/y~1,8)	CuO ₂ /CeO ₂ /SDC		
NiO/SDC – SDC	Ce _x Sm _{1-x} O _y (x~0,8/y~1,9)			
NiO/YDC – YDC	Ce _x Y _{1-x} O _y (x~0,8/y~1,96)			

Fonte: Amado et al. (2007a); Nascimento e Mohallem (2009).

Onde: M* = Mn, Fe, Co, Ni.

3.2.3.2 Catodo

As características necessárias para o eletrodo catódico são: alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural em atmosfera oxidante e expansão térmica compatível com o eletrólito, porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito e alta condutividade iônica. A compatibilidade e reatividade deve ser mínima com o eletrólito, o interconector e com os selantes pois, o eletrodo estará em contato com estes. A Tabela 5 mostra os materiais usados na produção do catodo (AMADO et al., 2007a; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Tabela 5: Materiais usados na produção do catodo

Sigla	Composição	
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$X=0,5$
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	$X=0,2$
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$X=0,2$
LSFC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	$X=y=0,2$
LSMC	$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ onde $\text{Ln}=\text{La,Pr,Nd,Gd}$	$X=0,2$ e $y=0,4$
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$	$X=0,2$ e $y=0,4$
LCM	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	$X=0,1$
GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$X=0,5$
PSC	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$X=0,5$
SCF	$\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_3$	$X=0,2$
SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$	$X=0,5$
NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$	$X=0,8$
BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	
GSM	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$X\sim 0,3-0,6$
YSCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$	$X=0,3-0,8/y=0,7$
YCCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$	$X=0,2/ y\sim 0,1-0,7$
YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	

Fonte: Amado et al. (2007a); Nascimento e Mohallem (2009).

3.2.3.3 Eletrólito

Em SOFCs, os eletrólitos devem apresentar propriedades como: elevada condutividade iônica para evitar a migração de elétrons do anodo para o catodo, estabilidade química a altas temperaturas (atmosfera oxidante e redutora), impermeabilidade gasosa e coeficiente de expansão térmica compatível ao dos eletrodos. A Tabela 6 mostra os principais materiais usados para a preparação do eletrólito (AMADO et al., 2007a; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; SINGHAL, 2000; STAMBOULI; TRAVERSA, 2002b).

Tabela 6: Principais materiais usados para preparação do eletrólito

Sigla	Composição	
YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$	$x \sim 0,08-0,1$
SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$	$x \sim 0,8$
CaSZ	$\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$	
GDC	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	
SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$	$x \sim 0,8/y \sim 1,9$
YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$	$x \sim 0,8/y \sim 1,96$
CDC	$\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_y$	$x \sim 0,9/y \sim 1,8$
LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$	$x \sim 0,9/y \sim 0,8$
LSGMF	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$	$x \sim 0,8/y \sim 0,5/z \sim 0,4$
LSGMCF	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,32}\text{Mg}_{0,08}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	
BYO	$(\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25})_2\text{O}_3$	

Fonte: Amado et al. (2007a), Nascimento e Mohallem (2009), Singhal (2000); Stambouli e Traversa (2002b).

3.2.3.4 Selantes

A vedação das células unitárias ocorre por meio do uso dos selantes que impedem a mistura do comburente com o combustível. Além disso, tem a função de conectar os interconectores à célula. São requisitos para este componente: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e estabilidade física e química a altas temperaturas. Os vidros e compósitos vitrocerâmicos são os materiais mais utilizados para essa finalidade em SOFCs (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; NETL, 2004).

3.2.3.5 Interconector

Para a obtenção de voltagens suficientes para aplicações práticas, as células unitárias são conectadas eletricamente em série pelos interconectores, formando assim, um módulo (*stack*) (FERGUS, 2005).

O empilhamento em série de células a combustível resulta em tensões suficientes para aplicações práticas, fazendo o uso de interconectores para conectar eletronicamente o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente. Para fabricação desses componentes podem ser empregados dois tipos de materiais; cerâmicos e ligas metálicas resistentes ao calor (QUA; LIA; IVEYB, 2004).

Sendo considerado um dos componentes fundamentais para configuração planar nas células do tipo SOFC, o interconector tem como função unir o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente, aumentando o potencial e distribuindo os gases no anodo e no catodo. Também tem a função de agir como barreira física, evitando o contato entre a atmosfera redutora e a atmosfera oxidante. É responsável pelo transporte da corrente elétrica entre as células individuais ao circuito externo (BRYLEWSKI et al., 2001; TU; STIMMING, 2004).

Os critérios que um interconector deve atender são os seguintes (AMADO et al., 2007a; BRYLEWSKI et al., 2001; COOPER et al., 2008; HUNTZ et al., 2007; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; WU; LIU, 2010; ZHU; DEEVI, 2003b):

- Apresentar excelente impermeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio, impedindo a combinação direta do oxidante e do combustível durante a operação. Se houver um pequeno decréscimo na pressão parcial de oxigênio e de hidrogênio, oriundo do vazamento dos interconectores haverá um declínio no potencial de circuito aberto, reduzindo a eficiência elétrica da célula;

- Alta condutividade elétrica. A resistência específica de área (ASR) é aceitável abaixo do valor de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$;

- Alta condutividade térmica para uma distribuição uniforme de calor na célula. É desejável uma excelente condutividade térmica, para configuração planar. Esse fator permite a condução do calor gerado no catodo para o anodo, na qual ocorre uma reação endotérmica de reforma de combustível, facilitando a reforma interna;

- Coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula (aproximadamente $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$);

- Estabilidade química, morfológica e dimensional na temperatura de operação em ambas as atmosferas. A pressão parcial de oxigênio no lado do catodo deve situar-se em uma faixa de 10^{-4} a $10^{-0,7}$ atm, enquanto que no lado do anodo varia de 10^{-18} a 10^{-8} atm. Se houver mudança dimensional na presença de atmosferas oxidantes e redutoras poderá ocorrer tensão mecânica com formação de trincas ou deformação, comprometendo o desempenho da célula a combustível. Microestruturalmente, o interconector deve ser relativamente inerte ao gradiente de potencial químico para não haver variação de condutividade elétrica durante a operação. Poderão ocorrer alterações nas propriedades do interconector se ocorrer uma transformação de fase durante a operação;

- Fácil fabricação e modelagem. Os custos das matérias-primas e os processos de fabricação devem ser os mais baixos possíveis;

- Não deve ter reação ou inter-difusão entre o interconector e os outros componentes;

- Resistência mecânica e resistência à fluência em temperaturas elevadas. Esta exigência é para a configuração do tipo planar, atuando como um suporte estrutural.

Interconectores cerâmicos de cromitas de ítrio e lantânio dopadas com íons de metais alcalinos terrosos e com íons de metais de transição (Co, Fe, Ni, Mg, Cu, Sr, Ca e V), possuem alta condutividade elétrica e alta resistência à corrosão, quando utilizados em baixas temperaturas. Porém, alguns problemas como baixa resistência à oxidação, baixa resistência a variações repentinas de temperatura (em temperaturas elevadas), custo relativamente alto e difícil conformação mecânica dificultam sua aplicação (AMADO et al., 2007a; KUROKAWA; KAWAMURA; MARUYAMA, 2004; NETL, 2004).

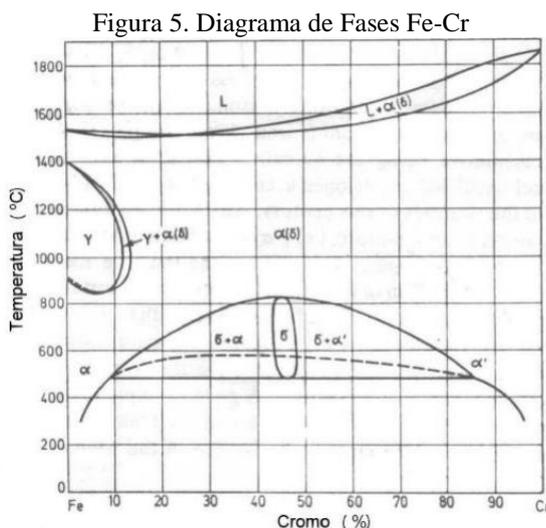
O principal material cerâmico utilizado com alta temperatura de operação (800-1000 °C) é a cromita de lantânio (LaCrO_3), apresentando alta condutividade elétrica e alta resistência à degradação em ambas as atmosferas (oxidante e redutora). No entanto, a fragilidade mecânica desses materiais, as dificuldades de processamento para formas complexas e o alto custo, representam algumas das desvantagens para sua utilização (BRYLEWSKI et al., 2001; JIAN et al., 2006; WU; LIU, 2010).

Os materiais mais comuns para uso como interconector são à base de materiais cerâmicos para altas temperaturas de operação (800-1000 °C) ou metálicos para temperaturas de operação mais baixas (600-800 °C). Dentre os materiais metálicos os aços inoxidáveis ferríticos que apresentam 16-26% em massa de cromo na composição tem atraído a atenção dos pesquisadores para essa finalidade (BRYLEWSKI et al., 2001).

4 AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr com teor de cromo variando entre 12-30% e apresentam baixo teor de carbono. Estes aços não podem ser endurecidos por têmpera e sua granulação só pode ser refinada por combinação de trabalho mecânico e recozimento de recristalização pelo fato de não serem austenitizados. Como características, apresentam boa resistência à corrosão e à oxidação (MODENESI, 2001; PADILHA, 1994; PAREDES, 1999).

Os aços inoxidáveis ferríticos basicamente são constituídos por uma matriz de ferrita (α), ou seja, uma solução sólida de cromo e outros elementos de liga em ferro. Na forma de precipitados estão presentes os elementos carbono e nitrogênio sob a forma de carbonetos e nitretos de cromo. A Figura 5 apresenta o diagrama de equilíbrio Fe-Cr (American Society for Testing and Materials, 1990; KUBASCHEWSKI, 1982; LULA, 1986; MODENESI, 2001; PAREDES, 1999).



Fonte: Kubaschewski (1982).

Dentre as principais ligas resistentes à oxidação a altas temperaturas para aplicação como interconectores em células do tipo ITSOFC destacam-se (a) Ni-Fe e superligas de cobalto, (b) ligas a base de cromo, e (c) aços inoxidáveis, isto é, ligas a base de ferro e carbono contendo cromo.

Diferente das demais ligas metálicas, os aços inoxidáveis ferríticos podem ser aplicados como interconectores em células a combustível do tipo ITSOFC pelos seguintes motivos (FERGUS, 2005; GENG; ZHU; LU, 2006; QUA; LIA; IVEYB, 2004; SHAIGAN et al., 2010):

- Resistência à oxidação das ligas à base de níquel é maior em relação aos aços inoxidáveis ferríticos. No entanto, as ligas à base de níquel possuem maiores

coeficientes de expansão térmica, podendo causar tensão térmica e a fissuração da célula durante seu funcionamento devido à incompatibilidade entre o interconector e os outros componentes;

- Pelo mesmo motivo dos aços inoxidáveis austeníticos, as ligas à base de níquel apresentam maiores coeficientes de expansão térmica devido a sua estrutura cristalina, cúbica de face centrada (CFC). Apresentam menor condutividade elétrica em relação aos aços inoxidáveis ferríticos;

- Os aços inoxidáveis ferríticos têm menor custo, apresentando facilidade de processamento e fabricação;

- As ligas de cobalto apresentam alto custo.

Os aços inoxidáveis ferríticos são as ligas preferidas para interconectores SOFC. O óxido de cromo (Cr_2O_3) que é originado é protetor, porém suficientemente condutor para esta aplicação. No entanto, as formas de óxido de cromo voláteis nas temperaturas de operação das SOFC provocam o envenenamento do cátodo. Outros elementos de transição não formam depósitos protetores (PETRIC; LING, 2007).

A Tabela 7 apresenta o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) de algumas ligas para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC.

Tabela 7: Propriedades de algumas ligas para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC entre a temperatura ambiente e 800 °C

Material	Estrutura cristalina	Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6}$) °C⁻¹
Ligas a base de cromo	Cúbico de corpo centrado (CCC)	11,0 – 12,5
Aços inoxidáveis ferríticos	Cúbico de corpo centrado (CCC)	10,0 – 14,0
Aços inoxidáveis austeníticos	Cúbico de face centrada (CFC)	16,2 – 20,0
Ligas à base de níquel	Cúbico de face centrada (CFC)	14,0 – 19,0

Fonte: Bastidas (2006).

A composição química destas ligas é constituída pelos elementos cromo e/ou alumínio, podendo incluir silício, fornecendo resistência à oxidação por meio da formação de camadas

protetoras de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de óxido de alumínio (Al_2O_3), respectivamente. Geralmente, as ligas formadoras de Al_2O_3 e SiO_2 são mais resistentes à oxidação do que as ligas formadoras de Cr_2O_3 para altas temperaturas. No entanto, as camadas de óxido de Al_2O_3 e SiO_2 têm uma menor condutividade elétrica comparadas com a camada de óxido de Cr_2O_3 , conforme mostrado na Tabela 8. Essa característica de maior condutividade é uma das principais razões para que as ligas de cromo sejam empregadas (BASTIDAS, 2006; GENG; ZHU; LU, 2006; QUA; LIA; IVEYB, 2004; ZHU; DEEVI, 2003a).

Tabela 8: Características dos óxidos formados nas ligas aplicadas como interconectores

Óxido	Resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{m}$) a 25 °C	Resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{m}$)
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
TiO_2	1×10^{11}	1×10^2 a 900 °C

Fonte: adaptado de Bastidas, (2006), Zhu e Deevi (2003a).

Com relação às propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis ferríticos quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos apresentam menores valores de: encruamento, alongamento, limite de escoamento; tenacidade, ductilidade e resistência à corrosão generalizada (American Society for Testing and Materials, 1990; LULA, 1986; PAREDES, 1999). Por outro lado, são largamente utilizados em meios em que a corrosão sob tensão (CST) é um problema, ou seja, onde os aços inoxidáveis austeníticos não manifestam bom desempenho (LOPES, 2005).

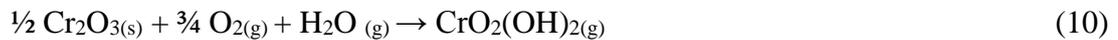
A tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos apresenta uma tendência à deterioração com o aumento do tamanho de grão e do teor de C. Além disso, possuem menor resistência mecânica a alta temperatura que os aços austeníticos. Representam classes resistentes ao calor e podem ser utilizadas até cerca de 870 °C (MODENESI, 2001).

Os aços inoxidáveis ferríticos estão configurados como os principais materiais utilizados para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC. Dentre eles destacam-se o Crofer 22 APU, o ZMG 232 e o EBRITE, apresentando maior teor de cromo

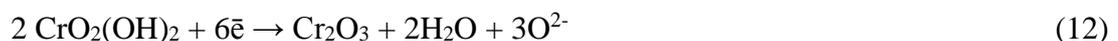
(22 wt% ou mais). Com menor teor de cromo (16-20 wt%), os mais conhecidos são AISI 430, AISI 439 e AISI 441 (NIEWOLAK et al., 2010; RUFNER et al., 2008).

Com a exposição dos aços inoxidáveis ferríticos ao ar pela reação com os gases atmosféricos ou mesmo em atmosferas redutoras, pela reação com H₂O ou CO-CO₂, forma-se uma camada óxido de cromo (Cr₂O₃) (HORITA et al., 2008). Todavia, em razão do crescimento da camada de óxido com o funcionamento do dispositivo, persistem desafios para sua aplicação como interconectores a temperaturas intermediárias, devido ao envenenamento de cromo no catodo, ocorrendo assim o aumento da resistência elétrica, ocasionado pela própria camada de óxido originada, e podendo comprometer o desempenho da célula a combustível (ARDIGÒ et al., 2011; FENG; ZENG, 2010; HUA et al., 2011).

Quando a camada de Cr₂O₃ é exposta ao ar é liberado vapor de CrO₃, como mostrado na Equação 8 a temperaturas maiores que 600 °C. Conforme a Equação 9, pela presença de uma pequena quantidade de vapor d'água no ar, há um aumento significativo da pressão de vapor do Cr de acordo com a Equação 10 (BASTIDAS, 2006; CHATTERJEE; BISWAS, 2011; STANISLOWSKI et al., 2007).



Sobretudo, estas espécies podem competir com o oxigênio na reação de redução, causando deposição de Cr₂O₃ na interface catodo/eletrólito (Equação 11 e Equação 12) (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).



É de extrema importância que as estabilidades termomecânica e química sejam mantidas em sua integridade estrutural enquanto a célula a combustível do tipo SOFC esteja operando.

Aços inoxidáveis ferríticos representam um custo muito menor do que ligas à base de níquel. Desse modo, é necessário que o crescimento de óxido nas condições de operação da SOFC seja minimizado e que a condutividade elétrica seja a maior possível (QUA; LIA; IVEYB, 2004).

Os interconectores metálicos à base de cromo, quando empregados em altas

temperaturas, sofrem o processo de oxidação comprometendo o funcionamento da célula (CHEN et al., 2009; SEO et al., 2008). Nessas ligas forma-se Cr_2O_3 na superfície do aço, como oxidação seletiva do cromo, mas que não garante resistência à corrosão (SEO et al., 2008).

Espécies voláteis de Cr podem agir mutuamente com o material do catodo, ocorrendo numa mudança na composição das espécies e Cr_2O_3 sólido depositando-se sobre a superfície do catodo e/ou na interface catodo/eletrólito. Essas alterações provocam uma significativa redução da atividade catalítica do catodo, bloqueando os sítios ativos onde ocorrem as reações de redução do oxigênio. Esse efeito é conhecido como envenenamento do catodo e interfere no desempenho da célula a combustível (HUA et al., 2010a; JIANG; ZHANG; ZHENG, 2002; LIU; CHEN, 2009; NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009; STANISLOWSKI et al., 2007).

A taxa de crescimento e a adesão da camada de óxido estão intimamente relacionados com a condutividade elétrica. Ocorre um crescimento contínuo da camada de óxido de cromo durante a operação da célula a combustível, acarretando em um aumento da resistência elétrica, de modo que é diretamente proporcional à espessura da camada, e dessa forma, interfere no desempenho do dispositivo (CABOURO et al., 2006; KIM et al., 2010). Outro fator que aumenta a resistência elétrica está associado a possível perda da adesão entre o aço inoxidável e a camada de óxido. O destacamento da camada de Cr_2O_3 se dá por meio da tensão térmica compressiva originada pela incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do Cr_2O_3 e da liga metálica durante o resfriamento. Esse processo ocorre mais rapidamente pelo destacamento das áreas de óxido quando expostas novamente a altas temperaturas (BELOGOLOVSKY et al., 2008).

De acordo com estudos, pesquisas têm sido realizadas no intuito de melhorar a espessura do óxido por diferentes condições, por meio do controle da composição química do aço inoxidável (BRADY; PINT, 2006; HORITA et al., 2008), pela aplicação de tratamentos mecânicos superficiais (COOPER et al., 2008; GARCÍA-ALONSO et al., 2001; J. M. RAKOWSKI, 1996; OSTWALD; GRABKE, 2004) ou pela deposição de revestimentos protetores, desde que tenham alta condutividade elétrica em temperaturas elevadas (BRYLEWSKI et al., 2001; QUA; LIA; IVEYB, 2004).

5 REVESTIMENTOS PARA INTERCONECTORES METÁLICOS

Interconectores metálicos de alta temperatura usados em células a combustível de óxido sólido (SOFC) devem ser simultaneamente resistentes à oxidação e condutores eletrônicos. A melhor proteção contra a oxidação é proporcionada por adições de liga, tais como o alumínio e silício que formam depósito de óxido isolante. A formação de incrustações de sílica ou alumina não pode ser tolerada para as ligas da célula a combustível pois, aumenta significativamente a resistência interna e degrada o desempenho da célula (PETRIC; LING, 2007).

