

OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO À BASE DE Mn E Co POR *DIP-COATING* SOBRE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO

A. Bervian*; M. A. Korb; G. A. Ludwig; C. F. Malfatti**

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE3M/DEMET/LAPEC
Av. Bento Gonçalves, 9500, setor 4, prédio 75, sala 232, CEP 91501-970
Porto Alegre, RS - Brasil

*alex.bervian@yahoo.com.br

** celia.malfatti@ufrgs.br

RESUMO

Estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar a resistência à oxidação em temperaturas elevadas do aço inoxidável ferrítico, os quais têm sido propostos para fabricação de interconectores de células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC). Dentre os revestimentos empregados, os revestimentos cerâmicos de óxidos do tipo espinélio têm sido os mais aplicados. Nesse contexto, no presente trabalho foram obtidos revestimentos à base de Mn e Co sobre aço inoxidável ferrítico (AISI 430), utilizando a técnica de dip-coating. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia por MEV e quanto à composição elementar por EDS. Foi possível obter do revestimento à base de Mn e Co contínuo e aderente sobre o substrato metálico.

Palavras-chave: *dip-coating*, revestimento, aço inoxidável ferrítico

1 INTRODUÇÃO

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 e baixa emissão de poluentes ⁽¹⁾. Sendo uma fonte de energia limpa, gera também energia térmica (calor) e água decorrente da combinação de hidrogênio com oxigênio ⁽²⁾. 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. Mais recentemente as células do tipo SOFC têm sendo projetadas para operação em temperaturas intermediárias, na faixa de 600 – 800 °C e são denominadas de IT-SOFC (células a combustível de óxido sólido para temperatura intermediária) ⁽³⁾, e isso tem possibilitado o uso do aço inoxidável, como material para a confecção do interconector.

Os interconectores devem apresentar boa condutividade elétrica e térmica, excelente resistência à corrosão e boa conformabilidade mecânica ⁽⁴⁾. Além disso, devem atender a exigências, tais como: coeficiente de expansão térmica compatível com o dos outros componentes da célula e elevada densidade para restringir o vazamento de gases ⁽⁵⁾.

Os materiais mais comuns para uso como interconectores são à base de materiais cerâmicos ou metálicos. Os interconectores do primeiro grupo mais utilizados são os de LaCrO_3 dopados com estrôncio. Estes possuem alta condutividade elétrica e alta resistência à corrosão, quando utilizados em baixas temperaturas. No entanto, 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 ⁽⁶⁾.

Os interconectores de níquel têm apresentado resultados relativamente eficientes, no entanto, o alto custo tem sido um fator limitante para seu uso ^(7,8).

Interconectores metálicos são uma alternativa viável, para aplicação em células ITSOFC (temperatura de operação entre 600 e 800 °C) devido às suas propriedades e ao baixo custo de fabricação em relação à outras ligas ^(9,10). Contudo, os interconectores metálicos a base de cromo, quando empregados em altas temperaturas, sofrem o processo de oxidação comprometendo o funcionamento da célula ^(11,12,13).

Além da formação da camada de óxido de cromo, nas condições de operação da célula, o aço inoxidável apresenta problemas como volatilização de cromo e aumento da resistência elétrica pelo aumento de sua espessura do óxido, interferindo dessa forma no desempenho do dispositivo. Por isso, é necessário alterar a superfície ou a composição do aço, para que ele possa ser usado como interconector ^(14,15).

De acordo com estudos, observa-se tentativas no intuito de melhorar a espessura do óxido por diferentes meios, por meio do controle da composição química do aço inoxidável ⁽¹⁶⁾, pela aplicação de tratamentos mecânicos superficiais ^(17,18,19) ou pela deposição de revestimentos protetores, desde que tenham alta condutividade elétrica em temperaturas elevadas ⁽²⁰⁾.

Diversas técnicas têm sido empregadas para a obtenção de revestimentos, entre eles, materiais de elementos reativos ⁽²¹⁾, perovskitas ⁽²²⁾ e óxidos do tipo espinélio ⁽²³⁾.

Perovskitas apresentam alta condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula ^(24,25,26,).

Resultados de trabalhos publicados mostram que a aplicação de um filme de LaCoO_3 dopado com estrôncio aumenta significativamente a condutividade elétrica dos filmes ⁽²⁷⁾. No entanto, como tem sido relatado em alguns trabalhos ^(28,36) publicados na literatura, em temperaturas elevadas os revestimentos do tipo perovskitas sofrem degradação, comprometendo a proteção contra oxidação do aço inoxidável.

