

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COBRE NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE
ESPINÉLIO $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$

JULLIAN MOÇO DO ESPÍRITO SANTO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Março 2017

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COBRE NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE
ESPINÉLIO $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$

JULLIAN MOÇO DO ESPÍRITO SANTO

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Março 2017

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COBRE NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE
ESPINÉLIO $MnCu_xCo_{2-x}O_4$

JULLIAN MOÇO DO ESPÍRITO SANTO

"Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Aprovada em 31 de março de 2017


Comissão examinadora:



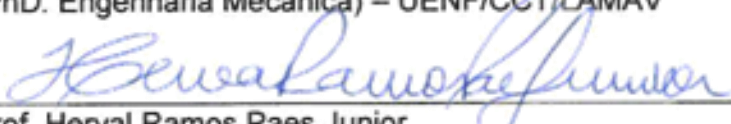
Prof Alzimar Fernandes Gomes
(DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) –FAETEC



Prof^ª Elaine Cristina Pereira.
(DSc. Engenharia e Ciência de Materiais) – UENF/CCT/LAMAV



Prof Eduardo Atem de Carvalho
(PhD. Engenharia Mecânica) – UENF/CCT/LAMAV



Prof. Herval Ramos Paes Junior.
(DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF/CCT/LAMAV
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por todo auxílio, sustento e sempre me amparar e fortalecer, principalmente nos momentos mais difíceis. Por me direcionar e infundir em mim sabedoria e persistência. Dedico esta dissertação ao Senhor! Exalto Vosso Santo Nome por alcançar este passo em minha carreira profissional e por nunca deixar desistir.

Agradeço a Nossa Senhora por toda interseção e por me proteger.

Aos meus pais: Josie e Carlos Alberto, meus irmãos, familiares, amigos e principalmente ao meu esposo Alan por não hesitar em me ajudar e apoiar em toda trajetória da minha pesquisa. Estendo meu agradecimento a minha sogra Telma por todo auxílio.

À equipe de laboratório de Filmes Finos do LAMAV, aos amigos que conquistei, por todo direcionamento, por dividir conhecimentos e compartilhar experiências que contribuiu muito para elaboração deste trabalho. Em especial ao Ricardo Antônio, João Marcos, Evanildo, Elisângela, Óseas e Sandro por compartilhar seus conhecimentos e experiência.

Aos professores da Pós-Graduação de Engenharia e Ciências dos Materiais que me ensinaram e deram suporte no percurso deste mestrado, em especial os que conviveram momentos difíceis e me encorajaram. Estendo meu agradecimento aos professores de outras instituições que fizeram parte do grupo de pesquisa e contribuíram muito no direcionamento da pesquisa.

Aos técnicos: Sílvio, Michel, Renan, André e Gabriel que foram fundamentais no suporte da pesquisa, auxiliando-me em várias etapas. Aos funcionários da UENF, em especial à Evanilda e Valéria por todo carinho e a doutoranda Bárbara.

Aos amigos que fiz na Pós-Graduação que me ensinaram e me estimularam.

Ao meu orientador Professor Herval, por me ensinar, estimular meu crescimento, pela sua compreensão, dedicação e por me direcionar em toda trajetória com muito zelo.

A todos que ajudaram direto e indiretamente na realização desta dissertação.

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE COBRE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE ESPINÉLIO $MnCu_xCo_{2-x}O_4$
JULLIAN MOÇO DO ESPÍRITO SANTO**

Março de 2017

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho foram investigados os efeitos da variação da concentração do dopante Cu e da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ (para $x= 0; 0,5$ e $0,7$) depositados pela técnica spray-pirólise. Foram estudadas as propriedades morfológicas, estruturais e elétricas dos filmes, visando a sua aplicação como camada protetora de interconector metálico em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI). Os filmes foram depositados sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 lixados em malha com granulometria de 400 mesh e posteriormente tratados termicamente a $900^{\circ}C$ por 6 horas. Os filmes deste espinélio apresentaram-se policristalinos e densos, porém nos filmes $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ depositados a $280^{\circ}C$ observaram-se trincas. Na análise estrutural, identificou-se a formação da fase de espinélio com orientação preferencial (311) e óxido de cobre. A dopagem com cobre propiciou o aumento da condutividade elétrica dos filmes em relação ao do filme intrínseco. Foi realizado ensaio oxidativo das amostras investigadas em atmosfera ambiente a $800^{\circ}C$ com ciclos térmicos de 25 horas e duração total de 200 horas a fim de analisar o desempenho do aço recoberto. Após a oxidação, verificou-se em ordem decrescente que o aço AISI 444 recoberto pelos filmes $MnCo_2O_4$ e $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ depositados a $280^{\circ}C$, obtiveram menor ganho de massa e menor k_p correspondente a $1,47 \cdot 10^{-15}$ e $6,25 \cdot 10^{-15} g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$, respectivamente. Entretanto, a medida de resistência de folha (R_{sh}) desses filmes não foi conclusiva para afirmar qual composição é a mais apropriada para aplicação como camada protetora de interconectores metálicos para PaCOS-TI.

Abstract of the dissertation on presented to CCT-UENF as part of requirements for obtaining the Doctor Degree in Engineering and Materials Science

**INFLUENCE OF COPPER ADDITION ON STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL
AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SPINEL FILMS $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$**

JULLIAN MOÇO DO ESPÍRITO SANTO

March, 2017

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

In this work were investigated the effects of the Cu dopant concentration and the deposition temperature on the properties of the spinel films $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ (for $x = 0, 0.5$ and 0.7) deposited by the spray-pyrolysis technique. It was studied the morphological, structural and electrical properties of the films, aiming at their application as protective layer of metallic interconnects in Solid Oxide Fuel Cells for operation at intermediate temperatures (SOFC-IT). The films were deposited on AISI 444 ferrite stainless steel substrates sieved in a mesh size of 400 and subsequently heat treated at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours. The films of this spinel were polycrystalline and dense, but in the films $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ deposited at $280\text{ }^\circ\text{C}$, cracks were observed. In the structural analysis, the formation of the spinel phase with preferential orientation (311) and copper oxide was identified. Copper doping increased the electrical conductivity of the films in relation to the intrinsic film. Oxidatives tests of the samples investigated in ambient atmosphere at $800\text{ }^\circ\text{C}$ with thermal cycles of 25 hours and total duration of 200 hours was performed in order to analyze the performance of the coated steel. After the oxidation, it was verified in descending order that the AISI 444 steel covered by the films MnCo_2O_4 and $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ deposited at $280\text{ }^\circ\text{C}$, obtained lower mass gain and lower k_p corresponding to $1.47 \cdot 10^{-15}$ and $6.25 \cdot 10^{-15}$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. However, the sheet resistance (R_{sh}) measurement of these films was not conclusive to confirm which composition is most appropriate for application as a protective layer of metallic interconnects for SOFC-IT.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
LISTA DE SIGLAS.....	XII
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 Pilha a Combustível.....	04
2.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido – PaCOS.....	05
2.2.1 Princípio de Funcionamento de uma PaCOS.....	05
2.2.2 Configurações de uma PaCOS.....	07
2.2.3 Componentes de uma PaCOS.....	08
2.2.3.1 Anodo.....	08
2.2.3.2 Catodo.....	09
2.2.3.3 Eletrólito.....	10
2.2.3.4 Interconector.....	11
2.2.3.5 Selantes.....	13
2.3 Evolução dos Interconectores nas PaCOS.....	13
2.3.1 Interconectores cerâmicos.....	14
2.3.2. Interconectores metálicos.....	16
2.3.3 Critérios para a seleção dos interconectores da PaCOS-TI.....	18
2.3.4 Aço Inoxidável AISI 444.....	20
2.3.5. Problemas enfrentados por interconectores metálicos.....	21
2.4. Oxidação à alta temperatura.....	24
2.4.1 Lei Parabólica da Oxidação.....	28
2.5 Revestimentos.....	30
2.5.1. Espinélio.....	32
2.5.2 Revestimento de Espinélio de manganês e cobalto.....	33
2.6. Técnicas de deposição de Filmes para Revestimento.....	48
2.6.1 Deposição por Sol-gel.....	49
2.6.2 Pulverização Catódica (Sputtering).....	50
2.6.3 Deposição por Spray-Pirólise.....	51
CAPÍTULO 3- METODOLOGIA.....	54
3.1 Produção dos Filmes de Espinélio Mn-Cu-Co-O.....	54
3.1.1 Preparação dos Substratos.....	55

3.1.2	Preparação da Solução Precursora.....	56
3.1.3	Preparação do Sistema de deposição dos Filmes de Espinélio.....	57
3.1.4	Deposição dos Filmes.....	58
3.1.5	Pré-Tratamento Térmico.....	60
3.1.6	Tratamento Térmico.....	60
3.2	Caracterização dos Filmes de Espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$	61
3.2.1	Caracterização Estrutural.....	61
3.2.2	Caracterização Morfológica.....	62
3.2.3	Caracterização Elétrica.....	62
3.2.3.1	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura.....	62
3.2.3.2	Medida da resistividade de folha pelo método das quatro pontas.....	64
3.2.4	Ensaio Oxidativo.....	66
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1	Caracterização Morfológica.....	68
4.1.1	Morfologia dos filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ como depositado na temperatura de 280°C.....	68
4.1.2	Morfologia dos filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ como depositado na temperatura de 310 °C.....	69
4.1.3	Filmes de espinélio com composição $MnCo_2O_4$ como tratado termicamente.....	70
4.1.4	Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ como tratados termicamente.....	71
4.1.5	Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ como tratados termicamente.....	72
4.2	Caracterização Estrutural.....	74
4.2.1	Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$	74
4.2.2	Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$	74
4.3	Caracterização Elétrica.....	78
4.3.1	Caracterização elétrica do aço inoxidável ferrítico AISI 444.....	78
4.3.2	Filmes de espinélio com composição $MnCo_2O_4$	79
4.3.3	Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$	80
4.3.4	Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$	81
4.4	Avaliação do recobrimento de $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ no aço inoxidável ferrítico AISI 444.....	83

4.4.1 Ensaio Oxidativo (avaliação do ganho de massa).....	83
4.4.1.1 Filmes de espinélio com composição $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 280°C.....	83
4.4.1.2 Filmes de espinélio com composição $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 310°C.....	86
4.4.2 Caracterização Morfológica após Ensaio Oxidativo.....	88
4.4.2.1 Filmes de espinélio com composição $MnCo_2O_4$	89
4.4.2.2 Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$	89
4.4.2.3 Filmes de espinélio com composição $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$	90
4.4.2.4 Morfologia do aço inoxidável após ensaio oxidativo.....	91
4.4.3 Determinação da resistência de folha pelo método das quatro pontas.....	91
4.4.3.1 Filmes de espinélio com composição $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 280°C.....	91
4.4.3.2 Filmes de espinélio com composição $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 310°C.....	92
5. CONCLUSÕES.....	94
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
7. ANEXOS.....	105
7.1 ANEXO I - Difratograma de Raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444.....	105
7.2 ANEXO II- Ficha padrão JCPDS para $MnCo_2O_4$	106
7.3 ANEXO III- Ficha padrão JCPDS para CuO	107
7.4 ANEXO IV- Ficha padrão JCPDS para $Cu_{0,76}Co_{2,24}O_4$	108
7.5 ANEXO V- Ficha padrão JCPDS para $Cu(Cu_{0,04}Mn_{0,96})O_2$	109
7.6 ANEXO VI- Ficha padrão JCPDS para $CuMn_2O_4$	110
7.7 ANEXO VII- Ficha padrão JCPDS para Cu_8O	111

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS. Adaptada de (Mahato <i>et al.</i> , 2015).....	6
Figura 2.2: Tipos de Configurações de uma célula unitária de PaCOS. Adaptada de (Minh, 2004).....	7
Figura 2.3: Esquemática de uma PaCOS planar retangular. Adaptada de (Dey <i>et al.</i> , 2014).	8
Figura 2.4: Representação de um polaron numa rede cristalina (http://people.na.infn.it/~perroni/research_new/research.htm).....	14
Figura 2.5: Diagrama esquemático das ligas Fe-Cr-Ni selecionadas como interconectores metálicos. Adaptada de (Mahato <i>et al.</i> , 2015).	17
Figura 2.6: Microestrutura da superfície do aço AISI 444 após tratamento térmico a 700°C (a) e 750°C (b) por 24 horas, com seus respectivos difratogramas de raios X (c) e (d). Adaptada de (Tavares <i>et al.</i> , 2008).....	21
Figura 2.7: Micrografia da seção transversal do aço não recoberto AISI 430 após oxidação em ar a 800 °C por 1900 h. Adaptada de (Wu e Liu, 2010).....	22
Figura 2.8: Diagrama de Ellingham (Jones, 1992).....	25
Figura 2.9: Energia livre de formação (ΔG) dos óxidos formados para a corrosão do aço: liga Fe-Cr (Gentil, 2003).....	25
Figura 2.10: Curvas de oxidação linear, parabólica e logarítmica (Gentil, 2003).	26
Figura 2.11: Ganho de massa por unidade de área (g/cm^2) do aço AISI 444 em função do tempo de oxidação (s) em ar isotermicamente na T de 850 °C (a) e 900 °C (b). Adaptada de (Toffolo, 2008).....	28
Figura 2.12: Estrutura cristalina do espinélio. Adaptada de (Wu e Liu, 2010).....	33
Figura 2.13: A expansão térmica medida para (a) várias composições de espinélio Mn-Co-O (Wu e Liu, 2010) e (b) Comparação da dilatação linear do $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ em relação a alguns aços ferríticos e materiais utilizados como catodo MLE-20 ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) e FLE-20 ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$). Adaptada de (Yang <i>et al.</i> , 2007).....	33
Figura 2.14: Energia de ativação da condutividade elétrica em função da composição de $\text{Mn}_{x+1}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ para temperaturas abaixo de 523 K (250 °C) (Brylewski <i>et al.</i> , 2014).....	34

