

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE INTERCONECTORES METÁLICOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ALTAS TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO¹

*Fernanda Cendon Gil Ferreira²
Antonio Ladeira da Silva³
José Geraldo de Melo Furtado⁴
Guilherme Fleury Wanderley Soares⁵*

Resumo

Aços inoxidáveis ferríticos têm sido utilizados na confecção de interconectores de células a combustível (CaC) de alta temperatura de operação, em substituição aos materiais cerâmicos, os quais são de difícil e onerosa produção. Contudo, em temperaturas elevadas, da ordem de 700°C-850°C, estes aços sofrem degradação que resulta em aumento da resistividade elétrica, perdas por corrosão e redução da vida útil das CaC. Neste trabalho se avalia o uso de recobrimentos de cobre e de níquel, com partículas de La₂O₃, Y₂O₃, CeO₂ e LaCrO₃, aplicados por eletrodeposição sobre aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU[®]. Os corpos de prova produzidos foram avaliados por microscopia, por gravimetria e por caracterização eletrotérmica. Os melhores resultados foram obtidos com os sistemas Ni/Crofer22APU[®], Cu/Crofer22APU[®] e Ni/AISI 441, com partículas de LaCrO₃ e CeO₂. Valores de resistência elétrica específica por área inferiores a 10 mΩ.cm² foram obtidos.

Palavras-chave: Interconectores metálicos; Células a combustível; Revestimentos conjugados; Eletrodeposição.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF METALLIC INTERCONNECTS FOR HIGH TEMPERATURE OPERATION FUEL CELLS

Abstract

Ferritic stainless steels have been used in the making of high temperature operation fuel cells (FC) interconnects, replacing the ceramic materials, which are of difficult and costly production. However, at high temperatures, on the order of 700°C-850°C, these steels undergo degradation resulting in increased electrical resistivity, corrosion losses and reduce the life of the FC. This paper evaluates the use of coatings of copper and nickel, with particles of La₂O₃, Y₂O₃, CeO₂ and LaCrO₃ applied by electroplating on ferritic stainless steels AISI 430, AISI 441 and Crofer22APU[®]. The specimens produced were evaluated by microscopy, gravimetrically and by electrothermal characterization. The best results were obtained with systems Ni/Crofer22APU[®], Cu/Crofer22APU[®] and Ni/AISI441 with LaCrO₃ and CeO₂ particles. Area specific electric resistance values below 10 mΩ.cm² were obtained.

Key words: Metallic interconnects; Fuel cells; Composite coating; Electrodeposition.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Estudante de Engenharia de Produção, estagiária do Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Estudante de Engenharia Química, estagiário do Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro Químico, D.Sc., Pesquisador do Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Pesquisador do Cepel, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) é uma promissora tecnologia para geração de energia elétrica, constituindo-se, em conjunto com a célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF), na classe de células a combustível (CaC) de alta temperatura de operação, que são adequadas para aplicação em geração estacionária de energia em sistemas de cogeração e ciclo combinado.⁽¹⁾ Um sistema CaCOS é constituído de pelo menos sete componentes básicos: alimentação de combustível, anodo, eletrólito (separando os dois eletrodos), catodo, alimentação do agente oxidante (normalmente ar) e dois interconectores, que possibilitam a conexão elétrica das CaCOS unitárias, formando um empilhamento (*stack*) de CaCOS (Figura 1), o qual é um gerador de potência elétrica.⁽²⁻⁴⁾

Com a possibilidade de redução da temperatura de operação das CaCOS de 900°C-1.000°C para 650°C-800°C, em função de aperfeiçoamentos construtivos do dispositivo que permitiram o emprego de eletrólitos de reduzidas espessuras, os quais não necessitam de temperaturas de operação tão elevadas quanto àquelas da primeira geração de CaCOS, tornou-se possível utilizar-se interconectores metálicos ao invés dos interconectores cerâmicos à base de cromita de lantânio, o que pode representar significativos ganhos em termos da fabricação e do desempenho operacional das CaCOS.⁽⁴⁻⁶⁾ Nos últimos anos, aços inoxidáveis ferríticos (AIF) têm sido intensamente considerados para esta aplicação.⁽⁵⁻⁹⁾ Contudo, a cerca de 800°C, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam problemas causados pela volatilização do Cr neles contido e pelo excessivo crescimento da camada do óxido de cromo (Cr₂O₃), de alta resistividade elétrica, a qual tende a aumentar a resistência elétrica de contato (REC) entre o interconector e os eletrodos da CaCOS, causando perda de desempenho e favorecendo a degradação do dispositivo.⁽⁵⁾ Interconectores metálicos à base de aços inoxidáveis são também empregados nas CaCCF.

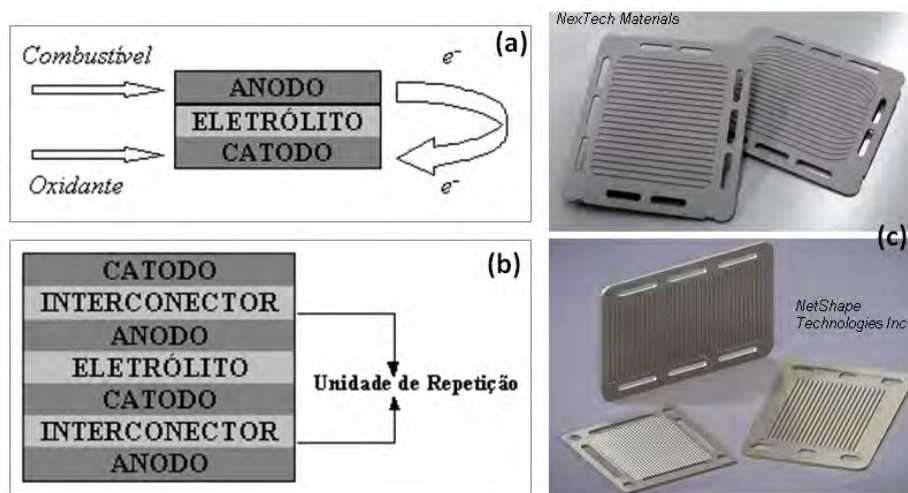


Figura 1. (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível;⁽³⁾ (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS);⁽³⁾ (c) Exemplos de interconectores metálicos para CaCOS.