Nesse contexto, com o objetivo de aumentar a estabilidade dos revestimentos depositados sobre o aço inoxidável, os óxidos do tipo espinélio têm sido propostos devido ao seu coeficiente de expansão térmica ser compatível com os outros componentes e estabilidade em temperaturas elevadas ⁽²⁹⁾.

O espinélio de MnCo_2O_4 , por exemplo, é mais eficiente que seu homólogo de perovskita com relação a volatilização de cromo ^(30,31).

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização quanto à morfologia e microestrutura de revestimentos de óxidos do tipo espinélio $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ ⁽³²⁾ a partir da conversão térmica da liga metálica obtida por *dip-coating*.

Como já foi mencionado na literatura, o cobalto puro não é um revestimento apropriado para interconector de SOFC ⁽³³⁾. No entanto, em atmosferas redutoras com pré-tratamento esse procedimento 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 as amostras não revestidas ⁽³⁴⁾. As amostras revestidas com cobalto exibiram picos de CoFe_2O_4 , formados provavelmente devido à reação entre Co_3O_4 e Fe, migrando do substrato para a superfície.

Um problema do revestimento de Co_3O_4 para aplicações como revestimento protetivo em temperaturas superiores a 750 °C é o destacamento da subcamada durante o ciclo de oxidação ^(35,36,37). Os coeficientes de expansão térmica dos espinélios dopados com cobalto são 4 vezes menores do que com Co_3O_4 puro a 800 °C ⁽³⁷⁾, sendo muito próximos ao do aço inoxidável ferrítico ⁽²²⁾.

O espinélio de $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ tem se apresentado como um material com excelente performance quanto à resistência à oxidação e estabilidade em temperaturas elevadas. Para revestimentos de óxidos espinélio de MnCo_2O_4 obtidos pelo processo de *dip-coating* em AISI 430 tem sido observada a diminuição da ASR em altas temperaturas ⁽³²⁾.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Para a obtenção do revestimento foi usado aço inoxidável ferrítico AISI 430 como substrato. A composição química do substrato está mencionada Tabela 1. As amostras foram cortadas com dimensão 2x2x0,1 cm, lixadas até a granulometria #1200 utilizando lixa d' água de SiC e limpas com acetona, água destilada e secas. A seguir, as mesmas foram pré-oxidadas a 300 °C por um período de 10 min.

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 DIP-COATING

A técnica para a obtenção do revestimento de espinélio $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ foi o método de *dip-coating*. A composição da solução preparada está descrita na Tabela 2. ⁽³⁸⁾

Tabela 2. Composição da solução

Sais	Quantidade (g/L)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,291
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	0,197
Ácido cítrico $1\text{H}_2\text{O}$	105
Etilenoglicol	0,97

O pH medido da solução foi de 1,69 a temperatura de 23 °C. O processo de *dip-coating* foi realizado a temperatura de 70 °C, empregando-se velocidade de retirada de 8 cm.min⁻¹ e duas imersões com tempo de 1 minuto cada amostra.

Após a deposição, os substratos revestidos foram secos durante 18 horas a 160 °C tratados termicamente na temperatura de 730 °C durante 2 horas em um forno a uma taxa de aquecimento de 2 °C . min⁻¹, seguido de resfriamento gradual no seu interior. O objetivo do tratamento térmico é a obtenção do espinélio Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄, pois essas são condições que têm sido indicadas na literatura de acordo com a Figura .

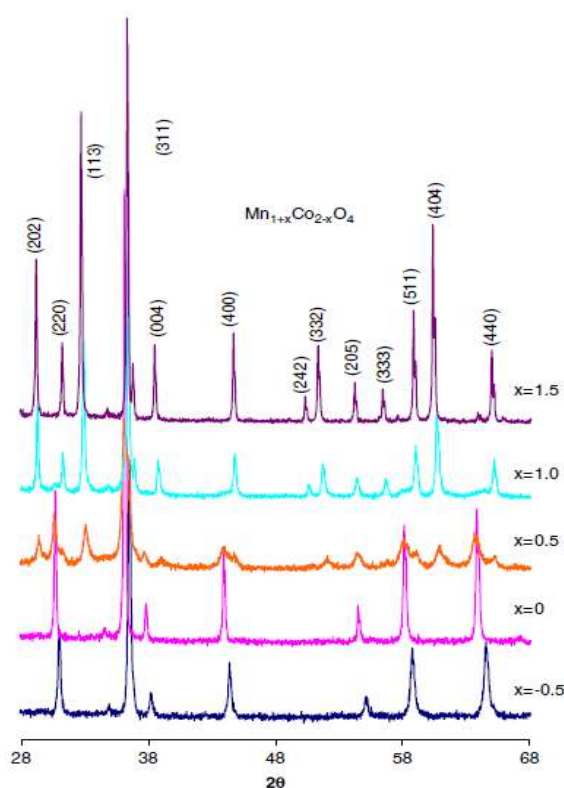


Figura 1: Difração de Raios-X para Mn_{1+x}Co_{2-x}O₄, for x = -0.5; 0; 0.5, 1.0, 1.5. ⁽³⁸⁾

