

ESPINÉLIOS (NiFe)₃O₄ OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO

G. A. Ludwig^{1*}, M. A. Korb¹, A. Bervian¹, C. F. Malfatti^{1**}.

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

*gustavolludwig@gmail.com

**celia.malfatti@ufrgs.br

RESUMO

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam características como, boa condutividade elétrica, boa resistência à corrosão e baixo custo, e uma das aplicações tem sido como interconectores em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC), que operam a uma temperatura entre 600°C a 800°C. No entanto, a boa resistência à corrosão desta liga é atribuída à quantidade de Cr que em elevadas temperaturas forma uma película protetora de óxido de cromo (Cr₂O₃), prejudicando o desempenho dos interconectores. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo obter filmes de espinélios a base de Fe e Ni através da técnica de eletrodeposição. Os filmes de espinélios obtidos sobre o aço inoxidável foram caracterizados quanto à morfologia e microestrutura por MEV, EDS, DRX, e quanto à aderência. Os resultados obtidos mostraram que o filme é aderente ao substrato de aço inox AISI 430 e após tratamento térmico foi possível obter espinélios (NiFe)₃O₄.

Palavra chave: aço inoxidável ferrítico, revestimento, espinélio, eletrodeposição.

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC), que operam em uma faixa de 600 – 800°C se classificam como um sistema gerador de energia, que converte energia química em energia elétrica.^(1,2) Esses dispositivos são empilhados em série a fim de atingir tensões suficientes para aplicações práticas, necessitando dessa forma do emprego de interconectores para conectar eletronicamente o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente.⁽³⁾ Os aços inoxidáveis ferríticos têm sido propostos como materiais para essas aplicações (interconectores), devido ao seu baixo custo de fabricação em relação a outras ligas, 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.^(4,5) Portanto, para a utilização deste material como interconector, é necessária a aplicação de revestimentos para a proteção contra a oxidação e nesse contexto, perovskitas, aplicadas como revestimentos cerâmicos têm sido empregadas para a proteção do aço inoxidável em temperaturas elevadas. No entanto, como têm sido relatado em alguns trabalhos publicados na literatura,^(6,7) em temperaturas elevadas os revestimentos do tipo perovskitas sofrem degradação, comprometendo a proteção contra oxidação do aço inoxidável. Neste sentido, 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 compatível com os outros componentes e estabilidade em temperaturas elevadas.^(8,9) 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.^(10,11) Entre as técnicas utilizadas para a obtenção dos revestimentos de espinélios estão: sol – gel⁽¹²⁾, deposição química em fase vapor⁽¹³⁾, deposição física em fase vapor⁽¹⁴⁾, plasma *spray*⁽¹⁵⁾, *slurry coating*⁽¹⁶⁾, *screen printing*⁽¹⁷⁾, *sputtering*⁽¹⁸⁾, *spray* pirólise⁽¹⁹⁾ e eletrodeposição^(20,21).

Geng et. al⁽²²⁾ estudaram a aplicação do revestimento do tipo espinélio (Fe,Co,Ni)₃O₄. O revestimento foi obtido sobre aço inoxidável ferrítico utilizando a técnica de eletrodeposição. Os revestimentos obtidos tipo espinélio (Fe,Co,Ni)₃O₄ promoveram a redução à taxa de crescimento da camada de Cr₂O₃, evitando o comprometimento da condutividade elétrica do aço inoxidável em altas temperaturas (800°C).

Shujiang Geng⁽²¹⁾ obteve revestimentos do tipo espinélio de NiFe₂O₃, utilizando a técnica de eletrodeposição, sobre o aço inoxidável ferrítico. O revestimento obtido sobre o aço inoxidável, não só agiu como revestimento barreira, evitando a volatilização do Cr, que ocorre a temperaturas elevadas, mas também melhorou o desempenho elétrico comparativamente a outro revestimento aplicado em aços inoxidáveis utilizados em interconectores de célula a combustível de óxido sólido (SOFC).

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 $(\text{NiFe})_3\text{O}_4$ a partir da conversão térmica da liga metálica. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à aderência, morfologia e estrutura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação do substrato

Para realização deste trabalho foi selecionado como substrato o aço inoxidável ferrítico AISI 430. A sua composição química é descrita na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** As amostras foram cortadas com dimensão 2x2x0,1 cm, lixadas até a grana #600 utilizando lixa d' água de SiC e limpas em ultrassom com acetona.

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 **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

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
H_3BO_3	10

Os filmes foram eletrodepositados em eletrólito com valor de pH de 2,5, sob agitação e temperatura de 60 °C. A densidade de corrente aplicada foi de 5,5 mA/cm² por 20 minutos.