É necessário uma modificação na superfície do aço para aumentar sua estabilidade e reduzir a resistividade elétrica, para fins de aplicação do aço inoxidável ferrítico como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC. Para isso, dois métodos podem ser empregados (PICCARDO et al., 2007; STANISLOWSKI et al., 2007):

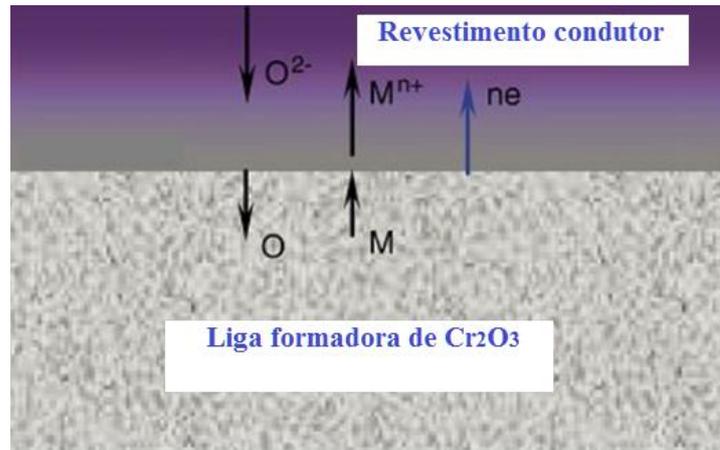
- Alterar a composição química para aumento da resistência à oxidação das ligas;
- Aplicação de revestimentos protetores.

Revestimentos têm sido utilizados para reduzir o crescimento da camada de óxido de cromo, aumentar a condutividade; melhorar a adesão entre a camada de óxido e o metal, e evitar a migração do cromo. Dentre os revestimentos destacam-se: óxidos de elementos reativos, perovskitas condutoras, espinélio e revestimentos metálicos (GROLIG; FROITZHEIM; SVENSSON, 2014; SHAIGAN et al., 2010; STANISLOWSKI et al., 2007).

Os materiais aplicados como revestimento sobre a liga metálica devem apresentar os seguintes requisitos (YANG et al., 2006):

- A camada de proteção deve ser mais condutora eletrônica que o óxido de cromo (Cr_2O_3) para minimizar a resistência de contato interfacial na interface catodo/interconector.
- Servir como barreira à difusão do ânion oxigênio para o interior, conforme Figura 6;
- Servir como uma barreira à difusão do cátion cromo (M^{n+}) para o exterior, conforme Figura 6.

Figura 6: Desenho esquemático do transporte de massa em um revestimento de óxido condutor sobre uma liga formadora de Cr_2O_3



Fonte: adaptado de Yang et al. (2006).

Estudos demonstraram que em baixas temperaturas de sinterização, revestimentos contendo $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-MnO}_2$ são estáveis durante testes com ciclos de oxidação e apresentam uma efetiva melhora na resistência a oxidação da liga AISI 430. Para melhorar a adesão dos revestimentos, os substratos foram pré-oxidados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ antes de aplicação do revestimento. Foi verificado que a pré-oxidação é importante para a resistência da oxidação da liga revestida (OU; CHENG, 2014).

Amostras de aço inoxidável ferrítico AISI 430 foram pré-oxidadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para melhorar a adesão do revestimento ao substrato. Na sequência foram recobertas pela técnica de *dip-coating* por uma mistura composta por $\text{MnO}_2/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ (taxa molar 0,5:1), PVB e etanol e oxidadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1000 h, produzindo revestimentos protetivos constituídos essencialmente por soluções sólidas de $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$. O autor associa que a formação da solução sólida possa ser devido à reação entre os produtos MnO_2 e MnCo_2O_4 , a qual facilita a densificação e altera os picos de difração pertencentes ao óxido do tipo-espinélio, podendo dissolver o óxido de manganês dentro do MnCo_2O_4 . Além disso, picos fracos de Cr_2O_3 foram identificados na amostra, demonstrando que a oxidação do substrato pode realizar-se sob a camada protetiva (OU; CHENG, 2014).

Fernandes et al. (2004) estudaram quatro tipos de revestimentos, Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 e Pr_2O_3 preparados como dispersões aquosas dos respectivos óxidos em ácido nítrico e em um tensoativo não iônico. A técnica empregada foi sol-gel para avaliar a influência no comportamento quanto à oxidação da liga Fe-20Cr. Por meio de ensaio, constataram que a taxa de oxidação da amostra revestida foi muito inferior que a das amostras não revestidas. O principal mecanismo para esse resultado se deve à difusão do oxigênio.

As principais técnicas utilizadas para a obtenção dos revestimentos sobre os aços

inoxidáveis são: *dip-coating* (XU et al., 2011), deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) (FONTANA et al., 2007), deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*, PLD) (SHAIGAN et al., 2010), *plasma spray* (*plasma spraying*) (YANG et al., 2000), *screen printing* (KIM; SONG; HYUN, 2004) e *slurry coating* (PALCUT et al., 2012), *large area filtered arc deposition* (SHAIGAN et al., 2010), *sputtering* (GENG et al., 2012a), *spray-pirólise* (KORB et al., 2013) e eletrodeposição (GENG et al., 2012c).

Entre as técnicas de obtenção dos revestimentos, *spray-pirólise*, *dip-coating* e eletrodeposição apresentam as seguintes vantagens:

- *Spray* pirólise: Processo utilizado para preparar filmes finos e espessos, filmes densos e porosos, revestimentos cerâmicos, e para produção de pó. Diferente das outras técnicas de deposição, esta técnica é considerada simples, de baixo custo relativo (especialmente em relação ao custo do equipamento) e de fácil preparação de filmes de qualquer composição (PEREDNIS; GAUCKLER, 2005).

- *Dip-coating*: Nesse processo, a microestrutura e a composição do depósito podem ser facilmente controladas. A deposição pode ser realizada em baixas temperaturas e a adesão ao substrato é boa (CONCEIÇÃO et al., 2013).

- Eletrodeposição: É uma técnica econômica e simples devido as suas vantagens, tais como, boa adesão entre o revestimento e o substrato, revestimentos mais densos e boa cobertura do revestimento eletrodepositado sobre diferentes formas de substrato (GENG et al., 2012c).

Utilizando a técnica de *sputtering* sobre o aço inoxidável ferrítico Crofer 22 APU, (STANISLOWSKI et al., 2007) estudaram a aplicação de revestimentos metálicos, Co, Ni e Cu. Os ensaios de oxidação a 800 °C por 1200 h ao ar indicam que os revestimentos metálicos foram completamente oxidados a Co_3O_4 , CuO e NiO , exibindo boa estabilidade e aderência ao substrato. Houve redução significativa da oxidação do substrato e a obtenção de condutividades eletrônicas de 1-2 ordens de magnitude maiores que Cr_2O_3 .

5.1 REVESTIMENTO DO TIPO PEROVSKITA

Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral ABO_3 , sendo A um cátion tal como metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras-raras, B um cátion com menor raio iônico, tal como um metal de transição. Um grande número de elementos faz com que haja uma ampla variedade de famílias de perovskitas para diferentes aplicações práticas. Sua composição pode variar para diversas faixas de dopagens nos sítios da estrutura, produzindo compostos com diferentes

propriedades físicas e químicas (BONTEMPI et al., 2002).

Perovskitas têm coeficientes de dilatação térmica próximo ao dos aços inoxidáveis ferríticos e condutividades elevadas, com mais de 2000 S/cm para a perovskita cobaltita (PETRIC; LING, 2007).

Entre os materiais mais utilizados para aplicação como revestimentos destacam-se a cromita de lantânio (LCr; LaCrO_3), cromita de lantânio dopada com estrôncio (LSCr; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$), manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) e ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$) (COOPER et al., 2008; SHAIGAN et al., 2010; STANISLOWSKI et al., 2007). Os óxidos do tipo perovskita citados têm sido estudados para aplicação como revestimento por apresentarem alta condutividade elétrica em elevadas temperaturas. Contudo, esses materiais apresentam condutividade iônica, a qual permite o crescimento da camada de óxido entre o revestimento e o substrato (WEI; CHEN; IVEY, 2009), e também tem sido relatado na literatura que revestimentos do tipo perovskitas sofrem degradação, comprometendo a proteção contra oxidação do aço inoxidável (KORB et al., 2013).

5.2 REVESTIMENTO DO TIPO ESPINÉLIO

Os espinélios são um grupo de óxidos que têm a fórmula geral AB_2O_4 . A maioria dos espinélios têm estrutura cúbica e são classificados como pertencentes ao grupo $\text{Fd}3\text{m}$. Os parâmetros de rede se encontram no intervalo de (8,05-8,50) Å. O tamanho da célula unitária depende da distribuição de raio e da distribuição iônica. Como regra geral, espinélios de níquel tendem a apresentar parâmetros de rede menores, porque o níquel é o menor dos íons divalentes. Espinélios contendo cátions divalentes como manganês têm maiores volumes de células em função do seu grande raio iônico. Alguns espinélios se transformam em estrutura cúbica em elevadas temperaturas. Entre eles estão o Mn_3O_4 e CuFe_2O_4 . As densidades dos espinélios dependem da massa atômica bem como do volume da célula, variando entre um mínimo de $3,58 \text{ g/cm}^3$ para MgAl_2O_4 e alta de $6,05 \text{ g/cm}^3$ para Co_3O_4 . A maioria dos espinélios têm uma densidade entre 4,4 e $5,4 \text{ g/cm}^3$. Espinélios com grandes propriedades de transporte eletrônico também têm altas massa específica: $\text{CuMn}_2\text{O}_4 - 5,45 \text{ g/cm}^3$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - 5,40 \text{ g/cm}^3$, $\text{Co}_2\text{MnO}_4 - 5,80 \text{ g/cm}^3$, $\text{Co}_3\text{O}_4 - 6,05 \text{ g/cm}^3$. A estrutura espinélio consiste de uma rede de oxigênio com cátions em posições tetraédricas e octaédricas. Metade dos locais octaédricos e 1/8 dos locais tetraédricos são ocupados de maneira ordenada. Os sítios octaédricos alternam entre vazio e cheio (PETRIC; LING, 2007).

A presença de diferentes estados de valência entre os cátions octaédricos é benéfico para a condução. Por exemplo, Fe_3O_4 é um espinélio inverso em que sítios tetraédricos são ocupados por Fe^{3+} e sítios octaédricos têm proporções iguais de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Esta distribuição de cátion ocorre apenas em um cristal perfeito a 0 K. Em altas temperaturas, a entropia provoca certo grau de mistura entre os cátions de dois sítios. Assim, Fe_3O_4 tem uma condutividade próxima de 100 S/cm à temperatura ambiente, o mais elevado de todos espinélios. Embora a condutividade aumente com a temperatura, o Fe_3O_4 não é estável ao ar e se oxida para Fe_2O_3 , exceto a temperaturas muito elevadas (HORITA et al., 2001).

Os espinélios de alumínio e cromo não são bons condutores, porque ambos Al^{3+} e Cr^{3+} têm fortes energias em sítios octaédricos e formam espinélios normais. Os espinélios de ferrita são geralmente inversos, mas também exibem fraca condutividade quando o segundo cátion é unicamente divalente. As exceções são CuFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , que têm condutividade perto de 10 S/m a 800 °C. No caso de MnFe_2O_4 , a distribuição de cátions mistos com base na preferência sítio octaédrico. O óxido MnFe_2O_4 não é estável ao ar abaixo de 1000 °C (PETRIC; LING, 2007).

Estudos abordando as propriedades térmicas e elétricas de uma grande diversidade de espinélios binários contendo Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn têm sido realizados (QU et al., 2006a; SHAIGAN et al., 2010). Devido ao baixo crescimento da camada de óxido (Cr_2O_3), ao aumento da condutividade elétrica das camadas de óxido e a diminuição da volatilização do cromo, estudos recentes têm empregado estes óxidos para aplicação como revestimento sobre aço inoxidável ferrítico (HUA et al., 2010b).

Pesquisas envolvendo espinélios como possíveis candidatos a revestimento com potencial proteção contra a corrosão e com alta condutividade foram realizadas. Pela inspeção da constituição dos óxidos, os espinélios contendo íons bivalentes e trivalentes foram a melhor opção. Os metais relevantes como trivalentes foram identificados como Al, Cr, Mn, Fe e Co. Outros possíveis candidatos, que incluem Sc, Ti, V, Ga, Rh, e In foram descartados em função do custo ou pela baixa estabilidade. Os metais divalentes escolhidos para o estudo foram Mg, Mn, Co, Ni, Cu, e Zn. O elemento Fe bivalente não apresenta estabilidade ao ar e o Cd não apresenta aplicações práticas para essa finalidade (PETRIC; LING, 2007).

Além das propriedades dos revestimentos, os processos empregados para revestir também são importantes para a microestrutura e para as características elétricas dos interconectores metálicos revestidos. O método mais comum para preparar um espinélio protetor sobre o interconector metálico é o *slurry coating*.

Pesquisadores (CASTRO; GOUVÊA, 2003) prepararam por via química a mistura de

óxidos pela adição de íons inorgânicos com lenta cristalização das partículas pelo método de Pechini (GOUVÊA; VILLALOBOS; CAPOCCHI, 1999). O precursor polimérico foi o nitrato de alumínio adicionado a uma solução de ácido cítrico anidro e etileno glicol. Seguiu-se um processo de polimerização a 120 °C, decomposição química a 450 °C por 4 h, desaglomeração e calcinação a 500 °C por 15 h. Como resultado formaram-se sítios catiônicos de dois tipos no espinélio: tetraédricos e octaédricos, na qual a presença de vacâncias pode ser sustentada apenas em sítios tetraédricos. Assim, a estrutura pode ser derivada do espinélio normal AB_2O_4 , no qual cátions B trivalentes ocupam metade dos sítios octaédricos e cátions A divalentes ocupam 1/8 das posições tetraédricas (ALVAREZ et al., 1992).

Com o objetivo de aumentar a estabilidade dos revestimentos depositados sobre o aço inoxidável, os óxidos do tipo espinélio têm sido propostos devido aos seus coeficientes de expansão térmica serem compatíveis com os demais componentes da célula e pelo fato de serem estáveis em temperaturas elevadas. O espinélio de $MnCo_2O_4$, por exemplo, é mais eficiente que seu homólogo de perovskita, no que tange à questão de volatilização de cromo (KUROKAWA et al., 2007; XU et al., 2011).

Como revestimento promissor para ligas de aço inoxidável ferrítico pode ser citado o óxido-tipo espinélio Mn-Co, o qual possui alta condutividade eletrônica nas condições de operação das SOFCs e Coeficiente de Expansão Térmica (CET) compatível com as ligas de aço inoxidável ferrítico (HUA et al., 2008; PETRIC; LING, 2007; UEHARA et al., 2011; YANG et al., 2007, 2008a, 2008b).

No entanto, para revestimentos ecologicamente corretos de Mn-Co há uma dificuldade de obter um aumento da densidade a temperaturas menores que 1000 °C (QU et al., 2006a).

Para diminuir os danos causados pelos interconectores metálicos pela alta temperatura de sinterização, estudos têm sido conduzidos para reduzir a temperatura de sinterização dos espinélios de Mn-Co para temperaturas que não afetem as ligas de aço inoxidável ferrítico, ou seja, menores que 850 °C (HIDETO et al., 2009; OU; CHENG; WANG, 2013; XIN et al., 2010, 2012; YANG; XIA; STEVENSON, 2005).

Segundo a literatura, o cobalto puro não é um revestimento apropriado para interconector de SOFC (QU et al., 2006b; SHAIGAN; IVEY; CHEN, 2008). No entanto, em atmosferas redutoras com pré-tratamento, esse material pode ser uma alternativa pois, reduz substancialmente a taxa de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos e diminui a ASR em aproximadamente 40 vezes em relação às amostras não revestidas. Amostras revestidas com cobalto exibem picos de $CoFe_2O_4$, formados provavelmente devido à reação entre Co_3O_4 e Fe, migrando do substrato para a superfície (MACAULEY et al., 2011). Um problema do

revestimento de Co_3O_4 para aplicações como revestimento protetivo em temperaturas superiores a $750\text{ }^\circ\text{C}$ é o destacamento da subcamada durante o ciclo de oxidação (QUA; LIA; IVEYB, 2004). Os coeficientes de expansão térmica dos espinélios dopados com cobalto são 4 vezes menores do que com Co_3O_4 puro a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (ANTEPARA et al., 2005), sendo muito próximos ao do aço inoxidável ferrítico (HAILE, 2003).

O cobalto atua na proteção da camada com aumento da velocidade do crescimento (ZG et al., 2005). A espessura das camadas de Cr_2O_3 e MnCr_2O_4 é reduzida em 52% e 15%, respectivamente, quando aço inoxidável é revestido com cobalto, inibindo assim o crescimento da camada de cromita mas, não elimina completamente a volatilidade do cromo (FUJITA et al., 2004; WU et al., 2009).

Os óxidos do tipo espinélio, tais como, NiCo_2O_4 (HUA et al., 2010b), CoFe_2O_4 (BI; ZHU; BATEY, 2010), $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$ (WU et al., 2011), NiFe_2O_4 (GENG et al., 2010), estão sendo utilizados como revestimentos protetores para aço inoxidável. Esses apresentam uma boa barreira para a difusão do cromo a partir do substrato e uma boa barreira para difusão do oxigênio (BRADY; PINT, 2006), protegendo assim, o aço inoxidável contra a oxidação e redução da condutividade térmica (GENG et al., 2012b).

5.2.1 Propriedades dos espinélios

A Tabela 9 mostra que espinélios de cromo têm os menores coeficientes de expansão térmica entre a temperatura ambiente e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com valores de cerca de 7 ppm/K. Espinélios de alumínio e manganês geralmente têm coeficientes de expansão térmica de 8-9 ppm/K. Espinélios de ferrita situam-se na faixa de 11-12 ppm/K. Assim, os espinélios de ferrita têm valores próximos de expansão térmica ao de aços ferríticos e perovskitas (PETRIC; LING, 2007).

As energias livres de Gibbs de formação estão apresentadas na Tabela 9 e mostram a estabilidade do espinélio em relação aos seus óxidos. Os óxidos estáveis utilizados para Mn e Co a $800\text{ }^\circ\text{C}$ foram Mn_2O_3 e Co_3O_4 . No caso, Mn ou Co são cátions bivalentes no espinélio. As energias de Gibbs de CoMn_2O_4 e Co_2MnO_4 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ foram extrapoladas a partir de dados da solução sólida a alta temperatura (AUKRUST; MUAN, 1964). Os valores da Tabela 12 foram utilizados para completar a Tabela 9 para os sistemas que não foram estudados, apresentando coeficientes de expansão térmica e variação da energia livre de Gibbs. Outros valores são obtidos a partir de medições preliminares.

Tabela 9. Propriedades dos espinélios de metais de transição (a 800 °C, exceto Co₃O₄)

	Cr	Mn	Fe	Co
Mn	Mn _{1,2} Cr _{1,8} O ₄ $\alpha = 6,8$ $\Delta G = -27,3$	Mn ₃ O ₄ $\alpha = 8,8$ $\Delta G = +11,6$	MnFe ₂ O ₄ $\alpha = 12,5$ $\Delta G = +19,7$	MnCo ₂ O ₄ $\alpha = 9,7$ $\Delta G = -30,3$ (MCHALE; ROTH, 1996)
Co	CoCr ₂ O ₄ $\alpha = 7,5$ $\Delta G = -41,8$	CoMn ₂ O ₄ $\alpha = 7,0$ $\Delta G = -28,1$	CoFe ₂ O ₄ $\alpha = 12,1$ $\Delta G = -23,2$	Co ₃ O ₄ $\alpha = 9,3$ dec > 900 °C

Fonte: adaptado de Petric e Ling (2007)

Valores de ASR de 12 mΩ.cm² foram encontrados para amostras oxidadas durante 500 h. As amostras haviam sido previamente pré-oxidadas por 2 h e revestidas com MnCo₂O₄-MnO₂ (OU; CHENG, 2014).

5.2.2 Espinélio (MnCo)₃O₄

Revestimentos que contém cromo não são adequados para reduzir o “envenenamento” no catodo provocado por este elemento. Por esta razão, os principais espinélios estudados envolvem sistemas Mn-Co e Mn-Cu. No que tange o fator custo, o sistema Ni-Mn é significativamente menor que o custo do sistema Mn-Co, pelo fato de não conter o elemento Co (ZHANG et al., 2011).

Embora o espinélio de manganês-cobalto apresente efeito barreira, a formação de óxidos em interconectores ainda ocorre. O destacamento da camada de espinélio é provável que ocorra, dependendo principalmente das espessuras das diferentes camadas e acontece durante o arrefecimento da célula de combustível a partir das elevadas temperaturas de funcionamento (AKANDA et al., 2014).