Figura 2.15: Dependência da condutividade elétrica com inverso da temperatura de $Mn_{x+1}Co_{2-x}O_4$ para $x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ e $1,5$ (Brylewski <i>et al.</i> , 2014).....	35
Figura 2.16: Ganho de massa do AISI 444 com e sem recobrimento de $MnCo_2O_4$ a $800^\circ C$ por 500 horas em atmosfera ambiente (Alves, 2013).....	36
Figura 2.17: Medida da Resistência de folha em atmosfera ambiente após o ensaio oxidativo a $800^\circ C$ em intervalos de 50 h até 500h para o AISI 444 nu e recoberto com $MnCo_2O_4$ (Alves, 2013)	36
Figura 2.18: Ganho de peso cinético do a) Crofer 22 APU e b) AISI 430 (1) sem revestimento e com revestimento dopados com ítria (2) 0%, (3) 1,4%, (4) 0,14 % e (5) 0,014%at. Adaptada de (Gavrilov <i>et al.</i> , 2011).	38
Figura 2.19: Resistência de Área Específica para a) Crofer 22 APU e b) AISI 430 (1) com revestimento MCO e (2) com revestimento MYCO a $800^\circ C$. Adaptada de (Gavrilov <i>et al.</i> , 2011).	38
Figura 2.20: Padrões de DRX do $Cu_xMn_{1,5-0,5x}Co_{1,5-0,5x}O_4$ ($X=0; 0,1; 0,3$ e $0,5$) (a). Medida de REA da liga Crofer 22 APU recoberta com $Cu_{0,3}Mn_{1,35}Co_{1,35}O_4$ e da liga nua a $750^\circ C$ em atmosfera ambiente (b). Adaptada de (Xu <i>et al.</i> , 2011).	39
Figura 2.21: Condutividade elétrica em função da temperatura do pó de espinélio reduzido e do não reduzido (a). Valores de REA em função do tempo a $800^\circ C$ em ar por 530 h para liga Crofer 22 APU nua e revestida com pó de espinélio reduzido e não reduzido (b). Adaptada de (Chen <i>et al.</i> , 2015).....	40
Figura 2.22: Condutividade elétrica da barra do espinélio $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ em função da temperatura (a). Expansão térmica em função da temperatura para barra de espinélio (b). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2015).....	42
Figura 2.23: Morfologia de topo do revestimento do espinélio $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ depositado na superfície do AISI 430 (a) e da seção transversal (b). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2015).	42
Figura 2.24: Morfologia da seção transversal por MEV após a oxidação cíclica em até 1000h (a) e varredura em linha por EDS dos teores de elementos presentes na camada em relação à distância (b). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2015).....	43
Figura 2.25: Ganho de massa ($\Delta m/A^2$) do AISI 430 nu e recoberto por $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ em função do tempo até 1000 h de oxidação a $750^\circ C$ em ar (a).	

Medida de REA em função da temperatura da liga AISI 430 recoberta por $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ (b). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2015).....	43
Figura 2.26: Difratoograma do pó de $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ ($x=0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$) antes da oxidação cíclica (a) e após oxidação cíclica de 2000 h(b). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2016).	44
Figura 2.27: Ganho de peso do AISI 430 revestido por $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ em função do tempo de oxidação a 750 °C em ar por 2000 h (c). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2016).	45
Figura 2.28: Morfologia da seção transversal do AISI 430 recoberto com $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ por MEV (a, c) e varredura em linha por EDS dos teores de elementos presentes na camada em relação a distância (b, d). Onde em (a, b) o tempo de oxidação é nulo enquanto (c, d) é de 2000h. Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2016).	45
Figura 2.29: (a) Variação da condutividade elétrica do espinélio Mn-Cu-Co-O em função da temperatura. (b) Variação do CET do espinélio em três estágios, onde k_1 corresponde a uma faixa de temperatura de 20 °C - 180 °C; k_2 de 20°C – 280 °C e k_3 de 20 – 960 °C. Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2016).....	46
Figura 2.30: Medida da variação da condutividade elétrica em função da T após a oxidação de 2000h em ar para o aço AISI 430 recoberto com $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ (a). Medida de REA do aço com e sem recobrimento a 750 °C em ar por 200h com uma densidade de corrente aplicada de 0,5 A/cm ² (b). Adaptada de (Xiao <i>et al.</i> , 2016).....	48
Figura 2.31: Técnicas de deposição que utilizam processo químico para produção de um filme fino. Adaptada de (Perednis <i>et al.</i> , 2005).....	49
Figura 2.32: Ilustração do processo sol-gel para obtenção de filmes por Spin-Coating (a) e Dip-Coating (b) Adaptada de (Nassar <i>et al.</i> , 2003).....	49
Figura 2.33: Esquema do processo de deposição de filmes por pulverização catódica. Adaptada de (Beckel <i>et al.</i> , 2007).....	50
Figura 2.34: Esquema didático da técnica de deposição spray-pirólise. Adaptada de (Beckel <i>et al.</i> , 2007).....	51
Figura 2.35: Atomização da solução precursora em forma de cone. Adaptada de (Perednis <i>et al.</i> , 2005).....	52
Figura 2.36: Processos de decomposição do sal precursor com aumento da temperatura. Adaptada de (Perednis <i>et al.</i> , 2005).....	53

Figura 3.1: Fluxograma das atividades que foram desenvolvidas neste trabalho.	54
Figura 3.2: Esquema do sistema de deposição por <i>spray-pirólise</i> disponível na Oficina Filmes do LAMAV/CCT/UENF (Rabelo, 2009).....	58
Figura 3.3: Sistema de caracterização elétrica disponível no LAMAV/CCT/UENF.....	63
Figura 3.4: Ilustração esquemática do experimento da medida da resistividade pelo método das quatro pontas. A letra s representa a distância entre os pontos (Giroto e Santos, 2002).....	65
Figura 3.5: Esquema do experimento para medir a resistência de folha das amostras de aço AISI 444 nuas e recobertas pelo espinélio após ensaio oxidativo, cujo equipamento está disponível no LAMAV/CCT/UENF.....	66
Figura 4.1: Micrografia de topo do filme como depositado em substrato lixado 400# em malha na temperatura de 280°C em aumentos de 216X (a,b,c) e de 1075X (d,e,f) para as composições de espinélio $MnCo_2O_4$ (a,d); $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ (b,e); e $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ (c,f).....	68
Figura 4.2: Micrografia de topo do filme como depositado em substrato lixado 400# em malha na temperatura de 310°C em aumentos de 216X (a,b,c) e de 1075X (d,e,f) para as composições de espinélio $MnCo_2O_4$ (a,d); $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ (b,e); e $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ (c,f).....	70
Figura 4.3: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal dos filmes de espinélio $MnCo_2O_4$ depositados a 280°C (a) e a 310°C (b) em substratos lixados 400# em malha após o tratamento térmico de 900°C por 6h com aumento de 1075X.....	71
Figura 4.4: Micrografias de topo dos filmes de espinélio $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ depositados a 280°C (a) e a 310°C (b) em substratos lixados 400# em malha após o tratamento térmico de 900°C por 6h com aumento de 1075X.....	72
Figura 4.5: Micrografias de topo dos filmes de espinélio $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ depositados a 280°C (a) e a 310°C (b) em substratos lixados 400# em malha após o tratamento térmico de 900°C por 6h com aumento de 1075X.....	73
Figura 4.6: Difractogramas de raios X (DRX) dos filmes de espinélio $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ depositados sobre aço AISI 444 na temperatura de deposição 280 °C (a) e 310 °C (b) ambos tratados termicamente 900 °C por 6h.....	74

Figura 4.7: Difractogramas de raios X dos filmes de espinélio $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ depositados sobre aço AISI 444 na temperatura de deposição 280°C (a) e 310°C (b) ambos tratados termicamente 900°C por 6h.....	76
Figura 4.8: Variação da condutividade com o inverso do intervalo de temperatura de 700 a 400°C para o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444 lixado sem recobrimento.....	79
Figura 4.9: Variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de espinélio $MnCo_2O_4$ depositados sobre aço AISI 444 lixados na temperatura de 280 °C e 310 °C, após tratamento térmico de 900°C por 6 horas.....	79
Figura 4.10: Variação de $\ln(\sigma.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes de $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ depositados sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 lixados e tratados termicamente a 900°C por 6 horas.....	80
Figura 4.11: Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura dos filmes de espinélio $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ depositados sobre aço AISI 444 lixado na temperatura de 280 °C e 310 °C, após tratamento térmico de 900°C por 6 horas.....	81
Figura 4.12: Dependência das propriedades elétricas em função da temperatura faixa de 400 a 700°C do filme de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 280 e 310 °C em substratos de aço AISI 444 lixados em malha (400#) e tratados termicamente a 900 °C por 6h.....	82
Figura 4.13: Ganho de massa do aço inoxidável ferrítico AISI 444 com e sem revestimento de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 280°C submetidos a ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C por 200 horas.....	83
Figura 4.14: Gráfico do ganho de massa $(\Delta m/A)^2$ versus o tempo de oxidação para o aço AISI sem revestimento para o ensaio oxidativo a 800°C em atmosfera ambiente por 200 horas.....	84
Figura 4.15: Gráfico do ganho de massa versus o tempo de oxidação para o aço AISI 444 com recobrimento do filme $MnCo_2O_4$ depositado a 280°C, obtido pelo ensaio oxidativo a 800°C em atmosfera ambiente por 200 horas.....	84
Figura 4.16: Ganho de massa do aço inoxidável ferrítico AISI 444 com e sem revestimento de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a 310°C submetidos a ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C por 200 horas.....	87

Figura 4.17: Gráfico do ganho de massa versus o tempo de oxidação para o aço AISI 444 com recobrimento do filme $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ depositado a $310^{\circ}C$, obtido pelo ensaio oxidativo a $800^{\circ}C$ em atmosfera ambiente por 200 horas.....	87
Figura 4.18: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X após 200 horas de ensaio oxidativo ao ar a $800^{\circ}C$ do filme de $MnCo_2O_4$ depositado a 280 (a), e a $310^{\circ}C$ (b).....	89
Figura 4.19: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X após 200h de ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a $800^{\circ}C$ do filme de $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ depositado a 280 (a), e a $310^{\circ}C$ (b).....	90
Figura 4.20: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X após 200h de ensaio oxidativo a $800^{\circ}C$ em atmosfera ambiente do filme de $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ depositado a 280 (a), e a $310^{\circ}C$ (b).....	90
Figura 4.21: Micrografia de topo obtida por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X do aço inoxidável ferrítico AISI 444 não recoberto exposto a $800^{\circ}C$ em atmosfera ambiente após 200 horas de ensaio oxidativo.....	91
Figura 4.22: Resistência de folha em $M\Omega/\square$ dos aços recobertos e não recobertos pelos filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a $280^{\circ}C$ após ciclos de ensaio oxidativo para tempos de até 200 horas de oxidação.....	92
Figura 4.23: Resistência de folha em $M\Omega/\square$ dos aços recobertos e não recobertos pelos filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositados a $310^{\circ}C$ após ciclos de ensaio oxidativo para tempos de até 200 horas de oxidação.....	93
Figura A1: Difratoograma de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444 obtido por Alves (2013).....	105
Figura A2: Difratoograma de raios X padrão para $MnCo_2O_4$	106
Figura A3: Difratoograma de raios X padrão para CuO	107
Figura A4: Difratoograma de raios X padrão para $Cu_{0,76}Co_{2,24}O_4$	108
Figura A5: Difratoograma de raios X padrão para $Cu(Cu_{0,04}Mn_{0,96})O_2$	109
Figura A6: Difratoograma de raios X padrão para $CuMn_2O_4$	110
Figura A7: Difratoograma de raios X padrão para Cu_8O	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais tipos de Pilhas a Combustível e algumas de suas características. Adaptada de (Amado <i>et al.</i> , 2007).....	04
Tabela 2.2: Principais materiais utilizados para a produção do anodo de uma PaCOS. Adaptada de (Nascimento <i>et al.</i> , 2009).....	09
Tabela 2.3: Principais materiais utilizados na produção de um catodo de uma PaCOS. Adaptada de (Nascimento <i>et al.</i> , 2009).....	0
Tabela 2.4: Principais materiais utilizados para a produção do eletrólito da PaCOS. Adaptada de (Nascimento <i>et al.</i> , 2009).....	11
Tabela 2.5: Estimativa de custo de produção, em dólares, por kW de energia produzido para catodo, anodo, eletrólito e interconector das PaCOS. Adaptada de (Junwei, 2002).....	14
Tabela 2.6: A influência do tipo de dopante, de acordo com natureza e composição, na condutividade elétrica, no CET e na resistência mecânica da LaCrO ₃ . Adaptada de (Singhal <i>et al.</i> , 2003) (Tarôco <i>et al.</i> , 2009).....	15
Tabela 2.7: Propriedades de algumas ligas para aplicação em PaCOS-TI, entre a temperatura ambiente e 800 °C. Adaptada de (Bastidas, 2006) (Conceição, 2012).....	19
Tabela 2.8: Composição química do aço inoxidável AISI 444 conforme a norma ASTM A240 444 (2004).....	20
Tabela 2.9: Constante parabólica da oxidação para o aço inoxidável AISI para as temperaturas de 850 °C e 900 °C. Adaptada de (Toffolo, 2008).....	29
Tabela 2.10: Valores da constante parabólica de oxidação (Kp) de diferentes ligas metálicas, recobertas ou não, aplicadas como interconectores PaCOS que foram obtidos através do ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C (Alves, 2013).....	30
Tabela 2.11: Comparação das propriedades dos materiais utilizados como revestimento de interconectores. Adaptada de (Shaigan <i>et al.</i> , 2010).....	39
Tabela 3.1: Composição química do aço inoxidável AISI 444 (Alves, 2013).....	55
Tabela 3.2: Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes de espinélio MnCu _x Co _{2-x} O ₄	57
Tabela 3.3: Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes de espinélio MnCu _x Co _{2-x} O ₄ pela técnica spray-pirólise.....	59