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⁻¹ 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 20kV, equipamento de marca Jeol, modelo JCM 5800. Quanto à estrutura, foi analisada pela técnica de difração de raios X (DRX), equipamento de marca Bruker-AXS, modelo D5000.

Quanto a medidas de aderência, foram realizadas por dobramento de 180º do substrato revestido e tratado.

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, antes e depois de serem tratadas a 900 °C por 2 horas.

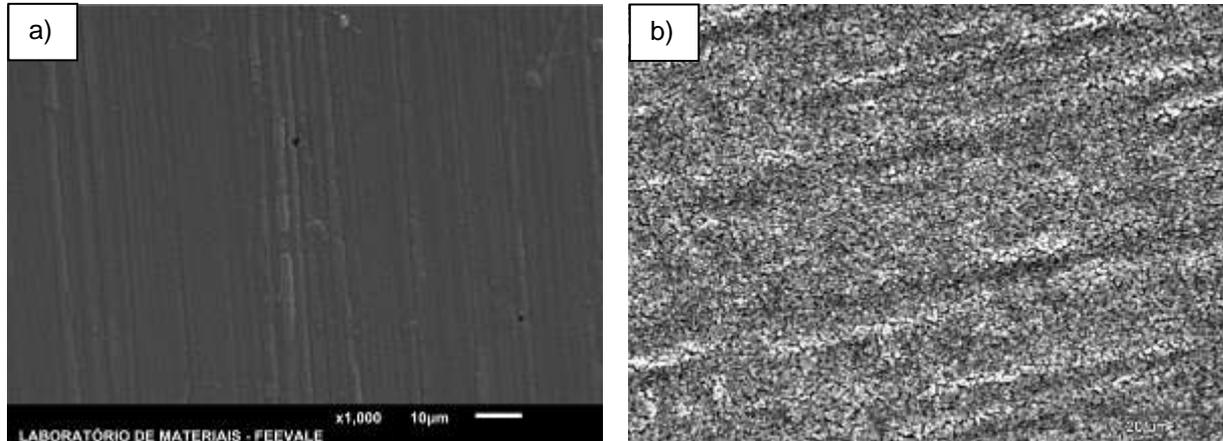


Figura 1. Imagem obtida por MEV: a) substrato de aço inoxidável revestido sem tratamento, b) substrato de aço inoxidável revestido e tratado termicamente a 900 °C por 2h.

A Figura 2 apresenta a análise da distribuição elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada na superfície da amostra revestida e tratada termicamente.

