

# OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO PARA APLICAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS<sup>1</sup>

Gustavo Alberto Ludwig<sup>2</sup>  
Matias De Angelis Korb<sup>3</sup>  
José Carlos de Oliveira Júnior<sup>4</sup>  
Célia de Fraga Malfatti<sup>5</sup>

## Resumo

Os aços inoxidáveis ferríticos vêm sendo utilizados em diversas aplicações, devido a sua boa condutividade elétrica, boa resistência à corrosão e baixo custo, comparativamente a outros tipos de aços inoxidáveis. No entanto, quando utilizados em altas temperaturas, por exemplo, em interconectores metálicos para célula à combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (600°C – 800°C), sofrem o processo de oxidação. Esse processo proporciona o crescimento de uma camada de óxido de cromo, que apresenta elevada resistência elétrica e prejudica o funcionamento do componente e consequentemente da célula a combustível. Neste trabalho, o objetivo é a obtenção de um revestimento protetor ao aço inoxidável do tipo espinélio a base de Fe e Ni (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a partir da técnica de eletrodeposição. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia e à estrutura.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável ferrítico; Revestimento; Espinélio; Eletrodeposição.

## FERRITIC STAINLESS STEEL COATED FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATION

### Abstract

Ferritic stainless steels are being used in many applications due to its good electrical conductivity, oxidation resistance and low cost compared to other kinds of stainless steels. However, when used at high temperatures, for example, as metallic interconnects for intermediate temperature solid oxide fuel cells (600°C - 800°C), it suffers a corrosion process that causes growth to a chromium oxide layer, which has high electrical resistance. The chromium oxide layer compromise the performance of the metallic interconnects and consequently, the performance of the fuel cell. The objective of this work is to obtain a spinel-based Fe and Ni (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) protective coating for the stainless steel, using the electrodeposition process. Morphology and structure of the obtained coatings were characterized in this study.

**Key words:** Ferritic stainless steel; Coating; Spinel; Electrodeposition.

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

<sup>2</sup> Engenharia industrial mecânica. Estudante de mestrado. PPGE3M, DEMET, LAPEC, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Engenharia Metalúrgica. Estudante de doutorado. PPGE3M, DEMET, LAPEC, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>4</sup> Graduando em engenharia metalúrgica. Estudante de graduação. PPGE3M, DEMET, LAPEC, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>5</sup> Engenharia Metalúrgica. Professora Dra.. PPGE3M, DEMET, LAPEC, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) com temperatura de operação entre 800°C – 1.000°C apresentam várias características que as tornam mais atrativas em relação à maioria dos outros tipos de células. Por exemplo, maior eficiência e maior vida útil.<sup>(1)</sup> Esses dispositivos são empilhados em série a fim de atingir tensões suficientes para aplicações práticas, necessitando o uso de interconectores para conectar eletronicamente o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente.<sup>(2)</sup> A redução da temperatura de operação para uma faixa entre 600°C e 800°C, para as células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC), permite a utilização de materiais de menor custo para a fabricação dos componentes e do sistema, como por exemplo, a aplicação de materiais metálicos como interconector.<sup>(3,4)</sup> Os aços inoxidáveis ferríticos estão sendo escolhidos para esta aplicação devido ao seu baixo custo de fabricação em relação às outras ligas (ligas de níquel), sua boa usinabilidade e o seu coeficiente de expansão térmico compatível com os outros componentes. Contudo, sob as condições de operação da célula a combustível esses aços formam uma camada de óxido de cromo, a qual apresenta dois problemas, a volatilidade do Cr e o aumento da resistência elétrica pelo aumento de sua espessura, comprometendo o desempenho do dispositivo. Portanto, para a utilização desse material como interconector é necessário modificar a superfície do aço.<sup>(5,6)</sup> Vários revestimentos, tais como, materiais de elementos reativos,<sup>(7)</sup> perovskitas<sup>(8)</sup> e óxidos do tipo espinélio,<sup>(9)</sup> têm sido aplicados utilizando diferentes técnicas. Entre as técnicas utilizadas para a obtenção dos revestimentos estão: sol – gel,<sup>(10)</sup> deposição química em fase vapor,<sup>(11)</sup> deposição física em fase vapor,<sup>(12)</sup> plasma *spray*,<sup>(13)</sup> *slurry coating*,<sup>(14)</sup> *screen printig*,<sup>(15)</sup> *sputtering*,<sup>(16)</sup> *spray* pirólise<sup>(17)</sup> e eletrodeposição.<sup>(18-20)</sup> A alta densidade, boa aderência com o substrato metálico e boa condutividade elétrica são propriedades que garantem a eficiência dos revestimentos barreiras.<sup>(21)</sup> No entanto, óxidos do tipo espinélio são mais aplicados devido ao seu coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes, estabilidade em temperaturas elevadas. Além disso, os óxidos do tipo espinélios constituem uma barreira eficaz contra a volatilização de cromo e difusão do oxigênio, protegendo dessa forma, o aço inoxidável contra a oxidação e redução da condutividade elétrica.<sup>(22)</sup>