Tabela 4.1: Valores dos tamanhos dos cristalitos do filme de espinélio $MnCu_{0,5}Co_{1,5}O_4$ obtido para cada temperatura de deposição.....	75
Tabela 4.2: Valores dos tamanhos dos cristalitos dos filmes de espinélio $MnCu_{0,7}Co_{1,3}O_4$ obtido para cada temperatura de deposição.....	77
Tabela 4.3: Constante parabólica de oxidação (K_p) em $g^2.cm.^{-4}.s^{-1}$ para o aço AISI 444 sem revestimento e para o aço revestido por espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositado a 280°C após o ensaio oxidativo a 800°C de duração total de 200h.....	85
Tabela 4.4: Espessura da camada de cromia em μm após o ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C para o aço AISI 444 recoberto por filme de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositado a 280°C e não recoberto.....	85
Tabela 4.5: Constante parabólica de oxidação (K_p) em $g^2.cm.^{-4}.s^{-1}$ para o aço AISI 444 sem revestimento e para o aço revestido por espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositado a 310°C após o ensaio oxidativo a 800°C de duração total de 200h.....	87
Tabela 4.6: Espessura da camada de cromia em μm após o ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C para o aço AISI 444 recoberto por filme de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositado a 310°C e não recoberto.....	88

LISTA DE SIGLAS

CCC: cúbica de corpo centrado

CET: Coeficiente de Expansão Térmica

CFC: cúbica de face centrada

Cr: elemento cromo

Cr₂O₃: óxido de cromia

DRX: Difração de raios X

E_a: energia de ativação do processo de condução elétrica

eV: elétrons Volt

h: horas

k_p: taxa de oxidação parabólica

MLE: Manganita de lantânio dopada com estrôncio

ml/min: mililitos/minuto

μm: micrometros (10⁻⁶ m)

P_{O₂}: Pressão parcial de oxigênio

PaCOS: Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

PaCOS-TI: Pilhas a Combustível de Óxido Sólido para operação em temperaturas intermediárias

REA: Resistência específica de área

R_{sh}: Resistência de folha

T_g: temperatura de transição vítrea

TT: tratamento térmico

W: Watt (unidade de potência)

ZEI: zircônia estabilizada com ítria

ΔG: energia livre de Gibbs

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Uma pilha PaCOS é composta por eletrodos porosos (anodo e catodo), eletrólito, selante e interconector. Esses componentes se encontram no estado sólido. As pilhas são associadas em série para se obter uma tensão elétrica projetada, logo o interconector tem a função de unir uma pilha à outra (Nascimento *et. al.*, 2009).

Com a redução de espessura do eletrólito e desenvolvimento de novos materiais para os componentes da pilha, foi possível reduzir a temperatura de operação das pilhas para temperatura intermediária que compreende 500 a 800 °C, PaCOS-TI, e assim utilizar interconectores metálicos (Fontana *et al.*, 2007).

Um material para ser selecionado como interconector metálico deve atender requisitos rigorosos como: resistência a oxidação em elevada temperatura; Resistência específica de área (REA) com valor inferior a $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$; Coeficiente de Expansão Térmica (CET) compatível com os demais componentes da PaCOS que é cerca de $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; alta condutividade eletrônica; estabilidade química; além de proteger a pilha para que contaminantes não penetrem no seu interior (Shaigan *et al.*, 2010 ; Amado *et al.*, 2007).

Desta forma, os aços inoxidáveis ferríticos se destacam para aplicação como interconectores metálicos devido ao baixo custo, boa propriedade mecânica e boa usinabilidade, além de atender a maioria desses requisitos. Entretanto, durante a operação da PaCOS-TI, forma-se uma camada protetora de cromia no processo de oxidação a quente e conseqüentemente pode ocorrer a volatilização do cromo desta camada, causando o envenenamento no lado catódico e comprometendo o desempenho da pilha. O aumento da espessura da camada de cromia aumenta rapidamente o valor de REA do interconector. Logo, uma forma de solucionar tais problemas é recobrir a superfície destes interconectores. Um dos revestimentos que tem ganhado maior destaque pela sua eficiência é o espinélio, porque tem demonstrado excelente capacidade de mitigar a difusão do cromo (Shaigan *et al.*, 2010; Fang *et al.*, 2011).

O espinélio de manganês e cobalto é um dos mais promissores revestimentos para interconectores metálicos. A condutividade elétrica do MnCo_2O_4 é de 60 S/cm a 800 °C e pesquisas recentes sugerem que esta condutividade pode ser aumentada com adição de elementos dopantes, reduzindo valores de REA e da taxa de oxidação, além de apresentar boa aderência do revestimento ao interconector e

minimizar a fragmentação da camada de cromia (Wu e Liu, 2010; Shaigan *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2015 e 2016).

Os filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ produzidos foram depositados em substratos de aço lixados em malha com granulometria 400 mesh e em seguida caracterizados morfológica, estrutural e eletricamente. Neste trabalho, variou-se a composição da solução precursora para a concentração do dopante ($x= 0; 0,5; \text{ e } 0,7$) e a temperatura de deposição dos filmes (280 e 310 °C). Desta forma, foi possível avaliar os filmes com melhores propriedades para tal aplicação.

Em seguida, foi realizado o ensaio oxidativo em atmosfera ambiente na temperatura de 800°C em vários ciclos térmicos com duração de 25 horas de exposição em cada ciclo. Foram expostos substratos de aço AISI 444 recobertos pelo filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ e sem recobrimento. Nessa etapa, avaliou-se a performance do filme como camada protetora do aço durante à oxidação a quente. Realizou-se a caracterização do ganho de massa, da morfologia dos filmes e as propriedades elétricas através da Resistência de folha R_{sh} a cada ciclo oxidativo. O ensaio oxidativo teve duração total de 200 horas. Após a realização deste ensaio, foi investigada a composição de espinélio que obteve menor espessura da camada de cromia formada, menor taxa de oxidação (k_p) e boas propriedades elétricas.

A principal justificativa deste trabalho é desenvolver um material como camada protetora para o aço inoxidável ferrítico AISI 444 utilizado como interconector de PaCOS-TI através da técnica spray-pirólise que tem menor custo e não necessita de vácuo para produção de filmes. Portanto, pretende-se viabilizar a aplicação de PaCOS-TI como fonte alternativa de energia reduzindo o custo total da produção das pilhas já que os materiais e a técnica utilizados na produção deste componente tem menor valor agregado.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo produzir filmes de espinélio manganês e cobalto de composição MnCo_2O_4 dopados com cobre através da técnica de deposição spray-pirólise para serem utilizados como camadas protetoras de substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 visando à aplicação destes filmes de óxidos condutores eletrônicos como revestimento de interconectores metálicos de PaCOS-TI.

A estrutura deste trabalho foi dividida da seguinte maneira: no capítulo 2 foi realizada uma revisão geral sobre as pilhas PaCOS-TI, os requisitos para um material ser utilizado como interconector, as camadas protetoras que podem ser utilizadas e as técnicas de deposição de filmes. No capítulo 3, descreveu-se a

metodologia utilizada desde a produção dos filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ até os métodos de caracterização utilizados. No capítulo 4 foram discutidos os resultados experimentais obtidos, no capítulo 5 foram apresentadas as principais conclusões e no capítulo 6 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pilha a Combustível

Pilha a combustível é um dispositivo que converte diretamente a energia proveniente de uma reação eletroquímica em elétrica (Florio *et al.*, 2004). É um método promissor e altamente eficiente de gerar eletricidade, visto que reduz a dependência de combustíveis fósseis e conseqüentemente reduz emissão de gases poluentes, por isso esta tecnologia tem crescido muito (Amado *et al.*, 2007).

A classificação de uma pilha a combustível pode ser determinada pelo tipo de eletrólito, o que por sua vez define a temperatura de operação e o tipo de configuração da pilha, ou pela temperatura de operação. Pilhas a combustível de baixa temperatura são aquelas que operam em temperaturas inferiores a 250°C, tais como a alcalina (AFC - PaCA), a de membrana polimérica (PEMFC - PaCMP), a de metanol direto (DMFC - PaCMD) e a de ácido fosfórico (PAFC - PaCAF). As pilhas a combustível de temperatura intermediária são aquelas que operam entre 500 e 800°C, como a pilha a combustível de carbonato fundido (MCFC - PaCCF) e a pilha a combustível de óxido sólido (SOFC-IT - PaCOS-TI) enquanto as de alta temperatura são as que trabalham entre 800 e 1000 °C (Amado *et al.*, 2007). Conforme a classificação citada, a tabela 2.1 apresenta os diferentes tipos de pilhas a combustível, faixa de temperatura de operação, as reações eletroquímicas que ocorrem, algumas aplicações, sua utilização e a espécie transportada pelo eletrólito.

Tabela 2.1: Principais tipos de Pilhas a Combustível e algumas de suas características. Adaptada de (Amado *et al.*, 2007).

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operação (°C)	65 - 220	60 - 120	60 - 120	160 - 220	500 - 800	500 - 1000
Reação anódica	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reação catódica	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3 H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Aplicações	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia			Sistemas de força descentralizados	Transporte e sistemas descentralizados	
Utilização	Plantas pequenas 5 - 150 kW	Plantas pequenas 5-250 kW	Plantas pequenas 5 kW	Plantas pequenas e médias 50 kW - 11 MW	Plantas pequenas e médias 100 kW - 2 MW	Plantas pequenas 100 kW - 250 kW
Íon transportado no eletrólito	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

2.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido – PaCOS

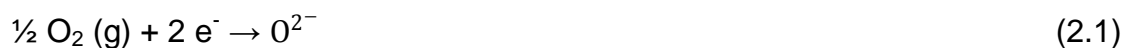
Os componentes de uma pilha PaCOS se encontram no estado sólido. A estrutura deste tipo de pilha é composta por: eletrólito, anodo, catodo, interconectores e selantes (Nascimento *et al.*, 2009). Cada componente tem propriedades específicas que devem ser otimizadas para o funcionamento da pilha (Florio *et al.*, 2007).

2.2.1 Princípio de Funcionamento de uma PaCOS

A pilha unitária consiste de dois eletrodos porosos cerâmicos (anodo e catodo) e um eletrólito cerâmico denso e condutor iônico que separa estes eletrodos. O empilhamento destas pilhas unitárias formam as pilhas PaCOS (Tarôco *et al.*, 2009).

A conversão da energia química em elétrica é realizada através da reação eletroquímica entre um gás combustível (H_2) e um gás oxidante (O_2) em cada pilha unitária, com alta eficiência e baixa emissão de poluentes tóxicos (Mahato *et al.*, 2015). As reações ocorrem na interface gás/condutor eletrônico/condutor iônico, denominada contorno de fase tripla ou tripla fase reacional (Florio *et al.*, 2007).

O gás oxigênio (O_2) é alimentado no catodo, onde é reduzido ao íon O^{2-} enquanto o gás combustível (H_2) introduzido no anodo é oxidado ao íon H^+ , liberando elétrons conforme as reações de oxi-redução (2.1) e (2.2). Os íons O^{2-} provenientes do catodo são transportados pelo eletrólito até a interface eletrólito/anodo, que reagem com os íons H^+ formando H_2O e calor, produto da reação (2.3). Os gases que se difundem no eletrólito não se misturam devido à elevada densidade do eletrólito. A energia liberada em forma de calor contribui para a manutenção da temperatura de funcionamento da pilha (Nascimento *et al.*, 2009).



Os elétrons provenientes da reação são conduzidos do anodo para o catodo por meio de um circuito externo, gerando corrente elétrica e os íons que se formam no catodo atravessam o eletrólito em direção ao anodo para completar a reação (Florio *et al.*, 2007). A figura 2.1 ilustra o esquema do princípio de funcionamento de PaCOS com seus componentes e as espécies reagentes.

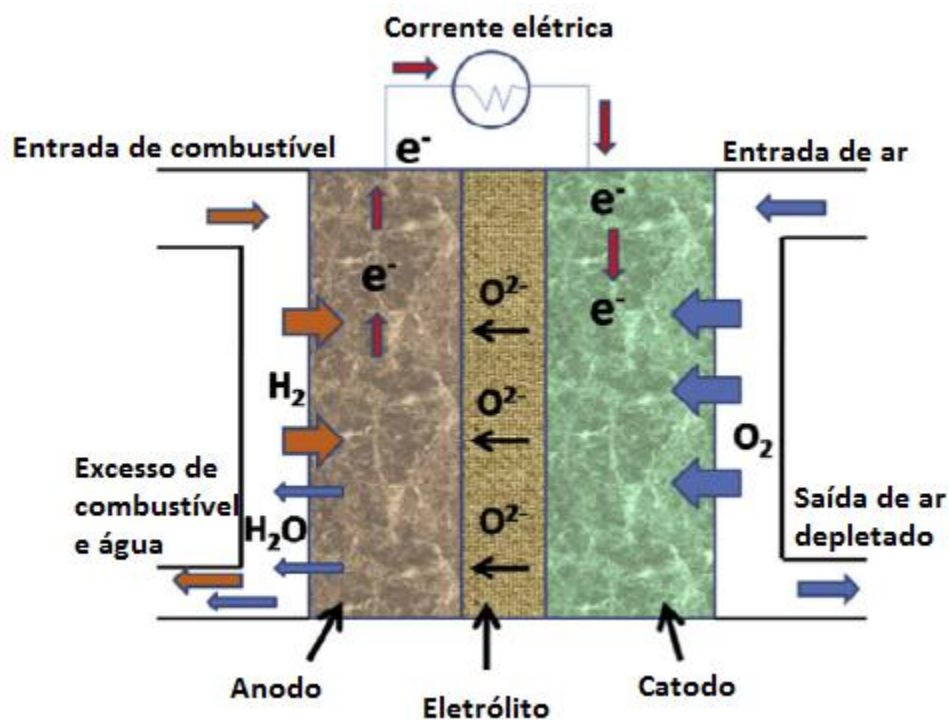


Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma PaCOS. Adaptada de (Mahato *et al.*, 2015).