Zhang et al. (2011) estudaram a aplicação do espinélio do tipo NiMn₂O₄ como revestimento sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430 utilizando a técnica de deposição de sol-gel, avaliando o seu efeito sobre a resistência à oxidação e quanto à resistência específica de área (ASR). A partir dos ensaios de oxidação na temperatura de 750 °C por 1000 h ao ar constataram um aumento da resistência à oxidação e um baixo valor de ASR em relação ao aço inoxidável sem revestimento.

O espinélio Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄ forma duas fases cristalinas (cúbica e tetragonal) a 400 °C (YANG et al., 2007). No entanto, a adição de dopante de Cu tende a formar um espinélio com uma única fase. Além disso, o cobre reduz a temperatura de sinterização, beneficiando o

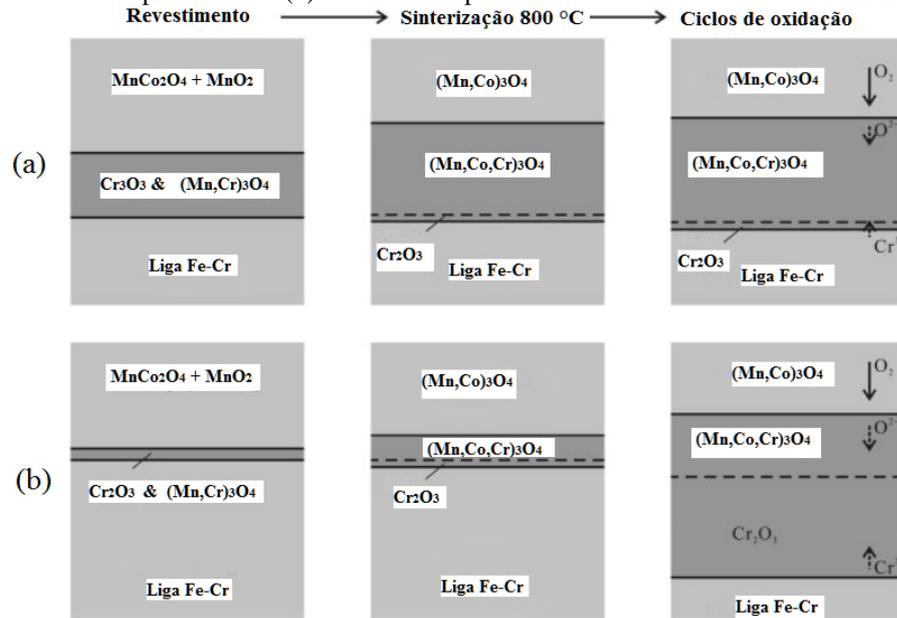
processo de *dip-coating*, alterando o coeficiente de expansão térmica do espinélio. O revestimento demonstra um excelente desempenho quanto à resistência à oxidação, bem como efetiva barreira contra a volatilização de cromo. Além disso, apresenta estabilidade em temperaturas elevadas (CHEN et al., 2005; XU et al., 2011). Em revestimento MnCo_2O_4 obtido pela técnica de *dip-coating* em AISI 430, observou-se diminuição da ASR em altas temperaturas (CHEN et al., 2005).

O revestimento de espinélio de $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ sobre o substrato Crofer 22 APU apresentou proteção contra volatilização de cromo. Essa composição exibiu boa linearidade da expansão térmica com a temperatura e apresenta estabilidade térmica e estrutural até 1250 °C ao ar. A condutividade desse tipo de revestimento pode ser de até 4 ordens de magnitude maior que a do Cr_2O_3 e 3 ordens de magnitude maior que o MnCr_2O_4 (YANG et al., 2006).

Ou e Cheng (2014) prepararam óxido-tipo espinélio MnCo_2O_4 pela redução das amostras a 800 °C por 20 h e na sequência com tratamento a (800-850 °C) durante (10-24 h). Xin et al. (2010, 2012) prepararam óxido-tipo espinélio por meio de revestimentos ecologicamente corretos em liga Crofer 22 APU usando pó reduzido e então realizando tratamento térmico da liga revestida a (800-900 °C) ao ar para densificação.

Ou e Cheng (2014) supõem que a camada densa de $(\text{Mn,Co,Cr})_3\text{O}_4$ produzida pelas reações de estado sólido entre o revestimento e por uma liga pré-oxidada, pode ser a explicação para a dificuldade de difusão de oxigênio e melhora da resistência à oxidação da liga revestida. Apesar de o oxigênio ter a capacidade de chegar até a interface liga-revestimento através dos poros em revestimentos sinterizados a baixas temperaturas, a camada densa de reação pode suprimir o aumento da migração de oxigênio durante os testes de oxidação. Por outro lado, a difusão de Cr em óxidos do tipo espinélio Mn-Co ou Mn-Cr é muito mais lenta do que em Cr_2O_3 . Se a camada de reação $(\text{Mn,Co,Cr})_3\text{O}_4$ for fina ou descontínua, oxigênio e/ou cromo podem penetrar através desta fina camada (Figura 7). Nesse caso, a liga será oxidada consideravelmente até formar uma densa camada de reação com espessura suficiente durante longo tempo de oxidação.

Figura 7. Esquema da reação de formação de camada e efeito durante os ensaios de oxidação. (a) Densa camada pré-oxidada. (b) Fina camada pré-oxidada.



Fonte: adaptado de Ou e Cheng (2014).

As medidas de condutividade são fortemente afetadas pela porosidade. Algumas cerâmicas, notadamente cromitas, são difíceis de sintetizar para alta densidade. A condutividade de uma amostra porosa pode ser corrigida para densidade total, utilizando média teórica eficaz (COHEN, 1973). Os parâmetros de condução, após correção para a porosidade é dada na Tabela 10 (PETRIC; LING, 2007).

Tabela 10. Constantes pré-exponenciais para condução eletrônica ao ar a 500–800 °C

	σ_0 (S/cm)	Fase
Mn _{1,2} Cr _{1,8} O ₄	$3,389 \times 10^4$	Puro
CoCr ₂ O ₄	$1,090 \times 10^4$	20% Co ₃ O ₄
CoMn ₂ O ₄	$2,897 \times 10^3$	10% Co ₂ MnO ₄
CoFe ₂ O ₄	7,122	Puro
MnCo ₂ O ₄	$2,357 \times 10^4$	Puro

Fonte: adaptado de Petric e Ling (2007).

Dados de expansão térmica de alguns espinélio estão listados na Tabela 11.

Tabela 11. Coeficiente de expansão térmica

	α (ppm/K)	Faixa de temperatura (°C)	Referência
CoCr ₂ O ₄	7,3	20–1020	(BAYER, 1972)
Mn ₃ O ₄	8,8	50–1000	(MORI, 2002)
CoFe ₂ O ₄	14,9	50–650	(IYENGAR; PRASAD; QADRI, 1973)
Co ₃ O ₄	9,3	25–800	(BRABERS; BROEMME, 1992)

Fonte: adaptado de Petric e Ling (2007).

Alguns valores de condutividade elétrica para determinadas temperaturas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Condutividade elétrica para determinada temperatura

	σ (S/cm)	T (°C)	Referência
MnCr ₂ O ₄	0,003	800	(CHEN et al., 2005)
Mn _{1,5} Cr _{1,5} O ₄	0,07	800	(CHEN et al., 2005)
Mn ₃ O ₄	0,06	800	(LOGOTHETIS; PARK, 1975, p. 4)
Mn ₃ O ₄	0,10	800	(METSELAAR; VAN TOL; PIERCY, 1981, p. 4)
Co ₃ O ₄	2,2	700	(BRABERS; BROEMME, 1992)
MnCo ₂ O ₄	36	800	(CHEN et al., 2005)

Fonte: adaptado de Petric e Ling (2007)

Uma alternativa para proteção é por meio do uso de revestimentos. Os revestimentos devem ter condutividade adequada, coeficiente de expansão térmica compatível, compatibilidade química com os componentes adjacentes e estabilidade ao ar. Diante do exposto, perovskitas e espinélios seriam os principais candidatos com base na necessidade de alta condutividade (PETRIC; LING, 2007).

Larring e Norby (2000) sugeriram como revestimentos adequados interconectores de espinélio de MnCo₂O₄. Revestimentos de espinélio apresentam uma facilidade de aplicação como metais precursores, podendo ligar-se ao substrato metálico e então serem oxidados para formar a fase espinélio (BASU; KNOTT; PETRIC, 2005; YANG et al., 2005). O espinélio CoCr₂O₄ não é mais utilizado atualmente, embora considerado como material interconector pela *Westinghouse* na década de 70, e o MnCr₂O₄ é tido como um produto da reação entre o

óxido de cromo e o catodo de $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (PAULSON; BIRSS, 2003). Novos interconectores, como o ZMG 232 (*Hitachi*) e Crofer 22 (*Thyssen-Krupp*) formam MnCr_2O_4 , melhorando a resistência à oxidação e atenuando a volatilização de cromo (HORITA et al., 2001; VINKE et al., 2001).

Estes estudos sugerem que por meio da redução de revestimentos espinélios (HIDETO et al., 2009; YANG; XIA; STEVENSON, 2005), ou pó de óxidos (XIN et al., 2010, 2012), óxidos metálicos de manganês e cobalto com baixos estados de valência possam ser formados. Assim, a redução dos produtos pode ser oxidada durante o processo de sinterização facilitando a densificação dos revestimentos protetivos. Entretanto, observando a perspectiva de custo, a redução de pós de óxidos ou revestimentos ecologicamente corretos, torna a preparação do revestimento mais complicada e cara.

Baseado na condutividade elétrica e expansão térmica de espinélios de metais de transição, os melhores candidatos para revestimentos para interconector em aços inoxidáveis ferríticos são Co_3O_4 , CuFe_2O_4 , $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ onde $1 < x < 1,5$. CuFe_2O_4 não tem tolerância na composição, enquanto os dois espinélios de Mn têm limites de temperatura superior e inferior. Co_3O_4 tem a mais baixa condutividade térmica e maior incompatibilidade dos quatro espinélios. Assim, não existe candidato ideal, mas todos podem ser considerados para os revestimentos como interconector de SOFC.

Este trabalho propõe um estudo de obtenção e caracterização de revestimentos do tipo espinélio, por meio da técnica de *dip-coating*, para a proteção contra a oxidação em altas temperaturas de substratos metálicos.

Espera-se obter revestimentos do tipo espinélio à base de MnCo com propriedades adequadas para aplicação como interconector em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC). Além disso, obter filmes com estabilidade morfológica e química nas condições de operação da célula a combustível.

6 REVESTIMENTO SOL-GEL - PROCESSO DE DIP-COATING

6.1 SOL-GEL

Um coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (1-1000 nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis e interações são dominadas por forças de curto alcance, como as atrações de van der Waals e mudanças na superfície. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas em um líquido, podendo ser utilizado para gerar polímeros ou partículas do qual são feitos os materiais cerâmicos. Um cerâmico é usualmente definido como um material não metálico e inorgânico. No processo sol-gel, os precursores para a preparação de um coloide consistem de metais ou elementos metaloides rodeados de vários ligantes. Os alcoóxidos são a classe de precursores mais usada em pesquisas de sol-gel. Um alcoóxido é um ligante formado pela remoção de um próton da hidroxila de um álcool, como um metóxido ($\bullet \text{OCH}_3$) ou etóxido ($\bullet \text{OC}_2\text{H}_5$). Alcoóxidos metálicos são membros de uma família de compostos organometálicos, os quais têm ligantes orgânicos ligados com um metal ou átomo metaloide. Compostos organometálicos são definidos por ligações metal-carbono, ligações de não-metal-oxigênio-carbono como no alcoóxidos metálicos. Os alcoóxidos metálicos são precursores populares porque eles reagem imediatamente com a água. A reação é conhecida como hidrólise, porque o íon hidroxila se liga ao átomo metálico (BRINKER; SCHERER, 1990).

O método sol-gel possibilita preparar uma mistura em solução, apresentando homogeneidade em escala molecular. É possível variar as quantidades dos precursores da solução. Fatores como temperatura, composição química, pH, concentrações dos reagentes e a natureza do solvente influenciam no processo. Este processo é simples, com aplicação em escala industrial, além de ser mais barato que outros métodos. Tem se tornado um meio cada vez mais popular para preparação de materiais de células a combustível, como materiais de eletrólito e catodo (SHAO; ZHOU; ZHU, 2012).

A gelificação ocorre após imersão de sol em um molde, no qual é possível obter materiais com a forma desejada. Alternativamente a gelificação pode ser produzida pela rápida evaporação do solvente, como ocorre durante a preparação de filmes (BRINKER; SCHERER, 1990).

6.1.1 Complexantes

Os complexantes atuam principalmente na condensação homogênea da solução no processo sol-gel. A eletronegatividade dos ligantes é um fator-chave que pode afetar a complexação entre os íons e complexantes de metais (PECHINI, 1967).

6.1.2 Teor de água

Viazzi *et al.* (2006) verificaram que o aumento da razão molar H_2O / Zr na síntese de YSZ, reduz o tempo de gelificação. Isso se deve ao fato de a reação sol-gel ser baseada na hidrólise e condensação do alcoóxido de zircônio. Na presença de água, o composto reage rapidamente formando hidróxido de zircônio.

A adição de ácido acético ao alcoóxido de zircônio forma complexos muito estáveis (KESSLER *et al.*, 2005). A hidrólise e as taxas de condensação são reduzidas neste caso (LIVAGE *et al.*, 1997) para formar um gel estável. A função do ácido acético e da água são opostas. Alterando esses parâmetros é possível controlar o tempo de gelificação. Isso representa apenas uma das vantagens do processo sol-gel.

Na síntese de YSZ a taxa molar de H_2O / Zr de 1 e 4 molar apresentou tempo de gelificação de 58 dias e 2 dias, respectivamente (CHANGRONG *et al.*, 1999).

6.1.3 Catalisadores

Catalisadores controlam as taxas de hidrólise e de condensação. Características como a taxa de formação de gel e estrutura de gel podem ser ajustados para cada sistema. Foi observada uma redução considerável no tempo de gelificação com o catalisador ácido acético, quando comparado com outros ácidos (PECHINI, 1967).

6.2 DIP-COATING

Por meio do método de sol-gel foi possível a obtenção de espinélio de Co_2SnO_4 (AGUILAR-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Foram realizados ensaios para 3 faixas de temperatura (900, 1300 e 1400 °C) e 3 faixas de tempo (1, 5 e 8 h) em forno. Os resultados apontaram que a 1400 °C durante 8 h se obteve uma fase única de Co_2SnO_4 , contendo grãos com contornos bem definidos e morfologia homogênea, enquanto que a 900 °C independente do tempo empregado, diferentes tamanhos e morfologias de partículas foram observadas devido à mistura de 3 fases presentes na amostra.

Revestimento de espinélio condutor de CuCo_2O_4 foi aplicado sobre superfície de aço inoxidável ferrítico AISI 430 pela técnica de *dip-coating* por sol-gel. Após 500 h ao ar a $800\text{ }^\circ\text{C}$, os resultados mostraram que o revestimento CuCo_2O_4 forma uma dupla camada, que consiste de um depósito rico em ferro e na camada superior forma-se espinélio de Cu-Co. O depósito tem função protetora, atuando como barreira contra a migração de cromo para a camada de óxido externa, aliviando o envenenamento do cátodo. A resistência à oxidação é significativamente aumentada pelo revestimento de proteção com uma constante de velocidade parabólica de $5,8 \times 10^{-13} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. A condutividade elétrica é melhorada devido à inibição do crescimento do depósito de Cr_2O_3 . A resistência específica de área entre (550 e 800) $^\circ\text{C}$ situou-se entre $11,5$ e $22,2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ (PAKNAHAD; ASKARI; GHORBANZADEH, 2014).

Ou *et al.* (2013) fizeram o uso da técnica de *dip-coating* com o objetivo de obter espinélio $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$ por meio de sol contendo uma mistura de MnCo_2O_4 e MnO_2 , PVB e etanol sobre substrato de aço SUS 430 previamente pré-oxidado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 25 h. O resultado encontrado indica que a técnica apresentou um resultado satisfatório, inibindo a volatilização de cromo, melhorando a resistência à oxidação e obtendo revestimento de alta condutividade.

Espinélios de NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ e NiCoFeO_4 foram obtidos com sucesso sobre aço inoxidável ferrítico SUS 430 pela técnica de *dip-coating* com uso de sol-gel, reduzindo a migração de cromo (JALILVAND; FAGHIHI-SANI, 2013).

6.2.1 Influência da solução precursora

Na técnica de *spray* pirólise, o uso de sais de nitratos se mostrou mais satisfatório para a formação da fase cristalina do espinélio MnCo_2O_4 em comparação com sais contendo sulfatos (ALVES, 2013).

As propriedades físicas e químicas da solução precursora são influenciadas pelo solvente, tipo de sal, concentração da solução e aditivos. Modificando a composição da solução precursora, é possível obter diferentes estruturas e propriedades para um determinado filme depositado (PEREDNIS; GAUCKLER, 2005).

Cloretos, nitratos e metalorgânicos são os sais precursores mais utilizados. Como vantagens, os cloretos apresentam alta solubilidade e o baixo preço, mas causam corrosão. Como substitutos para os cloretos, estão os nitratos e os metalorgânicos. A principal desvantagem dos metalorgânicos é o alto custo (PEREDNIS, 2003).

6.2.2 Influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico

De acordo com o estudo realizado por Alves (2013), que avaliou a redução do tempo de tratamento térmico de seis para três horas influenciou negativamente na formação completa da estrutura cristalina do espinélio MnCo_2O_4 , ocorrendo uma redução das intensidades dos picos desta fase, e verificando uma maior evidência dos picos relacionados a formação de lamelas. Pela análise do difratograma de filme tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h ficou evidenciado a formação satisfatória da estrutura cristalina do espinélio MnCo_2O_4 . Porém, ainda foram notados picos da formação de lamelas e dos picos do aço. O resultado foi insatisfatório quando se reduziu a temperatura do tratamento térmico de $900\text{ }^\circ\text{C}$ para $850\text{ }^\circ\text{C}$. Foram identificados picos correspondentes ao espinélio MnCo_2O_4 , com baixa intensidade, indicando que a formação da estrutura cristalina foi incompleta. Resultados de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais em uma amostra obtida pela raspagem de parte do filme depositado a $280\text{ }^\circ\text{C}$, antes de ser submetido ao tratamento térmico revelam três estágios significativos de decomposição. No primeiro estágio, foi constatado uma perda de massa a $41\text{ }^\circ\text{C}$, indicando a desidratação do pó precursor. Um segundo estágio é identificado na temperatura de $221\text{ }^\circ\text{C}$. A maior temperatura de decomposição da amostra é em torno de $860\text{ }^\circ\text{C}$. Essa temperatura corresponde ao início da formação do espinélio MnCo_2O_4 (ALVES, 2013).

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 MATERIAIS EMPREGADOS

O material selecionado como substrato para a obtenção do revestimento foi o aço inoxidável ferrítico AISI 430. A sua composição química foi determinada através do espectrômetro de emissão óptica da marca Spectro, modelo Spectrolab e está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13: Composição química do aço (% 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	0,0	Bal.

Fonte: Boletim do fornecedor

Os reagentes utilizados no processo de sol-gel, fórmulas químicas e as quantidades estão listados na Tabela 14.