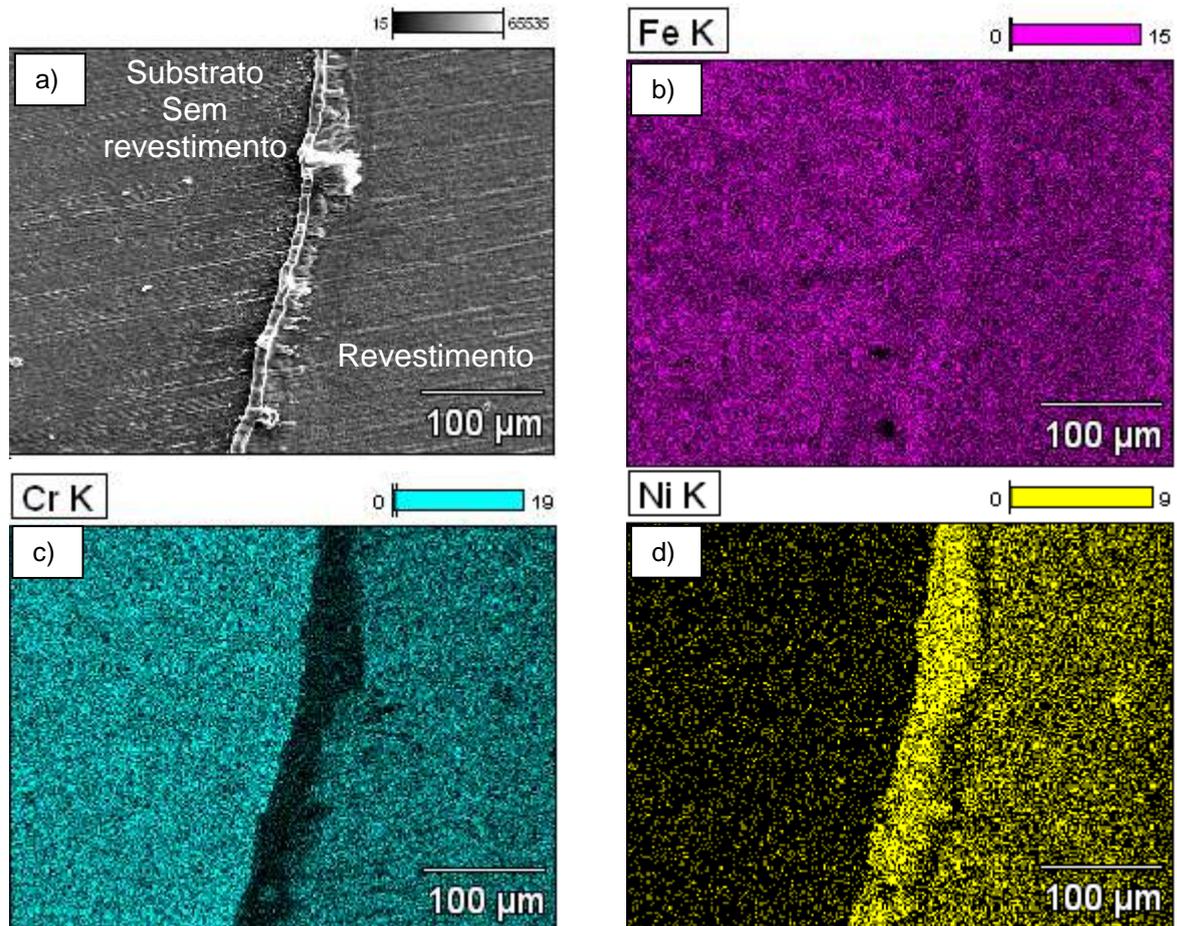


Figura 2. Imagem obtida por MEV/EDS do substrato de aço inox revestido e tratado termicamente a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Cr, c) imagem de mapeamento do elemento Fe, d) imagem de mapeamento do elemento Ni.

A partir da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível observar a seção em corte transversal do revestimento eletrodepositado sobre substrato de aço inoxidável ferrítico. O mapeamento elemental em linha é apresentado na figura 3b.

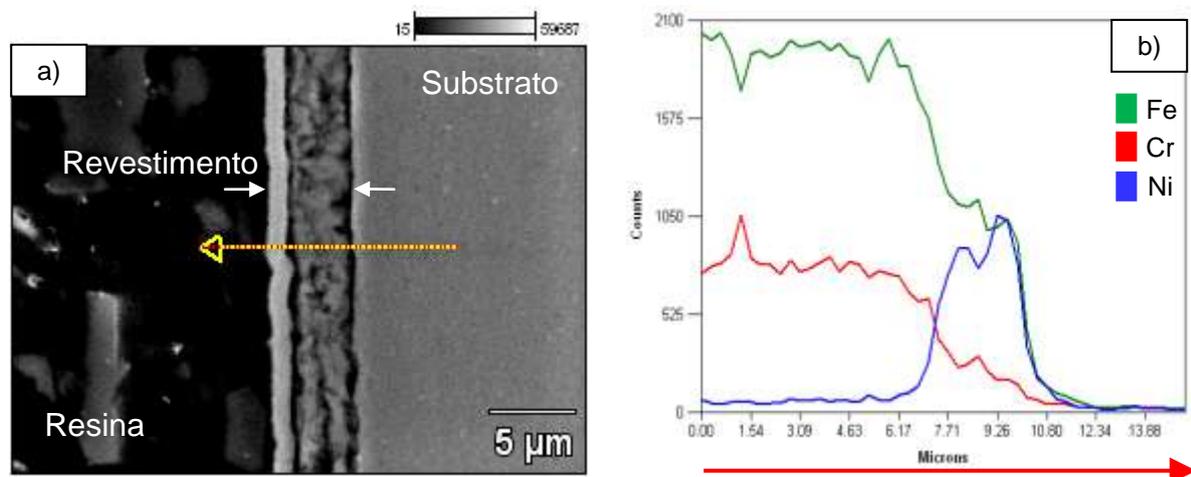


Figura 3. a) corte transversal do substrato revestido, b) EDS do corte transversal.

A Figura 4 apresenta a análise por difração de raios-X para o substrato metálico sem revestimento, e para o substrato com revestimento (como eletrodepositada) e após tratamento térmico.