As reações (2.1), (2.2) e (2.3) são verificadas nas pilhas de modo independente do tipo de gás combustível (hidrogênio, hidrocarbonetos, etanol e metanol) e gás oxidante (oxigênio ou ar) utilizados, o que amplia a versatilidade desta tecnologia, visto que vários tipos de combustíveis podem ser empregados e várias configurações são obtidas a fim de minimizar o custo da tecnologia. De acordo com a temperatura de operação da pilha, um gás deve ou não ser reformado, com exceção do hidrogênio que dispensa esta etapa. Desta forma, a PaCOS pode ser projetada para uma ampla faixa de potência, desde W a MW (Florio *et al.*, 2007).

Do ponto de vista energético, a eficiência elétrica destas pilhas varia de 45 a 60%. A energia térmica gerada tem capacidade de fazer funcionar uma turbina, enquanto a eficiência teórica total (elétrica e térmica) pode chegar a 85% (Nascimento *et al.*, 2009). Segundo Mahato e colaboradores (2015), a eficiência pode chegar acima de 70% com regeneração dos combustíveis.

2.2.2 Configurações de uma PaCOS

A associação das pilhas, em série ou paralelo, permite obter uma ampla faixa de potência gerada. Deste modo, o empilhamento das pilhas unitárias torna-se necessário para construção das pilhas e pode ser realizado com três tipos de configurações: planar, tubular ou monolítica. Entretanto, a planar é a mais utilizada e de maior importância. Em cada configuração, o desempenho da pilha é influenciado pelo caminho percorrido pela corrente, a forma de distribuição e configuração do fluxo dos gases (Tarôco *et al.*, 2009).

A configuração do tipo planar pode ainda ser subdividida em circular ou retangular, de acordo como a pilha é suportada. Quando a pilha é suportada por um componente interno como o catodo, anodo ou eletrólito denomina-se auto-suportada. O suporte de uma pilha também pode ser dado por um componente externo, como um substrato metálico poroso ou o próprio interconector (Tarôco *et al.*, 2009; Minh, 2004), conforme a figura 2.2.

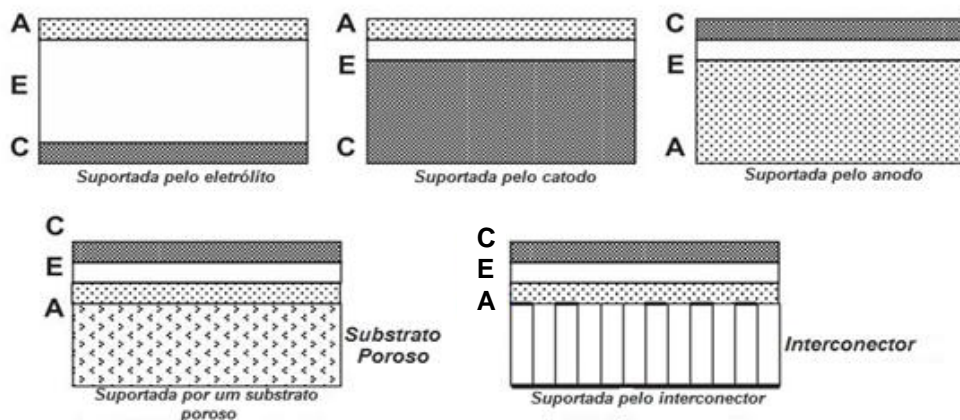


Figura 2.2: Tipos de Configurações de uma célula unitária de PaCOS. Adaptada de (Minh, 2004).

A utilização da configuração planar tanto suportada por um componente interno (catodo ou anodo) quanto por um componente externo (interconector), permite a redução da espessura do eletrólito e conseqüentemente reduz a temperatura de operação de PaCOS para temperaturas inferiores a 800°C, ou seja, PaCOS-TI. Logo, o aço inoxidável ferrítico é um material econômico, apropriado e alternativo em relação aos materiais cerâmicos para ser utilizado como interconector, desde que seja aplicado para temperatura intermediária, entre 500 a 800°C, visto que em temperaturas elevadas, outras fases se formam nos aços como

a cromia, enquanto os interconectores cerâmicos possuem elevado custo e difícil produção em escala (Qu *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2000).

2.2.3 Componentes de uma PaCOS

O empilhamento de pilhas unitárias forma uma PaCOS, cuja cada pilha unitária é constituída de uma sequência de componentes, sendo dois eletrodos cerâmicos porosos (anodo e catodo) e um eletrólito cerâmico denso e condutor iônico (Tarôco *et al.*, 2009). As pilhas são interligadas em série uma à outra pelo interconector e os selantes são responsáveis por conectar a pilha ao interconector (Nascimento *et al.*, 2009). A figura 2.3 apresenta uma PaCOS e seus componentes com configuração planar.

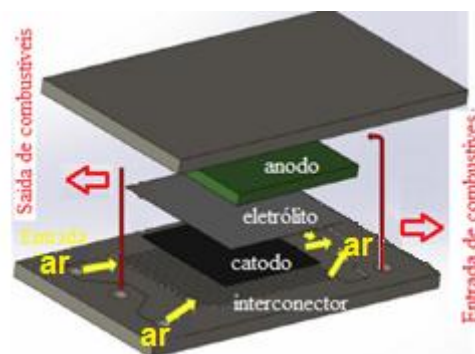


Figura 2.3: Esquematização de uma PaCOS planar retangular. Adaptada de (Dey *et al.*, 2014).

2.2.3.1 Anodo

O anodo é o eletrodo de uma PaCOS onde ocorre a reação eletroquímica de oxidação do gás combustível alimentado com os íons O^{2-} provenientes do catodo e transportado pelo eletrólito até o anodo. Os elétrons resultantes da reação conforme a reação (2.2) são transferidos para o interconector de uma PaCOS (Nascimento *et al.*, 2009).

Os eletrodos anódicos devem apresentar as seguintes características: estabilidade em ambientes redutores; porosidade (em torno de 20-40%) para transportar o combustível até a interface eletrólito/eletrodo e os produtos resultantes da reação de oxidação para fora do eletrodo; elevada atividade eletrocatalítica; ser fino o suficiente para evitar perdas de transferência de massa; ter coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com os demais componentes; e capacidade de promover reação interna de reforma de acordo com o tipo de combustível a ser

utilizado. (Amado *et al.*, 2007; Nascimento *et al.*, 2009). A tabela 2.2 apresenta materiais usuais para produção do anodo.

Tabela 2.2: Principais materiais utilizados para a produção do anodo de uma PaCOS. Adaptada de (Nascimento *et al.*, 2009).

Materiais à base de níquel		Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/ZEI	ZEI	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0,08-0,1$)	$\text{CuO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{ZEI}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	$\text{CeO}_2 / \text{CDG}$
NiO/ZEE	ZEE	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0,8$)	$\text{CuO}_2 / \text{ZEI}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y^*\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 / \text{ZEI}$
NiO/CDS	CDG	$\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,8$)	$\text{CuO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{CDS}$		
NiO/CDS	CDS	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,9$)			
NiO/CDY	CDY	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,96$)			

$M^* = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$

Em geral, o anodo é composto por um compósito metal-cerâmico (cermeto) de NiO/ZEI (ZEI: zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol). Este material tem alta estabilidade em atmosfera redutora, baixo custo e CET compatível com os demais componentes. Neste composto, o níquel tem o papel de catalisador nas reações de reforma e de eletrocatalisador nas reações de oxidação dos combustíveis, além de ser responsável pela condutividade elétrica no anodo. O esqueleto dessa estrutura é ZEI, onde as partículas de Ni estão dispersas, estes compostos são imiscíveis e não reativos para uma ampla faixa de temperatura (Nascimento *et al.*, 2009).

2.2.3.2 Catodo

O catodo é o eletrodo de uma PaCOS onde ocorre a reação de redução do oxigênio puro ou do ar em íons O^{2-} (Nascimento *et al.*, 2009).

Para um eletrodo catódico ter um bom desempenho deve ter: elevada condutividade eletrônica; estabilidade tanto química quanto estrutural; CET compatível com o eletrólito; compatibilidade química; e reatividade mínima com o interconector, selante e eletrólito, além de porosidade para transportar o oxigênio na fase gasosa para a interface eletrodo/eletrólito. De acordo com esses requisitos, os

materiais utilizados para confecção de catodo são cerâmicos com estrutura cristalina de perovskita e íons lantanídeos na composição, devido à alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio (Amado *et al.*, 2007).

Em geral, a dopagem é realizada a fim de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, melhorar a compatibilidade térmica (CET) com os demais componentes da PaCOS e diminuir a reatividade com o eletrólito (geralmente composto por ZEI) (Amado *et al.*, 2007). A tabela 2.3 apresenta os principais materiais para a confecção de um catodo.

Tabela 2.3: Principais materiais utilizados na produção de um catodo de uma PaCOS. Adaptada de (Nascimento *et al.*, 2009).

Materiais a base de lantânio	Fórmula química	Materiais a base de estrôncio	Fórmula química	Materiais a base de gadolínio	Fórmula química	Materiais a base de ítrio	Fórmula química
MLE	$\text{La}_{1-x}(\text{Sr})_x\text{MnO}_3$ $x \sim 0,2$	CCrSmE	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoCrO}_3$ $x \sim 0,5$	FGE	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ $x \sim 0,2$	CFEY	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ $x \sim 0,3-0,8/y=0,7$
FLE	$(\text{La})_{1-x}(\text{Sr})_x\text{FeO}_3$ $x \sim 0,2$	CoNdE	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ $x \sim 0,8$	MGE	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	CFCaY	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ $x=0,2/y \sim 0,1-0,7$
CFLE	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ $x \sim 0,4/y \sim 0,2$	CuCaBiE	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$			YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Dentre os materiais citados, a manganita de lantânio dopada com estrôncio – MLE (LSM) apresenta melhores propriedades para pilhas com alta temperatura de operação, visto que é estável e tem excelente atividade eletrocatalítica para a redução do oxigênio. Ao incorporar as partículas de ZEI a um eletrodo de MLE seu desempenho melhora, pois diminui a sobretensão anódica o que permite sua aplicação em PaCOS-TI (Amado *et al.*, 2007).

2.2.3.3 Eletrólito

O eletrólito sólido é o componente que transporta os íons O^{2-} do catodo para o anodo, onde esses íons reagem com o gás combustível e assim geram a corrente elétrica. Um eletrólito deve apresentar as seguintes propriedades: ser excelente condutor iônico; não permitir que os elétrons do anodo migrem para o catodo; ter estabilidade química em altas temperaturas e em atmosferas oxidantes e redutoras; ser impermeável aos gases; e CET compatível com os eletrodos (Nascimento *et al.*, 2009). Os materiais usuais para a preparação do eletrólito encontram-se disponíveis na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Principais materiais utilizados para a produção do eletrólito da PaCOS. Adaptada de (Nascimento *et al.*, 2009).

Materiais a base de zircônio	Fórmula química	Materiais a base de cério	Fórmula química	Materiais a base de lantânio	Fórmula química
ZEI	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ $x \sim 0,08-0,1$	CDG	$Ge_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$	GLDEM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ $x \sim 0,9/y \sim 0,8$
ZEE	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ $x \sim 0,8$	CDS	$Ce_xSm_{1-x}O_y$ $x \sim 0,8/y \sim 1,9$	GLDEMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ $x \sim 0,8/y \sim 0,8/z \sim 0,085$
ZECa	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	CDI	$Ce_xY_{1-x}O_y$ $x \sim 0,8/y \sim 1,96$	GLDEMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$ $x \sim 0,8/y \sim 0,5/z \sim 0,4$
		CDCa	$Ce_xCa_{1-x}O_y$ $x \sim 0,9/y \sim 1,8$	GLDEMCF	$La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,32}Mg_{0,08}Co_{0,2}Fe_{0,4}O_3$

Os materiais mais utilizados como eletrólito são: a zircônia estabilizada com ítria - ZEI, a céria dopada com gadolínio - CDG e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio – GLDEM (Nascimento *et al.*, 2009).

Eletrólitos baseados em céria (CeO_2) tem despertado maior interesse para PaCOS-TI, pois contribuem para ampliação de materiais a serem utilizados na produção de eletrodos e interconectores, a fim de reduzir o custo da produção de uma PaCOS (Amado *et al.*, 2007).

2.2.3.4 Interconector

O interconector é o componente responsável por conectar eletricamente o anodo de uma pilha ao catodo de outra pilha adjacente, separando fisicamente estes componentes, e também o combustível do comburente, além de distribuir os gases nas superfícies dos eletrodos (Tarôco *et al.*, 2009; Dey *et al.*, 2014).

Os requisitos para um material ser aplicado como interconector são mais rigorosos do que para os demais componentes nas condições de operação e deve possuir as seguintes propriedades: alta condutividade elétrica e térmica com $REA < 0,1 \Omega \cdot cm^2$; estabilidade química, estrutural e dimensional tanto em atmosfera oxidante quanto redutora durante sua vida útil que deve ser maior que 40 000 h; CET (em média de $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$) compatível com todos componentes da pilha desde a temperatura ambiente até a temperatura de operação a fim de evitar tensões mecânicas; alta densidade; estabilidade microestrutural sob gradiente de potencial químico; impermeabilidade aos gases; resistência mecânica em temperaturas

elevadas e baixo custo de fabricação com o objetivo de reduzir o custo da PaCOS (Mahato *et al.*, 2015; Tarôco *et al.*, 2009).