No presente trabalho, revestimentos de Fe-Ni foram depositados sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430, pela técnica de eletrodeposição, com o objetivo de obter óxido do tipo espinélio (NiFe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a partir da conversão térmica da liga metálica. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia e à estrutura.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do Substrato

O aço inoxidável ferrítico AISI 430 foi selecionado como substrato para a obtenção do revestimento. A sua composição química é descrita na Tabela 1. As amostras foram cortadas com dimensão 1x1x0,1 cm, lixadas até a grana #600 utilizando lixa d' água de SiC e limpas com acetona. Além disso, as amostras foram atacadas em uma solução de 5% de HCl, durante 20 segundos.

**Tabela 1.** Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430 (% massa)

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Co	Al	Nb	Fe
16,03	0,05	0,32	0,4	0,01	0,26	0,018	0,001	0,02	Bal.

## 2.2 Eletrodeposição

O método utilizado para a obtenção dos revestimentos do tipo espinélio  $(\text{NiFe})_3\text{O}_4$  foi a técnica de eletrodeposição, onde utilizamos as amostras de aço inoxidável ferrítico como catodo e uma placa de níquel como anodo. A composição da solução preparada como eletrólito está descrita na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição da solução

Sais	Quantidade (g/L)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{H}_3\text{BO}_3$	10

Os filmes foram eletrodepositados em eletrólito com valor de pH de 3,5, sob agitação e temperatura de 60°C. A densidade de corrente aplicada foi de 27 mA/cm<sup>2</sup> por 5 min.

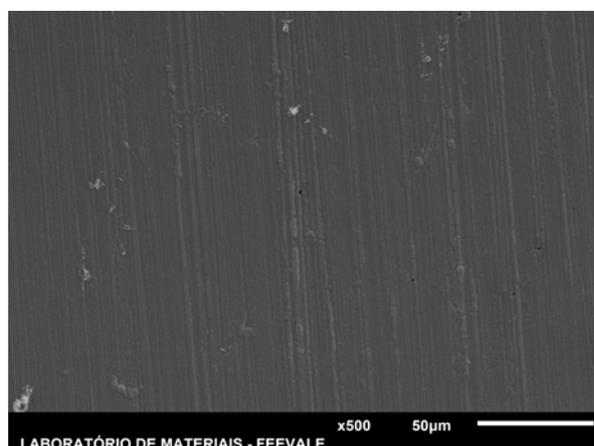
Após a eletrodeposição, os substratos revestidos foram tratados termicamente na temperatura de 900°C durante 2h em um forno a uma taxa de aquecimento de 2°C min<sup>-1</sup> seguido de resfriamento gradual no seu interior, a fim de obter o óxido do tipo espinélio.

