

RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO REVESTIDO COM FILMES À BASE DE La,Sr E Co OBTIDOS POR SPRAY PIRÓLISE¹

Matias De Angelis Korb²
 Cristiane de Souza Brandolf³
 Eduardo Etzberger Feistauer⁴
 Ledjane Silva Barreto⁵
 Iduvirges Lourdes Müller⁶
 Célia de Fraga Malfatt⁶

Resumo

As células a combustível do tipo óxido sólido têm sido estudadas como novo sistema de geração de energia. Estudos recentes vêm estudando o desenvolvimento de células a combustível do tipo óxido sólido a temperatura intermediária (ITSOFC) (600°C – 800°C). A diminuição na temperatura de operação apresenta vantagens como os materiais utilizados para a fabricação dos componentes da célula com objetivo na redução dos custos. Neste contexto, os aços inoxidáveis ferríticos têm sido utilizados como interconectores para as células ITSOFC. Contudo, esses aços inoxidáveis apresentam o crescimento de uma camada de óxido de baixa condutividade elétrica comprometendo o desempenho da célula a combustível. Neste trabalho foi estudada a elaboração do revestimento à base de La, Sr e Co através da técnica de spray pirólise com posterior tratamento térmico para obtenção da estrutura perovskita e sua caracterização, quanto à morfologia, à estrutura cristalina, à adesão e resistência à oxidação, visando a diminuição da taxa de oxidação do aço inoxidável. Os resultados mostraram que os filmes obtidos apresentaram-se densos e com boa aderência sobre o substrato. Os resultados obtidos para os ensaios de oxidação mostraram um decréscimo no ganho de massa para os aços inoxidáveis revestidos com filmes à base de La, Sr e Co.

Palavras-chave: Aço inoxidável ferrítico; Spray pirólise; Revestimento; Oxidação.

OXIDATION RESISTANCE OF THE FERRITIC STAINLESS STEEL COATED WITH FILMS BASED ON La,Sr AND Co BY SPRAY PYROLYSIS METHOD

Abstract

Solid oxide fuel cells have been studied as a new electric power generating system. Recent studies have investigated the development of the intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC) (600°C – 800°C). The reduction of the operating temperature presents advantages such as the cost reduction of the materials used to manufacture the components of the fuel cell. In this context, ferritic stainless steels have been used as interconnects for ITSOFC. However, these stainless steels form a poorly conductive oxide layer, resulting in a decrease in the fuel cell performance. In this work, the elaboration by spray pyrolysis technique of the coating based on La, Sr was studied. After the deposition, the coating were heat treated to obtain the perovskite structure characterized according to the morphology, crystalline phase compositions, adhesion and oxidation resistance, aiming to reduce the oxidation rate of stainless steel. The results showed that the obtained films are dense and presented a good adhesion to the substrate. The results obtained for oxidation test, showed a decrease in the mass gain for the stainless steel coated with films based on La, Sr and Co.

Key words: Ferritic stainless steel; Spray pyrolysis; Coating.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestrando em Engenharia - PPGEM/ DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

³ Graduanda em Engenharia Metalúrgica, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS.

⁴ Graduando em Engenharia de Materiais- NUCEM, UFS, São Cristovão, SE.

⁵ Dra. Professora – NUCEM – UFS, São Cristovão, SE.

⁶ Dra. Professora, PPGEM/ DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

1 INTRODUÇÃO

A redução da temperatura de operação das células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) de 1.000°C para uma faixa entre 600°C-800°C (ITSOFC) apresenta como vantagens o aumento da estabilidade dos materiais e a ampliação na seleção para os componentes da célula a combustível, como por exemplo, os interconectores.⁽¹⁾ Este componente tem como função a ligação entre o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente a fim de obter voltagens suficientes para utilização em aplicações práticas bem como distribuir os gases no anodo e no catodo, e transportar a corrente elétrica entre as células individuais e para o circuito externo.⁽²⁾