Os materiais cerâmicos que atendem estes requisitos são os óxidos: cromita de ítria (YCrO_3) e a cromita de lantânio (LaCrO_3). Porém, verifica-se que mesmo a LaCrO_3 sendo a mais adequada, o custo da produção é elevado, além de problemas de sinterização e empenamento.

Desta forma, metais e ligas metálicas, como níquel, ligas de cromo ou de ferro, que apresentem tais propriedades mencionadas tem sido empregados como interconector e apresentam melhor desempenho para temperatura intermediária. Todavia estas ligas devem ser resistentes à oxidação como as que possuem na sua composição Cr e/ou Al que formam uma camada protetora de óxido (Cr_2O_3 ou Al_2O_3). Isso viabiliza a aplicação de alguns aços inoxidáveis ferríticos, pois estes têm CET mais compatíveis com a zircônia e reúnem a maioria dos fatores já considerados para um interconector de PaCOS-TI (Nascimento *et al.*, 2009).

Apesar de esses materiais terem se mostrados viáveis para esta aplicação, existem problemas a serem contornados, pois não existe ainda um material ideal para a aplicação, visto que são muitas exigências requeridas para um interconector (Nascimento *et al.*, 2009).

Com a formação da camada protetora de óxido, o desempenho da pilha pode ser comprometido devido à evaporação de espécies gasosas Cr^{6+} que podem reagir com o catodo e formar novas fases na interface catodo/eletrólito que diminuem a condutividade elétrica do material (Tarôco *et al.*, 2009).

Outro fator que também afeta o desempenho da pilha é a formação de camada de óxido de ferro na interface selante/interconector devido à interação entre materiais e combustíveis (Tarôco *et al.*, 2009).

Além disso, pode ocorrer a fragilização do aço em elevadas temperaturas quando o hidrogênio atravessa o interconector até o catodo e provoca a microcombustão no lado catódico (Tarôco *et al.*, 2009).

Como os interconectores metálicos apresentam CET maior que os demais componentes da PaCOS e maior tendência à oxidação por causa da exposição ao ambiente corrosivo, aplica-se uma camada protetora de baixa resistência ôhmica e com CET compatível para os demais componentes, a fim de minimizar tais efeitos (Tarôco *et al.*, 2009).

2.2.3.5 Selantes

Os selantes têm a função de isolar as pilhas unitárias, impedir a mistura do comburente e combustível, além de conectar os interconectores à pilha (Nascimento *et al.*, 2009).

Este componente deve apresentar as seguintes características: isolante elétrico, CET compatível com os outros componentes e estabilidade tanto física quanto química em elevada temperatura. Durante a operação, deve-se manter estável e fixo durante sua vida útil e ligar os componentes conectados (Nascimento *et al.*, 2009).

Os materiais que tem sido utilizados são vidros e compósitos vidrocerâmicos, com destaque para os vidros que contêm em sua composição óxidos de Sr, La, Al e Li, silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além dos borosilicatos alcalinos. Entretanto, há dois critérios que determinam qual tipo de vidro a ser utilizado: T_g e o CET (Nascimento *et al.*, 2009).

2.3 Evolução dos Interconectores nas PaCOS

A redução de temperatura de operação das pilhas, assim como a da espessura dos eletrólitos, permitiu um grande avanço para esta tecnologia, ampliando os diversos tipos de materiais selecionados para os seus componentes, principalmente o interconector. Este avanço pode impactar na redução do custo da pilha como um todo, viabilizando sua comercialização (Garcia, 2012; Nascimento *et al.*, 2009).

Os materiais que podem ser utilizados para aplicação como interconectores em pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) consistem em dois tipos: os materiais cerâmicos (que operam em alta temperatura 800 °C a 1000 °C) e as ligas metálicas resistentes à oxidação (operam em temperaturas intermediárias de 500 °C a 800 °C) (Amado *et al.*, 2007; Shaigan *et al.*, 2010; Mahato *et al.*, 2015).

De acordo com Junwei (2002) e Garcia (2012), o custo da produção dos interconectores cerâmicos a base de cromita de lantânio é cerca de 20 vezes maior que o do somatório para os outros componentes, enquanto os interconectores metálicos custam somente o dobro conforme a tabela 2.5, o que ressalta ainda mais a busca de materiais a fim de minimizar o custo desse componente na PaCOS-TI.

Tabela 2.5: Estimativa de custo de produção, em dólares, por kW de energia produzido para catodo, anodo, eletrólito e interconector das PaCOS. Adaptada de (Junwei, 2002).

Componente das PaCOS	Custo por energia produzida (\$/kW)
Ni/ZrO ₂ e 8% em mol de Y ₂ O ₃ (anodo: 500 µm)	11,67
ZrO ₂ e 8% em mol de Y ₂ O ₃ (eletrólito: 10 µm)	0,40
LaMnO ₃ (catodo: 50 µm)	2,30
Interconectores cerâmicos (LaCrO ₃ : 1,25 cm)	300
Interconectores metálicos (Crofer APU 22: 2,25 cm)	~25

2.3.1 Interconectores cerâmicos

Os materiais cerâmicos mais apropriados para este componente nas últimas décadas são os óxidos de terras raras do tipo perovskita, com destaque para a cromita de lantânio (LaCrO₃) que é um semicondutor do tipo p, a sua condutividade se dá através de saltos dos pequenos polarons, em que a elevadas temperaturas, a P_{O_2} é menor cerca de 10^{-16} Pa a 1000 °C e assim exibe uma condutividade eletrônica de 1 S.cm^{-1} (Mahato *et al.*, 2015).

Um polaron é composto por um elétron e um campo de deformações provocado por este na rede. Quando um elétron se move pelo interior de um cristal de forma lenta pode produzir uma deformação na rede cristalina, pois os íons positivos se aproximam e os íons negativos são repelidos. Esta deformação se liga ao elétron e se movimenta junto a ele através da rede, dando lugar a um polaron (Kittel, 2006) conforme demonstrado na figura 2.4.

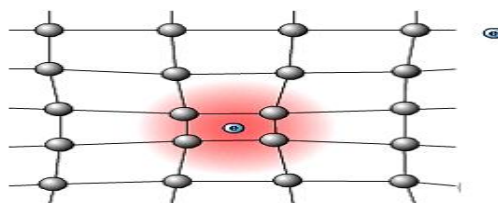


Figura 2.4: Representação de um polaron numa rede cristalina (http://people.na.infn.it/~perroni/research_new/research.htm).

Com a dopagem de elementos como Ca, Mg, Sr, entre outros, a condutividade pode ser melhorada, onde esses íons de valências menores

substituem os íons La^{3+} ou Cr^{3+} no sítios catiônicos (Nascimento *et al.*, 2009). A tabela 2.6 mostra como o tipo de dopante influencia na condutividade elétrica, no valor do coeficiente de expansão térmica (CET) e na resistência mecânica da LaCrO_3 .

Tabela 2.6: A influência do tipo de dopante, de acordo com natureza e composição, na condutividade elétrica, no CET e na resistência mecânica da LaCrO_3 . Adaptada de (Singhal *et al.*, 2003; Tarôco *et al.*, 2009).

Interconectores cerâmicos	LaCrO_3	$\text{LaCr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Cr}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$
Condutividade elétrica a 1000 °C (Scm^{-1})	1	3	35	34
Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	9,5	9,5	10,7	11,1
Resistência Mecânica a 25 °C (MPa)	-	390-418	245	100-150
Resistência Mecânica a 25 °C (MPa)	-	-	77 (em ar)	20-60 (em ar) 50-60 (em H_2)

A condutividade de um interconector deve ser elevada para realizar o transporte eletrônico, em geral o valor mínimo da condutividade elétrica é de 1 S.cm^{-1} nas condições de operação da pilha. Os valores da condutividade elétrica e do CET dependem da natureza do dopante e também da P_{O_2} . Em geral, em atmosferas redutoras, a condutividade elétrica quando há dopagem é menor e assim estabelece um gradiente de condutividade elétrica no interconector durante o funcionamento da PaCOS. Para simplificar o entendimento, a condutividade destes interconectores aumenta para temperaturas maiores que 800°C , e para temperaturas inferiores, a condutividade diminui, logo somente podem ser utilizados em temperaturas de operação elevada, sendo inviável para temperaturas intermediárias (Florio *et al.*, 2004).

A condutividade elétrica da LaCrO_3 é elevada, variando com a dopagem, sob as condições de operação. Outro fator que destaca este material para esta aplicação é seu elevado ponto de fusão de 2783 K, como sua estabilidade tanto no catodo quanto no anodo. O CET médio é $9,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, que é compatível para os demais componentes da PaCOS (Wu e Liu, 2010).

A cromita de lantânio pode ser produzida por processos cerâmicos tradicionais como compactação ou colagem por fita, e em seguida realiza-se tratamento térmico de sinterização. Conforme já exposto, as pilhas podem ter vários tipos de configuração. A configuração planar, onde o suporte é dado pelo eletrólito, tem como característica a longevidade do sistema e o uso do interconector a base

de LaCrO_3 é estável durante longo período de tempo da operação da pilha o que justifica sua aplicação neste tipo de configuração (Florio *et al.*, 2007).

Devido ao elevado custo de fabricação desses interconectores; baixa plasticidade e resistência mecânica; dificuldade de conformação; baixo valor de condutividade elétrica e térmica; e CET variável em atmosferas redutoras, os interconectores metálicos surgiram como uma boa alternativa para substituição dos cerâmicos, implicando em uma redução na espessura do eletrólito e na temperatura de operação e conseqüentemente uma influência na cinética das reações eletroquímicas e redução da energia térmica extraída, o que promoveu uma série de adaptações para a implantação dos interconectores metálicos assim como produção de eletrólitos menos espessos, densos e mecanicamente resistentes. Dessa forma, o suporte das pilhas passa a ser um dos eletrodos, de preferência o anodo a base de níquel, ganhando destaque para a configuração auto-suportada no anodo (Florio *et al.*, 2007).

2.3.2. Interconectores metálicos

Com o desenvolvimento da configuração planar suportada pelo anodo, reduziu-se: a temperatura de operação para inferior a 800°C , a espessura do eletrólito para cerca de $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ e a polarização ôhmica do eletrólito.

Em relação aos interconectores cerâmicos, os metálicos apresentam as seguintes vantagens: condutividades elétrica ($\sim 10^5\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e térmica elevadas; baixo custo; facilidade para produção; resistência mecânica que permite ser suporte para partes cerâmicas e conexão estrutural para entrada e saída externas, além de distribuir os gases em canais; e maior plasticidade (Zhu *et al.*, 2003; Wu e Liu, 2010).

Como uma camada de óxido se forma na superfície devido às atmosferas oxidantes no lado catódico da PaCOS, o ideal é que estes componentes tenham elevada resistência à oxidação para o tempo de vida em que foram projetadas que corresponde cerca de 40.000 h (Zhu *et al.*, 2003).

Logo, a busca de materiais metálicos com tais propriedades mencionadas torna-se um desafio e estudam-se ligas metálicas de elevada temperatura para a aplicação como interconector. O primeiro requisito que o material deve ter é resistência à oxidação em alta temperatura de operação e corrosão a quente. É

importante ressaltar que REA deve ser baixa e constante, tendo como limite máximo o valor de $0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Shaigan *et al.*, 2010).

As principais ligas resistentes à oxidação a altas temperaturas que tem sido estudadas para aplicação como interconector nas PaCOS-TI podem ser classificadas a partir da sua composição química como: (a) Ni-Fe e superligas de cobalto, (b) ligas à base de cromo e (c) ligas à base de ferro e carbono que contém cromo, isto é, aços inoxidáveis. Todas estas ligas tipicamente contêm cromo e/ou alumínio em sua composição (também pode ser encontrado silício (SiO_2), porém é menos usado) a fim de fornecer resistência à oxidação pela formação de camadas protetoras de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) (Bastidas, 2006). Na figura 2.5 é apresentado um diagrama com as possíveis composições entre os elementos Fe, Cr e Ni para formação de ligas metálicas como interconectores e suas respectivas estruturas cristalinas.

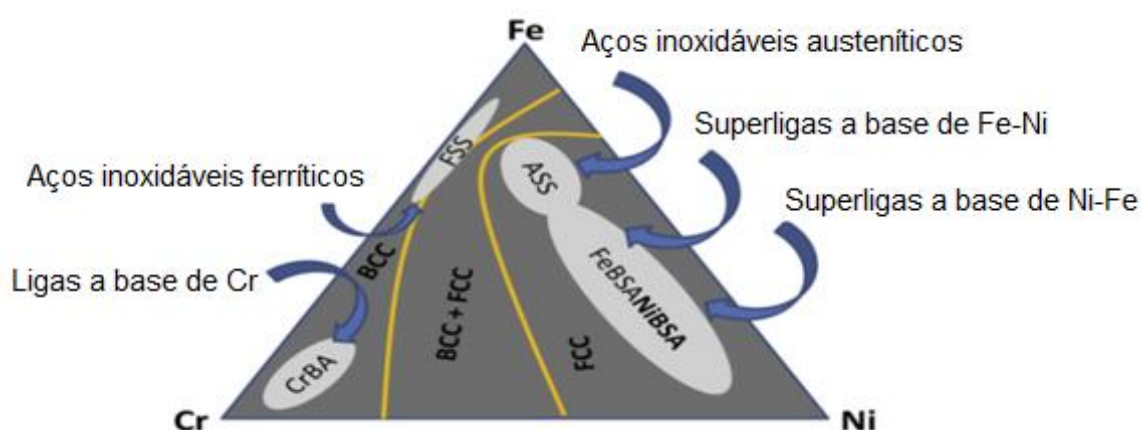


Figura 2.5: Diagrama esquemático das ligas Fe-Cr-Ni selecionadas como interconectores metálicos. Adaptada de (Mahato *et al.*, 2015).