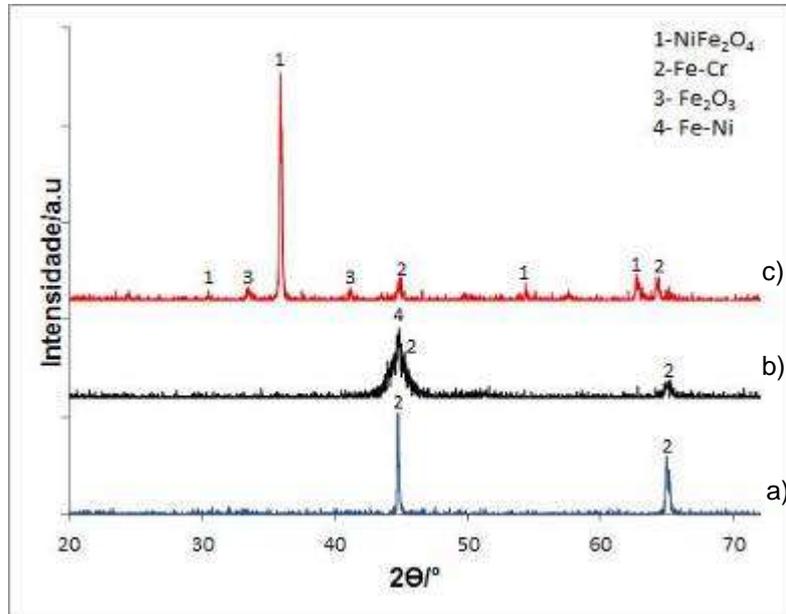


Figura 4. Difração de raios-X do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430: a) sem revestimento, b) com revestimento (como eletrodepositada) e c) após tratamento térmico na temperatura de 900 °C durante 2h.

4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

A partir da Figura 1a 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 metálico 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, visando melhorar a adesão do revestimento ao substrato por ancoragem mecânica. A Figura 1b, após o tratamento térmico, é possível observar a formação do óxido do tipo espinélio NiFe₂O₄ sobre a superfície do substrato metálico, como indicado na Figura 4.

Na Figura 2 é possível observar a formação regular do revestimento Fe-Ni sobre o substrato metálico. No mapeamento do elemento Fe (Figura 2b), foi identificado a mesma intensidade para esse elemento na região revestida e na região do substrato sem revestimento, pois o elemento Fe compõe tanto a liga do

substrato quanto a liga do revestimento depositado. Analisando a Figura 2c, onde o elemento mapeado foi o Cr, é possível verificar uma maior intensidade para o Cr na região do substrato de aço inoxidável ferrítico (Fe-Cr) não revestido. Como esperado, o sinal para o elemento Ni foi identificado apenas na região onde o filme Fe-Ni foi eletrodepositado (Figura 2d).

A partir da análise das imagens de MEV (**Erro! Fonte de referência não encontrada.a**) e EDS (Figura 3b), em corte transversal, é possível verificar uma espessura de camada da liga Fe-Ni eletrodepositada sobre substrato metálico de $4,63\mu\text{m} \pm 0,26\mu\text{m}$. Percebemos que seguindo no sentido da seta ao atingir aproximadamente $6,5\mu\text{m}$ a intensidade do elemento Cr começa a decair, e a intensidade do elemento Ni aumentar e juntamente com o elemento Fe se estabiliza, demonstrando que o filme de Fe-Ni foi realmente eletrodepositado.

A partir da análise de difração de raios-X (Figura 4) foi possível identificar as fases presentes. A Figura 4a, somente o substrato metálico, mostra os picos relativos à fase Fe-Cr. Para o aço inoxidável ferrítico com o revestimento (Figura 4b) 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 $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas (Figura 4c) foi possível obter a fase do óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) como desejado, além disso, teve a formação da fase do óxido Fe_2O_3 , os quais agem como barreira para reduzir a evaporação do elemento Cr.⁽²³⁾

Além disso, analisando-se a adesão do filme ao substrato por dobramento a 180° , observou-se que não houve nenhum descolamento do revestimento, ou formação de fissuras, o que evidencia a boa aderência do revestimento ao substrato.

5 CONCLUSÃO

A partir técnica de eletrodeposição, é possível obter revestimentos de Fe-Ni sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430. Os filmes obtidos apresentaram-se contínuos, densos e espessos, ou seja, com características apropriadas para aplicação na proteção contra oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430 em temperaturas elevadas. Além disso, com o tratamento térmico, o revestimento Fe-Ni foi convertido termicamente ao óxido do tipo espinélio NiFe_2O_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 NiFe_2O_4 , bem como, a estabilidade e condutividade eletrônica desse óxido em temperaturas elevadas.