Os principais requerimentos para a seleção de materiais dos interconectores são alta condutividade elétrica, estanqueidade para oxigênio e hidrogênio para evitar a combinação do oxidante e do combustível durante a operação, compatibilidade química com os outros componentes da célula, estabilidade química e física tanto em atmosfera redutora como em atmosfera oxidante, coeficiente de expansão térmica compatível durante a temperatura de operação e nos ciclos térmicos, alta condutividade térmica para uma distribuição uniforme de calor na célula, adequada resistência mecânica e baixo custo de fabricação.⁽³⁻⁵⁾ Os materiais utilizados consistem em dois tipos, cerâmicos, como cromita de lantânio (LaCrO_3), e metálicos, como os aços inoxidáveis ferríticos.⁽⁶⁾ Cromita de lantânio (LaCrO_3) é o material mais utilizado como interconector para células que operam a altas temperaturas (800°C-1.000°C) por apresentarem condutividade elétrica relativamente alta em ambas atmosferas bem como boa compatibilidade com os outros componentes em termos de fase, microestrutura e coeficiente de expansão térmica. Contudo, o alto custo e a difícil fabricação de formas complexas são as maiores restrições para este material.⁽⁷⁾

Temperaturas de operação mais baixas (600°C-800°C) têm permitido o uso de interconectores metálicos ao invés de interconectores cerâmicos. Os interconectores metálicos apresentam vantagens como baixo custo do material, boas propriedades mecânicas, alta condutividade térmica e elétrica e fácil processo de fabricação. Muitas ligas de alta temperatura como liga de ferro, ligas de cromo e ligas de níquel têm sido estudadas.⁽³⁾ Os aços inoxidáveis ferríticos estão sendo escolhidos para esta aplicação devido ao seu baixo custo de fabricação em relação às outras ligas, usinabilidade e coeficiente de expansão térmica compatível com os outros elementos. Entretanto, sob as condições de operação da célula estes aços formam uma camada de óxido de cromia de baixa condutividade elétrica, a qual aumenta a resistência elétrica do interconector proporcionalmente à sua espessura degradando o desempenho da célula a combustível.^(2,8) Portanto é necessário modificar a superfície do aço para a sua aplicação como interconector. Dois métodos estão sendo atualmente pesquisados:

- melhorar a resistência à oxidação de ligas modificando a sua composição, mas mantendo as propriedades mecânicas e físicas; e
- aplicação de tratamentos superficiais (revestimentos).

Neste contexto, objetivo deste trabalho foi a obtenção do revestimento a base de La, Sr e Co sobre o aço inoxidável ferrítico 430 através da técnica de spray pirólise e sua caracterização quanto à morfologia, à estrutura cristalina, à adesão e ao comportamento à oxidação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação da Superfície

O material selecionado para a realização dos experimentos foi o aço inoxidável ferrítico 430 (composição química está indicada na Tabela 1). As amostras foram cortadas com dimensão de 10x10x1 mm e dimensão de 3x3x1 mm (para ensaio termogravimétrico). Para a obtenção do revestimento as amostras foram lixadas em lixas d'água de SiC até grana 600 e limpadas com álcool. As amostras sem revestimento foram preparadas com diferentes acabamentos (um grupo de amostras foi lixado até a grana 600 e o outro grupo de amostras lixado até a grana 1.200 e polido com pasta de diamante) com o objetivo de comparar a influência do acabamento superficial.

Tabela 1. 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 | 0,02 | Bal. |

2.2 Elaboração do Revestimento pela técnica spray pirólise

O revestimento de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, perovskita, foi obtido através da técnica spray pirólise, a qual é baseada no aquecimento do substrato e a utilização de um atomizador (aerógrafo) para a deposição da solução precursora. A solução precursora foi preparada a partir dos nitratos de La, Sr e Co ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em uma proporção de razão molar: 0,6:0,4:1,0. Como solvente foi utilizado água e propilenoglicol (1:4). Os parâmetros operacionais de deposição estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros operacionais do processo de deposição

| | |
|--------------------------------------|-----|
| Temperatura do substrato [°C] | 550 |
| Distância do substrato [cm] | 20 |
| Pressão do ar [kgf/cm ²] | 3 |

Em seguida os filmes depositados foram tratados termicamente na temperatura de 800°C durante 120 minutos em um forno a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ seguido de resfriamento gradual no seu interior para a obtenção da fase cristalina.

2.3 Caracterização dos Revestimentos Obtidos

2.3.1 Caracterização morfológica e estrutural

A superfície das amostras revestidas, foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo JSM 6060). A estrutura cristalográfica dos revestimentos obtidos, como depositado e após tratamento térmico, foi analisada por difração de raios-X (DRX) (modelo Bruker-AXS D5000).