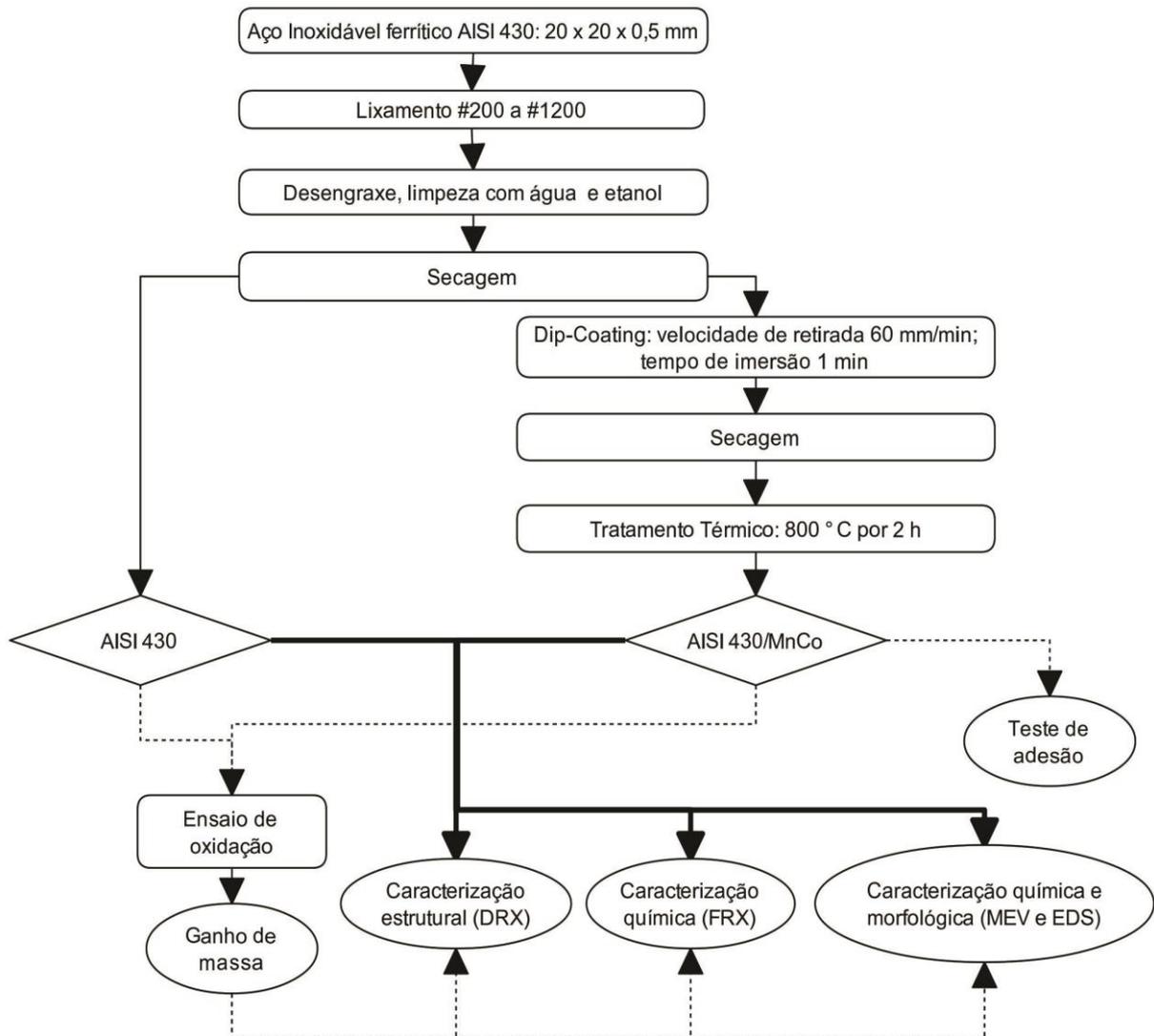
Tabela 14: Reagentes utilizados no processo de sol-gel

Substância	Fórmula Química	Quantidade (mmol)
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	100
H ₂ O	H ₂ O	500
Nitrato de manganês x 4H ₂ O	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,25
Nitrato de cobalto x 6H ₂ O	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,50
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	0,125

7.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO

Para a realização do estudo proposto foram empregadas amostras da Tabela 15 e seguindo as etapas representadas no fluxograma da Figura 8.

Figura 8: Obtenções e caracterizações realizadas para amostra AISI 430 e AISI 430/MnCo



O substrato metálico foi cortado na dimensão de 20 x 20 x 0,5 mm, adequada para a realização dos ensaios descritos posteriormente. As amostras foram lixadas com lixa d'água de SiC de #220 a #1200. Após essa preparação mecânica, as mesmas foram submetidas a um processo de desengraxe com detergente durante 15 min a 60 °C e após lavadas com água deionizada. Na sequência, foram lavadas com etanol e secas a frio, estando assim preparadas para posterior processo de deposição do revestimento.

A Tabela 15 apresenta a descrição e a caracterização utilizada para cada tipo de amostra descrita anteriormente.

Tabela 15: Descrição das amostras

Amostra	Descrição
AISI 430	Substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 lixado #220 a #1200, desengraxado, limpo com água deionizada e limpeza com etanol
AISI 430/Mn-Co	Substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 lixado #220 a #1200, desengraxado, limpo com água deionizada e limpeza com etanol. Após revestido por <i>dip-coating</i> a partir de um sol contendo Mn-Co. 1ª secagem a 199 °C. 2ª secagem a 300 °C. Tratamento térmico a 800 °C por 2 h

7.3 ELABORAÇÃO E OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO

O sol empregado para a obtenção do revestimento baseou-se na mistura dos reagentes químicos com as quantidades adequadas para a obtenção da estequiometria desejada do revestimento 1:2 (Mn:Co), como apresentado na Tabela 14. O método de preparação do sol foi adaptado a partir da literatura (MICHALSKA et al., 2011; POPA; CALDERÓN-MORENO, 2009) da seguinte maneira: dissolveu-se o ácido cítrico em água deionizada e agitou-se a 60 °C com o auxílio de um agitador magnético (marca FISATOM, modelo 752A). Os precursores ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), previamente dissolvidos numa fração de água, foram adicionados ao ácido cítrico totalmente solubilizado. A agitação foi mantida constante a 60 °C por 2 h em refluxo fechado e em seguida adicionou-se o etilenoglicol, elevando-se a temperatura para 90 °C com agitação moderada por 24 h. Depois de transcorrido o período de 24 h, evaporou-se o excesso de solvente. O sol foi então resfriado a temperatura ambiente.

A obtenção do revestimento foi realizada sobre o substrato metálico previamente preparado, como mencionado anteriormente, através da técnica de *dip-coating*. Os parâmetros operacionais para a deposição estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros operacionais do processo de deposição

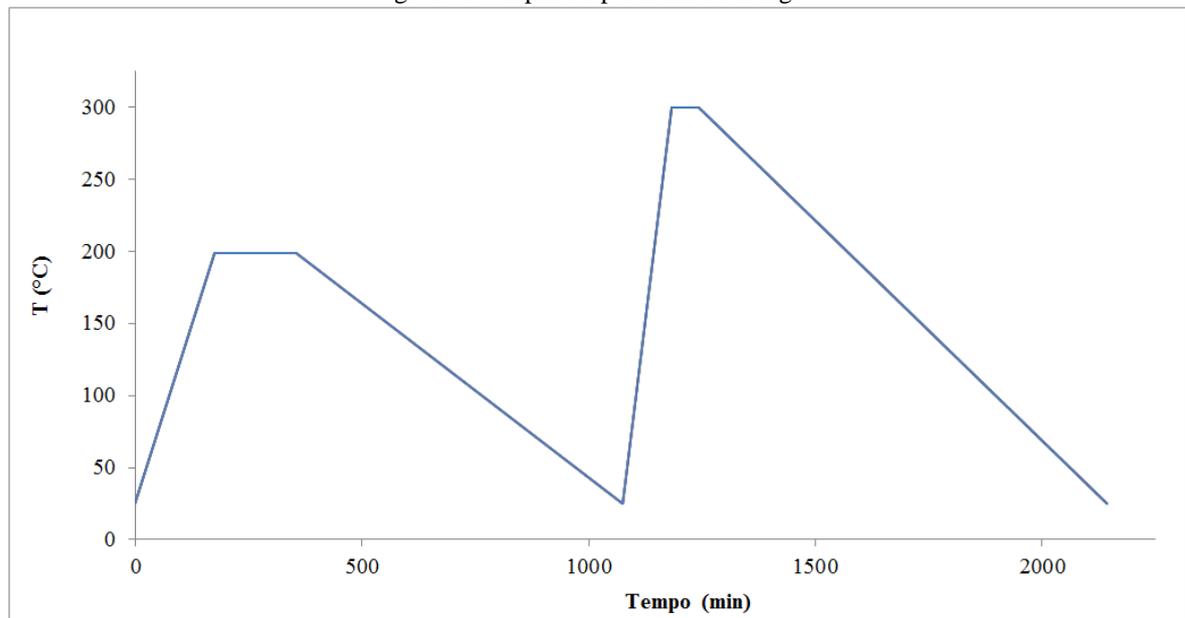
Parâmetro	Valor
Velocidade de retirada (mm/min)	60
Tempo de imersão (min)	1
Temperatura (°C)	24

A Figura 9 mostra o equipamento e a montagem utilizada no processo de *dip-coating* (marca MARCONI, modelo MA 765).

Figura 9: Equipamento utilizado na técnica de *dip-coating*

Na sequência as amostras AISI 430 e AISI 430/MnCo foram submetidas ao processo de secagem a 199 °C durante 3 h com taxa de aquecimento de 1 °C/min e resfriadas ao forno até a temperatura ambiente. Realizou-se um segundo processo de secagem a 300 °C durante 1 h com uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min e com resfriamento ao forno até a temperatura ambiente. As etapas do processo de secagem descritas estão representadas pela Figura 10.

Figura 10. Etapas do processo de secagem



Após os processos de secagens, foi realizado o tratamento térmico na temperatura de 800 °C durante 2 h ao ar em um forno tipo mufla (marca SANCHIS) com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O objetivo desse tratamento térmico é a formação da fase cristalina

desejada, ou seja, o óxido do tipo espinélio com estequiometria MnCo_2O_4 . A temperatura de tratamento térmico foi baseada no trabalho de Brylewski *et al.* (2014).

7.4 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

7.4.1 Caracterização quanto à adesão

Para a caracterização quanto à adesão do revestimento foi utilizado o ensaio de dobramento seguindo a norma ASTM B571-97 (ASTM, 2013). O método utilizado consiste no dobramento da superfície da amostra em um eixo liso até que uma superfície fique paralela com o outro lado. O diâmetro do eixo deve ser quatro vezes maior do que a espessura da amostra.

Na presença de falhas de revestimento ou bolhas, uma lâmina afiada pode ser usada para tentar levantar o revestimento. Na presença de revestimentos duros ou quebradiços, trincas geralmente ocorrem na área de dobra. As trincas podem ou não se propagar no substrato. Em qualquer das situações, as trincas não representam que o revestimento tenha uma má adesão.

Na sequência do ensaio a peça deve ser dobrada várias vezes, para frente e para trás, formando ângulo de 180° até que ocorra a falha da base do metal. Em seguida, deve-se erguer o revestimento com uma lâmina afiada para avaliar a adesão.

O resultado após o teste de adesão para o revestimento foi observado por meio de lupa (marca BEL PHOTONICS) com aumento de 10 vezes. Também foi obtida vista de topo ao microscópio óptico (marca OLYMPUS, modelo CX31RTSF) com aumento de 100 vezes.

7.4.2 Caracterização morfológica e estrutural

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (MEV/EDS modelo JSM 5800), utilizando uma voltagem de 20 kV, foi empregada para a caracterização química das amostras AISI 430 e AISI 430/MnCo.

A caracterização morfológica dos revestimentos obtidos foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio modelo 6510LV, marca JEOL, utilizando uma voltagem de 20 kV. Foram observadas as superfícies antes do ensaio de oxidação das amostras AISI 430 e das amostras AISI 430/MnCo. Além da superfície, a morfologia em corte transversal foi vista a fim de verificar a espessura do revestimento obtido.

A caracterização estrutural do revestimento foi realizada por difração de raios-X (DRX) em um equipamento marca PHILIPS, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador

curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. Intervalo de ângulos analisados de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. A radiação utilizada foi Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$).

7.4.3 Caracterização quanto à composição elementar

Foi realizado imersão com amostra de titânio de alta pureza observando o mesmo método empregado para o preparo e obtenção de revestimento do substrato AISI 430, a fim de determinar o teor de cobalto presente na amostra AISI 430/MnCo, uma vez que o ferro possa estar coincidindo com o elemento.

A caracterização quanto à composição elementar foi realizada por meio de um aparelho de Fluorescência de raios-X. O equipamento utilizado foi o THERMO SEI NITON XL3t (Gold+).

7.4.4 Caracterização quanto à resistência à oxidação

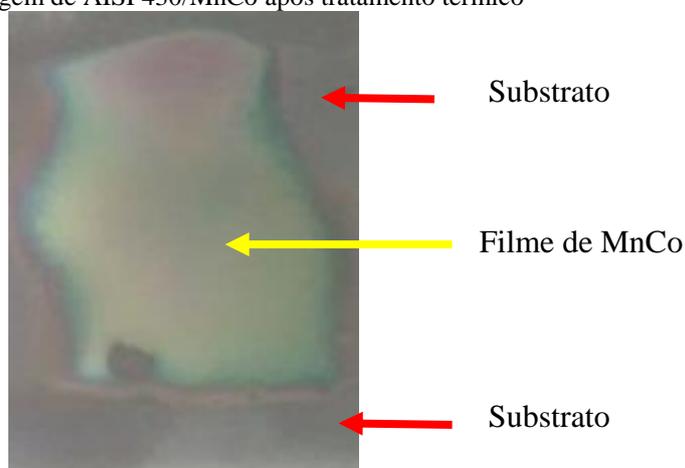
A caracterização quanto à resistência à oxidação foi realizada através de ensaios isotérmicos em forno tipo mufla na temperatura de 800 °C por 24 h, 48 h e 96 h ao ar. A fim de verificar a influência do revestimento no comportamento oxidativo do aço inoxidável ferrítico AISI 430, as amostras AISI 430 e AISI 430/MnCo foram pesadas antes e após cada tempo de oxidação com uma balança analítica marca SHIMADZU, modelo AY 220, com precisão de 10^{-4} g para a determinação da variação de massa por área ($\Delta m/A$). Esse ensaio foi realizado em triplicata.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 CARACTERIZAÇÃO QUANTO À ADESÃO

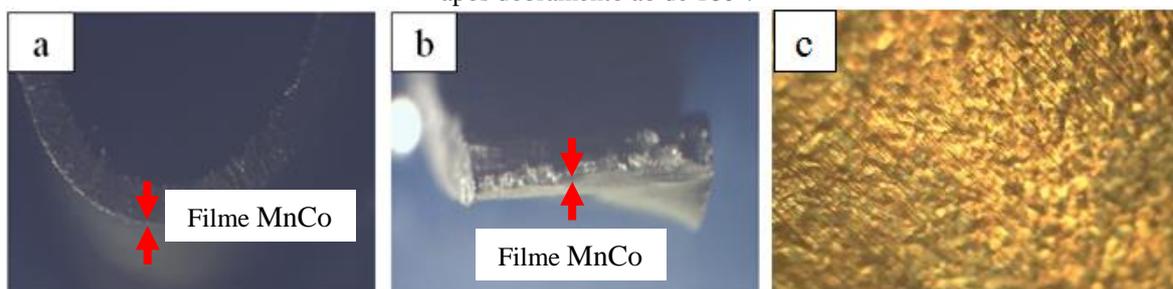
A Figura 11 apresenta uma imagem obtida por meio de uma câmera fotográfica digital da amostra AISI 430/MnCo tratada termicamente. Na região revestida (ao centro), se observa uma coloração com tonalidade esverdeada e uma região amarelada, apresentando um filme contínuo e com brilho intenso.

Figura 11. Imagem de AISI 430/MnCo após tratamento térmico



O resultado após o teste de adesão para o revestimento foi observado por meio de lupa para as Figura 12a e Figura 12b com aumento de 10 vezes. A Figura 12c apresenta vista de topo ao microscópio óptico com aumento de 100 vezes. De acordo com a norma ASTM B571-97 (ASTM, 2013), o resultado do teste indicou ótima aderência do revestimento ao substrato, ou seja, após o ensaio de dobramento não houve destacamento visível do filme do substrato (Figura 12a), mesmo realizando o dobramento da amostra até a falha do metal base (Figura 12b). Com o auxílio de lâmina também não foi observado o destacamento do filme.

Figura 12. Amostra AISI 430/MnCo (a) Dobramento até 180°. (b) Dobramento até fraturar. (c) Vista superior após dobramento ao de 180°.

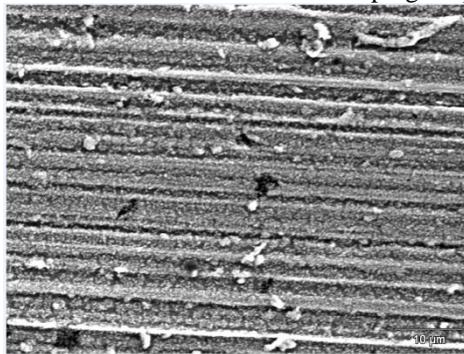


Na Figura 12c se observa que o filme não forma trincas ou descontinuidades mesmo após ao dobramento à que a amostra foi submetida.

8.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

A Figura 13 apresenta a morfologia superficial do aço inoxidável AISI 430 após processo de lixamento utilizando-se lixas d'água de SiC até a grana #1200 limpas com etanol. Este processo de preparo mecânico foi o que apresentou a melhor cobertura de filme, sendo que as amostras lixadas até a grana #600 não apresentaram filme uniforme.

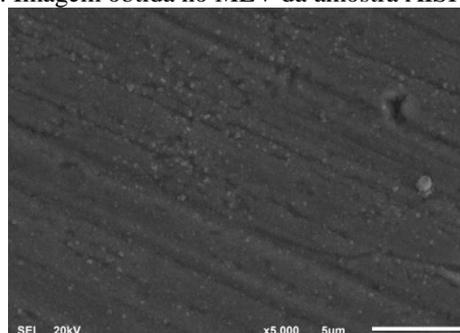
Figura 13: Micrografia obtida ao MEV da amostra AISI 430 empregada para aplicação do revestimento



No presente trabalho os revestimentos foram obtidos sobre o substrato preparado mecanicamente, o qual favorece o ancoramento mecânico do revestimento ao substrato, aumentado, conseqüentemente, a aderência do mesmo.

Na Figura 14 está apresentada a morfologia de superfície da amostra AISI 430/MnCo após obtenção do revestimento por *dip-coating* e tratamento térmico a 800 °C por 2 h. Observa-se um filme regular e com ausência de trincas, comparado ao mesmo aço sem revestimento.

Figura 14: Imagem obtida no MEV da amostra AISI 430/MnCo



A seção transversal da amostra AISI 430/MnCo é apresentada na análise composicional por EDS na Figura 15. A espessura do revestimento tem aproximadamente 3 μm . É possível verificar a presença dos elementos manganês e cromo na interface com maior intensidade. Esperava-se que o teor de cobalto fosse maior em relação ao teor de manganês, o que não parece acontecer. Isso pode ser devido ao fato de os elementos cobalto e ferro apresentarem valores muito próximos em linhas de espectro, e dessa forma o elemento ferro pode estar interferindo na identificação do elemento cobalto na análise de EDS. O valor do ferro na linha de emissão do espectro é $K_{\alpha 1}$ é 6,403 keV, enquanto que o valor para o cobalto é 6,94 keV (NICU et al., 2007).