## 2.3 Caracterização do Revestimento

Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada (MEV/EDS) aplicando um potencial de 20 kV. Quanto à estrutura, foi analisada pela técnica de difração de raios X (DRX).

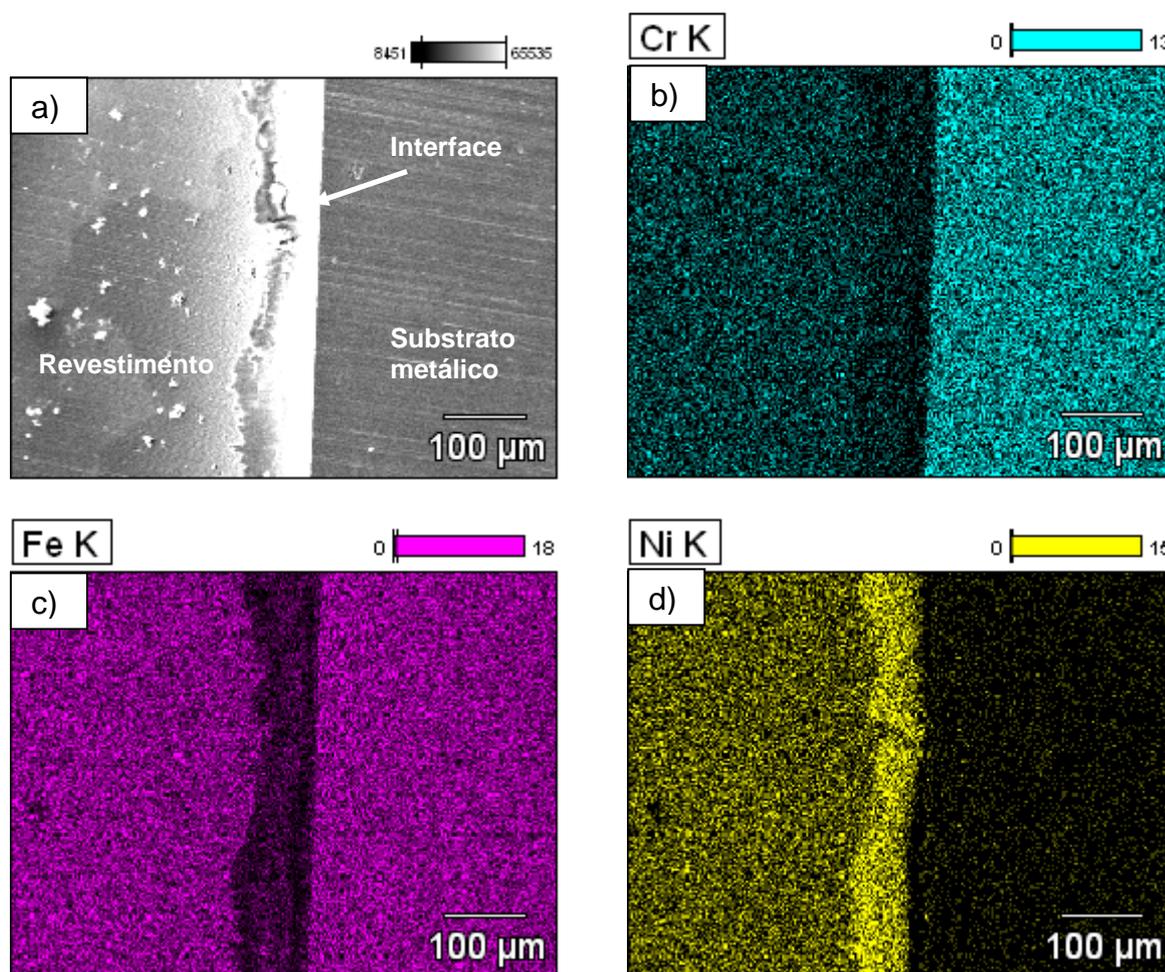
## 3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície do aço inoxidável ferrítico com revestimento de Fe-Ni.