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 NOGUEIRA, A. P. G.; KORB, M. A.; MARTINS, V. Interconectores para Célula a Combustível do tipo SOFC, 2011.
- 2 HUANG, J.; XIE, F.; WANG, C.; MAO, Z. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 877- 883, 2012.
- 3 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.
- 4 CHEN, X.; HOU, P. Y.; JACOBSON, C. P.; VISCO, S. J.; JONGHE, L. C. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 425-433, 2005.
- 5 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.
- 6 KORB, M. A.; SAVARIS, I. D.; FEISTAUER, E. E.; BARRETO, L. S.; HECK, N. C.; MÜLLER, I. D.; MALFATTI, C. F. Modification of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 4760-4766, 2013.
- 7 YANG, Z.; XIA, G.G.; MAUPIN, G. D.; STEVENSON, J. W. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 4476-4483, 2006.

- 8 BATENI, M. R.; WEI, P.; DENG, X.; PETRIC, A. Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 4677-4684, 2007.
- 9 LIU, Y.; CHEN, D. Y. Protective coatings for Cr₂O₃-forming interconnects of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 9220-9226, 2009.
- 10 GENG, S.; QI, S.; ZHAO, Q.; ZHU, S.; WANG, F. Electroplated NiFe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 10850-10856, 2012.
- 11 YANG, Z.; XIA, G.; LI, X.; STEVENSON, J. W. (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3648-3654, 2007.
- 12 ZHU, J. H.; ZHANG, Y.; BASU, A.; LU, Z. G.; PARANTHAMAN, M.; LEE, D. F.; PAYZANT, E. A. LaCrO₃-based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications. *Surface and Coatings Technology*, v.177, p.65-72, 2004.
- 13 FONTANA, S.; AMENDOLA, R.; CHEVALIER, S.; PICCARDO, P.; GABOCHE, 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.
- 14 MIKKELSEN, L.; CHEN, M.; HENDRIKSEN, P. V.; PERSSON, A.; PRYDS, N.; RODRIGO, K. Deposition of La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.9}V_{0.03}O₃ and MnCr₂O₄ thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p.1262-1266, 2007.
- 15 YANG, Y. J.; WEN, T. L.; TU, H.; WANG, D. Q.; YANG, J. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. *Solid State Ionics*, v. 135, p. 475-479, 2000.
- 16 PALCUT, M.; MIKKELSEN, L.; NEUFELD, K.; CHEN, M.; KNIBBE, R.; HENDRIKSEN, V. P. Efficient dual layer interconnect coating for high temperature electrochemical devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 14501-14510, 2012.
- 17 KIM, J. H.; SONG, R. H.; HYUN, S. H. Effect of slurry-coated LaSrMnO₃ on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. *Solid State Ionics*, v. 174, p. 185-191, 2004.
- 18 GENG, S.; WANG, Q.; WANG, W.; ZHU, S.; WANG, F. 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.

- 19 PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, v. 14, p. 103-111, 2005.
- 20 TONDO, E.; BONIARDI, M.; CANNOLETTA, D.; DE RICCARDIS, M. F.; BOZZINI, B. 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.
- 21 GENG, S.; LI, Y.; MA, Z.; WANG, L.; LI, L.; WANG, F. 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.
- 22 GENG, S.; QI, S.; XIANG, D.; ZHU, S.; WANG, F. Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe-Co-Ni coating by electroplating. *Journal of Power Sources*, v. 215, p. 274-278, 2012.
- 23 WU, J., GEMMEN, R. S.; MANIVANNAN, A.; LIU, X. 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.

SPINEL (NiFe)₃O₄ OBTENTION BY ELECTRODEPOSITION ON FERRITIC STAINLESS STEEL

ABSTRACT

The ferritic stainless steels show properties as good electrical conductivity, good corrosion resistance and low cost, being that for this reason an application of this material has been in interconnects for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFC) which work at temperatures between 600°C and 800°C. However, the stainless steel corrosion resistance is attributed to the amount of Cr, element that forms a chromium oxide (Cr₂O₃) layer, which acts as an oxidation protective, at high temperatures, but also reduces the interconnector performance due to its low conductivity. In this context, the objective of this work is to obtain Fe and Ni spinel coatings produced by electrodeposition. The spinel films deposited on stainless steel were characterized regarding their morphology and microstructure by SEM, EDS, XRD, oxidation resistance and adherence analysis. The results obtained showed that the films are adherent to the AISI stainless steel 430 substrate and pointed also that the used heat treatment procedure was effective in order to obtain crystalline spinels (NiFe)₃O₄.

Key-words: ferritic stainless steel, coating, spinel, electrodeposition.