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

A caracterização dos revestimentos obtidos foi efetuada quanto à morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada (MEV/EDS) no aparelho marca JEOL, modelo JSM 5800, aplicando um potencial de 20 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície do aço inoxidável ferrítico com revestimento de Mn-Co. A partir da Figura é possível observar que o filme de Mn-Co foi contínuo sobre a superfície do aço inoxidável ferrítico. Portanto, assim as condições que são atingidas estão de acordo com as características exigidas para a aplicação como revestimento para proteção contra oxidação de interconector metálico em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária. Também observa-se, a presença de linhas sobre a superfície, devido à preparação do substrato, sendo que o mesmo foi apenas lixado a fim de melhorar a adesão do revestimento ao substrato por ancoragem mecânica.

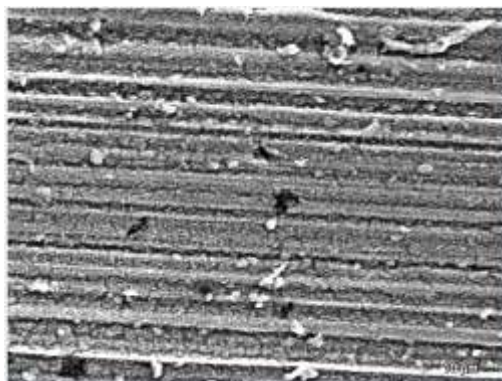


Figura 2. Imagem obtida por MEV do substrato metálico com revestimento de Mn-Co

A Figura 3 apresenta a análise da distribuição elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva na superfície do substrato metálico revestido com Mn-Co. A partir do mapeamento da distribuição elementar (Figura 3), é possível observar que os elementos Mn e Co estão presentes no substrato metálico, indicando a obtenção do filme requerido. No mapeamento do elemento Cr (Figura 33b) foi possível verificar uma alta intensidade a qual pode estar associada à baixa espessura do revestimento.