Uma solução que tem sido proposta consiste em recobrir o aço inoxidável com metais, tais como o níquel, o cobalto ou o cobre, incorporando ainda partículas de óxidos de terras-raras (tais como Ce, La, Y).^(5,6,10) A camada metálica, que logo se oxida completamente, no caso, para NiO, CuO e Co₃O₄, os quais são

semicondutores e apresentam boa condutividade elétrica a 800°C, atua como barreira à volatilização do Cr a partir do substrato de AIF. As partículas de óxidos de terras-raras (também semicondutores compostos) incorporadas à camada, mesmo em pequenos teores, reduzem o crescimento da camada de Cr₂O₃, melhoram sua aderência ao substrato e diminuem a degradação do contato elétrico, que ocorre pela oxidação ao longo do tempo.^(5,11) Revisões abrangentes acerca de recobrimentos sobre interconectores metálicos e processos de fabricação podem ser encontradas nos trabalhos de Shaigan et al.⁽⁵⁾ e Wu e Liu.⁽⁶⁾

Seja qual for o processo de fabricação dos interconectores, a caracterização de dois parâmetros básicos é fundamental para avaliar o desempenho deste componente para CaCOS: (i) a determinação da constante parabólica de oxidação (k_p), mediante a realização de ensaios termogravimétricos e (ii) a determinação da resistência elétrica específica por área (REA), usualmente a 800°C, por meio de testes eletrotérmicos. Adicionalmente, outros parâmetros podem também ser considerados para a avaliação de materiais para interconectores de CaCOS, notadamente (iii) a espessura da camada de óxido de cromo, a qual pode ser determinada por microscopia ou estimada a partir do conhecimento de k_p ; (iv) o teor de cromo volatilizado (espécies gasosas do tipo Cr⁶⁺), o qual é geralmente obtido a partir de análises químicas que envolvem o recolhimento dos gases emanados do aquecimento do material; e (v) o coeficiente de expansão térmica (CET), o qual é um importante parâmetro que condiciona a montagem e operação do empilhamento, uma vez que os componentes da CaCOS devem apresentar valores de CET bem próximos, de forma a minimizar a ocorrência de falhas de origem térmica que podem resultar no colapso estrutural do dispositivo.^(5,12) Além disso, o emprego de diversas técnicas de microscopia também permite caracterizar estes interconectores.

Neste contexto, no presente trabalho o uso de recobrimentos ou revestimentos de cobre e de níquel, com partículas de La₂O₃, Y₂O₃, CeO₂ ou LaCrO₃, aplicados por eletrodeposição sobre aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU[®], foi avaliado mediante análises gravimétricas, eletrotérmicas e microscópicas. Os substratos (AIF) escolhidos são representativos do universo de materiais metálicos que têm sido considerados para uso em CaCOS: o AISI 430 é um dos aços de baixo custo mais empregados em atividades industriais, sendo uma possível opção de menor custo para aplicação em interconectores, o AISI 441 é o que tem sido mais considerado para uso em interconectores de CaCOS e o Crofer22APU[®] é um aço que foi especialmente desenvolvido para esta aplicação em regime de temperaturas elevadas.^(5,11)

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras (corpos de prova, CP) dos aços AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU[®] com 15 mm (comprimento) x 10 mm (largura) x 1 mm (espessura) foram confeccionados a partir das respectivas chapas originais com 1 mm de espessura, mediante lixamento com lixas metalográficas #600 e #1200. Tais amostras foram recobertas, por eletrodeposição, com uma camada de 7 µm a 10 µm de Ni ou de Cu em banhos de sulfato de níquel ou sulfato de cobre, respectivamente. A concentração de partículas de óxidos em suspensão nos banhos foi de (30,0±0,5) g/litro. A escolha dos parâmetros de deposição tais como a composição exata dos banhos, pH, temperatura e densidade de corrente elétrica foi realizada por experimentação, buscando-se obter camadas com baixa porosidade, que não descolassem ou desprendessem do substrato metálico e que apresentassem adequada incorporação

das partículas de óxidos. De uma maneira geral, as eletrodeposições com Ni foram realizadas a 50°C e pH igual a 6,0, ao passo que as eletrodeposições com Cu foram realizadas à temperatura ambiente e pH igual a 3,5. Na Figura 2 são mostrados alguns CPs e parte do aparato experimental empregado no processo de eletrodeposição (porta-amostra, banhos, aparato).

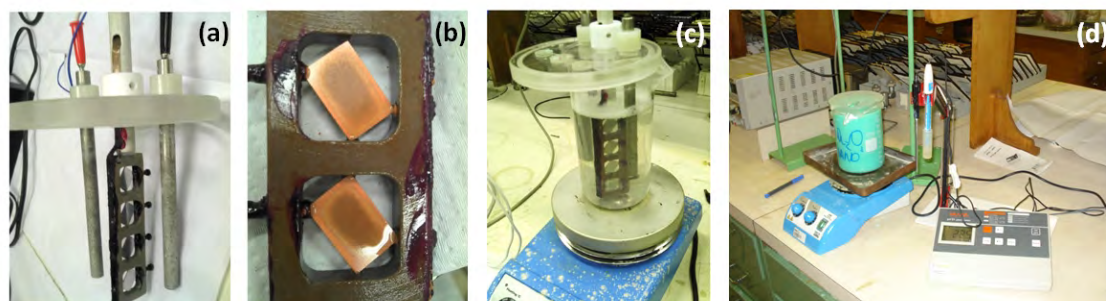


Figura 2. (a) Corpos de prova no porta-amostra para deposição (entre os eletrodos); (b) Corpos de prova após eletrodeposição (neste caso, camada de Cu-CeO₂); (c) Limpeza e desengorduramento; (d) Aparato para o processo de eletrodeposição (aquecimento, agitação, controle de pH).