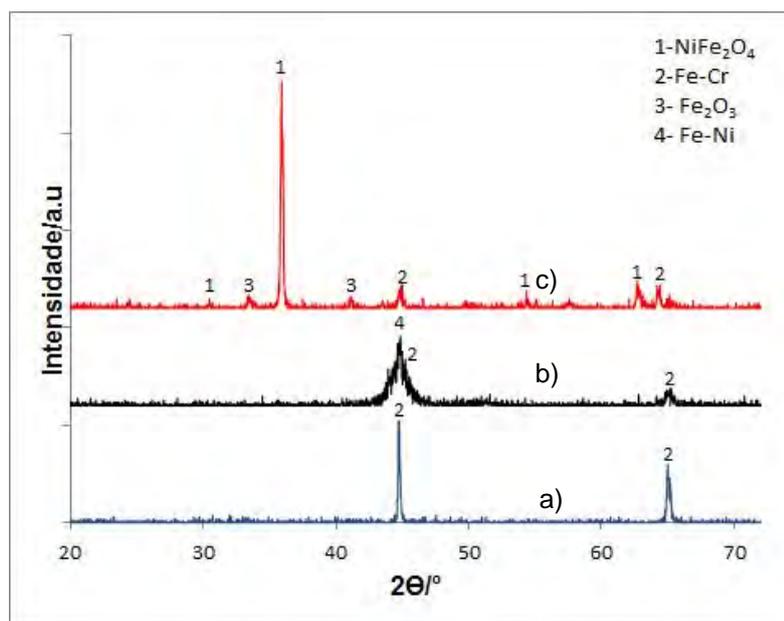
**Figura 1.** Imagem obtida por MEV do substrato metálico com revestimento de Fe-Ni.

A Figura 2 apresenta a análise da distribuição elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva na superfície na interface do substrato metálico em uma região com e sem revestimento de Fe-Ni. Pois a amostra é revestida com uma máscara para delimitar a área a ser revestida



**Figura 2.** Interface do substrato metálico em uma região com e sem revestimento: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Cr, c) imagem de mapeamento do elemento Fe, d) imagem de mapeamento do elemento Ni.

A Figura 3 apresenta a análise por difração de raios-X para o substrato metálico sem revestimento, com revestimento (como eletrodepositada) e após tratamento térmico.



**Figura 3.** Difração de raios-X do substrato metálico: a) sem revestimento, b) com revestimento (como eletrodepositada) e c) após tratamento térmico na temperatura de 900°C durante 2h.

#### 4 DISCUSSÃO

A partir da Figura 1 é possível observar que o filme Fe-Ni eletrodepositado foi contínuo e denso sobre a superfície do aço inoxidável ferrítico. Essas são propriedades necessárias para a aplicação como revestimento para proteção contra oxidação de interconector em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária. Além disso, é possível observar a presença de linhas sobre a superfície, as quais estão relacionadas à preparação do substrato metálico, o qual foi apenas lixado e não sofreu polimento, com o objetivo de melhorar a adesão do revestimento ao substrato por ancoragem mecânica.

A partir do mapeamento da distribuição elemental (Figura 2), é possível observar que o revestimento Fe-Ni foi obtido sobre o substrato metálico. No mapeamento do elemento Cr (Figura 2b) é possível verificar a sua presença com maior intensidade na região do substrato de aço inoxidável ferrítico (Fe-Cr) não revestido. Como esperado, o elemento Fe (Figura 2c) foi identificado com a mesma intensidade na região do substrato e na região do revestimento, pois o elemento Fe compõe a liga do revestimento depositado. O sinal para o elemento Ni foi identificado apenas na região do filme Fe-Ni eletrodepositado (Figura 2d).