As ligas que formam camadas de cromia (Cr_2O_3) apresentam maior condutividade elétrica ($5,0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) em relação às ligas que formam camadas do óxido de alumina (Al_2O_3) ($2,10 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Portanto, os interconectores metálicos que ganham destaque são as ligas que contêm alto teor de Cr (entre 16 e 30 % em peso) (Garcia, 2012).

O teor de Cr deve ser suficiente para que se forme uma camada contínua de Cr_2O_3 resistente à oxidação sob as condições de operação da pilha. Enquanto o teor de alumínio deve ser mínimo e bem controlado, para evitar formação contínua de camada de alumina que tem características de isolante (Wu e Liu, 2010).

As ligas a base de cromo não possuem alumínio em sua composição e foram usadas para substituir LaCrO_3 . A liga Ducrolloy ($\text{Cr-5Fe-1Y}_2\text{O}_3$) foi desenvolvida para

este fim, pela Companhia Plansee, e ajustar o CET do interconector aos demais componentes. Essa liga apresenta elevada condutividade elétrica, porém pode haver envenenamento do catodo ou crescimento excessivo de cromia que são inevitáveis. Este crescimento excessivo da camada pode provocar escamação (Wu e Liu, 2010). De acordo com Zhu e colaboradores (2003) para Cr_2O_3 , a temperatura limite para ocorrer escamação é de 1100°C e o CET é de $9,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 1000°C .

Os aços inoxidáveis são ligas de Fe-C que contem Cr em sua composição. Este elemento confere à liga resistência mecânica e à corrosão. Podem ser classificados de acordo com sua microestrutura e estrutura cristalina em: austenístico, ferrítico, duplex (austenístico-ferrítico), martensítico e endurecíveis por precipitação (Bastidas, 2006). Dentre estes, o aço inoxidável ferrítico é o mais promissor para aplicação como interconector devido à sua estrutura cristalina CCC que permite que seu CET seja mais compatível para os demais componentes da PaCOS (Wu e Liu, 2010).

Para os ferríticos, é necessário um teor mínimo de 13% de Cr para manter a estrutura de corpo centrado (CCC) e a fase ferrita α em temperatura ambiente. Enquanto, os elementos C e N no interstício da rede formam matriz austenítica (CFC), logo os ferríticos devem ter baixo teores destes elementos (Bastidas, 2006).

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem CET elevado e os ferríticos possuem CET mais próximo dos materiais cerâmicos que compõem a PaCOS em torno de $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a partir de 25 a 1000°C . As ligas a base de Cr possuem CET compatível, porém são caras e tem menor conformabilidade que os ferríticos (Shaigan *et al.*, 2010).

2.3.3 Critérios para a seleção dos interconectores da PaCOS-TI

Os principais critérios para a seleção de um interconector da PaCOS-TI são considerados principalmente: CET; resistência à oxidação; e custo. Logo, os aços inoxidáveis ferríticos se destacam entre os demais devido ao baixo custo, CET compatível e excelente maleabilidade (Shaigan *et al.*, 2010). A tabela 2.7 apresenta algumas propriedades de ligas metálicas aplicadas em PaCOS-TI.

Tabela 2.7: Propriedades de algumas ligas para aplicação em PaCOS-TI, entre a temperatura ambiente e 800 °C. Adaptada de (Bastidas, 2006) (Conceição, 2012).

Ligas	Estrutura cristalina	CET ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Resistência à oxidação	Resistência mecânica	Custo
Ligas a base de Cr	CCC	11,0 - 12,5	Muito boa	Alta	Alto
Aço inox ferrítico	CCC	10,0 – 14,0	Muito boa	Média	Baixo
Aço inox austenítico	CFC	16,2 – 20,0	Excelente	Muito alta	Médio
Ligas a base de Ni	CFC	14,0- 19,0	Excelente	Alta	Alto

A quantidade de Cr presente nos aços inoxidáveis influencia no valor do coeficiente de expansão térmica diminuindo-o quando aumenta-se o teor de cromo até 20% em percentual em peso. Outro fator que está relacionado ao CET é a estrutura cristalina. Aços inoxidáveis de estrutura cristalina CFC possuem CET elevado em relação aos aços inoxidáveis de estrutura CCC conforme pode ser visualizado na tabela 2.7 (Bastidas, 2006). Os inoxidáveis ferríticos (CCC) apresentam valores de CET em torno de $11\text{-}12,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ bem similar ao CET dos demais componentes da PaCOS ($10,5 - 12,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (Mahato *et al.*, 2015).

Como há diferença entre os CETs dos componentes adjacentes da PaCOS é gerada uma tensão térmica (σ) que pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma = E \Delta\alpha\Delta T \quad (2.4)$$

Onde E é o módulo de elasticidade de Young do interconector; $\Delta\alpha$ é a diferença entre o CET do interconector e o do componente adjacente; e ΔT é a variação na temperatura (Bastidas, 2006).

Em relação à oxidação e resistência a corrosão, a espessura da camada de óxido formada no caso do aço inoxidável ferrítico, a cromia, define a resistência específica de área de um interconector. De acordo com a teoria de oxidação de Wagner, o crescimento do óxido se dá pela difusão do oxigênio seguindo a lei parabólica:

$$\xi^2 = k_p t \quad (2.5)$$

Onde ξ é a espessura da camada de óxido em μm ; k_p é a constante parabólica em $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e t é o tempo em s (Bastidas, 2006).

Mesmo a ligação entre a camada de óxido formada e a matriz sendo mais fraca em relação aos outros materiais como a da alumina, pode ocorrer escamação entre camadas em elevada temperatura ou devido a ciclos térmicos. Os aços

inoxidáveis ferríticos ainda são promissores como interconectores desde que esta espessura da camada óxida não seja tão grande e além desta camada ser boa condutora de eletricidade (Bastidas, 2006).

O crescimento da camada de cromia aumenta os valores de REA rapidamente com o aumento da espessura da camada devido á vários fatores como: as condutividades elétricas do espinélio $(Mn, Cr)_3 O_4$ e da cromia em comparação ao substrato metálico são menores; formação de uma camada isolante de sílica; imperfeições interfaciais incluindo poros e cavidades e segregação de impurezas na interface reduzindo a adesão entre cromia e metal, e podendo ocorrer o fenômeno de esfoliação da camada (Shaigan *et al.*, 2010).

2.3.4 Aço Inoxidável AISI 444

Para Carbó (2001), os aços inoxidáveis que são ligas Fe-Cr com teor mínimo de Cr equivalente a 10,50% podem ser divididos em dois grupos: série AISI 300 e série AISI 400. A série AISI 300 corresponde os aços inoxidáveis austeníticos, não magnéticos com estrutura cristalina CFC, são basicamente as ligas Fe-Cr-Ni e a série AISI 400 é a dos aços inoxidáveis ferríticos, magnéticos com estrutura CCC, basicamente as ligas Fe-Cr. Dentre os aços inoxidáveis ferríticos, o AISI 430 é o mais popular, visto que apresenta excelente resistência à corrosão (teor de Cr > 16%) e segundo Liu (2012) é um aço comercial sem elementos reativos.

O aço inoxidável AISI SAE 444 (UNS S4400 da norma ASTM A240) tem composição típica para um aço inoxidável ferrítico (18% de Cr) e apresenta adição de elementos na sua composição (ver tabela 2.8), com destaque para o molibdênio (2%) que melhora a resistência à corrosão por pite e em fresta; e a estabilização do titânio e nióbio que evitam a formação de martensita e carbonetos que fragilizam o aço (Tavares *et al.*, 2008). De acordo com a Arcellor Mittal, este aço possui CET de $11,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para temperatura de 0 a 538 $^\circ\text{C}$.

Tabela 2.8: Composição química do aço inoxidável AISI 444 conforme a norma ASTM A240 444 (2004).

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Outros
$\leq 0,025$	$\leq 1,000$	$\leq 0,040$	$\leq 0,030$	$\leq 1,000$	17,5 – 19,5	$\leq 1,000$	$0,2+4(C+N) \leq (Ti+Nb)$ $\leq 0,80$ $N \leq 0,025$ Mo: 1,75 – 2,50

Um estudo realizado sobre a influência da temperatura de tratamento térmico na faixa de 560 a 800°C nas propriedades do aço AISI 444, identificou a mudança microestrutural analisada por microscopia obtida por MEV e difratograma obtido por DRX, em que apresenta a formação de precipitados e partículas finas dispersas na matriz ferrítica como Fe_2Mo , Fe_7Mo_3 , $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$, FeMoSi e nitretos de nióbio e titânio principalmente no contorno de grão, conforme a figura 2.6. Em relação às propriedades após o tratamento, pode-se dizer que a dureza alterou-se de acordo com a temperatura e tamanho do precipitado, a tenacidade é invariante e houve um pequeno efeito de endurecimento magnético (Tavares *et. al*, 2008).

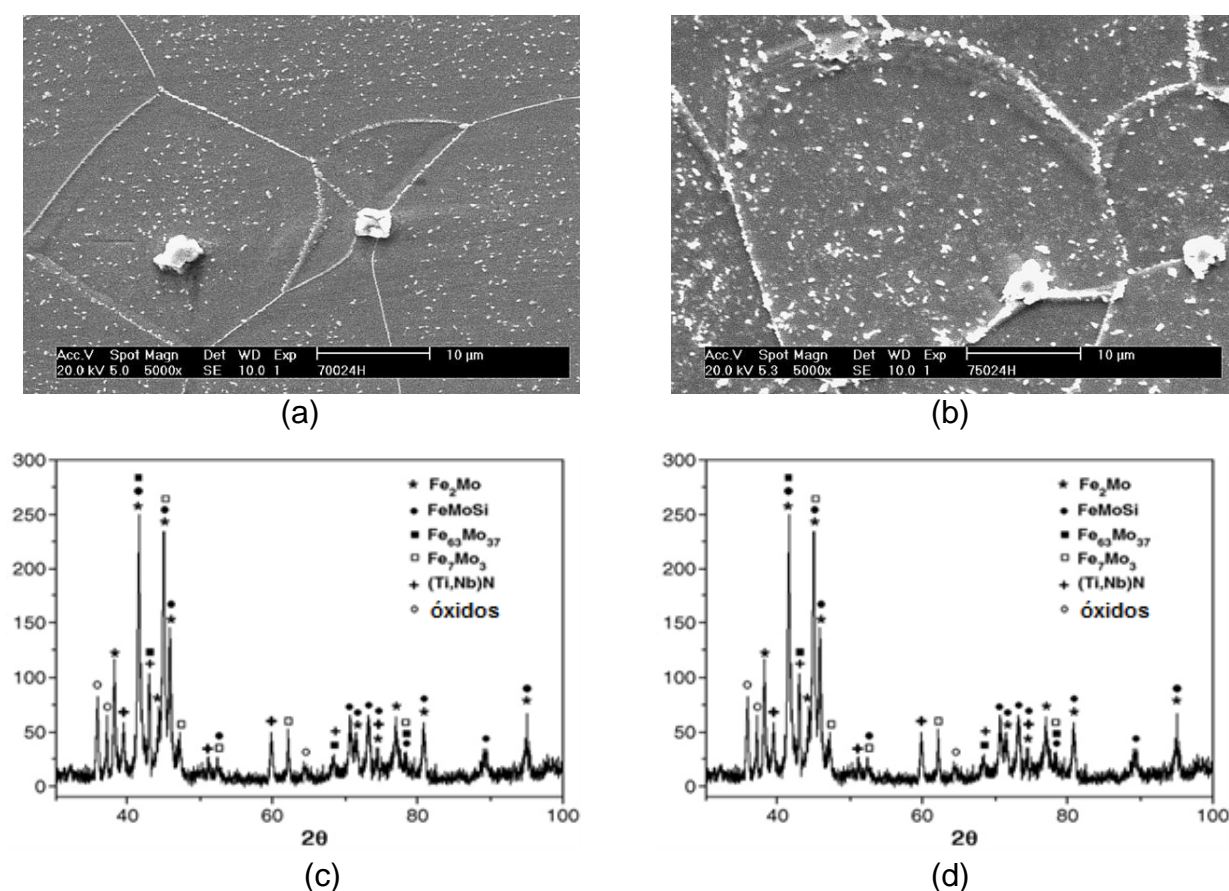


Figura 2.6: Microestrutura da superfície do aço AISI 444 após tratamento térmico a 700°C (a) e 750°C (b) por 24 horas, com seus respectivos difratogramas de raios X (c) e (d). Adaptada de (Tavares *et al.*, 2008).

2.3.5. Problemas enfrentados por interconectores metálicos

A maioria das ligas utilizadas como interconectores formam uma camada de cromia durante a oxidação que cresce pela difusão dos íons de Cr, o que provoca porosidade na interface entre o óxido e a liga, resultando em rachadura e fragmentação da camada de cromia quando as tensões de crescimento tornam-se significantes (Mahato *et al.*, 2015).

Os principais desafios para aplicações destes interconectores metálicos a temperaturas intermediárias são: (1) taxa de oxidação elevada; (2) fragmentação da camada de cromia quando submetida aos ciclos térmicos; (3) formação de espécies voláteis que contem Cr tais como CrO_3 ou $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Wu e Liu, 2010).