Os ensaios de oxidação foram efetuados num forno tipo mufla ao ar e a 800°C, com pesagem de cada CP em balança analítica de cinco casas decimais em intervalos de tempo específicos ao longo do período de 1.500 horas.

O aspecto microscópico das camadas depositadas e o grau de incorporação das partículas foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). A caracterização eletrotérmica permitiu a determinação da resistência elétrica específica por área (REA) e a Figura 3 mostra um esquema acerca da configuração utilizada na medição da REA, bem como o respectivo porta-amostra, o forno e os equipamentos de medição (eletrômetros) empregados.

Tanto para os ensaios de oxidação quanto para a medição da REA diversos CPs foram avaliados e todos os respectivos valores numéricos que serão apresentados a frente são valores médios considerados em conjunto com suas respectivas faixas de dispersão absoluta (nos gráficos são as barras de dispersão) em relação a estes valores médios. Para todos os sistemas que utilizam níquel como metal base do recobrimento, bem como para os sistemas com Cu/LaCrO₃ e com Cu/CeO₂, oito amostras (CPs) foram avaliadas para cada caso AlF/metal/óxido; para os demais sistemas foram avaliadas seis amostras para cada caso.

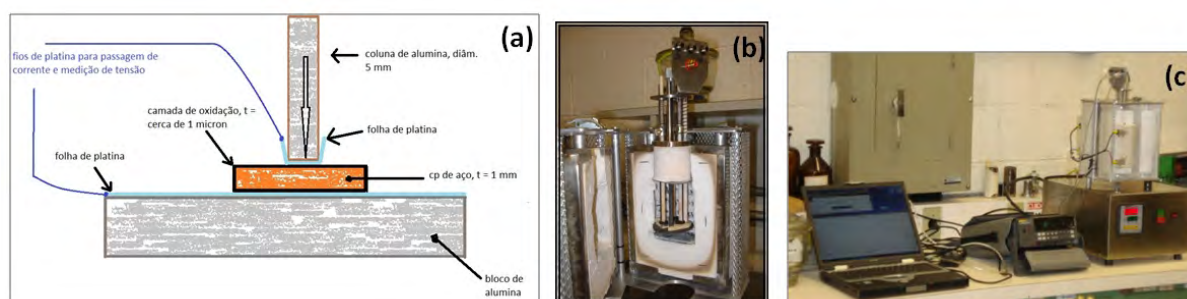


Figura 3. (a) Esquema acerca da medição da resistência elétrica específica por área (REA); (b) Dispositivo/porta-amostra (alojado no forno) para medição de REA; (c) Aparato empregado na medição da REA.

3 RESULTADOS

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos através da caracterização gravimétrica dos CPs submetidos ao ensaio de oxidação a 800°C, mostrando as respectivas curvas de ganho de massa versus tempo para as amostras de aços AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU®, sem e com revestimentos, ao ar. A partir destes resultados foi possível determinar os valores da constante parabólica de oxidação para os sistemas estudados (Tabela 1).

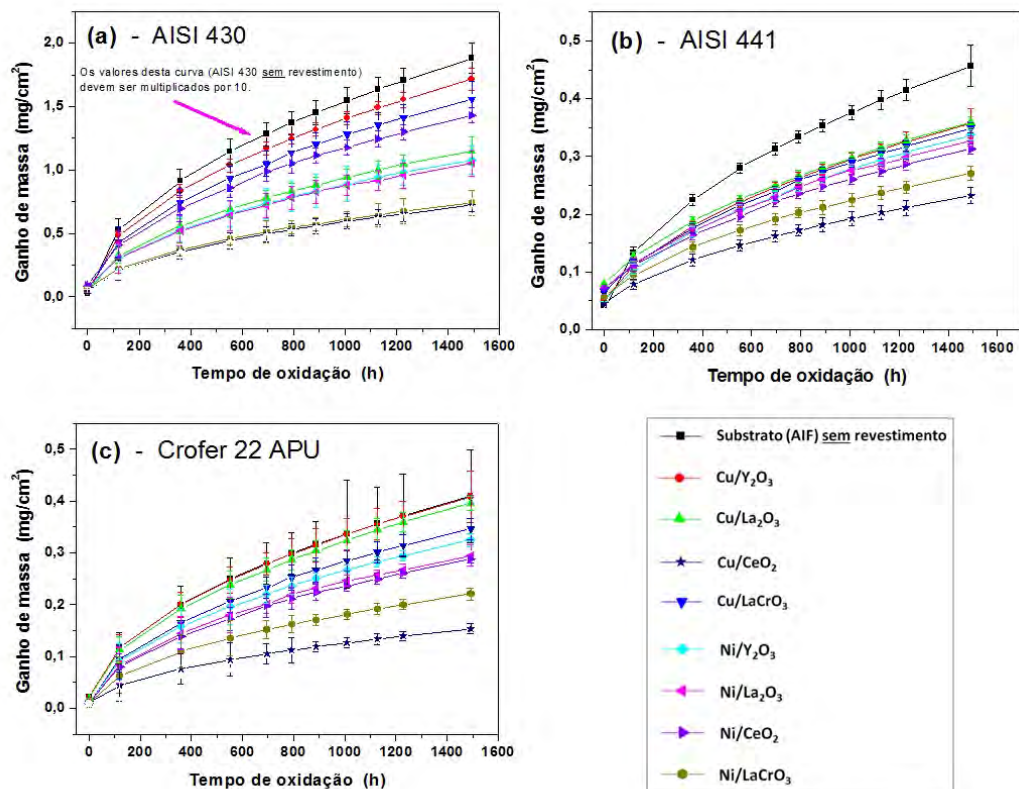


Figura 4. Resultados acerca do ganho de massa de amostras dos sistemas estudados ao longo de 1.500 horas de ensaio de oxidação ao ar e a 800°C.