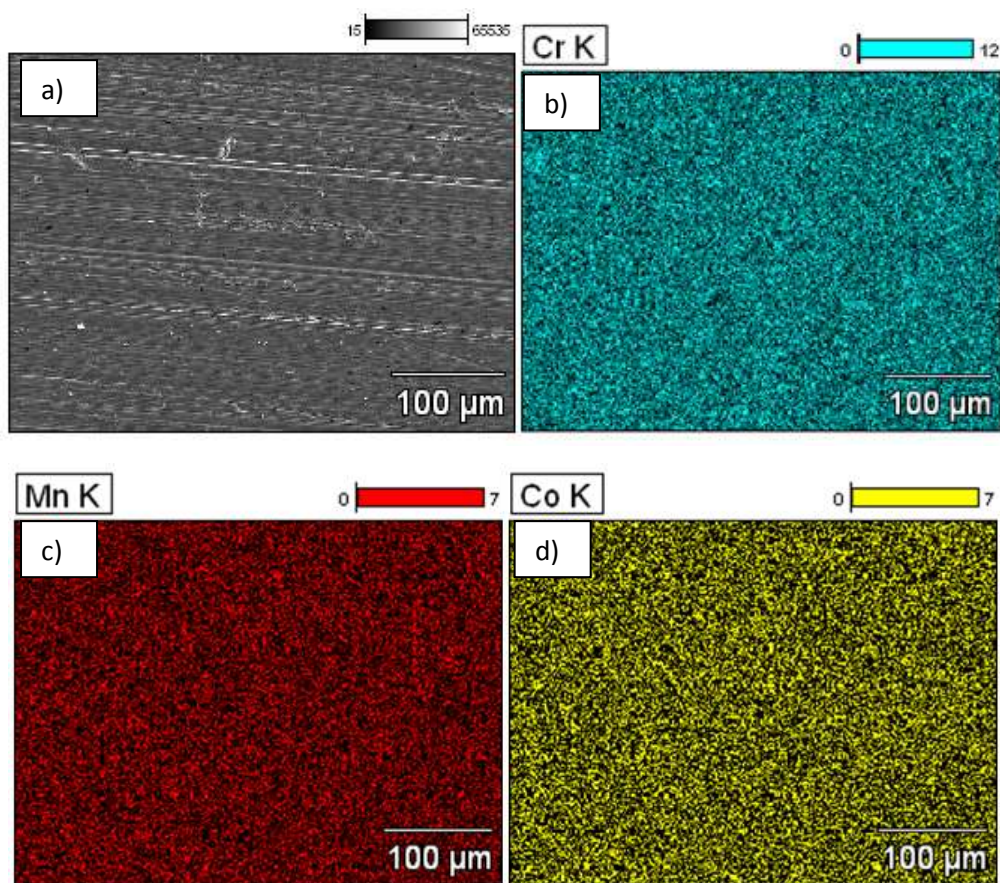


Figura 3. Interface do substrato metálico em uma região com revestimento:
a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Cr,
c) imagem de mapeamento do elemento Mn, d) imagem de mapeamento do elemento Co.

4 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos nesse estudo foi possível verificar a obtenção do revestimento à base de Mn e Co utilizando a técnica de deposição por *dip – coating*. Além disso, foi possível observar uma cobertura contínua sobre a superfície do substrato de aço inoxidável ferrítico. Para trabalhos futuros pretende-se avaliar o comportamento frente à resistência à oxidação do filme, bem como, determinar as fases obtidas após o processo de tratamento térmico, considerando que o obtido o óxido do tipo espinélio.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro, voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 NETO, E.H.G. Hidrogênio Evoluir sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. Curitiba, Brasil H₂ – Fuel Cell Energy, 2005, 240p.
- 3 COOPER, L.; BENHADDAD, S.; WOOD, A.; IVEY, D.G. The effect of surface treatment on the oxidation ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*, v.184, p.220-228, 2008.
- 4 HUNTZ, A.M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SÉVÉRAC, C.; HERBST, M.; RESENDE, F.C.T.; SABIONI, A.C.S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering*, v.447, p.266-276, 2007.
- 5 HUNTZ, A.M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SÉVÉRAC, C.; HERBST, M.; RESENDE, F.C.T.; SABIONI, A.C.S. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, v.143, p.131-150, 2001.
- 6 KUROKAWA, H.; KAWAMURA, K.; MARUYAMA, T. Oxidation behavior of Fe-16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient. *Solid State Ionics*, v.168, p.13-21, 2004.
- 7 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.
- 8 GENG, S.J.; ZHU, J.H.; LU, Z.G. Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnect material. *Solid State Ionics*, v.177, p.559–568, 2006.
- 9 BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; KAZIMIERZ, P. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, v.143, p.131–150, 2001.
- 10 HORITA, T.; YAMAJI, K.; YOKOKAWA, H.; TOJI, A.; UEHARA, T.; OGASAWARA, K.; KAMEDA, H.; MATSUZAKI, Y.; YAMASHITA, S. 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, p.6308-6315, 2008.
- 11 STEVENSON, J.W.; YANG, Z.G.; XIA, G.G.; NIE, Z.; TEMPLETON, J.D. Long-term oxidation behavior of spinel-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications. *Journal of Power Sources*, v.143, p.256-263, 2013.

- 12 BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; PRZYBYLSKI, K. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, v.143, p.131–150, 2001.
- 13 SEO, H.S.; JIN, G.; HO JUN, J.; KIMB, D.H.; KIMA, K.Y. 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, p.1–8, 2008.
- 14 CHEN, X.; HOU, P.Y.; JACOBSON, C.P.; VISCO, S.J.; JOHNGE, L.C. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. *Solid State Ionics*, v.176, p.425-433, 2005.
- 15 PICCARDO, P.; GANNON, P.; CHEVALIER, S.; VIVIANI, M.; BARBUCCI, A.; CABOCHE, G.; AMENDOLA, R.; FONTANA, S. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects. *Surface & Coatings Technology*, v.202, p.1221-1225, 2007.
- 16 BRADY, M.P.; PINT, B.A.; LU, Z.G.; ZHU, J.H.; MILLIKEN, C.E.; KREIDLER, E.D.; MILLER, L.; ARMSTRONG, T.R.; WALKER, L.R. Comparison of oxidation behaviour and electrical properties of doped NiO – and Cr₂O₃ forming alloys for solid oxide, fuel cell metallic interconnects. *Oxidation of Metals*, 2006; 237-261.
- 17 OSTWALD, C.; GRABKE, H.J. Initial oxidation and chromium diffusion. I. effects of surface working on 9 -20%Cr steels. *Corrosion Science*, v.46, p.1113-1127, 2004.
- 18 RAKOWSKI, J.M.; MEIER, G.H.; PETTIT, F.S.; DETTENWANGER, F.; SCHUMANN, E.; RÜHLE, M. The effect of surface preparation on the oxidation behaviour of gamma TiAl-base intermetallic alloys. *Scripta Materialia*, v.35, p.1417-1422, 1996.
- 19 GARCÍA-ALONSO, M.C.; ESCUDERO, M.L.; GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L. CHAO, J. Effect of sandblasting on the oxidation and corrosion behaviour of an oxide-dispersed strengthened (ODS) FeCrAl alloy. *ISIJ international*, v.41, p.56-62, 2001.
- 20 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.
- 21 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.
- 22 FERGUS, J.W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*, v.397, p.271-283, 2005.