A partir da análise de difração de raios-X (Figura 3) foi possível identificar as fases presentes. A Figura 3a, somente o substrato metálico, mostra os picos relativos à fase Fe-Cr. Para o aço inoxidável ferrítico com o revestimento (Figura 3b) foi possível verificar a presença da fase Fe-Ni, confirmando, novamente, a obtenção do filme. A presença da fase Fe-Cr, a partir do substrato metálico, é devido à espessura do revestimento, a qual não é suficiente para bloquear a penetração do raio-X. Após o tratamento térmico na temperatura de 900°C durante 2 horas (Figura 3c) foi possível obter as fases dos óxidos do tipo espinélio ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e do óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os quais agem como barreira para reduzir a evaporação do elemento Cr.<sup>(20)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

É possível a obtenção de revestimentos de Fe-Ni sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430 utilizando a técnica de eletrodeposição. Os filmes obtidos apresentaram-se contínuos e densos, ou seja, com características adequadas para aplicação para proteção contra oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430 e temperaturas elevadas. Além disso, após o tratamento térmico o revestimento Fe-Ni foi convertido termicamente ao óxido do tipo espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , como desejado. Como esse óxido é condutor esse revestimento deve garantir que a condutividade elétrica do substrato revestido seja mantida. Em trabalhos posteriores pretende-se avaliar a resistência à oxidação dos substratos revestidos com esse óxido do tipo espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , bem como, a estabilidade e condutividade eletrônica desse óxido em temperaturas elevadas.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Capes. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da Fapergs.

## REFERÊNCIAS

- 1 TU,H.; STIMMING,U. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.127, p.284-293, 2004.
- 2 QU,W.; LI,J.; IVEY,D. G. Sol-gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.138, p.162-173, 2004.
- 3 HUANG,J. et al. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 877- 883, 2012.
- 4 GENG,S.J.; ZHU,J.H.; LU,Z.G. Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application. *Scripta Materialia*, v. 55, p.239-242, 2006.
- 5 CHEN,X. et al. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. *Solid State Ionics*, v.176, p.425-433, 2005.
- 6 PICCARDO,P. et al. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects. *Surface & Coatings Technology*, v.202, p.1221-1225, 2007.
- 7 FERNANDES,S.M.C.; RAMANATHAN,L.V. Rare Earth Oxide Coatings to Decrease High Temperature Degradation of Chromia Forming Alloys. *Materials Research*, v.7, p.135-139, 2004.
- 8 FERGUS,J.W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*, v.A 397, p.271-283, 2005.
- 9 ZHANG,W. et al.  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spinel as an alternative coating material for metallic interconnects of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.196, p.5591-5594, 2011.
- 10 ZHU J.H et al. *Surf. Coat. Technol.*; v.177, p.65-72, 2004.
- 11 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, p. 652-662, 2007.
- 12 MIKKELSEN, L. et al. Deposition of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$  and  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application. *Surf. Coat. Technol.* V. 202, p.1262-1266, 2007.
- 13 YANG, Y.J. et al. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. *Solid State Ionics*, v. 135, p. 475-479, 2000.

- 14 PALCUT, M. et al. Efficient dual layer interconnect coating for high temperature electrochemical devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 14501-14510, 2012.
- 15 Kim J.H, Song R.H, Hyun S.H. Effect of slurry-coated LaSrMnO<sub>3</sub> on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. *Solid State Ionics* 2004; 174: 185 – 191.
- 16 GENG, S. et al. Sputtered Ni coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 916-920, 2012.
- 17 Perednis D, Gauckler L.J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, v. 14, p. 103-111, 2005.
- 18 TONDO, E. et al. Eletrodeposition 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.
- 19 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, p. 3256- 3260, 2010.
- 20 WU, J. et al. Investigation of Mn/Co coated T441 alloy as SOFC interconnect by on-cell tests. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4525-4529, 2011.
- 21 XIN, X. et al. 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.
- 22 Geng, S. et al. Electroplated NiFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 10850-10856, 2012.