Tabela 1. Valores do parâmetro k_p (constante parabólica de oxidação) para os sistemas estudados

k_p ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$) $\times 10^{-14}$ *	Substrato – Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)		
	AISI 430	AISI 441	Crofer 22 APU®
<i>Sem revestimento</i> *	$6,30 \times 10^{-3}$	$8,78 \times 10^{-14}$	$6,02 \times 10^{-14}$
Revestimentos			
Ni/La ₂ O ₃	10,40	1,70	1,49
Ni/CeO ₂	23,52	1,33	0,93
Ni/LaCrO ₃	9,84	0,98	0,45
Ni/Y ₂ O ₃	20,50	1,89	1,62
Cu/La ₂ O ₃	21,12	2,11	2,16
Cu/CeO ₂	9,10	0,42	0,19
Cu/LaCrO ₃	36,85	2,01	1,91
Cu/Y ₂ O ₃	43,80	2,23	2,98

* Os valores de k_p são do tipo $M \times 10^{-14}$, onde M é o valor lido na tabela; exceto para a situação "sem revestimento", para os quais os valores absolutos são lidos diretamente.

A Figura 5 mostra gráficos acerca do comportamento da resistência elétrica específica por área, para até 800 horas de exposição dos CPs ao ensaio de

oxidação a 800°C ao ar, para as amostras de aços AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU[®] sem e com revestimentos. Já a Tabela 2 mostra os resultados finais, após as 800 h, em termos de REA [(mΩ.cm²)] obtidos.

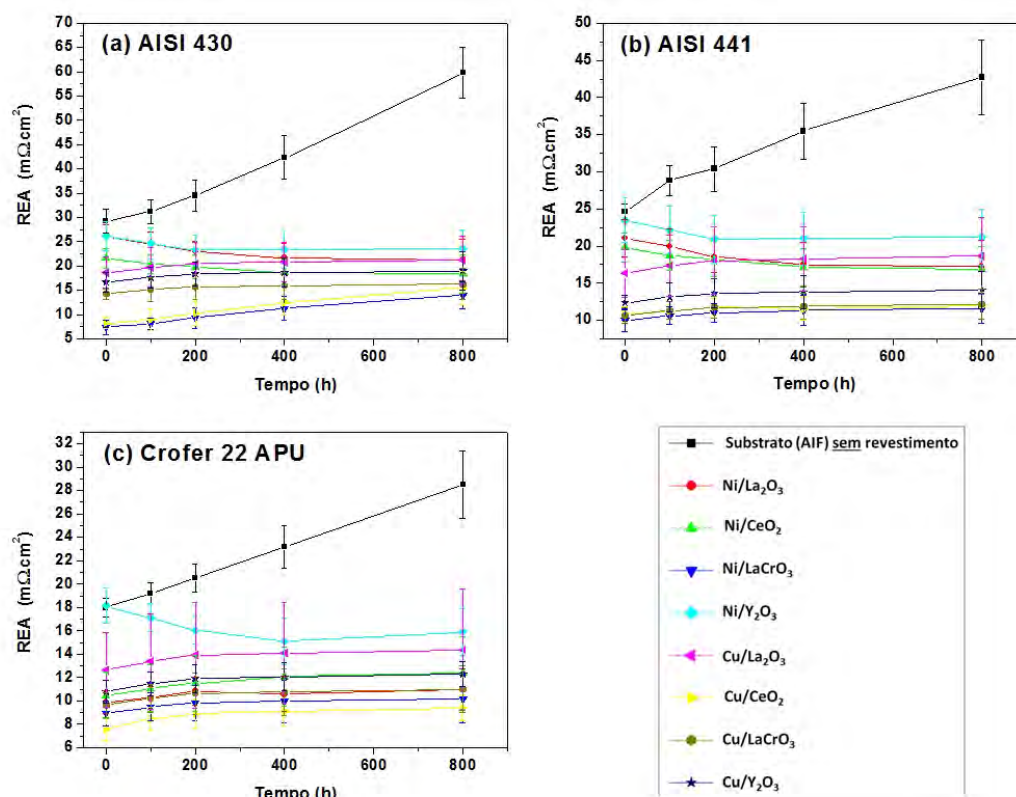


Figura 5. Resultados acerca do comportamento da resistência elétrica específica por área de amostras dos sistemas estudados ao longo de 800 horas de ensaio de oxidação ao ar e a 800°C.