-
- 23 ZHANG, W.; PU, J.; CHI, B.; JIAN, L. NiMn₂O₄ 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.
 - 24 DER-JUN, J.; CHI-TING, L.; CHI-FONG A. Structural characterization of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ protective coatings for solid fuel cell interconnect deposited by pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v.516, p.6300, 2008.
 - 25 CHUN-LIN, C.; JIAN-YIH, W.; SHYONG, L. Effects of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ protective coating on SOFC interconnect by plasma-sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p.2536, 2008.
 - 26 LIM, D.P.; LIM, D.S.; OH, J.S. Influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ coating on SOFC metallic interconnector. *Surface Coating Technology*, v.200, p.1248, 2005.
 - 27 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.
 - 28 KORB, M.A.; SAVARIS, I.D.; FEISTAUER, E.E.; BARRETO, L.S.; HECK, N.C.; MÜLLER, I.L.; MALFATTI, C.F. Modification of the La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 4760-4766, 2013.
 - 29 GENG, S.; QI, S.; ZHAO, Q.; ZHU, S.; WANG, F. Electroplated Ni-Fe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p.10850-10856, 2012.
 - 30 KUROKAWA, H.; JACOBSON, C.P.; DEJONGHE, L.C. Oxidation behavior of Fe–16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient. *Solid State Ionics*, v. 168, p.13-21, 2004.
 - 31 XU, Y.; WEN, Z.; WANG, S.; WEN, T. Cu doped Mn–Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *Solid State Ionics*, v.192, p.561–564, 2011.
 - 32 CHEN, X.; HOU, P.Y.; JACOBSON, C.P.; VISCO, S.T.; JONGHE, L.C. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. *Solid State Ionics*, v.176, p.425, 2005.
 - 33 QU, L.; JIAN, D.G.; IVEY, J.M.; HILL, J. Yttrium, cobalt and yttrium/cobalt oxide coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnects. *Journal of Power Sources*, v.157, p.335-350, 2006.
 - 34 MACAULEY, C.; GANNON, P.; DEIBERT, M.; WHITE, P. The influence of pre-treatment on the oxidation behavior of Co coated SOFC interconnects. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p.4540-4548, 2011.

-
- 35 N. SHAIGAN; IVEY, D.G.; W. CHEN. Co/LaCrO₃ composite coatings for AISI 430 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects. Journal of Power Sources, v.185, p.331, 2008.
 - 36 WU, J.; JOHNSON, C.D.; GEMMEN, R.S.; LIU, X. The performance of solid oxide fuel cells with Mn-Co electroplated interconnect as cathode current collector. Journal of Power Sources, v.189, p.1106, 2009.
 - 37 BRABERS, V.A.M.; BROEMME, A.D.D. Low-spin-high-spin transition in the Co₃O₄ spinel. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.104–107, p.405, 1992.
 - 38 YANG, Z.; XIA, G.-G.; LI, X.-H.; STEVENSON, J. (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. International Journal of Hydrogen Energy. Thin solid films, v.32, p.3648–3654, 2007.

OBTAINING OF COATING BASED ON Mn AND Co BY DIP-COATING ON FERRITIC STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Studies have been developed in order to improve the oxidation resistance of the ferritic stainless steels at high temperatures, considering that these materials have been proposed for the manufacturing of interconnectors to solid oxide fuel cell of intermediate temperature (IT-SOFC). Among the coatings employed, the ceramic spinel-type oxides have been the most applied. In this context, for the present study coatings based on Mn and Co were obtained on ferritic stainless steel (AISI 430) using a dip-coating technique. The films were characterized regarding their morphology and elemental composition by analysis such as SEM and EDS. It was possible to observe the obtainment of a Mn and Co based coating on the metallic substrate, as well as its continuous covering along the surface.

Key-words: dip-coating, coating, ferritic stainless steel