2.3.2 Aderência e medida de espessura

Para a caracterização quanto à aderência do revestimento foi utilizado o método da fita adesiva conforme a norma ABNT NBR 11003-2009.⁽⁹⁾ A aderência é classificada por essa norma como G_{r0} até G_{r4} , onde G_{r0} é nenhuma área destacada e G_{r4} é máxima área destacada.

A espessura de camada do revestimento foi determinada por um medidor de espessura Dualscope MP 20 acoplado à sonda ED10 (sonda inteligente). Foram realizadas medidas em diferentes regiões do substrato revestido para obter-se a média e o desvio padrão.

2.3.3 Comportamento oxidativo

As amostras foram submetidas aos ensaios de oxidação em forno e à análise termogravimétrica (TGA). Nos ensaios de oxidação em forno a 800°C ao ar por 12 horas, 24 horas, 48 horas e 96 horas foram utilizadas as amostras com dimensões 10x10x1 mm, sem revestimento (dois diferentes tipos de acabamento superficiais) e com revestimento e o ganho de massa com o tempo foi obtido pesando as amostras antes e após cada tempo com uma balança analítica (exatidão de 10⁻⁴). Para análise termogravimétrica (TGA) foram utilizadas as amostras, sem e com revestimento, com dimensões 3x3x1 mm, no padrão necessário para a análise, utilizando um equipamento tipo SDT modelo 2960, TA instruments em atmosfera de ar sintético com vazão de 10mL/min e taxa aquecimento de 10°C/min sobre isoterma de 1.440 min a 800°C. Através da equação abaixo,⁽¹⁰⁾ determinou-se a espessura do óxido de cromo formado no processo de oxidação das amostras.

$$x = \left(\frac{M_{ox}}{b\rho_{ox}M_o} \right) \cdot \left(\frac{\Delta M}{A} \right)$$

Onde, M_{ox} (=152g) é a massa molar do óxido de cromo, M_o (=16g) é a massa molar do oxigênio, $(\Delta M/A)$ é a variação do ganho de massa por área (obtido no ensaio termogravimétrico), ρ_{ox} (=5,21g/cm³) é densidade do óxido de cromo e $b=3$.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Morfológica e Estrutural

A Figura 1 mostra a morfologia do revestimento sobre o substrato metálico como depositado e após o tratamento térmico.

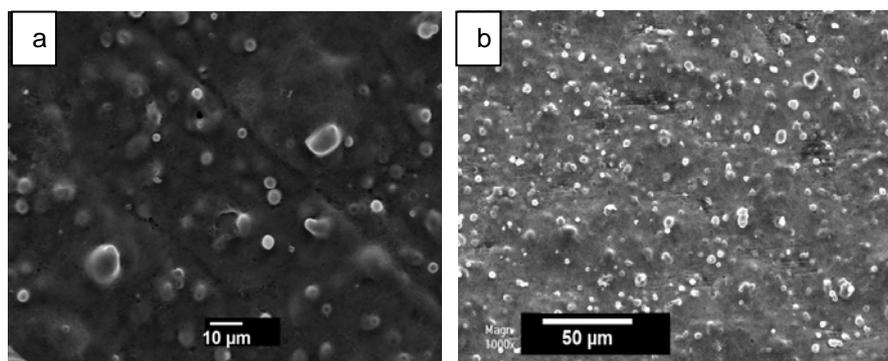


Figura 1. Micrografias do substrato revestido: (a) como depositado; (b) após tratamento térmico.

A Figura 2 apresenta o difratogramas do revestimento como depositado e após o tratamento térmico.