Tabela 2. Valores de REA a 800°C e após 800 h em ensaio de oxidação para os sistemas estudados

REA (mΩ.cm ²)	Substrato – Aço Inoxidável Ferrítico (AIF)		
	AISI 430	AISI 441	Crofer 22 APU [®]
<i>Sem revestimento</i>	59,8 ± 5,2	42,7 ± 5,0	28,5 ± 2,9
<i>Revestimentos</i>			
Ni/La ₂ O ₃	21,3 ± 4,2	17,2 ± 3,6	10,9 ± 1,8
Ni/CeO ₂	18,4 ± 4,0	16,9 ± 3,1	12,4 ± 3,1
Ni/LaCrO ₃	14,0 ± 2,9	11,6 ± 2,0	10,2 ± 2,0
Ni/Y ₂ O ₃	23,5 ± 4,0	21,2 ± 3,8	15,9 ± 2,0
Cu/La ₂ O ₃	21,2 ± 4,9	18,7 ± 5,2	14,4 ± 5,2
Cu/CeO ₂	15,4 ± 3,4	12,0 ± 1,8	9,4 ± 1,1
Cu/LaCrO ₃	16,2 ± 3,2	12,1 ± 2,0	11,0 ± 2,2
Cu/Y ₂ O ₃	19,0 ± 4,2	14,1 ± 2,5	12,3 ± 1,1

4 DISCUSSÃO

Historicamente, as ligas metálicas inicialmente estudadas para emprego como interconectores foram aquelas que já eram empregadas em altas temperaturas em diversas aplicações, tais como os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, as chamadas superligas de alto teor de níquel (como Inconel e Haynes 230) e as ligas com alto teor de cromo (> 30% Cr).^(5,6,13,14) De uma maneira geral, as ligas resistentes à oxidação em alta temperatura devem esta qualidade à formação de

óxidos de cromo, de alumínio ou de silício em sua superfície. No entanto, para uso em interconectores devem ser descartadas as ligas cuja resistência à oxidação seja baseada no alumínio ou no silício, devido à alta resistividade elétrica dos óxidos destes elementos. Os aços inoxidáveis austeníticos e as superligas baseadas em níquel não se mostram adequados devido à grande discrepância dos seus coeficientes de expansão térmica em relação aos materiais cerâmicos utilizados nos demais componentes das CaCOS. As ligas com alto teor de cromo são muito duras e frágeis, apresentando dificuldades de confecção de partes complexas. Além disto, a camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) de alta pureza formada na superfície destas ligas tem maior propensão à vaporização (provocando a contaminação do catodo) e menor condutividade elétrica do que a camada de oxidação em outras ligas que contêm teores relativamente relevantes de outros elementos além do cromo. Portanto, quase toda a pesquisa em interconectores metálicos é concentrada no emprego de aços inoxidáveis ferríticos, as quais contêm de 16% a 27% de Cr.^(5,11)

Ao serem expostos a uma atmosfera contendo oxigênio em alta temperatura, os aços inoxidáveis ferríticos formam uma camada protetora de óxido composta principalmente de Cr_2O_3 . Passada uma fase inicial relativamente curta de formação da camada, o seu crescimento ocorre mais lentamente, por processos difusionais. A cinética de oxidação na segunda fase apresenta uma dependência parabólica com o tempo.^(5,15) A mesma evolução é observada quando se mede o ganho de massa da amostra de aço, ao invés da espessura da camada. Os gráficos mostrados na Figura 4 evidenciam o ganho de massa que ocorre mediante a oxidação do material em temperatura elevada (800°C), tipicamente a temperatura de operação da CaCOS em regime.

Com base nos resultados de ganho de massa em função do tempo de oxidação, as curvas podem ser representadas por equações de crescimento parabólico do tipo:

$$(\Delta M/A)^2 = k_0 + k_p \cdot t, \quad (1)$$

Onde, ΔM [g] é o ganho de massa, A [cm^2] é a área exposta à oxidação, k_0 é constante [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$] (valor inicial), k_p é a constante parabólica de oxidação [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$] e t [s] é o tempo.

O aumento da espessura da camada de oxidação leva ao aumento da resistência elétrica da mesma, o que é indesejável. À parte esta questão, a espessura alcançada pela camada de óxido ao longo do tempo de operação da CaCOS deve ser tão pequena quanto possível, restrição esta automaticamente aplicável ao ganho de massa específico. O crescimento excessivo da camada de óxido resulta em alterações dimensionais e facilita seu desprendimento (*spalling*) total ou parcial do substrato, devido a tensões térmicas, além de poder bloquear os canais de ar e combustível do interconector. Baseando-se nesta restrição, atualmente considera-se que a constante parabólica de oxidação na temperatura de operação deve ser menor que $1 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ e, idealmente, menor que $1 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Estes valores limites derivam de cálculos da espessura da camada de óxido ao fim de 40.000h de operação,⁽¹⁵⁾ que é uma meta convencionalmente adotada para a mínima vida útil da CaCOS.^(5,6,11)

A partir dos gráficos da Figura 4 nota-se que os ganhos de massa para todos os CPs que têm o AISI 430 como substrato são significativamente maiores quando comparados aos sistemas baseados no AISI 441 ou no Crofer22APU[®], quatro a cinco vezes em geral (mas chegando a ser superior a quarenta vezes no caso sem revestimento). Os comportamentos dos sistemas com os substratos AISI 441 e Crofer22APU[®] são bastante semelhantes, mas com uma maior dispersão dos

resultados deste segundo em relação ao AISI 441 para os casos sem revestimento e com $\text{Cu/Y}_2\text{O}_3$ como revestimento. Os melhores resultados em termos do comportamento associado à minimização do ganho de massa foram obtidos para os sistemas AISI 441 e Crofer22APU[®] revestidos por Cu/CeO_2 e Ni/LaCrO_3 . É interessante notar que, ainda que resultando em maiores valores de ganho de massa, estes também foram os melhores revestimentos para o substrato AISI 430. Os valores de k_p , obtidos a partir dos resultados mostrados na Figura 4 e mediante regressão com base na Equação 1, apresentados na Tabela 1 corroboram estas afirmações, pois, de fato, apenas para os sistemas $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu/Y}_2\text{O}_3$ os valores de k_p foram menores (mas, ainda assim muito próximos) para o AIF AISI 441. Todos os demais revestimentos resultaram em menores valores de k_p quando o substrato foi o Crofer22APU[®]. Notadamente, o Crofer22APU[®] revestido com Cu/CeO_2 ou com Ni/LaCrO_3 resultaram em valores de k_p iguais a, respectivamente, $0,19 \times 10^{-14}$ e $0,45 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, denotando resultados condizentes com a meta geralmente considerada; contudo, ainda avaliados numa faixa menor de tempo.