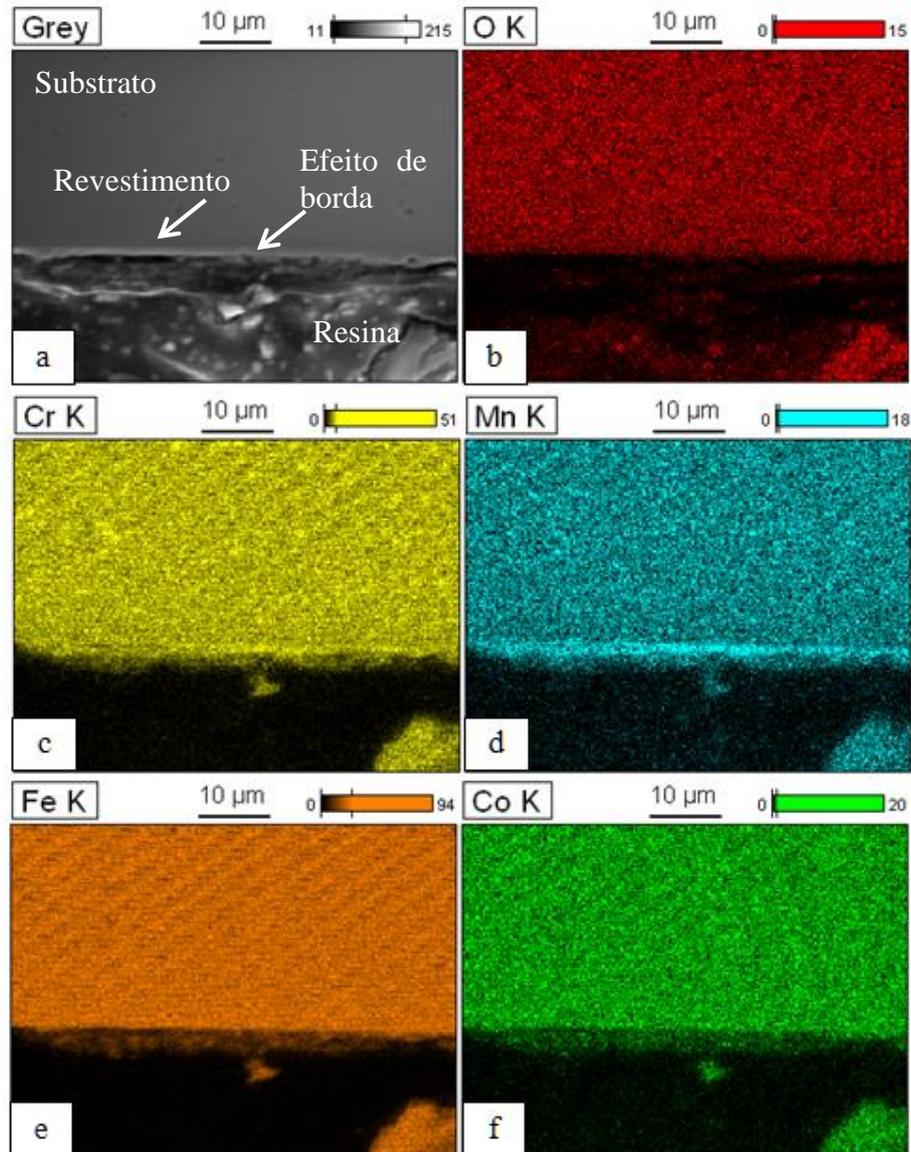
Alves (2013) empregou a técnica de fluorescência de raios-X (FRX) para determinar a concentração dos elementos que compõem os filmes de MnCo_2O_4 obtidos na técnica de *spray*-pirólise.

Então, como análise complementar ao EDS para a amostra AISI 430/MnCo foi realizada a análise de fluorescência de raios-X para determinar a composição elementar dos revestimentos. O revestimento foi depositado sobre titânio de alta pureza a fim de determinar a concentração dos elementos de interesse, Co e Mn, adotando-se o mesmo procedimento de preparo de AISI 430/MnCo. Por meio da análise de fluorescência de raios-X é possível afirmar que há presença de um filme sobre o substrato.

Os resultados em percentual obtidos foram de 26,83% e 73,17% para os elementos cobalto e manganês, respectivamente. O elemento oxigênio não foi considerado nessa análise, pois essa análise tem por objetivo identificar a presença de cobalto, que não foi identificado na análise de EDS. Dessa forma, essa análise comprova que o revestimento MnCo está presente no substrato, embora o cobalto não tenha sido detectado na análise de EDS no revestimento.

A partir da Figura 15 é possível observar a distribuição heterogênea dos elementos constituintes do revestimento em toda a espessura de camada observada em corte transversal. A presença dos sinais dos elementos constituintes do revestimento no substrato pode ser devido à preparação da amostra para a avaliação da seção transversal. Ou seja, durante o processo de lixamento e polimento da amostra pode ter ocorrido o arraste destes elementos.

Figura 15. MEV e EDS da seção transversal da amostra AISI 430/MnCo. (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.



Por meio da análise de EDS, da camada de aço inoxidável revestido por Mn e Co, Ou e Cheng (2014) verificaram a redução destes elementos no lado do revestimento e redução de cromo no lado do substrato/óxido. Pelo fato de conter simultaneamente Mn, Co e Cr, os autores associam que a camada pode ser produto de reações de estado sólido e difusão entre o substrato pré-oxidado e o revestimento de $\text{MnCo}_2\text{O}_4\text{-MnO}_2$. Também observaram que a camada de reação é rica em cromo e com espessura de 2 µm para a amostra pré-oxidada por 2 h. Associado aos resultados de DRX, os autores discutem sobre a formação da camada rica em cromo, que poderia estar relacionada com a formação de Cr_2O_3 durante o longo período de oxidação. As amostras de Ou e Cheng (2014) foram submetidas a um processo de pré-oxidação e para o revestimento foi utilizado uma mistura de óxidos. Esses 2 fatores podem explicar o fato da não

identificação de cobalto na amostra AISI 430/MnCo.

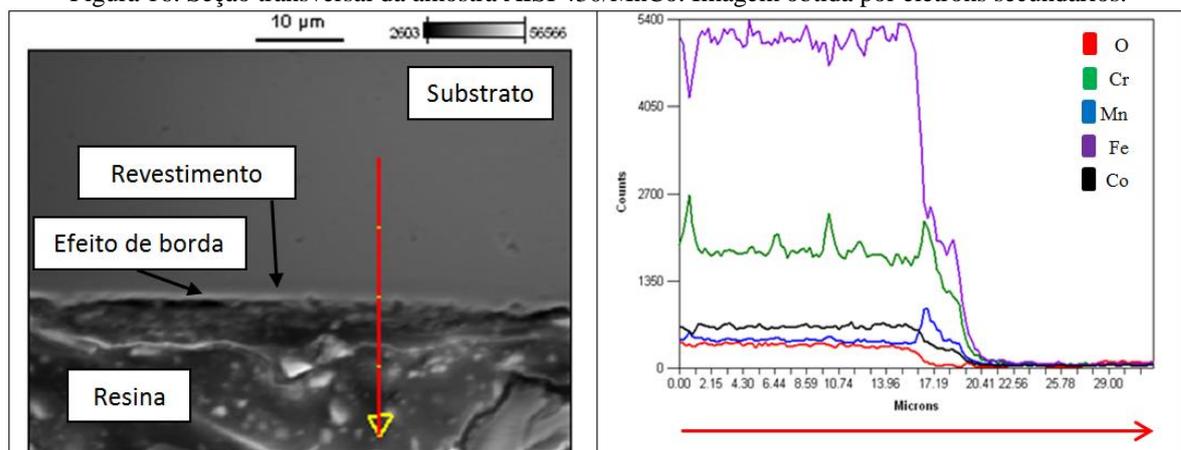
Os resultados obtidos por Ou e Cheng (2014) parecem convergir parcialmente com os resultados obtidos nesse trabalho. Os pesquisadores verificaram uma camada externa no revestimento rica em Mn e Co e com menor intensidade de Cr. Na Figura 16, observa-se a mesma tendência, com exceção do cobalto que apresenta uma menor intensidade em relação ao que foi observado pelos pesquisadores.

Por meio da Figura 16 não foi possível identificar a presença significativa de cobalto na interface da amostra. Nessa região observa-se um aumento das intensidades de manganês e cromo e uma redução de intensidade para os demais elementos. Esses dados estão coerentes com o mapeamento em cores observado na Figura 15.

A espessura do revestimento foi estimada, pois a princípio, já existe a formação do óxido. O valor estimado baseou-se no ponto em que se verifica um aumento da concentração de manganês em relação à quantidade presente no substrato. A medida aproximada da espessura do revestimento é de 3,2 μm .

As lamelas apresentadas são ricas em cromo e manganês. O oxigênio é muito leve, o que pode ocasionar erros na leitura desse elemento. Durante o tratamento térmico ao ar houve formação de óxido. A formação de óxido de cromo pode ter ocorrido devido ao fato do tratamento térmico não ter sido efetuado em atmosfera inerte. Zhang e Zeng (2014) realizaram tratamento térmico com argônio de alta pureza a 750 °C por 2 h e então oxidaram a 800 °C por 2 h obtendo o óxido espinélio de manganês cobalto.

Figura 16. Seção transversal da amostra AISI 430/MnCo. Imagem obtida por elétrons secundários.



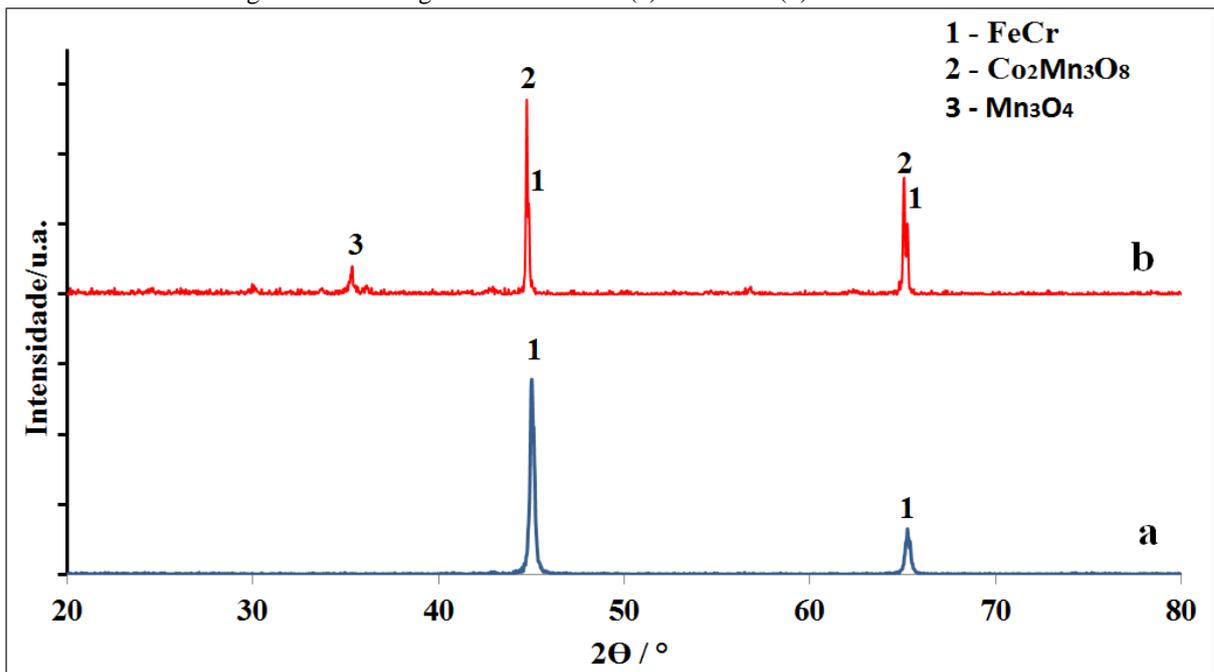
A partir da análise de DRX (Figura 17) é possível observar o difratograma das amostras AISI 430 e AISI 430/MnCo. Na Figura 17a os picos de FeCr são referentes ao substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430. A partir dos resultados encontrados na interpretação do

difratograma (Figura 17b) é possível que os picos em 2θ igual a 45° e 2θ igual a 65° sejam associados ao substrato (Fe) e/ou à fase $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. As fichas padrão utilizadas no *software X'pert* para detecção são PDF 01-087-0722 e PDF 00-030-0446 para o substrato e para a fase $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, respectivamente. Por meio dessas fichas, não é possível afirmar se houve formação da fase desejada de MnCo_2O_4 .

O difratograma (Figura 17b) apresentado mostra que não foi possível detectar a formação da fase desejada de espinélio MnCo_2O_4 , tendo sido observado para a amostra AISI 430/MnCo apenas a presença da fase $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

Amri et al. (2012) comentam a dificuldade de interpretar os picos referentes a estrutura $\text{M}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, onde (M=Cu, Mn ou Ni). Ou e Cheng (2014), observaram a orientação preferencial de filmes de MnCo_2O_4 com picos de maior intensidade na posição 2θ igual a 36° . Esses picos correspondem ao substrato de aço inoxidável AISI 444 e à estrutura da lamela (Cr_2O_3) proveniente da oxidação do aço, o que provavelmente ocorre devido à baixa espessura do filme.

Figura 17. Difratogramas de raios-X. (a) AISI 430. (b) AISI 430/MnCo.



8.3 CARACTERIZAÇÃO QUANTO À RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

A determinação do ganho de massa em alta temperatura é importante para avaliar o grau de oxidação do substrato e da amostra revestida em função do tempo.

A avaliação da resistência à oxidação foi realizada empregando-se amostras em

triplicata. Os valores dos ganhos de massa obtidos para as amostras AISI 430 e AISI 430/MnCo após ensaio de oxidação a 800 °C estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Média do ganho de massa em g ($\Delta m/A$) das amostras após oxidação a 800 °C *versus* tempo

Amostra	Tempo de oxidação (h)					
	24	Desvio padrão	48	Desvio padrão	96	Desvio padrão
AISI 430	0,000258	0,000123	0,000442	0,000052	0,000475	0,000043
AISI 430/MnCo	0,000065	0,000105	0,000111	0,000449	0,000119	0,000046

Portanto, nota-se um menor ganho de massa das amostras AISI 430/MnCo em relação às amostras AISI 430. Esse comportamento pode ser comparado com o observado no estudo realizado por Alves (2013) em amostras de AISI 444 e AISI 444 revestido com $MnCo_2O_4$, representado na Tabela 18, com relação aproximada do ganho de massa de 1 para 2,7 para 100 h de oxidação a 800 °C. A relação do ganho de massa para as amostras AISI 430/MnCo e para as amostras AISI 430 é aproximadamente 1:4.

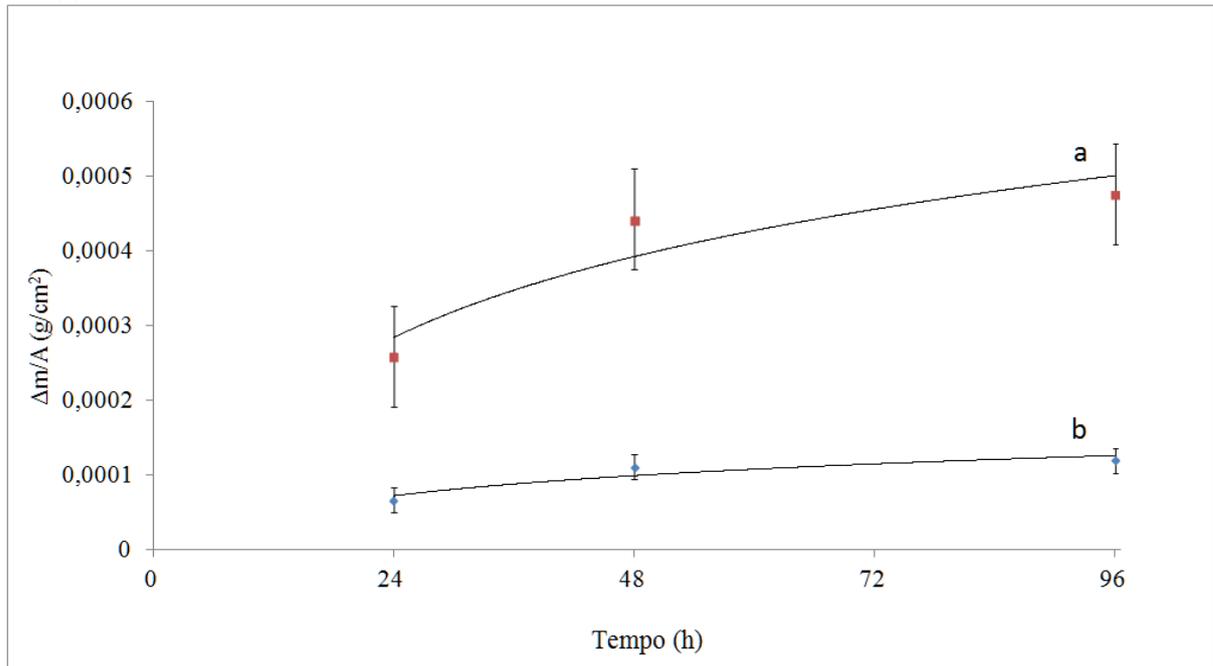
Tabela 18. Oxidação a 800 °C de AISI 444 revestido de $MnCo_2O_4$ e AISI 444 ao ar

Tempo (h)	Ganho de massa (mg/cm^2)	
	AISI 444	AISI 444 revestida com $MnCo_2O_4$
50	0,07	0,035
100	0,135	0,05

Fonte: Alves (2013).

A Figura 18 mostra a variação de massa por unidade de área ($\Delta m/A$)² em função do tempo de oxidação a 800 °C ao ar em forno mufla, baseado nos resultados apresentados na Tabela 17. As amostras AISI 430/MnCo apresentaram menor ganho de massa comparativamente às amostras AISI 430. Isso pode estar associado ao efeito protetivo do revestimento, indicando um aumento da resistência à oxidação. Como esperado, para ensaio de oxidação realizado a 800 °C, o ganho de massa foi maior para as amostras AISI 430, conforme já observado por Costa e Silva (2006).

Figura 18: Média do ganho de massa por área das amostras em função do tempo de oxidação a 800 °C. (a) AISI 430. (b) AISI 430/MnCo.



A taxa de crescimento de óxido e a oxidação interna são dependentes da difusividade do oxigênio ou da condutividade iônica do revestimento (QU et al., 2006a). O crescimento da camada de óxido também está relacionado conforme Brylewski (2001), Fernandes e Ramanathan (2004) com a difusão do cátion, devido a maior mobilidade dos íons cromo em relação aos íons oxigênio. A eficiência do revestimento na redução da taxa de oxidação e no comportamento da formação do óxido depende fortemente das propriedades de transporte do material através do revestimento e da espessura do mesmo (FU et al., 2008).

O ganho de massa das amostras AISI 430 e das amostras AISI 430/MnCo durante o ensaio de oxidação a 800 °C pode ser associado a uma relação parabólica com o tempo. Isto é esperado quando o crescimento da camada de óxido é controlado por um processo difusional (passagem de íons metálicos e oxigênio através do filme). A constante parabólica, k_p , dada na Tabela 19 pode ser determinada pela Equação 14 (HUA et al., 2011).

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (14)$$

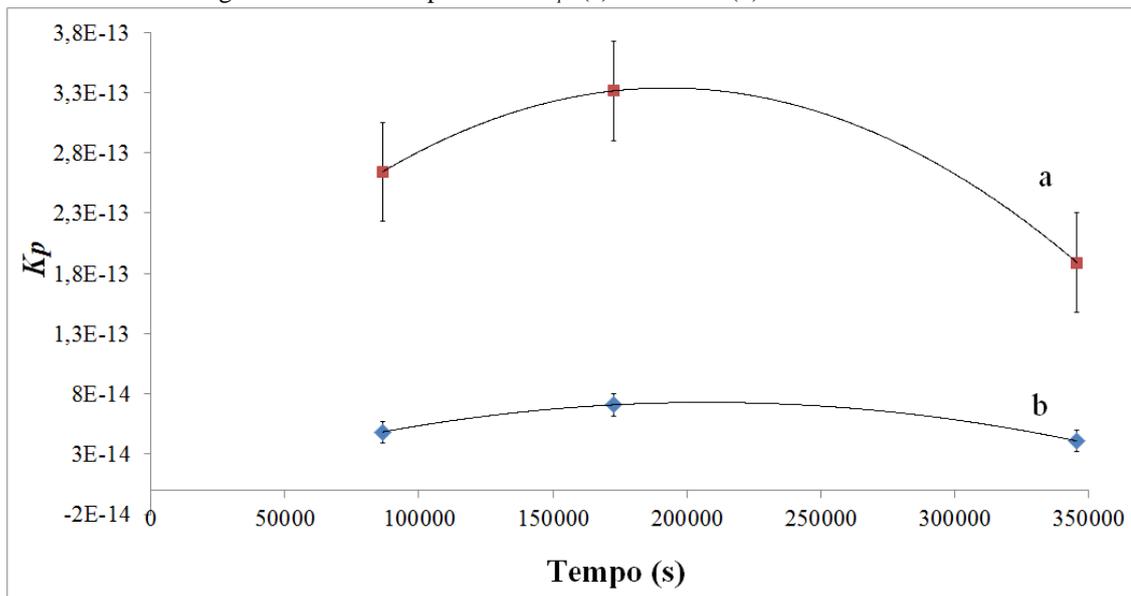
Onde $(\Delta m/A)^2$ significa o quadrado do ganho de massa por unidade de área; k_p é a constante parabólica de oxidação, expressa em $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e t é o tempo de oxidação expresso em s.