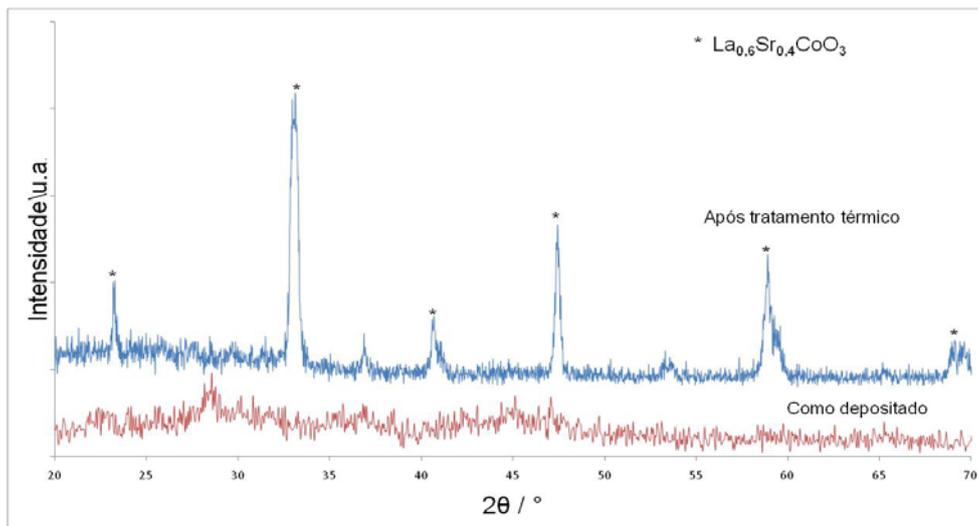


Figura 2. Difratogramas do revestimento como depositado e após o tratamento térmico.

3.2 Aderência e Medida de Espessura

A Figura 3 mostra a superfície do substrato metálico revestido após o teste de aderência.

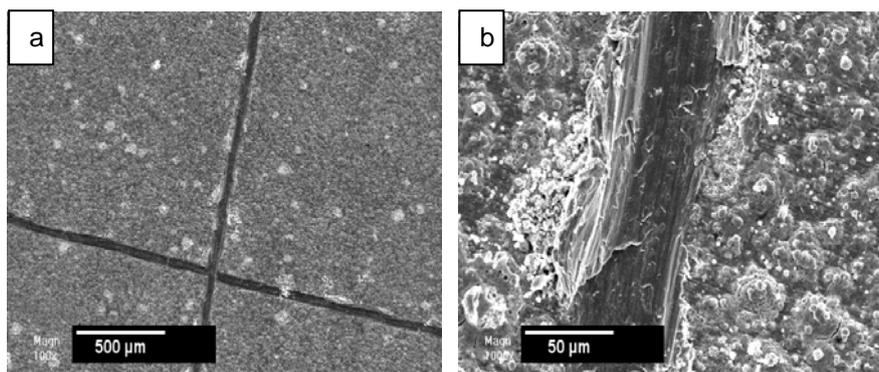


Figura 3. Micrografias do substrato metálico revestido após o teste de aderência: (a) 100x; (b) 1.000x.

Os filmes obtidos apresentaram uma espessura de $4,3 \mu\text{m}$ com desvio padrão de $0,9 \mu\text{m}$.

3.3 Ensaio de Oxidação

A Figura 4 apresenta o ganho de massa/área em função do tempo realizado ao forno na temperatura de 800°C do substrato com diferentes acabamentos e do substrato revestido.