Como um resultado do crescimento da camada de óxidos, relacionado ao ganho de massa acima considerado, ocorre um incremento da resistividade elétrica da camada superficial do material do interconector, o que para uma CaCOS acaba por promover o aumento da REC entre os componentes da CaCOS unitária e de todo o empilhamento, resultando em perdas de desempenho e de eficiência. Dessa forma, a análise da REA dos interconectores é fundamental. Nas avaliações de interconectores metálicos, costuma-se medir a evolução da REA com a oxidação através de um arranjo como exemplificado na Figura 3a. A medição é efetuada na temperatura de interesse, que é de 800°C em praticamente todos os trabalhos reportados da literatura. Calcula-se a resistência elétrica total a partir da diferença de tensão entre os terminais de platina ao se passar uma corrente elétrica pelo arranjo com densidade tipicamente na faixa de $0,2\text{-}0,3 \text{ A/cm}^2$, aplicando-se uma carga compressiva de cerca de $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ para assegurar um bom contato elétrico.^(5,14,16) A resistência dos fios, lâmina, malha ou pasta de platina bem como do seu contato com os interconectores é desprezada ou estimada por ensaios à parte. De acordo com a literatura^(5,6,11,14), é geralmente aceito que a REA não deve exceder a $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ em 40.000 h de operação. Este limite provém de uma meta estabelecida pelo DoE (Departamento de Energia, dos EUA) em seu programa SECA (*State Energy Conversion Alliance*) de desenvolvimento de CaCOS.⁽¹⁷⁾

Dos resultados apresentados na Figura 5 se verifica que, para todos os casos estudados, a adoção de revestimentos permitiu reduzir significativamente os valores de REA ao longo de toda a faixa de tempo considerada. Da mesma forma que na avaliação de ganho de massa os melhores resultados, relacionados à minimização da REA, foram obtidos com os sistemas AISI 441 e Crofer22APU[®] revestidos por Cu/CeO_2 e Ni/LaCrO_3 . Evidentemente, estes resultados estão relacionados, pois se espera que os materiais ou interconectores que apresentam menores ganhos de massa (menores espessuras de camadas de óxidos) resultem igualmente em menores valores da REA, o que, de fato, ficou evidenciado nos resultados mostrados na Figura 5 e na Tabela 2. Para o substrato AISI 430 revestido com Ni/LaCrO_3 os valores de REA obtidos são semelhantes àqueles obtidos por Shaigan⁽¹⁴⁾ que também estudou este sistema, da mesma forma produzido por eletrodeposição, mostrando igualmente que a resistência à oxidação pode ser incrementada mediante a dispersão de partículas de LaCrO_3 no revestimento de níquel. A julgar pelos valores apresentados nas Tabelas 1 e 2 esta observação tem um caráter geral para todos os sistemas estudados no presente trabalho,

corroborando a tendência indicada em diversos trabalhos,^(5,6,8,14) ainda que aperfeiçoamentos de processo e caracterização em longa duração devam ser considerados, como de resto ocorre nos principais trabalhos acerca de interconectores metálicos.^(5-9,15,16) Já Yan⁽¹⁸⁾ avaliou o uso direto de recobrimentos cerâmicos de Y_2O_3 e CeO_2 sobre AISI 430 e mediante testes de oxidação encontrou valores de k_p na faixa $2-5 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ significativamente inferiores aos obtidos para o revestimento metal-cerâmica no presente estudo. Trabalhos que pretendem aperfeiçoar as propriedades do AIF AISI 430, reduzindo a degradação e adequando-o ao uso em CaCOS permanecem na ordem do dia, mesmo frente aos melhores resultados conseguidos com outras ligas, uma vez que este é um material de menor custo.^(5,6)

A partir dos valores numéricos de REA, após 800h em oxidação (Tabela 2), excluindo-se as situações sem revestimento, nota-se que para os CPs baseados no Crofer22APU[®] o intervalo global de variação (considerando as dispersões sobre os valores médios) da REA, de 8,3 a 19,6, é ligeiramente mais estreito, quando comparados aos sistemas com AISI 430 e AISI 441, respectivamente 1,1-27,5 e 9,6-23,9. Mas, de forma geral, vê-se que para os três substratos ocorre significativa redução dos valores de REA (após 800 h) para todos os revestimentos quando em comparação com os respectivos substratos sem revestimentos, denotando que, dessa forma, todos os revestimentos considerados cumpriram sua função básica de preservar os substratos de AIF ao longo do tempo de envelhecimento considerado no presente trabalho. Entretanto, certamente muita otimização ainda deve ser considerada, pois, após 800 h, todos os valores da Tabela 2 são inferiores a $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, mas este intervalo de tempo é cinquenta vezes menor que o mínimo considerado na literatura, ainda que os gráficos apresentados na Figura 5 indiquem praticamente uma estabilização dos valores de REA após cerca de 400 h de ensaio. Contudo, para os sistemas avaliados neste trabalho, testes com maiores tempos de exposição estão sendo efetuados.

O valor da REA para o interconector e sua camada de óxido depende da espessura da camada de óxido, da sua condutividade e também da presença ou ausência de trincas, descontinuidades e vazios no interior da camada de óxido ou na sua interface com o substrato metálico.^(14,19) Dessa forma, características morfológicas e estruturais também influenciam os valores da REA. A Figura 6 exemplifica o caso de uma análise composicional por MEV/EDS para um dos sistemas estudados. Nota-se que, no caso, a dispersão do óxido de terras-raras é consideravelmente mais esparsa em comparação com a do Ni, ainda que a meta de incorporação tenha sido atingida. De fato, para o sistema em questão (Ni/La₂O₃/AISI 441) o teor incorporado é condizente com os bons resultados alcançados após o ensaio de oxidação a 800°C, traduzidos num valor médio de REA igual a $17,2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e k_p igual a $1,70 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, ainda que ambos necessitem ser avaliados em testes de longa duração e o valor de k_p precise ainda ser reduzido. É razoável supor que tais objetivos possam se beneficiar do incremento da homogeneidade composicional exemplificada na Figura 6.