A partir dos valores de k_p (Tabela 19) determinados, constata-se uma tendência parabólica dos valores de k_p para as amostras, que pode ser verificado na Figura 19. Esses dados indicam um efeito benéfico na redução da taxa de oxidação. No entanto, conforme Brylewski et al. (2001) e Chen et al. (2005), a constante parabólica de oxidação para o aço inoxidável ferrítico situa-se numa faixa compreendida entre a ordem de magnitude de $10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. E de acordo com alguns trabalhos apresentados na literatura (ANTEPARA et al., 2005), a constante parabólica de oxidação deve ser menor do que $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e preferencialmente abaixo de $10^{-15} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$, para a utilização do aço inoxidável ferrítico como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC.

Tabela 19: Constantes parabólica ($k_p = \text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) de oxidação na temperatura de 800 °C.

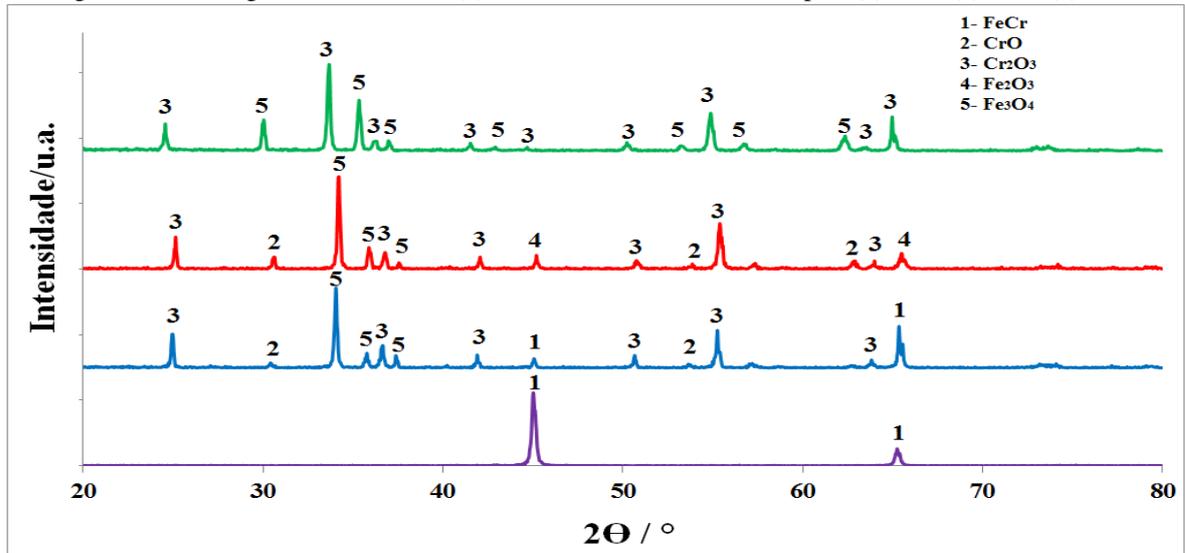
	24 h	48 h	96 h
AISI 430	$2,64275 \times 10^{-13}$	$3,3151 \times 10^{-13}$	$1,8902 \times 10^{-13}$
AISI 430/MnCo	$4,82755 \times 10^{-14}$	$7,0555 \times 10^{-14}$	$4,0803 \times 10^{-14}$

Figura 19. Constante parabólica k_p . (a) AISI 430. (b) AISI 430/MnCo.



Na Figura 20 são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos para a amostra AISI 430 e para as amostras AISI 430 oxidadas por 24 h, 48 h e 96 h. A partir dos dados a seguir, verifica-se que a maioria dos picos dos difratogramas (Figura 20b, Figura 20c e Figura 20d) se referem aos óxidos de ferro e óxidos de cromo. Para a amostra AISI 430 não se observa a formação de Cr_2O_3 , indicando que a camada de passivação é muito fina.

Figura 20. Difratogramas de raios-X. (a) AISI 430. AISI 430 oxidado por: (b) 24 h. (c) 48 h. (d) 96 h.

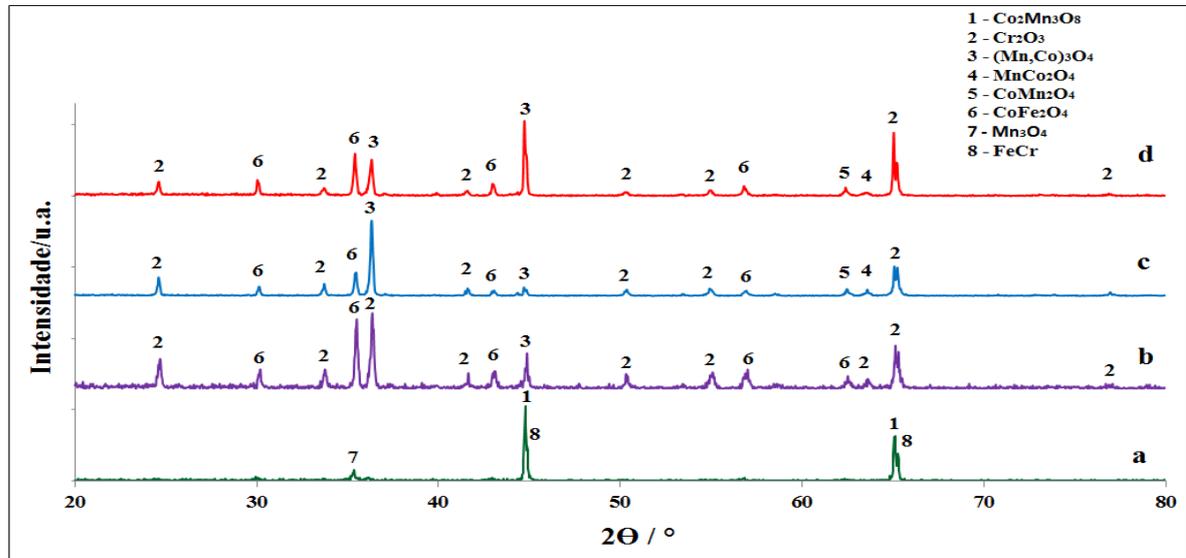


A Figura 21 apresenta os difratogramas da amostra AISI 430/MnCo e das amostras AISI 430/MnCo oxidadas por 24 h, 48 h e 96 h. Os parâmetros empregados para o tratamento térmico foram baseados em estudos realizados por Zhang e Zeng (2014).

Para as amostras AISI 430/MnCo oxidadas por (24, 48 e 96) h são observados picos relacionados à formação de óxidos de espinélio contendo em sua estrutura os elementos Mn e Co. À medida que o tempo de oxidação das amostras aumenta, nota-se a formação de picos mais definidos e com maior intensidade. De acordo com Alves (2013), a temperatura de tratamento térmico é muito mais crítica do que o tempo de tratamento para a obtenção da fase desejada. No entanto, para o presente trabalho, o tempo de tratamento térmico apresentou influência na formação e intensidade dos picos. É possível notar que diversas fases começam a surgir nas amostras que foram submetidas ao ensaio de oxidação e dentre elas, incluem-se espinélio de MnCo com diferentes estequiometrias.

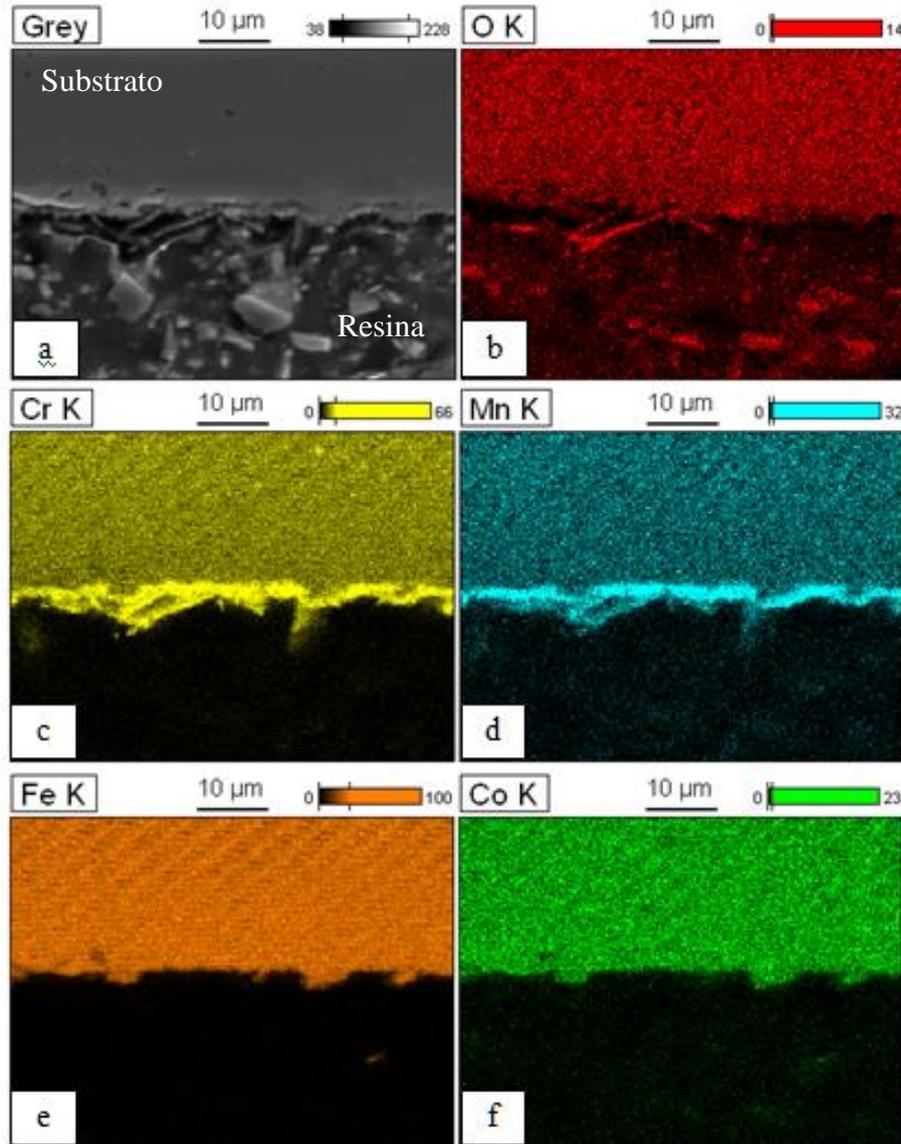
Para amostras revestidas com cobalto, picos característicos de CoFe_2O_4 , podem ser formados pela reação entre Co_3O_4 e Fe que migram do substrato para a superfície (MACAULEY et al., 2011).

Figura 21. Difratogramas de raios-X. (a) AISI 430/MnCo. AISI 430/MnCo oxidado por: (b) 24 h. (c) 48 h. (d) 96 h.



Na Figura 22 está apresentada a seção transversal da amostra AISI 430 após o ensaio de oxidação a 800 °C por 48 h em forno. É possível notar que há uma grande quantidade dos elementos cromo e manganês sobre a superfície da amostra. A amostra apresenta lamelas, que são pertencentes, provavelmente ao óxido de cromo e manganês, pois como se pode ver nas imagens de EDS (Figura 22), o sinal é mais intenso para esses elementos nas lamelas, que são resultado da oxidação do cromo.

Figura 22. Seção transversal da amostra AISI 430 após ensaio de oxidação por 48 h a 800 °C: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.

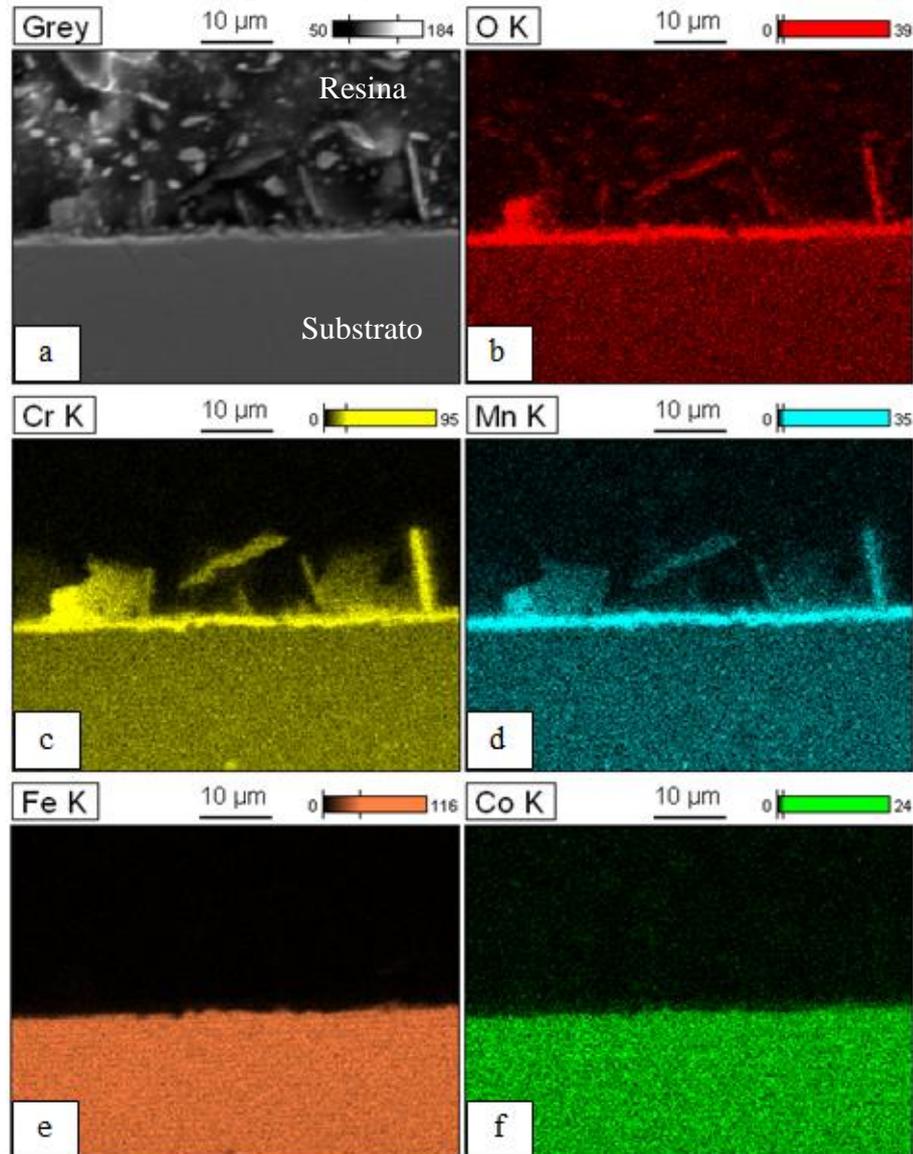


Na Figura 23 está apresentada a seção transversal da amostra AISI 430/MnCo após o ensaio de oxidação a 800 °C por 48 h. A camada de revestimento apresenta espessura regular e densa. A ausência de porosidade é uma das características desejadas para camadas protetoras utilizadas como interconector (YANG et al., 2006). Pelo resultado da análise por mapeamento é possível verificar se houve a difusão do elemento cromo através do filme, com presença de lamelas, de óxido de cromo (Figura 23c) e manganês (Figura 23d), pois, como se pode ver nas imagens de EDS (Figura 23) o sinal é mais intenso para esses elementos nas lamelas, que são resultado da oxidação do cromo.

O óxido de cromo pode reagir com MnO_2 e/ou MnCo_2O_4 produzindo soluções sólidas de espinélios $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ e $(\text{Mn,Co,Cr})_3\text{O}_4$. Isso pode explicar a reação da camada de interface

contendo simultaneamente Mn e Cr. Por outro lado, embora o cromo tenha facilidade em reagir com o revestimento, a migração de cromo no espinélio é bastante lenta a temperatura de 800 °C (OU; CHENG, 2014).

Figura 23: Seção transversal da amostra AISI 430/MnCo após ensaio de oxidação por 48 h a 800 °C: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.

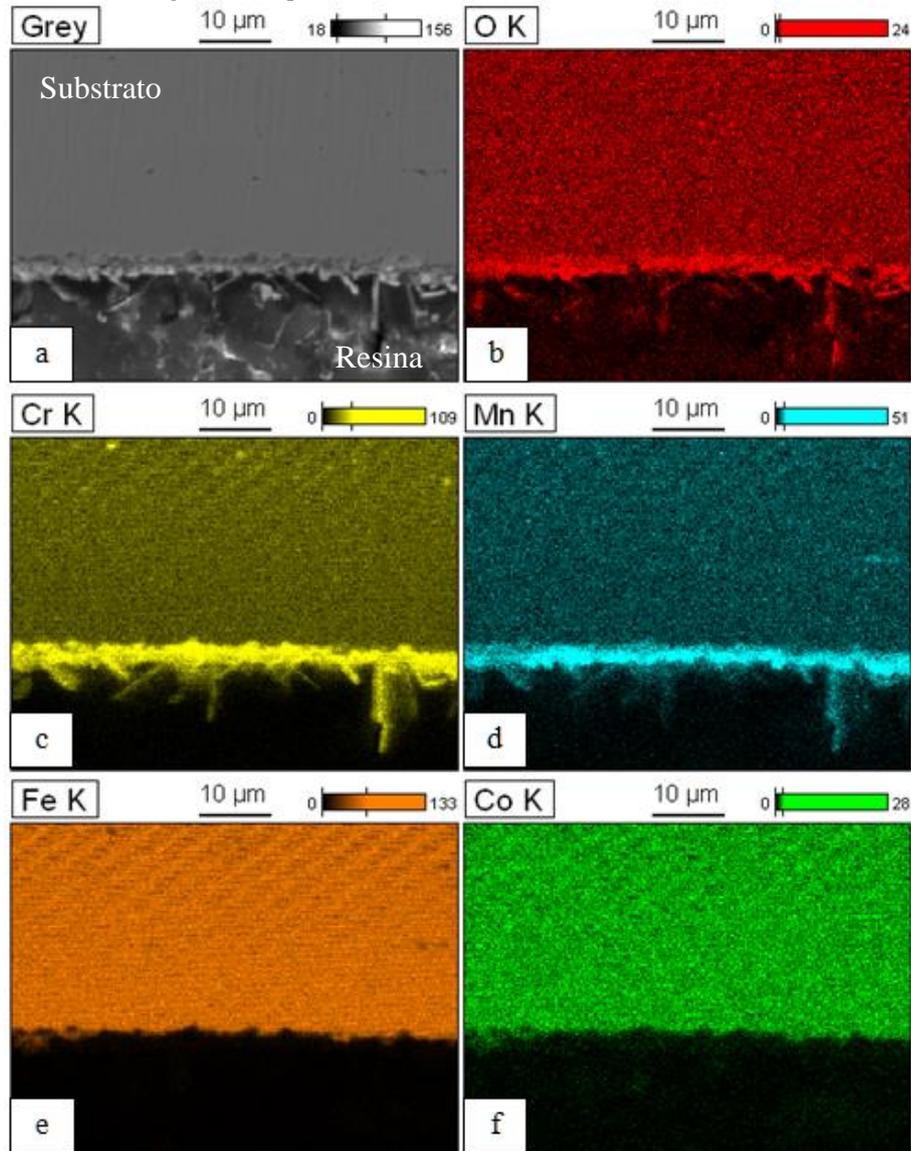


O sinal intenso para os elementos cromo, manganês e oxigênio na região adjacente ao substrato pode estar associado ao pico intenso de $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ e principalmente aos picos de óxido de cromo, conforme Figura 21. A presença intensa de manganês também pode estar relacionada com taxa de difusão dos elementos, que possui a seguinte ordem $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Cr}}$ (JOLANTA; ZBIGNIEW; JERZY, 2005).

Nota-se na Figura 24, uma grande intensidade dos elementos cromo e manganês para a

amostra AISI 430, em relação à amostra AISI 430/MnCo (Figura 25), para as mesmas condições que ambas foram submetidas. A amostra apresenta lamelas que são pertencentes ao óxido de cromo, Cr_2O_3 . Além disso, observa-se aumento da espessura da camada de óxido, o que está de acordo com os resultados da Tabela 17.

Figura 24. Seção transversal da amostra AISI 430 após ensaio de oxidação por 96 h a 800 °C: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.