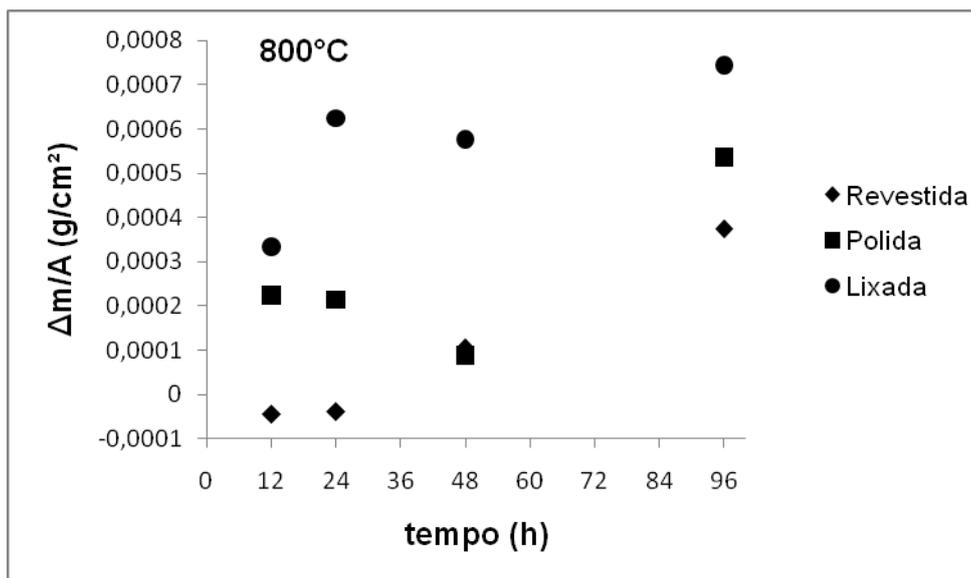


Figura 4. Ganho de massa em função do tempo de oxidação realizado ao forno para os substratos sem revestimento e com revestimento.

A Figura 5 mostra o ganho de massa/área em função do tempo do substrato metálico com diferentes acabamentos e do substrato metálico revestido, obtidos a partir da análise termogravimétrica realizada na temperatura de 800°C.

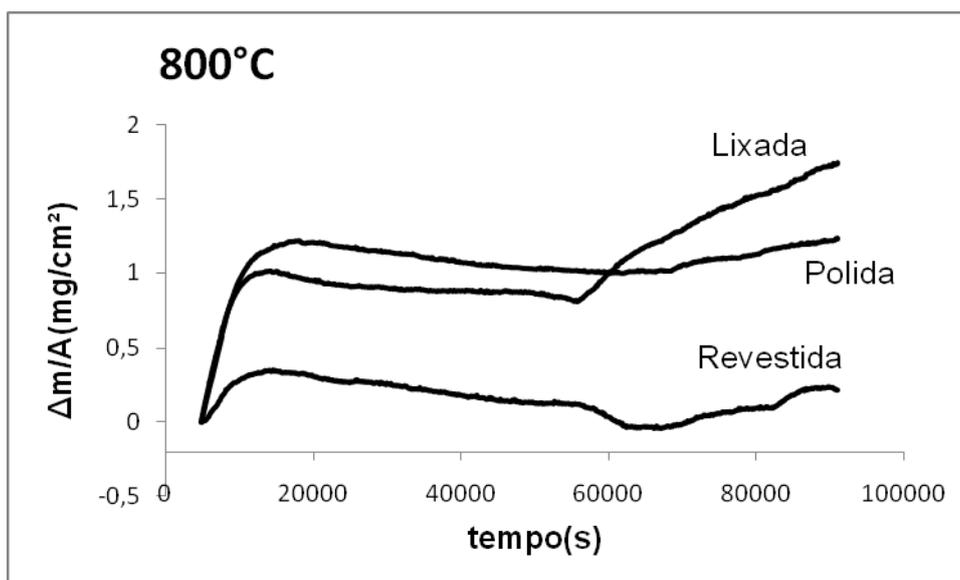


Figura 5. Ganho de massa do substrato metálico com diferentes acabamentos e do substrato revestido na temperatura de 800°C após análise termogravimétrica.

A Tabela 3 mostra as espessuras de óxido de cromo no substrato com diferentes tratamentos e no substrato revestido após os ensaio termogravimétrico.

Tabela 3. Espessuras do óxido de cromo formado durante ensaio termogravimétrico

| Amostra | Espessura (μm) |
|-----------|----------------|
| Polida | 7,46 |
| Lixada | 10,61 |
| Revestida | 1,31 |

4 DISCUSSÃO

A Figura 1 pode ser visto que o filme formado sobre o substrato antes e após o tratamento térmico apresentou-se uniforme e sem fissuras indicando que os parâmetros adotados no processo de spray pirólise estão adequados.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X do revestimento antes e após o tratamento térmico. É possível observar que os filmes como depositados apresentam uma estrutura amorfa e após o tratamento térmico na temperatura de 800°C durante 120 minutos ocorre a formação da fase cristalina da estrutura perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$. Este resultado mostra a influência da temperatura na transformação da estrutura amorfa para a estrutura cristalina.

Na Figura 3 é possível observar que o revestimento obtido apresentou boa aderência e coesão com o substrato. Conforme o método utilizado, o filme pode ser classificado como G_{r0} , ou seja, nenhuma área foi destacada.