A Figura 7 mostra algumas fotomicrografias acerca da superfície de amostras de sistemas que também apresentaram bons resultados relativos nos ensaios termogravimétricos e eletrotérmicos. Nota-se, em todos os casos, maior homogeneidade da superfície, ainda que com alguma porosidade (observada, notadamente, nas Figuras 7a Cu/CeO₂/Crofer22APU[®] e 7c Ni/CeO₂/Crofer22APU[®]) e o aparecimento de precipitados (Figura 7d Ni/La₂O₃/AISI441). Certamente, a otimização do processo de eletrodeposição pode contribuir para aperfeiçoar estas

características microscópicas superficiais, proporcionando condições de incrementar o desempenho eletrotérmico do dispositivo. De fato, o objetivo do estudo de otimização de processo (no caso, de eletrodeposição) é aumentar a uniformidade dos resultados, reduzindo tanto a heterogeneidade físico-química dos revestimentos metal/óxido metálico sobre os substratos quanto à variabilidade estatística destes resultados. Nos trabalhos de Jablonski e Alman^(20,21) com Crofer22APU[®] revestido com óxidos de Ce, Y e La, além de ligas Ni-(18-25)Mo-(8-15)Cr-1Ti-0,5Mn, também foram obtidos, em testes de oxidação a 800°C, mas em tempos inferiores ao considerado no presente trabalho, valores de REA condizentes com os reportados neste trabalho. Situação semelhante pode ser vista no trabalho de Li *et al.*⁽²²⁾ que avaliaram ligas especialmente desenvolvidas para aplicações em células a combustível de alta temperatura de operação.



Eletrodeposição de Ni-La₂O₃ sobre aço AISI 441 - Mapeamento do Ni (centro) e do La (direita), fotomicrografia MEV/SE (esquerda). Teor de La = 5%. MEV, 2000x

Figura 6. Exemplo de resultados de caracterização composicional microelementar por MEV/EDS.

Em todo caso, o objetivo último da otimização de processo é evitar a ocorrência de falhas no processo de revestimento que podem comprometer a qualidade dos interconectores obtidos. Falhas estas que podem ser evidenciadas logo após o processo de fabricação, o que resulta em descarte e aumento de custos, ao apenas verificadas após ensaios de oxidação em temperaturas elevadas ou no próprio regime de operação, o que resulta em falhas eletrotermomecânicas, ocasionado perdas de desempenho ou mesmo da destruição do dispositivo e da CaCOS. Na Figura 8 são mostrados alguns exemplos destes defeitos. Na Figura 8a tem-se uma amostra de aço AISI 441 (escura, com pontos brilhantes de descolamento de revestimento) após 1.500 h de oxidação a 800°C. A amostra apresenta descolamentos pontuais da camada de oxidação depois de retirada do forno e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Já na Figura 8b verifica-se a desagregação e falta de revestimento nas vizinhanças de uma borda da placa metálica, e nas Figuras 8c e 8d têm-se exemplos de ruptura, fragmentação e descolamento do revestimento após 1.500 h de oxidação a 800°C.

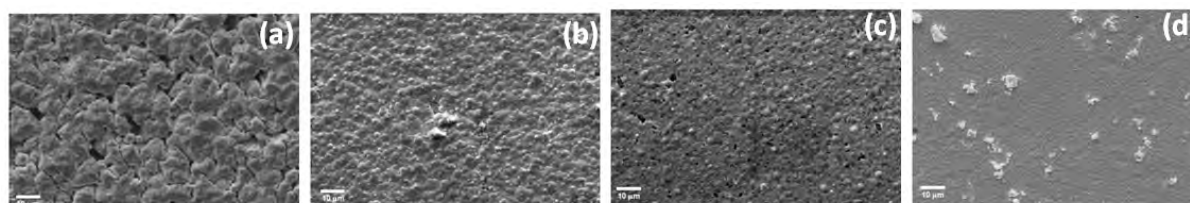


Figura 7. Fotomicrografias que exemplificam a análise por MEV dos sistemas estudados: (a) Cu/CeO₂/Crofer22APU[®]; (b) Ni/LaCrO₃/AISI441; (c) Ni/CeO₂/Crofer22APU[®]; (d) Ni/La₂O₃/AISI441.

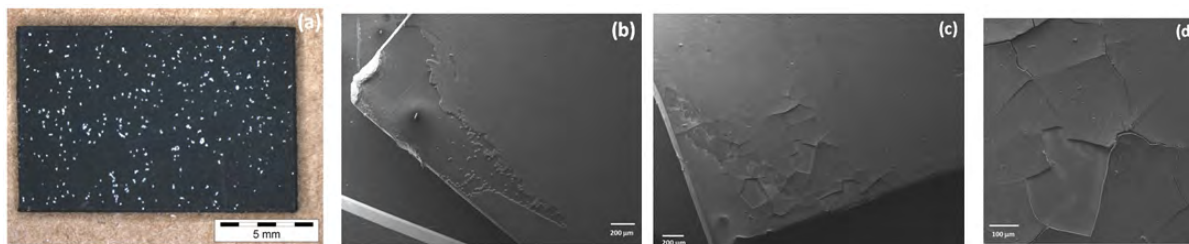


Figura 8. Exemplos de defeitos que podem resultar do processo de eletrodeposição estudado: (a) Amostra de aço AISI 441 (escura, com pontos brilhantes de descolamento) após 1.500 h de oxidação a 800°C. A amostra apresenta descolamentos pontuais da camada de oxidação depois de retirada do forno e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente; (b) desagregação e falta de revestimento nas vizinhanças de uma borda da placa metálica; (c) e (d) ruptura e descolamento do revestimento após 1.500 h de oxidação a 800°C.