Para os aços inoxidáveis ferríticos, esta camada pode crescer até dezenas de μm quando exposto após milhares de horas em ambiente oxidante ou redutor em temperatura intermediária (500 a 800°C). O simples fato deste crescimento de cromia já afeta o desempenho da pilha, pois quando não é controlada, aumenta o valor de REA rapidamente. Este problema pode ser contornado aplicando um material óxido de alta condutividade entre o catodo e o interconector diminuindo a resistência interfacial. Porém, mesmo recoberto com essa proteção, se a espessura da camada de cromia aumentar muito pode ocorrer a fragmentação devido ao aumento da tensão térmica entre o revestimento e a camada do substrato como demonstrado na figura 2.7 para o aço AISI 430 (Wu e Liu, 2010).

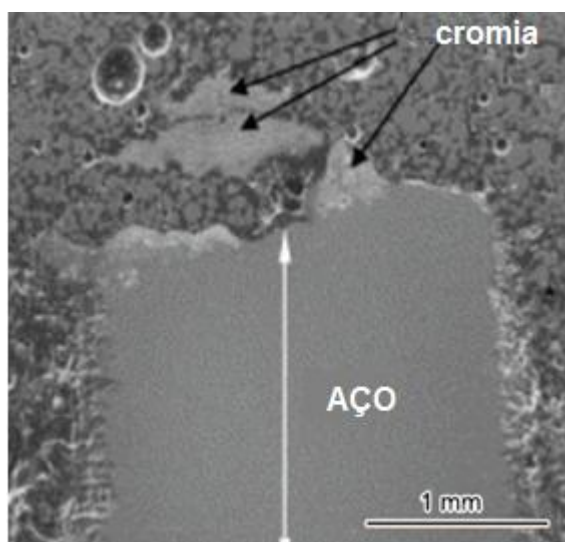


Figura 2.7: Micrografia da seção transversal do aço não recoberto AISI 430 após oxidação em ar a 800°C por 1900 h. Adaptada de (Wu e Liu, 2010).

Para Shaigan e colaboradores (2010), a resistência REA dos aços inoxidáveis da série AISI 400 aumenta rapidamente com a oxidação devido aos seguintes fatores: fraca adesão da camada oxidada ao metal; segregação de óxidos isolantes como a sílica na interface entre as camadas; e fragmentação da camada de cromia como um resultado de defeitos interfaciais combinado com tensões térmicas.

Além destes fatores podemos ter impurezas como o Si que podem formar uma camada isolante e contínua, o S pode deteriorar drasticamente a adesão entre camadas óxido-metal, se acumulando nesta interface. Pequena quantidade de Al

também pode causar a oxidação interna e fragmentação da camada. Este descolamento da camada de cromia e alumina é atribuído diretamente pela presença de S e sua segregação na interface. Entretanto, a adição de elementos reativos como a ítria (Y) inibe a segregação interfacial de impurezas e aumenta a adesão entre as camadas (Shaigan *et al.*, 2010).

Os aços inoxidáveis ferríticos durante a oxidação formam espécies de Cr voláteis como $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ou CrO_3 o que provoca uma degradação rápida do desempenho do catodo visto que essas espécies gasosas formadas levam a perda da propriedade de proteção da camada de cromia (Bateni *et al.*, 2007) (Brylewski *et al.*, 2014).

Quando a camada de cromia (equação 2.6) é formada podem ocorrer outras reações indesejáveis que inclui a evaporação de Cr. A exposição desta camada ao ar seco para temperaturas acima de 600 °C faz com que CrO_3 seja liberada na superfície de acordo com a equação (2.7). E também a presença de uma pequena quantidade de vapor d'água no ar aumenta significativamente a pressão de vapor do Cr, conforme a equação (2.8) (Bastidas, 2006).

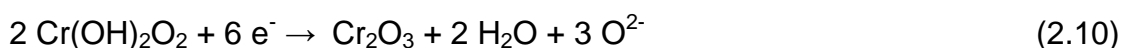


Este envenenamento de cromo no lado catódico pode afetar o desempenho e eficiência da pilha, pois as espécies gasosas Cr^{6+} podem reagir com o catodo formando novas fases indesejáveis na interface catodo/eletrólito como $(\text{CrMn})_3\text{O}_4$ ou Cr_2O_3 assim como com a manganita de lantânio (LaMnO_3) que pode ser um material utilizado como catodo alterando sua composição de $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ para $(\text{LaSr})(\text{MnCr})\text{O}_3$ e conseqüentemente diminuir a condutividade elétrica da pilha (Dayaghi *et al.*, 2012).

Estas espécies também podem competir com o oxigênio na reação de redução levando a deposição do Cr_2O_3 na interface cátodo/eletrólito (equações 2.9 e 2.10) afetando o desempenho do catodo, pois os sítios ativos onde ocorrem as reações de redução do oxigênio são bloqueados (Hua *et al.*, 2008; Nascimento *et al.*, 2009; Tarôco *et al.*, 2009).



ou



Outro problema que deve ser considerado é a formação de óxidos de ferro na interface interconector/selante devido à interação entre esses materiais e o combustível (Tarôco *et al.*, 2009).

A fragmentação da cromia, conforme já mencionado, ocorre também durante a oxidação a longo prazo e sob ciclos térmicos devido à incompatibilidade entre os CET's da cromia e da liga (Dayaghi *et al.*, 2012).

2.4. Oxidação à alta temperatura

Durante a oxidação, o metal em contato com a atmosfera oxidante cede elétrons diretamente aos átomos do oxidante que é constituída pelo oxigênio. Das reações oxidação-redução resultam íons M^{n+} (onde n representa o número de elétrons que perdeu) e O^{2-} que constituem um óxido cristalino que recobre a superfície do metal formando uma película ou filme. As características dessa película determinam se a oxidação irá prosseguir ou será interrompida (Gentil, 2003).

Por isso, é importante conhecer qual será a composição desta película. A resposta pode ser encontrada através do diagrama de Ellingham (figura 2.8), que relaciona ΔG com a T, onde termodinamicamente é mais favorável a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3) do que os produtos da oxidação do Ferro visto que seu ΔG é mais negativo entre os demais óxidos como também pode ser verificado pelos valores de energia livre de formação na figura 2.9 (Gentil, 2003).

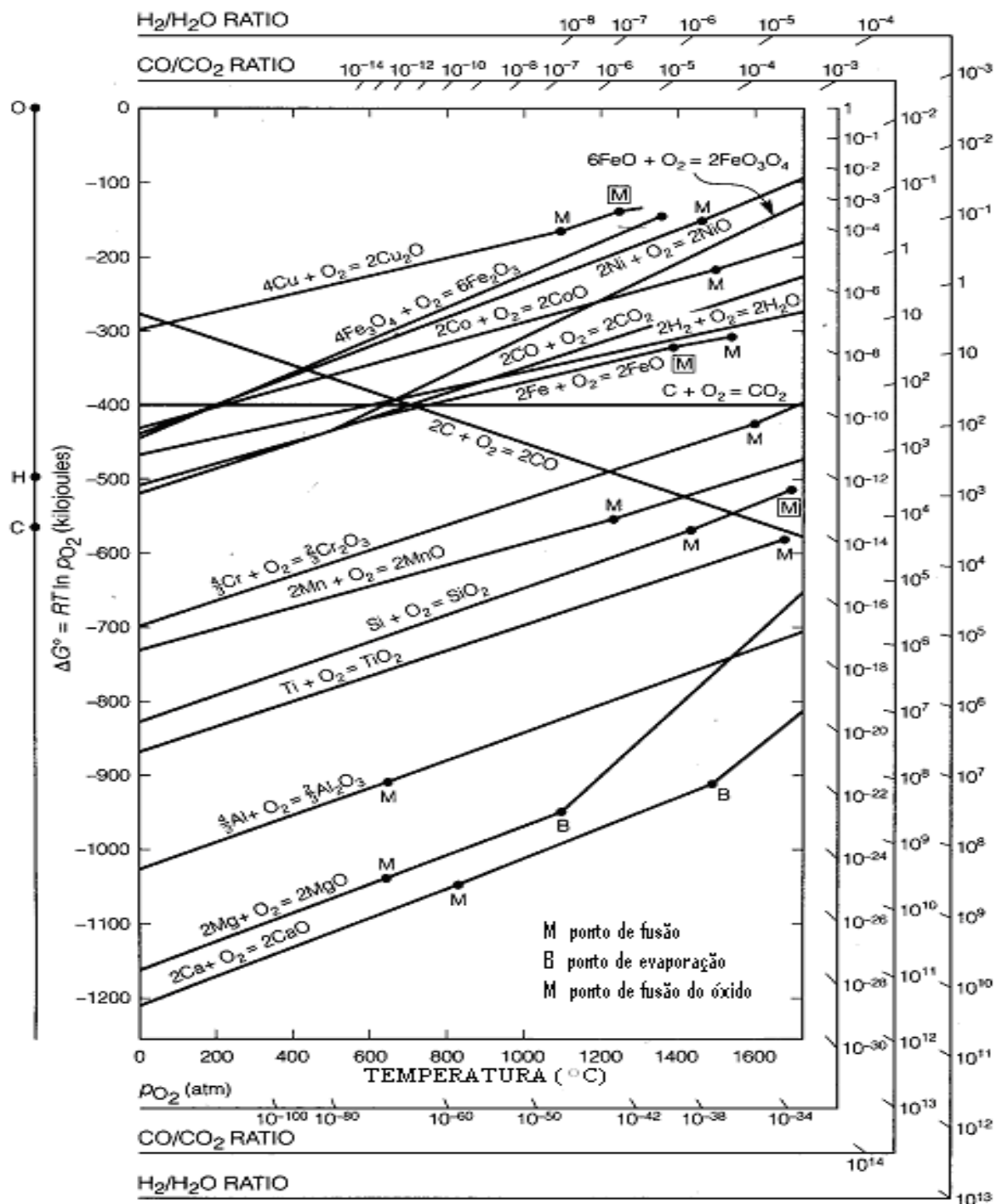


Figura 2.8: Diagrama de Ellingham (Jones, 1992)

Cr ₂ O ₃	$\Delta G = -249,3$ kcal
FeO	$\Delta G = -59,38$ kcal
Fe ₂ O ₃	$\Delta G = -179,1$ kcal
Fe ₃ O ₄	$\Delta G = -242,3$ kcal

Figura 2.9: Energia livre de formação (ΔG) dos óxidos formados para a corrosão do aço: liga Fe-Cr (Gentil, 2003).

Logo o produto dessa oxidação é a formação de uma camada fina superficial de cromia que impede o contato entre a superfície do metal e a atmosfera atuando como uma barreira de proteção contra corrosão adicional (Gentil, 2003).

A camada de óxido enquanto exposta ao oxidante cresce através do fenômeno da difusão de íons e a velocidade da oxidação depende de como os reagentes se difundem através da película. Então o crescimento dependerá da condução iônica e eletrônica, pois há um transporte de íons e elétrons no processo. Esta condução iônica pode ocorrer de três maneiras: o ânion (O^{2-}) se difunde pelo óxido no sentido do metal; o cátion metálico (M^{n+}) se difunde pelo óxido no sentido do oxigênio; ou a difusão simultânea do ânion e cátion. A difusão catiônica é mais favorável de ocorrer do que aniônica devido ao tamanho dos cátions metálicos em relação ao do íon O^{2-} que atravessam com maior facilidade a rede cristalina do óxido (Gentil, 2003).

A velocidade de crescimento da camada de Cr_2O_3 é controlada pela difusão dos cátions Cr^{3+} através da camada de óxido. A velocidade da oxidação pode ser representada por três equações que relacionam a espessura da película formada (Y) com o tempo que pode ser: linear, parabólica e logarítmica. As curvas dessas equações estão representadas na figura 2.10 (Gentil, 2003).

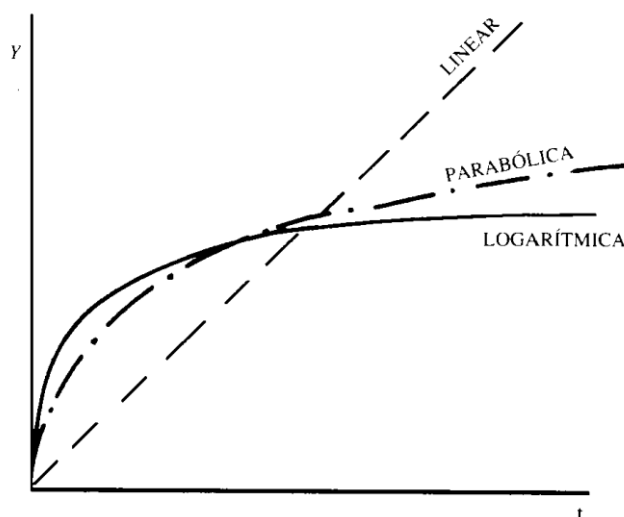


Figura 2.10: Curvas de oxidação linear, parabólica e logarítmica (Gentil, 2003).

A velocidade de crescimento da película é inversamente proporcional a espessura da película. Em geral, ocorre para muitos materiais em temperatura elevada e verifica-se que com o aumento da temperatura a película fica mais espessa o que dificulta a difusão iônica e eletrônica (Gentil, 2003).

Esta camada se forma naturalmente em altas temperaturas no meio corrosivo protegendo o aço. Quando a liga reage com o oxigênio, o metal da liga que irá reagir inicialmente com o oxidante é aquele que tem maior afinidade química. E se a velocidade de difusão deste componente for maior que as demais, a reação se processará com esse metal, o que se denomina de *oxidação seletiva*. E se a película for protetora ocorrerá uma diminuição na velocidade de difusão (Gentil, 2003).

Para uma liga Fe-Cr com teor de 17% de Cromo a temperatura máxima para exposição em ar é em torno de 850-900 °C para não haver degradação do material (Gentil, 2003).