A partir dos ensaios de oxidação em forno (Figura 4), é possível verificar que o ganho de massa para as amostras revestidas foi menor. No ensaio termogravimétrico é possível observar, também, que a amostra revestida apresenta um ganho de massa menor (Figura 5) e um decréscimo na espessura de óxido de cromo (Tabela 3), em relação às amostras sem revestimento. Este comportamento está associado a um aumento na resistência a oxidação após a deposição do revestimento cerâmico sobre o aço inoxidável ferrítico. A perda de massa observada nas primeiras 24h de ensaio de oxidação pode estar relacionada com evaporação do solvente, que mesmo após tratamento térmico não parece ter evaporado completamente. A evaporação do solvente é importante, pois durante a operação da célula a combustível podem acontecer influências sobre o desempenho do dispositivo. Quanto aos substratos sem revestimento é possível verificar, ao final do ensaio termogravimétrico, o ganho de massa maior para as amostras somente lixadas em relação às amostras polidas, esse comportamento pode estar relacionado com a diferença de área superficial que para a amostra lixada é maior. Relacionando os dois ensaios de oxidação, em forno e o termogravimétrico, nota-se o comportamento semelhante para os substratos revestidos, ou seja, a perda de massa durante as primeiras 24 horas (1.440 min) de exposição, como foi mencionado anteriormente. Além disso, é importante, nas seguintes etapas do estudo, mencionar sobre a formação da fase sigma e da fase alfa linha nos aços inoxidáveis ferríticos que ocorrem nesta faixa de temperatura de operação deste tipo de célula a combustível. Esta fase é importante no comportamento mecânico e na resistência à corrosão destes aços: sendo frágil e dura, comprometendo a tenacidade e a ductibilidade.⁽¹¹⁾ Durante a operação da célula a combustível não há solicitação mecânica no interconector, contudo há fadiga térmica e durante a precipitação da fase sigma pode ocorrer transformação de ferrita em austenita, modificando a sua propriedade quanto à expansão térmica.

5 CONCLUSÃO

É possível obter revestimentos de óxidos com morfologia e aderência adequadas para a aplicação em substratos de aços inoxidáveis ferríticos utilizando a técnica de spray pirólise. Após tratamento térmico observou-se a formação da fase cristalina perovskita, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$. Quanto ao comportamento oxidativo, as amostras revestidas com o filme cerâmico mostraram um aumento na resistência à oxidação dos substratos metálicos em relação às amostras sem revestimento, apresentando



ganho de massa e espessura de óxido menores em relação às amostras sem revestimento.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS e ao Centro de Microscopia da UFRGS pelas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

- 1 ZHEN, Y.D.; JIANG, S.P.; ZHANG, S.; TAN, V. Interaction between metallic interconnect and constituent oxides of (La,Sr)MnO₃ coating of solid oxide fuel cells. v. 26, p. 3253-3264. 2006.
- 2 BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; PRZYBYLSKI, K. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. v. 143, p. 131-150. 2001.
- 3 CHU, C.L.; WANG, J.Y.; LEE, S. Effects of La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃ protective coating on SOFC interconnect by plasma-sputtering. p. 2536-2546. 2008.
- 4 TIETZ, F.; BUCHKRMER, H.P.; STÖVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. p. 373-381. 2002.
- 5 PICCARDO, P.; CHEVALIER, S.; MOLINS, R.; VIVIANI, M.; CABOCHE, G.; BARBUCCI, A.; SENNOUR, M.; AMENDOLA, R. Metallic interconnects for SOFC: Characterization of their corrosion resistance in hydrogen/water atmosphere and at the operating temperatures of differently coated metallic alloys. v. 201, p. 4471-4475. 2006.
- 6 QU, W.; LI, J.; IVEY, D.G.; Sol-gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. v. 138, p. 162-173. 2004.
- 7 ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. p. 227-243. 2003.
- 8 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. v. 184, p. 220-228. 2008.
- 9 ABNT NBR 11003:2009.
- 10 HUNTZ, A.M. "Diffusion dans les couches d'oxydes. In: MINAS, R.-R.E.D., ed., Difusão em Materiais: Ouro Preto, MG., Brasil, . Philibert, J., Sabioni, A.C.S., Dymont, F., 1996, p. 315-338.
- 11 COSTA E SILVA, A.L.V.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais. cap. 7, p. 415-417.