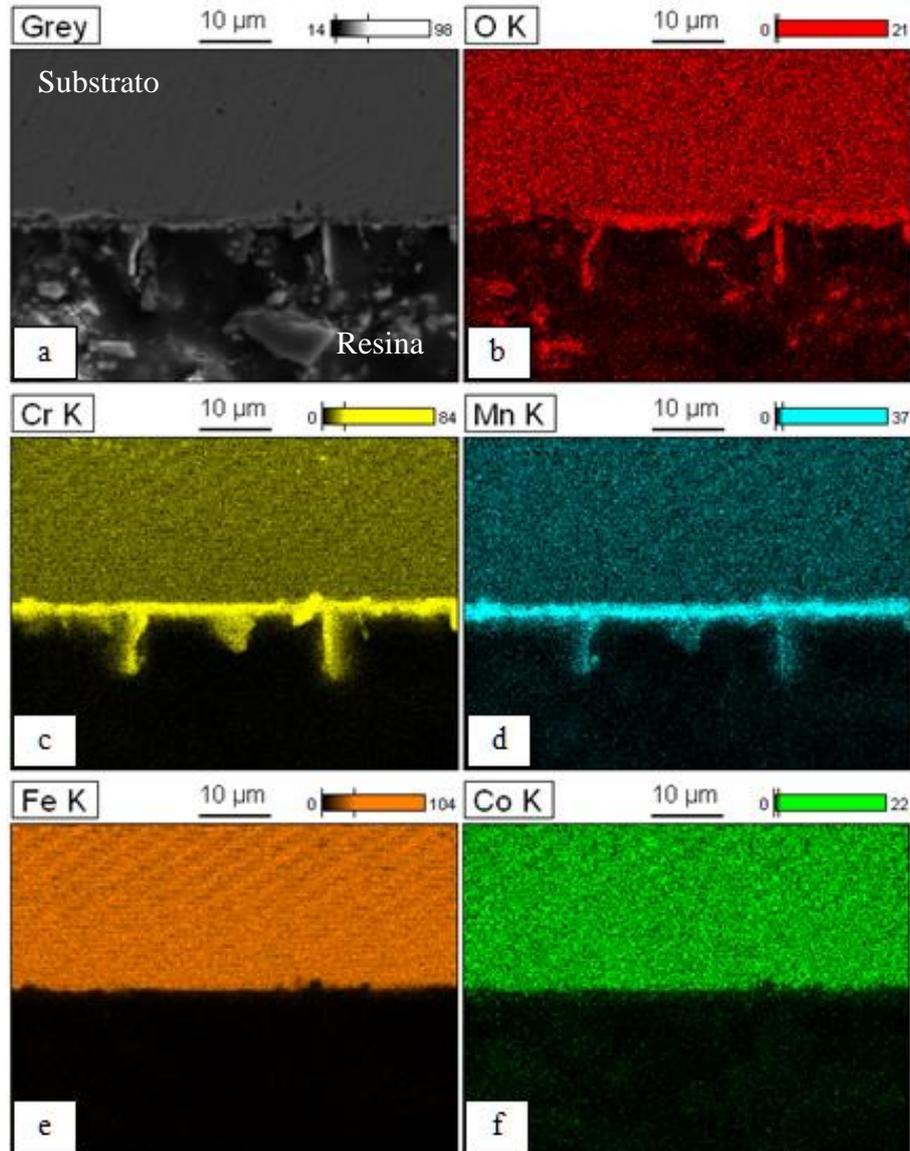


A Figura 25 mostra a seção transversal do aço inoxidável ferrítico AISI 430/MnCo após o ensaio de oxidação a 800 °C por 96 h. O resultado da análise química por EDS (mapeamento em cores) evidencia a falta de regularidade de cobertura do filme cerâmico para o elemento oxigênio, visto que revela as regiões onde não houve a cobertura do revestimento.

A presença do elemento cromo é verificada em toda à superfície revestida com o filme

de MnCo (Figura 25c) e está possivelmente, associada à difusão do elemento através da camada do filme. Contudo, é importante reforçar que mesmo que tenha sido verificado a difusão do cromo através do revestimento. Os ensaios de oxidação revelaram um ganho de massa menor, quando comparado com a amostra AISI 430, conforme observado na Figura 18.

Figura 25: Seção transversal da amostra AISI 430/MnCo após ensaio de oxidação por 96 h: (a) imagem obtida por elétrons secundários. Imagem do mapeamento do elemento: (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co.



A Figura 26 apresenta as imagens de topo (ampliação de 2000X) das amostras AISI 430/MnCo oxidadas a 800 °C por (24, 48 e 96) h, respectivamente (a), (b) e (c). Além disso, também são mostradas as imagens de topo das AISI 430 oxidadas a 800 °C por (24, 48 e 96) h, respectivamente (d), (e) e (f). A amostra apresenta lamelas de óxido de cromo, Cr_2O_3 . No entanto, a amostra AISI 430/MnCo oxidada por 24 h (Figura 26a) apresentou um alto teor

de lamelas sobre a superfície analisada em comparação com as demais amostras AISI 430/MnCo. As amostras AISI 430 oxidadas por (24 e 48) h apresentaram um teor acentuado de lamelas na superfície (Figura 26d e Figura 26e). As lamelas formaram-se devido à oxidação do cromo.

Por meio da análise de DRX das amostras AISI 430/MnCo (Figura 21) uma quantidade significativa de óxidos (Cr_2O_3) foi detectada, o que indica a pré-oxidação do substrato durante o tratamento térmico, possivelmente devido à porosidade do substrato (OU; CHENG, 2014).

A formação dos óxidos de cromo pode ser visualizada na Figura 26 e na Figura 27.

Figura 26. Imagem obtida no MEV (aumento de 500 vezes) para a amostra AISI 430/MnCo oxidada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por: (a) 24 h (b) 48 h e (c) 96 h. AISI 430 oxidada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por: (d) 24 h, (e) 48 h e (f) 96 h.

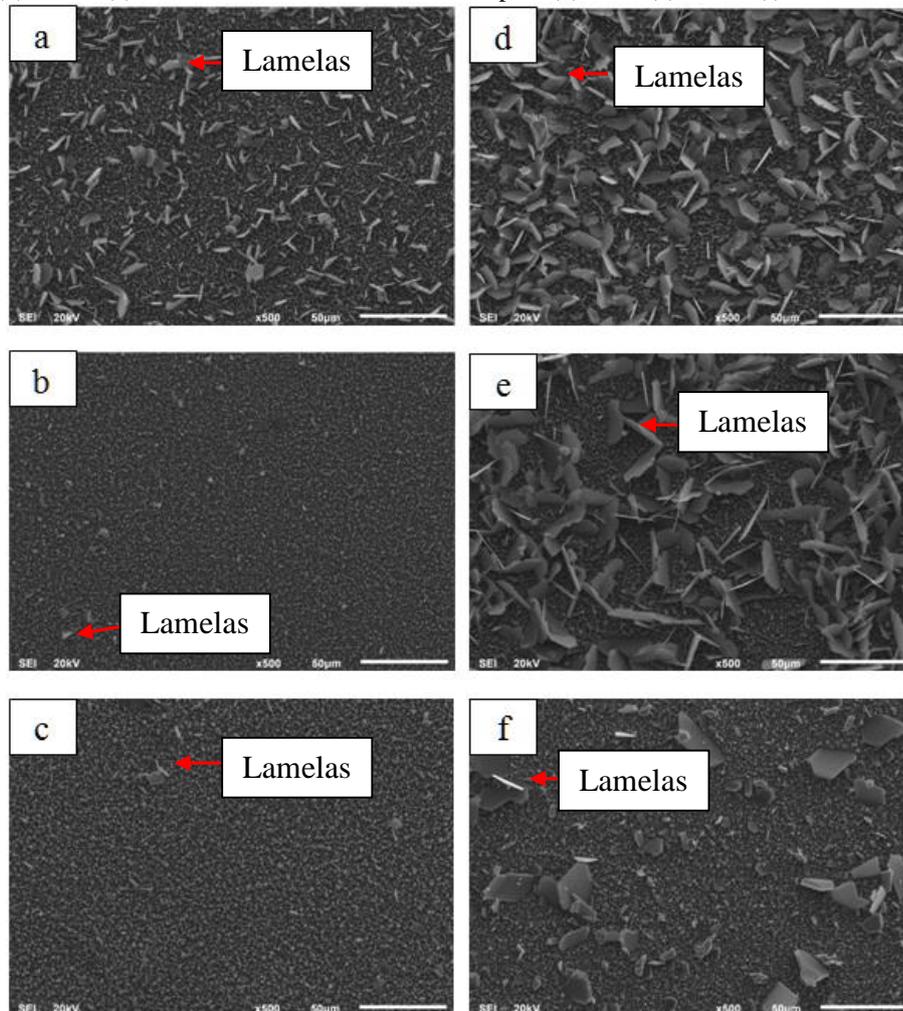
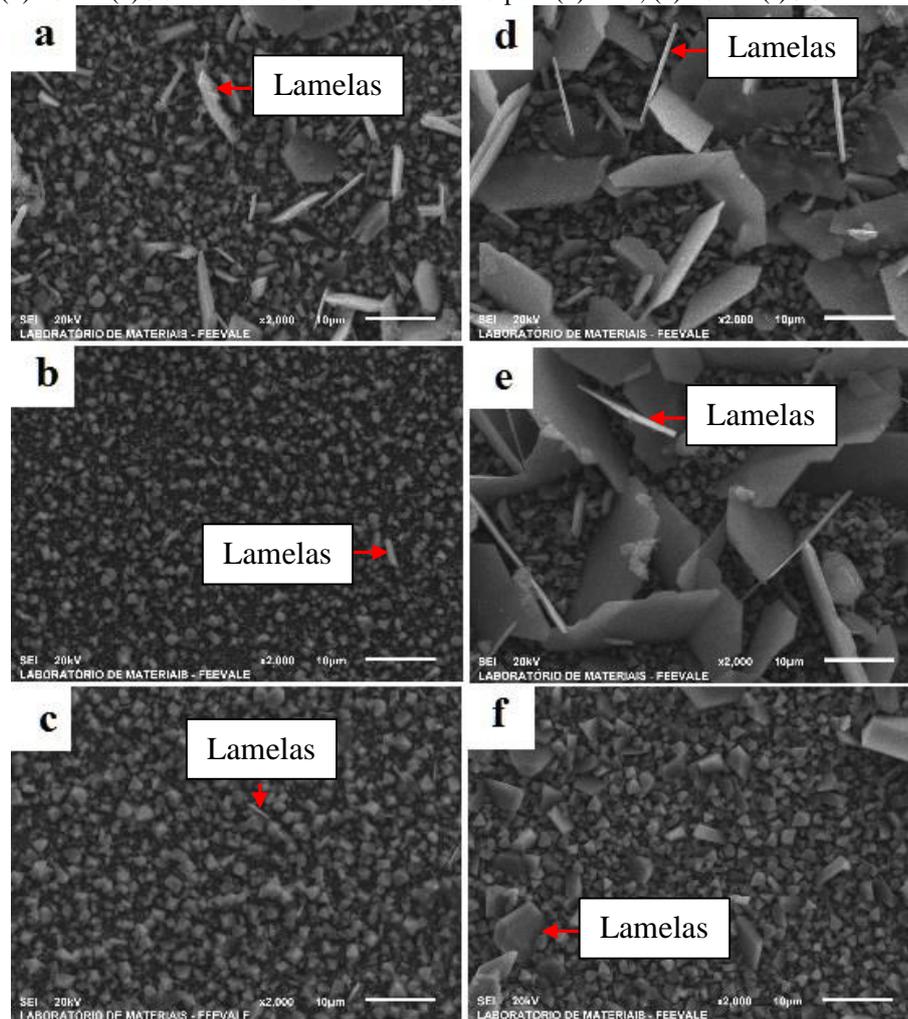


Figura 27. Imagem obtida no MEV (aumento de 2000 vezes) para a amostra AISI 430/MnCo oxidada a 800 °C por: (a) 24 h (b) 48 h e (c) 96 h. AISI 430 oxidada a 800 °C por: (d) 24 h, (e) 48 h e (f) 96 h.



A formação de óxidos está mais evidente para todas as amostras AISI 430, principalmente para as amostras AISI 430 oxidadas por 24 h e 48 h, e também para a amostra AISI 430/MnCo oxidada por 24 h. Entretanto, todas as amostras apresentaram lamelas, que resultam da oxidação do cromo. No corte transversal (Figura 22 a Figura 25), isso é evidente.

9 CONCLUSÕES

Através da técnica de *dip-coating* foi possível a obtenção do filme à base MnCo sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430. No entanto, por meio de difratograma para a amostra AISI 430/MnCo a fase desejada de espinélio MnCo_2O_4 não foi detectada após a etapa do tratamento térmico. Essa fase foi identificada apenas para as amostras AISI 430/MnCo oxidadas por 48-96 h. O filme obtido apresentou excelente aderência ao substrato após o teste de adesão.

Os resultados obtidos após os ensaios de oxidação mostraram que o aço inoxidável ferrítico AISI 430 revestido com o filme de MnCo apresentou cobertura regular, sem formação de trincas e fissuras. Apresentou menor ganho de massa em relação ao substrato sem revestimento, indicando um aumento na resistência à oxidação.

Por meio da análise de EDS a amostra AISI 430/MnCo verificou-se a formação de lamelas em todas as amostras analisadas. Por meio da análise complementar de fluorescência de raios-X é possível afirmar que há presença de um filme sobre o substrato. Os resultados em percentual obtidos foram de 26,83% e 73,17% para os elementos cobalto e manganês, respectivamente. Dessa forma, essa análise comprova que o filme MnCo está presente sobre o substrato e o cobalto não foi detectado na análise de EDS no revestimento.

A constante parabólica de oxidação obtida foi da ordem de $10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. De acordo a literatura o ideal é apresentar valor menor que $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e preferencialmente abaixo de $10^{-15} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$, para a utilização do aço inoxidável ferrítico como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC. Portanto, o revestimento apresenta valores adequados para aplicação como interconector de célula a combustível.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

Variar os parâmetros de deposição para a obtenção de revestimentos com propriedades mais adequadas para aplicação como camada de proteção sobre materiais metálicos para utilização como interconectores em células a combustível do tipo ITSOFC.

Realizar o tratamento térmico do revestimento em atmosfera inerte.

Realizar ensaios de oxidação com maiores tempos e em atmosferas redutoras.

Caracterização quanto à condutividade elétrica dos substratos não revestidos e revestidos na faixa de temperatura de operação de 600-800 °C, de célula a combustível do tipo ITSOFC.

Estudos com outros materiais para revestimento e outras técnicas de deposição.

11 TRABALHOS PUBLICADOS

BERVIAN, A. ; KORB, M. A. ; LUDWIG, G. A. ; MALFATTI, C. F. . Obtenção do espinélio Co_3O_4 por dip-coating sobre aço inoxidável ferrítico. In: 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.

LUDWIG, G. A. ; KORB, M. A. ; SAVARIS, I.D. ; BERVIAN, A. ; BERGMANN, C. P. ; MALFATTI, C. F. . Fe-Ni based coatings obtained on ferritic stainless steel for applications at high temperatures: influence of the substrate pre-treatment. In: Eurocorr 2013, 2013, Estoril. Eurocorr 2013, 2013.

LUDWIG, G. A. ; KORB, M. A. ; BERVIAN, A. ; MALFATTI, C. F. . Obtenção de espinélios $(\text{Ni,Fe})_3\text{O}_4$ por eletrodeposição sobre aço inoxidável ferrítico. In: 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal - RN. 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.

LUDWIG, G. A. ; KORB, M. A. ; BERVIAN, A. ; BERGMANN, C. P. ; MALFATTI, C. F. . Formation of spinel from Fe-Ni coating electrodeposited on AISI 430 ferritic stainless steel. Materials Science Forum, 2014.

BERVIAN, A. ; KORB, M. A. ; SAVARIS, I. D. ; LUDWIG, G. A. ; BARRETO, L. S. ; GAUTHIER, G. ; MALFATTI, C. F. . Phases obtained from heat treatment of Mn-Co-based coatings deposited by dip coating. Materials Science Forum, 2014.

12 REFERÊNCIAS

- AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A. et al. Optimal parameters for synthesizing single phase spinel-type Co_2SnO_4 by sol–gel technique: Structure determination and microstructure evolution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 278–282, 15 out. 2013.
- AKANDA, S. R. et al. Lifetime prediction for manganese cobalt spinel oxide coatings on metallic interconnects. **Thin Solid Films**, v. 565, p. 237–248, 28 ago. 2014.
- ALVAREZ, L. J. et al. Molecular dynamics studies of the structure of γ -alumina. **Chemical Physics Letters**, v. 192, n. 5–6, p. 463–468, 15 maio 1992.
- ALVES, R. A. M. **Revestimentos de espinélio MnCo_2O_4 para interconectores metálicos em pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS-TI) depositados pela técnica spray-pirólise**. Campos dos Goytacazes – RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, ago. 2013.
- AMADO, R. S. et al. Solid oxide fuel cells: materials, components and configurations. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189–197, fev. 2007a.
- AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189–197, fev. 2007b.
- AMRI, A. et al. Optical and mechanical characterization of novel cobalt-based metal oxide thin films synthesized using sol–gel dip-coating method. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 367–374, 25 ago. 2012.
- ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, dez. 2009.
- ANTEPARA, I. et al. Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**, Selected papers presented at the First Congress of Fuel Cells in Spain (CONAPPICE 2004) First Congress of Fuel Cells in Spain. v. 151, p. 103–107, 10 out. 2005.
- ARDIGÒ, M. R. et al. Interface reactivity study between $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode material and metallic interconnect for fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 2037–2045, 15 fev. 2011.
- ASTM. **Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings**. [s.l.] ASTM International, 2013. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/B571.htm>>. Acesso em: 20 out. 2014.
- AUKRUST, E.; MUAN, A. Thermodynamic Properties of Solid Solutions with Spinel-Type Structure .i. System $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$. **Transactions of the Metallurgical Society of Aime**, v. 230, n. 3, p. 378–&, 1964.
- BADWAL, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ionics**, Festschrift to honor Prof. Stan Whittingham. v. 143, n. 1, p. 39–46, 1 jun. 2001.
- BADWAL, S. P. S.; FOGER, K. Solid oxide electrolyte fuel cell review. **Ceramics**

International, v. 22, n. 3, p. 257–265, 1996.

BASTIDAS, D. M. High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells. **Revista de metalurgia**, v. 42, n. 6, p. 425–443, 2006.

BASU, R. N.; KNOTT, N.; PETRIC, A. Development of a CuFe_2O_4 interconnect coating. **The Electrochemical Society Inc.**, v. 2, p. 1859–1965, 2005.

BAYER, G. Thermal expansion of oxide compounds with spinel structure. **Thermochimica Acta**, v. 3, n. 6, p. 421–426, abr. 1972.

BELOGOLOVSKY, I. et al. Chromia scale adhesion on 430 stainless steel: Effect of different surface treatments. **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 259–264, 15 jul. 2008.

BI, Z. H.; ZHU, J. H.; BATEY, J. L. CoFe_2O_4 spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co–Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3605–3611, 1 jun. 2010.

BONTEMPI, E. et al. Structural characterization of sol-gel lanthanum cobaltite thin films. **Crystal Engineering**, Crystal Chemistry of Functional Materials II, Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting, June 18-21, 2002. v. 5, n. 3–4, p. 291–298, set. 2002.

BOOTH, D. Understanding fuel cells. **Home Power**, v. 35, p. 37–40, 1993.

BRABERS, V. A. M.; BROEMME, A. D. D. Low-spin-high-spin transition in the Co_3O_4 spinel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 104–107, Part 1, p. 405–406, 2 fev. 1992.

BRADY, M. P.; PINT, B. A. Comparison of Oxidation Behavior and Electrical Properties of Doped NiO- and Cr_2O_3 -Forming Alloys for Solid-Oxide, Fuel-Cell Metallic Interconnects. **Oxidation of Metals**, v. 65, n. 3-4, 2006.

BREEZE, P. Chapter 7 - Fuel Cells. In: BREEZE, P. (Ed.). **Power Generation Technologies (Second Edition)**. Boston: Newnes, 2014. p. 129–152.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 1990.

BRYLEWSKI, T. et al. Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, v. 143, n. 2, p. 131–150, 2 jun. 2001.

BRYLEWSKI, T. et al. Microstructure and electrical properties of $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, Part A, p. 13873–13882, nov. 2014.