5 CONCLUSÃO

A eletrodeposição de níquel e cobre em banhos contendo partículas de óxidos de terras raras em suspensão foi avaliada e permitiu obter camadas compósitas que oferecem perspectivas de proteção a interconectores de aços inoxidáveis ferríticos, empregados em células a combustível de óxido sólido, contra os efeitos da prolongada oxidação a 800°C.

Os sistemas metal-partícula que apresentaram melhores resultados, em termos da minimização do crescimento da camada superficial de óxidos e da redução da resistência elétrica específica por área, foram aqueles de fazer uso dos metais níquel e cobre com partículas de cromita de lantânio (LaCrO_3) ou de céria (CeO_2) sobre os aços Crofer22APU[®] e AISI 441. Para tais sistemas foram obtidos valores da constante parabólica de oxidação condizentes com as metas internacionalmente consideradas na literatura. Estes sistemas serão futura e adicionalmente analisados em ensaios de oxidação e medições de resistência elétrica de contato a 800°C em intervalos de tempo superiores a 2.000 horas.

Estudos de otimização da dispersão das partículas de óxidos de terras-raras em meios para eletrodeposição dos metais cobre e níquel estão sendo efetuados de forma a aperfeiçoar os melhores valores obtidos no presente trabalho, com vistas à redução da resistência elétrica específica por área para valores significativamente inferiores a $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Valores próximos a este foram obtidos para alguns dos sistemas estudados no presente trabalho.

Agradecimentos

Este trabalho se insere numa linha de pesquisa que estava sendo conduzida pelo pesquisador Guilherme Fleury Wanderley Soares quando ele faleceu em outubro de 2011. Muitos experimentos, estudos e anotações foram por ele deixados, constituindo-se na base no presente trabalho, e os demais autores têm procurado dar continuidade a estes estudos e desenvolvimentos. Deixamos aqui registrado nosso agradecimento a nosso profícuo e saudoso amigo.

REFERÊNCIAS

- 1 COTTRELL, C. A., GRASMAN, S. E., THOMAS, M., MARTIN, K. B., SHEFFIELD, J. W. Strategies for stationary and portable fuel cell markets. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 7969-7975, 2011.

- 2 BLUM, L., DEJA, R., PETERS, R., STOLTEN, D. Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 11056-11067, 2011.
- 3 FURTADO, J. G. M., OLIVEIRA, R. N. Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. In: 62^o Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. Anais do 62^o Congresso Anual da ABM, Vitória: ABM, 2007. 1 CD.
- 4 CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 430-442, 2013.
- 5 SHAIGAN, N., QU, W., IVEY, D. G., CHEN, W. 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, p. 1529-1542, 2010.
- 6 WU, J., LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 26, n. 4, p. 293-305, 2010.
- 7 DHEERADHADA, V. S., CAO, H., ALINGER, M. J. Oxidation of ferritic stainless steel interconnects: Thermodynamic and kinetic assessment. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 1975-1982, 2011.
- 8 TONDO, E., BONIARDI, M., CANNOLETTA, D. Electrodeposition of yttria/cobalt oxide and yttria/gold coatings onto ferritic stainless steel for SOFC interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 4772-4778, 2010.
- 9 FROITZHEIM, J., MEIER, G. H., NIEWOLAK, L. Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs. *Journal of Power Sources*, v. 178, p. 163-173, 2008.
- 10 XIN, X., WANG, S., QIAN, J., LIN, C., ZHAN, Z. Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 471-476, 2012.
- 11 SHAO, Z., ZHOU, W., ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, v. 57, p. 804-874, 2012.
- 12 WINCEWICZ, K. C., COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, v. 140, p.280-296, 2005.
- 13 FLORIO, D. Z., VARELA, J. A. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.
- 14 SHAIGAN, N. Protective/Conductive Coatings for Ferritic Stainless Steel Interconnects Used in Solid Oxide Fuel Cells. Tese de Doutorado. University of Alberta, Canada, 2009.
- 15 COOPER, L., BENHADDAD, S., WOOD, A., IVEY, D. G. 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, p. 220-228, 2008.
- 16 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, p. 428-434, 2009.
- 17 DOE. Office of Fossil Energy Fuel Cell Program - 2012 Portfolio. Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). DOE/NETL-2012-1584, p. 116-124, 2012.
- 18 YAN, Y. Protective Coatings of Y₂O₃ and CeO₂ on Porous Stainless Steel Supports for Use in Intermediate Temperature Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells. Dissertação de Mestrado. University of Toronto, Canada, 2012.
- 19 FONTANA, S., AMENDOLA, R., CHEVALIER, S., PICCARDO, P., CABOCHE, G., VIVIANI, M., MOLINS, R., SENNOUR M. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 652-662, 2007.
- 20 JABLONSKI, P. D., ALMAN, D. E. Oxidation resistance and mechanical properties of experimental low coefficient of thermal expansion (CTE) Ni-base alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3705-3712, 2007.

- 21 JABLONSKI, P. D., ALMAN, D. E. The Performance of Ce Surface Treated Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. Office of Fossil Energy, Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). DOE/NETL-TPR-1799 report, 2007.
- 22 LI, Y., WU, J., JOHNSON, C., GEMMEN, R., SCOTT, X. M., LIU, X. Oxidation behavior of metallic interconnects for SOFC in coal syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 1489-1496, 2009.