CABOURO, G. et al. Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property. **Journal of Power Sources**, Selected papers from the 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference 2nd France-Deutschland Fuel Cell Conference. v. 156, n. 1, p. 39–44, 19 maio 2006.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Study of the influence of the Mn ion on the $g\alpha$ alumina phase transition. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 55–60, mar. 2003.

CESÁRIO, M. R. **Desenvolvimento de componentes nanométricos para aplicação em células a combustível à base de sólidos estruturados e filmes finos**. Dissertação de Mestrado—Natal/RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, fev. 2009.

CHANGRONG, X. et al. Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide. **Journal of Membrane Science**, v. 162, n. 1–2, p. 181–188, 1 set. 1999.

CHATTERJEE, D.; BISWAS, S. Development of chromium barrier coatings for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Emerging Materials Technology: Materials in Clean Power System. v. 36, n. 7, p. 4530–4539, abr. 2011.

CHEN, X. et al. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 5–6, p. 425–433, 14 fev. 2005.

CHEN, X. et al. Interaction between (La,Sr)MnO₃ cathode and Ni–Mo–Cr metallic interconnect with suppressed chromium vaporization for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 14, p. 5737–5748, jul. 2009.

COHEN, M. H. Effective Medium Theory for the Hall Effect in Disordered Materials. **Physical Review Letter**, v. 30, n. 696, 1973.

CONCEIÇÃO, L. da, et al. La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-coated SS444 alloy by dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 159–167, 1 nov. 2013.

COOK, B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. **Engineering Science and Education Journal**, n. 6, p. 205 – 216, 2003.

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**, v. 184, n. 1, p. 220–228, 15 set. 2008.

COSTA e SILVA, A. L. V. **Aços e ligas especiais**. 2^a. ed. São Paulo - SP: Edgard Blücher, 2006.

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**, v. 195, n. 21, p. 7370–7374, 1 nov. 2010.

FERGUS, J. W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering: A**, v. 397, n. 1–2, p. 271–283, 25 abr. 2005.

FERNANDES, S. M. de C.; RAMANATHAN, L. V. Rare earth oxide coatings to decrease high temperature degradation of chromia forming alloys. **Materials Research**, v. 7, n. 1, p. 135–139, mar. 2004.

FLORIO, D. Z. de, et al. Ceramic materials for fuel cells. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 275–290, dez. 2004.

FLORIO, D. Z. de, et al. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339–1346, out. 2007.

FONTANA, S. et al. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 652–662, 27 set. 2007.

FROITZHEIM, J. et al. Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 163–173, 15 mar. 2008.

FU, C. J. et al. Evaluation of lanthanum ferrite coated interconnect for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 8, p. 1857–1863, 29 fev. 2008.

Fuel Cell - Handbook. 5. ed. Morgantown, West Virginia. EUA.: EG&G Services. Parsons, Inc. Science **Applications International Corporation**, 2000.

FUJITA, K. et al. Relationship between electrochemical properties of SOFC cathode and composition of oxide layer formed on metallic interconnects. **Journal of Power Sources**, Selected papers presented at the Eighth Grove Fuel Cell Symposium. v. 131, n. 1–2, p. 270–277, 14 maio 2004.

GARCÍA-ALONSO, M. C. et al. Effect of Sandblasting on the Oxidation and Corrosion Behaviour of an Oxide-Dispersed Strengthened (ODS) FeCrAl Alloy. **ISIJ International**, v. 41, n. 1, p. 56–62, 2001.

GENG, S. et al. Evaluation of electrodeposited Fe–Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3256–3260, 15 maio 2010.

GENG, S. et al. Sputtered Ni coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect application. **International Journal of Hydrogen Energy**, 11th China Hydrogen Energy Conference. v. 37, n. 1, p. 916–920, jan. 2012a.

GENG, S. et al. Electroplated Ni–Fe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 14, p. 10850–10856, jul. 2012b.

GENG, S. et al. Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe–Co–Ni coating by electroplating. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 274–278, 1 out. 2012c.

GENG, S. J.; ZHU, J. H.; LU, Z. G. Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 3, p. 239–242, ago. 2006.

GOUVÊA, D.; VILLALOBOS, R. L.; CAPOCCHI, J. D. T. Polymeric Precursor Synthesis of Alumina Containing Manganese Oxide. **Materials Science Forum**, v. 299–300, p. 91–98, 1999.

GROLIG, J. G.; FROITZHEIM, J.; SVENSSON, J.-E. Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Oxidation performance and chromium evaporation. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 1007–1013, 15 fev. 2014.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, The Golden Jubilee Issue. Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future. v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 25 nov. 2003.

HAYNES, C.; WEPFER, W. “Design for power” of a commercial grade tubular solid oxide fuel cell. **Energy Conversion and Management**, v. 41, p. 1123–1139, 2000.

HIDETO, K. et al. **Protection film coating method on interconnector for solid oxide fuel cell**, 2009. Disponível em: <<http://www.directorypatent.com/JP/2009-152016.html>>. Acesso em: 20 set. 2014

HORITA, T. et al. Oxide Scale Formation on Alloy Interconnects in CH₄ Fuels for Solid Oxide Fuel Cells. **The Electrochemical Society**, p. 1822–1831, 2001.

HORITA, T. et al. Application of Fe–Cr alloys to solid oxide fuel cells for cost-reduction: Oxidation behavior of alloys in methane fuel. **Journal of Power Sources**, Selected papers presented at the Eighth Grove Fuel Cell Symposium. v. 131, n. 1–2, p. 293–298, 14 maio 2004.

HORITA, T. et al. Effects of Si and Al concentrations in Fe–Cr alloy on the formation of oxide scales in H₂–H₂O. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 6308–6315, nov. 2008.

HUA, B. et al. Cyclic oxidation of Mn–Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 1, p. 419–422, 15 out. 2008.

HUA, B. et al. Development of a Fe–Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2782–2788, 1 maio 2010a.

HUA, B. et al. A promising NiCo₂O₄ protective coating for metallic interconnects of solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7375–7379, 1 nov. 2010b.

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**, v. 196, n. 18, p. 7627–7638, 15 set. 2011.

HUANG, J. et al. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 11th China Hydrogen Energy Conference. v. 37, n. 1, p. 877–883, jan. 2012.

HUNTZ, A. M. et al. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 447, n. 1–2, p. 266–276, 25 fev. 2007.

IYENGAR, L.; PRASAD, B.; QADRI, B. Thermal-Expansion of Cobalt Ferrite and Cobalt-Zinc Ferrite. **Current Science**, v. 42, n. 15, p. 534–535, 1973.

JALILVAND, G.; FAGHIHI-SANI, M.-A. “Fe doped Ni–Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 12007–12014, 10 set. 2013.

JIANG, S. P.; ZHANG, J. P.; ZHENG, X. G. A comparative investigation of chromium deposition at air electrodes of solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 3, p. 361–373, mar. 2002.

JIAN, L. et al. Heat resistant alloys as interconnect materials of reduced temperature SOFCs.

Journal of Power Sources, v. 157, n. 1, p. 368–376, 19 jun. 2006.

J. M. RAKOWSKI, G. H. M. The effect of surface preparation on the oxidation behavior of gamma TiAl-base intermetallic alloys. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 12, 1996.

JOLANTA, G. W.; ZBIGNIEW, Z.; JERZY, L. Diffusion of chromium, manganese, and iron in MnCr_2O_4 spinel. **Journal Phase Equilibria**, p. 561–564, 2005.

KESSLER, V. G. et al. Design of molecular structure and synthetic approaches to single-source precursors in the sol–gel technology. **Materials Science-Poland**, v. 23(1), p. 69–78, 2005.

KIM, J.-H.; SONG, R.-H.; HYUN, S.-H. Effect of slurry-coated LaSrMnO_3 on the electrical property of Fe–Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. **Solid State Ionics**, Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue. v. 174, n. 1–4, p. 185–191, 29 out. 2004.

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**. The Proceeding of the International Renewable Energy Conference and Exhibition 2008 (RE2008). v. 10, n. 2, Supplement, p. S86–S90, mar. 2010.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, dez. 2009.

KORB, M. DE A. et al. Modification of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4760–4766, 15 abr. 2013.

KUBASCHEWSKI, O. Iron-binary phase diagrams. Berlin, New York, **Düesseldorf: Springer-Verlag**, 1982.

KUROKAWA, H. et al. Chromium vaporization of bare and of coated iron–chromium alloys at 1073 K. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 3–4, p. 287–296, fev. 2007.

KUROKAWA, H.; KAWAMURA, K.; MARUYAMA, T. Oxidation behavior of Fe–16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient. **Solid State Ionics**, v. 168, n. 1–2, p. 13–21, 15 mar. 2004.

LARRING, Y.; NORBY, T. Spinel and perovskite functional layers between Plansee metallic interconnect (Cr-5 wt % Fe-1 wt % Y_2O_3) and ceramic $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{(0.91)}\text{MnO}_3$ cathode materials for solid oxide fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 9, p. 3251–3256, set. 2000.

LITTLE, A. D. **Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications**. Disponível em: <<http://energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy>>. Acesso em: 20 set. 2014.

LIU, Y.; CHEN, D. Y. Protective coatings for Cr_2O_3 -forming interconnects of solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 22, p. 9220–9226, nov. 2009.

LIVAGE, J. et al. Sol-gel synthesis and NMR characterization of ceramics. **Ceramics International**, v. 23, n. 1, p. 13–18, 1997.

LOGOTHETIS, E. M.; PARK, K. The electrical conductivity of Mn_3O_4 . **Solid State Communications**, v. 16, n. 7, p. 909–912, 1 abr. 1975.

LOPES, A. DE C. **Avaliação da soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos extra baixo intersticiais EBI/P444**. Dissertação de Mestrado—Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná, 2005.

LULA, R. A. Stainless Steel. **American Society for Metals**. p. 1–60, 1986.

MACAULEY, C. et al. The influence of pre-treatment on the oxidation behavior of Co coated SOFC interconnects. **International Journal of Hydrogen Energy**, Emerging Materials Technology: Materials in Clean Power System. v. 36, n. 7, p. 4540–4548, abr. 2011.

MAHAPATRA, M. K.; SINGH, P. Chapter 24 - Fuel Cells: Energy Conversion Technology. In: LETCHER, T. M. (Ed.). **Future Energy (Second Edition)**. Boston: Elsevier, 2014. p. 511–547.

MCHALE, A. E.; ROTH, R. S. **Phase Equilibria Diagrams**The American Ceramic Society. **Anais...**Westerville, OH: 1996

METSELAAR, R.; VAN TOL, R. E. J.; PIERCY, P. The electrical conductivity and thermoelectric power of Mn_3O_4 at high temperatures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 335–341, 15 jul. 1981.

MICHALSKA, M. et al. Nanocrystalline lithium–manganese oxide spinels for Li-ion batteries — Sol-gel synthesis and characterization of their structure and selected physical properties. **Solid State Ionics**, 9th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. v. 188, n. 1, p. 160–164, 22 abr. 2011.

MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. **Solid State Ionics**, Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue. v. 174, n. 1–4, p. 271–277, 29 out. 2004.

NICU, M.; IONASCU, L.; DRAGOLICI, F.; TURCANU, C.; ROTARESCU, G. XRF application for diffusion studies in radioactive waste cemented matrix. 2007.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis**. Osasco - SP: Coleção Tecnologia da Soldagem, 2001. v. 1.

MORI, M. Irreversible Expansion Behavior of $Mn_3O_{4+\delta}$ Spinel and Shrinkage Behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Composites with the Spinel during Thermal Cycling in O_2 Atmosphere. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 8, p. A995–A1000, 8 jan. 2002.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46–52, 2009.

NETL. **Seventh Edition Fuel Cell Handbook**. [s.l.] National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV (US), 1 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/biblio/834188>>. Acesso em: 19 set. 2014.

NETO, E. H. G. **Hidrogenio. Evoluir sem poluir. A era do Hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/56115044/Hidrogenio>>. Acesso em: 9 set. 2014.

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**, v. 195, n. 22, p. 7600–7608, 15 nov. 2010.

OSTWALD, C.; GRABKE, H. J. Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9–20% Cr steels. **Corrosion Science**, v. 46, n. 5, p. 1113–1127, maio 2004.

OU, D. R.; CHENG, M. Effect of pre-oxidation on the oxidation resistance of spinel-coated Fe–Cr ferritic alloy for solid oxide fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 84–89, 1 fev. 2014.

OU, D. R.; CHENG, M.; WANG, X.-L. Development of low-temperature sintered Mn–Co spinel coatings on Fe–Cr ferritic alloys for solid oxide fuel cell interconnect applications. **Journal of Power Sources**, v. 236, p. 200–206, 15 ago. 2013.

PADILHA, A. F. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. São Paulo - SP: Hemus Editora Limitada, 1994.

PAKNAHAD, P.; ASKARI, M.; GHORBANZADEH, M. Application of sol–gel technique to synthesis of copper–cobalt spinel on the ferritic stainless steel used for solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 79–87, 15 nov. 2014.

PALCUT, M. et al. Efficient dual layer interconnect coating for high temperature electrochemical devices. **International Journal of Hydrogen Energy**, HYFUSEN Special Issue for the 4th National - 3rd Latin American Conference on Hydrogen and Sustainable Energy Sources (HYFUSEN), 6-9 June 2011, Mar Del Plata, Argentina. v. 37, n. 19, p. 14501–14510, out. 2012.

PAREDES, R. C. **Metalurgia e soldabilidade dos aços inoxidáveis**. In: Curitiba - PR: [s.n.], p. 60–70.

PAULSON, S. C.; BIRSS, V. I. **Use of an “open” triple-phase boundary to demonstrate where chromium contaminants initially deposit at the LSM-YSZ interface**. Pennington: Electrochemical Society Inc, 2003. v. 2003

PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, 1967.

PEREDNIS, D. **Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solide Oxide Fuel Cells**. [s.l.] Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.

PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. **Journal of Electroceramics**, v. 14, n. 2, p. 103–111, 2005.

PETRIC, A.; LING, H. Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 5, p. 1515–1520, 1 maio 2007.

PICCARDO, P. et al. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects. **Surface and Coatings Technology**, ICMCTF 2007 34th International Conference and Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2007). v. 202, n. 4–7, p. 1221–1225, 15 dez. 2007.

POPA, M.; CALDERÓN-MORENO, J. M. Lanthanum cobaltite thin films on stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1530–1533, 1 jan. 2009.

QUA, W.; LIA, J.; IVEYB, D. G. Sol–gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 138, n. 1–2, p. 162–173, 15 nov. 2004.

QU, W. et al. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 153, n. 1, p. 114–124, 23 jan. 2006a.

QU, W. et al. Yttrium, cobalt and yttrium/cobalt oxide coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 335–350, 19 jun. 2006b.

RAYMENT, C.; SHERWIN, S. **Introduction to Fuel Cell Technology. Department of Aerospace and Mechanical Engineering.** University of Notre Dame Notre Dame: [s.n.].

RODRIGUES, R. A. **Estudo da formação de fases secundárias no compósito LSM/YSZ.** text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 28 jun. 2007.

RUFNER, J. et al. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 4, p. 1392–1398, fev. 2008.

SEO, H. S. et al. Effect of reactive elements on oxidation behaviour of Fe–22Cr–0.5Mn ferritic stainless steel for a solid oxide fuel cell interconnect. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 1–8, 15 mar. 2008.

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**, v. 195, n. 6, p. 1529–1542, 15 mar. 2010.

SHAIGAN, N.; IVEY, D. G.; CHEN, W. Co/LaCrO₃ composite coatings for AISI 430 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 1, p. 331–337, 15 out. 2008.

SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804–874, maio 2012.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, Proceedings of the 12th International Conference on Solid State. v. 135, n. 1–4, p. 305–313, 1 nov. 2000.

SINGHAL, S. C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. **Solid State Ionics**, Proceedings of International Conference on Solid State Ionics, (materials and processes for energy and environment), Cairns, Australia, 8-13 Jul, 2001. v. 152–153, p. 405–410, dez. 2002.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295–304, set. 2002a.

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, v. 6, n. 5, p. 433–455, out. 2002b.

STANISLOWSKI, M. et al. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 578–589, 10 fev. 2007.

TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1297–1305, jan. 2009.

TU, H.; STIMMING, U. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, Eighth Ulmer Electrochemische Tage. v. 127, n. 1–2, p. 284–293, 10 mar. 2004.

UEHARA, T. et al. Effect of Mn–Co spinel coating for Fe–Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation. **Journal of Power Sources**, Proceedings of 2010 European Solid Oxide Fuel Cell Forum. v. 196, n. 17, p. 7251–7256, 1 set. 2011.

VENÂNCIO, S. A. **Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como cátodos em pilhas a combustível do tipo óxido sólido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)—Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

VIAZZI, C. et al. Synthesis of Ytria Stabilized Zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 9, p. 1023–1028, set. 2006.

VINKE, I. C. et al. Influence of Stack Materials on the Electrochemical Performance of Anode Supported SOFC Single Cells. **The Electrochemical Society**, p. 603–610, 2001.

WEI, W.; CHEN, W.; IVEY, D. G. Oxidation resistance and electrical properties of anodically electrodeposited Mn–Co oxide coatings for solid oxide fuel cell interconnect applications. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 2, p. 428–434, 15 jan. 2009.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, ago. 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470–476, maio 2002.

WOLK, R. H. Fuel Cells for Homes and Hospitals. **IEEE Spectrum**, v. 36, n. 5, p. 45–52, maio 1999.

WU, J. et al. The performance of solid oxide fuel cells with Mn–Co electroplated interconnect as cathode current collector. **Journal of Power Sources**, v. 189, n. 2, p. 1106–1113, 15 abr. 2009.

WU, J. et al. Investigation of Mn/Co coated T441 alloy as SOFC interconnect by on-cell tests. **International Journal of Hydrogen Energy**, Emerging Materials Technology: Materials in Clean Power System. v. 36, n. 7, p. 4525–4529, abr. 2011.

WU, J.; LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 4, p. 293–305, abr. 2010.

XIN, X. et al. A high performance nano-structure conductive coating on a Crofer22APU alloy fabricated by a novel spinel powder reduction coating technique. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 1, p. 40–43, jan. 2010.

XIN, X. et al. Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, 11th China Hydrogen Energy Conference. v. 37, n. 1, p. 471–476, jan. 2012.

XU, Y. et al. Cu doped Mn–Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 561–564, 16 jun. 2011.

YANG, Y.-J. et al. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. **Solid State Ionics**, Proceedings of the 12th International Conference on Solid State. v. 135, n. 1–4, p. 475–479, 1 nov. 2000.

YANG, Z. et al. Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 9, p. A1896–A1901, 9 jan. 2005.

YANG, Z. et al. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. **Surface and Coatings Technology**, Proceedings of the 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF 2006 The 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. v. 201, n. 7, p. 4476–4483, 20 dez. 2006.

YANG, Z. et al. (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, TMS06: Symposium on Materials in Clean Power Systems. v. 32, n. 16, p. 3648–3654, nov. 2007.

YANG, Z. Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 1, p. 39–54, 1 jan. 2008.

YANG, Z. et al. Ce-Modified (Mn,Co)₃O₄ Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, n. 8, p. B140–B143, 8 jan. 2008a.

YANG, Z. et al. Investigation of iron–chromium–niobium–titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications. **Journal of Power Sources**, v. 183, n. 2, p. 660–667, 1 set. 2008b.

YANG, Z.; XIA, G.; STEVENSON, J. W. Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 3, p. A168–A170, 3 jan. 2005.

YUN, D. W. et al. Molybdenum effect on oxidation resistance and electric conduction of ferritic stainless steel for SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, Proceedings of the Symposium on Hydrogen Production and Applications at the 240th American Chemical Society National Meeting, August 22–26, 2010, Boston, Massachusetts, USA. v. 37, n. 13, p. 10328–10336, jul. 2012.

ZG, Y. et al. Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152,

n. 9, p. A1896–A1901, 2005.

ZHANG, H. H.; ZENG, C. L. Preparation and performances of Co–Mn spinel coating on a ferritic stainless steel interconnect material for solid oxide fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 252, p. 122–129, 15 abr. 2014.

ZHANG, W. et al. NiMn₂O₄ spinel as an alternative coating material for metallic interconnects of intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 13, p. 5591–5594, 1 jul. 2011.

ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering: A**, v. 348, n. 1–2, p. 227–243, 15 maio 2003a.

ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 6, p. 957–972, 26 maio 2003b.