A oxidação ao ar dos aços inoxidáveis ferríticos para temperaturas de 650-850 °C, normalmente contendo pequeno teor de manganês (Mn) resulta no crescimento de uma camada dupla de óxido. Esta dupla camada consiste em uma sub-camada protetora rica em cromo e uma outra camada não protetora composta pelo espinélio $(Mn, Cr)_3O_4$. Se o aço contém Si em quantidades superiores a 0,5 % em peso total, forma-se filmes contínuos isolantes ou rede do tipo de sílica que pode crescer sob a camada rica em cromia (Shaigan *et al.*, 2010).

Durante a operação de uma PaCOS revestida com uma apropriada camada de proteção em elevada temperatura, o íon de oxigênio se difunde internamente que pode levar a uma oxidação seletiva da liga e conseqüentemente provoca o crescimento da cromia ou de uma camada rica em Cr ou de uma intercamada entre a camada protetora e a liga. O crescimento significativo desta intercamada pode aumentar a probabilidade de ocorrer a fragmentação da camada, principalmente durante ciclos térmicos (Yang *et al.*, 2006).

O aço que será utilizado no presente estudo é do tipo inoxidável ferrítico AISI 444 e a cinética de oxidação da camada de cromia formada neste aço segue a lei parabólica de oxidação conforme verificada em estudos sobre a aplicação deste tipo de aço inoxidável como interconector de PaCOS-TI realizados por alguns autores como Toffolo (2008), Alves (2013), Conceição e colaboradores (2012 e 2013). Então maior destaque suscitado para a lei parabólica, dentre as demais leis cinéticas de oxidação.

2.4.1 Lei Parabólica da Oxidação

Segundo Callister (2002), a taxa de oxidação pode ser calculada pelo ganho de peso por unidade de área em função do tempo. Com base na teoria de oxidação de Wagner, o crescimento desta camada de óxido é controlada por difusão e obedece a seguinte relação (2.11) (Dayaghi *et al*, 2012):

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \cdot t \quad (2.11)$$

Em que Δm representa a variação da massa, A é a área de superfície; k_p é a taxa constante de velocidade parabólica e t é o tempo de oxidação. A inclinação da curva ou o valor da taxa constante de crescimento parabólico (K_p) é importante para determinar a taxa de oxidação (Dayaghi *et al.*, 2012).

O comportamento cinético da oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 444 e o crescimento da camada de cromia que obedece a equação (2.11) podem ser visualizados na figura 2.11, onde foi estudado o comportamento cinético deste aço com a oxidação em ar a 850 °C por aproximadamente 44h e nas mesmas condições a 900 °C por 50 h verificando que a oxidação segue a lei parabólica (Toffolo, 2008).

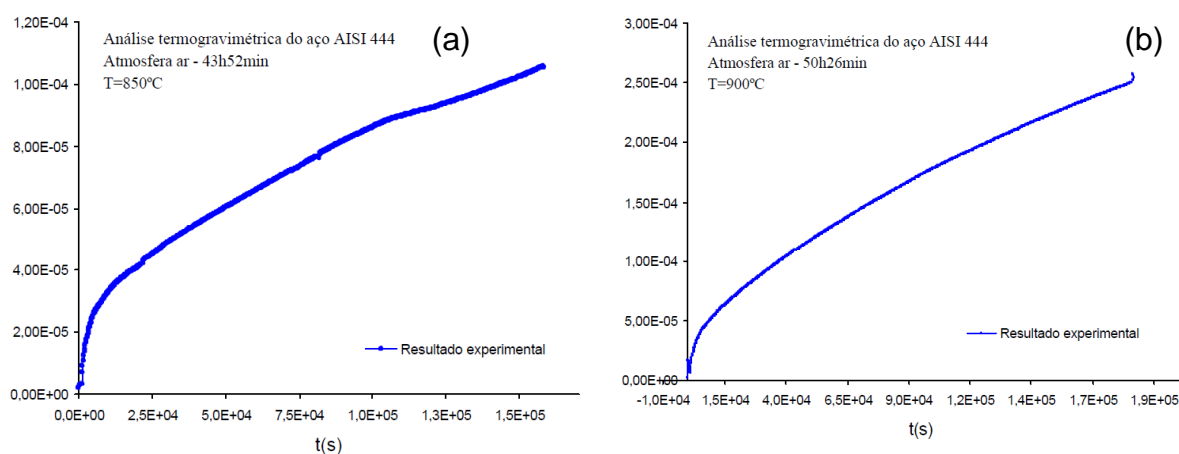


Figura 2.11: Ganho de massa por unidade de área (g/cm^2) do aço AISI 444 em função do tempo de oxidação (s) em ar isotermicamente na T de 850 °C (a) e 900 °C (b). Adaptada de (Toffolo, 2008).

Uma vez traçada $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo (t), através da inclinação da curva pode ser determinada a taxa de oxidação parabólica. A taxa de oxidação cresce, porém a difusão dos íons e cátions é dificultada devido ao aumento da espessura da camada. Logo este fator limitante para o crescimento da velocidade para algumas ligas é a difusão externa do cromo (Venkatachalam *et al.*, 2014).

Toffolo (2008) estudou a oxidação dos aços inoxidáveis AISI 444 e AISI 439 para o intervalo de temperatura de 850 a 1050°C em atmosfera ambiente seca. Foi constatado que ambos os aços seguem a lei parabólica de oxidação. Para a faixa de temperatura investigada o aço AISI 444 apresentou maior resistência à oxidação e a película formada durante a oxidação sobre o aço 444 foi mais aderente do que a formada sobre o aço 439. De acordo com a figura 2.11, Toffolo calculou o K_p do AISI 444 para 850 e 900 °C, cujo resultado segue na tabela 2.9.

Tabela 2.9: Constante parabólica K_p da oxidação para o aço inoxidável AISI 444 para as temperaturas de 850 e 900 °C. Adaptada de (Toffolo, 2008).

T (°C)	K_p ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)
850	$6,9 \cdot 10^{-14}$
900	$3,5 \cdot 10^{-13}$

Alves (2013) realizou o ensaio oxidativo ao ar a 800 °C por 500h com o aço AISI 444 para aplicação como interconector da PaCOS-TI, a fim de obter valores de K_p para o aço sem e com revestimento de espinélio MnCo_2O_4 . Os valores experimentais deste ensaio encontram-se na tabela 2.10, onde verificou-se que o aço recoberto obteve menor K_p e assim reduziu a taxa de oxidação, apresentando maior resistência à oxidação em relação ao aço sem revestimento.

Foi realizada uma pesquisa de alguns valores da constante parabólica (K_p) na literatura para diferentes ligas metálicas submetidas ao ensaio oxidativo a 800 °C em atmosfera ambiente nas mesmas condições do ensaio de Alves (2013) para comparação de resultados, os valores estão dispostos na tabela 2.10.

Percebe-se os aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 e AISI 444, em geral, possuem valores de K_p próximos, porém há poucas ordens de grandezas de diferença e a oxidação segue a lei parabólica. Entretanto, levando em consideração que para a literatura, um material metálico para ser utilizado como interconector na PaCOS-TI deve apresentar $K_p < 10^{-14} \text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ de acordo com Antepará (2005) e ao observar a tabela 2.10, verifica-se que poucas ligas atingem esta exigência. O aço AISI 430 recoberto pelo espinélio MnCo_2O_4 depositado pela técnica sputtering por Gavrílov e colaboradores (2011) atingiu o melhor resultado de $9,3 \times 10^{-15}$. Deve-se ressaltar que esta técnica de deposição apresenta custo elevado e busca-se interconectores metálicos revestidos com menor custo agregado.

Tabela 2.10: Valores da constante parabólica de oxidação (K_p) de diferentes ligas metálicas, recobertas ou não, aplicadas como interconectores PaCOS que foram obtidos através do ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C (Alves, 2013).

Liga Metálica	Recobrimento (técnica de deposição)	Condição do ensaio	k_p ($g^2 cm^{-4} s^{-1}$)	Autor/ano
AISI 444	sem recobrimento	800 °C - 200h	$7,1 \times 10^{-13}$	Conceição <i>et al</i> , 2013
AISI 444	$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (<i>dip coating</i>)	800 °C - 200h	$2,7 \times 10^{-13}$	Conceição <i>et al</i> , 2013
AISI 430	sem recobrimento	800 °C - 1000h	$6,1 \times 10^{-13}$	Garcia, 2012
AISI 430	Cobalto (eletrodeposição)	800 °C - 1000h	$2,8 \times 10^{-14}$	Garcia, 2012
Crofer 22 APU	sem recobrimento	800 °C - 980h	$5,6 \times 10^{-14}$	Gavrilov <i>et al</i> , 2011
Crofer 22 APU	$MnCo_2O_4$ (<i>sputtering</i>)	800 °C - 980h	$1,3 \times 10^{-14}$	Gavrilov <i>et al</i> , 2011
AISI 430	sem recobrimento	800 °C - 980h	$6,4 \times 10^{-14}$	Gavrilov <i>et al</i> , 2011
AISI 430	$MnCo_2O_4$ (<i>sputtering</i>)	800 °C - 980h	$9,3 \times 10^{-15}$	Gavrilov <i>et al</i> , 2011
Crofer 22 APU	sem recobrimento	800 °C - 100h	$4,8 \times 10^{-14}$	Fontana <i>et al</i> , 2007
Crofer 22 APU	La_2O_3 (DQV-MO)	800 °C - 100h	$1,0 \times 10^{-14}$	Fontana <i>et al</i> , 2007
SUS 430	$La_{0,5}Sr_{0,4}CoO_3$ (<i>spray-pirólise</i>)	800 °C - 100h	$8,5 \times 10^{-14}$	Brylewski <i>et al</i> , 2001
AISI 444	$LaCrO_3$ (<i>sol-gel</i>)	800 °C - 2.000h	$5,8 \times 10^{-14}$	Zhu <i>et al</i> , 2004
AISI 444	sem recobrimento	800 °C - 500h	$6,2 \times 10^{-13}$	Alves, 2013
AISI 444	$MnCo_2O_4$ (<i>spray-pirólise</i>)	800 °C - 500h	$1,8 \times 10^{-14}$	Alves, 2013

2.5 Revestimentos

Em busca da melhoria das propriedades dos interconectores metálicos, novas ligas estão sendo desenvolvidas alterando sua composição química para aumentar a resistência à oxidação (Bateni *et al.*, 2007).

Exemplos de ligas que tem sido desenvolvidas para serem aplicadas como interconectores são: E-brite, Crofer 22 APU, ZMG232 e ZMG232L. Em geral, possuem menor quantidade de impurezas principalmente Al e Si e adição de algum elemento reativo. Possuem menores teores de C, S, P, Mn e Si e maior concentração de Cr em comparação com os aços inoxidáveis ferríticos da série 400. A liga Crofer 22 APU foi desenvolvida pela Thyssenkrupp para esta aplicação que possui teor de Cr entre 20 a 24 % e tem sido muito investigada (Shaigan *et al.*, 2010). Entretanto, essas ligas possuem alto valor agregado, elevando o custo da produção da PaCOS-TI.

As ligas de cromo têm sido desenvolvidas com intuito de melhorar o comportamento da oxidação, a aderência da camada óxida e sua morfologia (Fergus *et al.*, 2005).

Outra alternativa é desenvolver camadas óxidas protetoras e de alta condutividade que são aplicadas sobre o interconector metálico por diversas técnicas. Esta camada protetora serve como uma barreira para prevenir a migração do Cr do interconector, minimiza o valor de REA e de K_p durante a oxidação (Bateni *et al.*, 2007). Os revestimentos protetores devem possuir alta condutividade eletrônica ($>10 \text{ S.cm}^{-1}$) e baixa condutividade iônica (O^{2-} e Cr^{3+}) ao mesmo tempo (Brylewski *et al.*, 2014).

Os requisitos para um material ser um revestimento protetor são: coeficientes de difusão do Cr e do O devem ser baixos; ser quimicamente estável com os demais componentes; termodinamicamente estável em ambientes redutores e oxidantes; baixa resistência ôhmica para maximizar a eficiência elétrica; CET adaptado ao substrato metálico. Diversos tipos de recobrimentos tem sido desenvolvidos para interconectores metálicos PaCOS-Ti, porém os materiais que tem se destacados são: as perovskitas e os espinélios (Wu e Liu, 2010).

Shaigan e colaboradores (2010) ao estudar o recente progresso no uso de revestimentos aplicados na superfície dos aços e desenvolvimento de novas ligas para interconectores, compararam as propriedades de diferentes materiais utilizados como revestimentos: óxidos de elementos reativos (REOs); perovskitas; espinélios; compósitos de espinélios e MAICrYO (onde M representa um metal, por exemplo, Co, Mn e/ou Ti), ver tabela 2.11.

Tabela 2.11: Comparação das propriedades dos materiais utilizados como revestimento de interconectores. Adaptada de (Shaigan *et al.*, 2010).

Material de revestimento	Condutividade eletrônica	inibição da migração de Cr	Redução da taxa de oxidação	Simplicidade de deposição
REOs	razoável	pobre	boa	boa
Perovskitas	boa	razoável	pobre	pobre
Espinélios	boa	boa	razoável	boa
Espinélio Compósito	boa	boa	boa	boa
MCrAlYO	dependente da composição	boa	boa	pobre

As propriedades desses revestimentos que foram analisadas compreendem: a capacidade de melhorar a condutividade eletrônica, inibir a migração de Cr e

reduzir a taxa de oxidação assim como a simplicidade do processo do revestimento. Percebe-se através da tabela 2.11 que os revestimentos de espinélio exibem boa retenção de Cr inibindo o envenenamento no lado catódico, reduz a taxa de oxidação e estabiliza o valor de REA. A adição de óxidos reativos eleva a capacidade de proteção das camadas de espinélios. E este tipo de revestimento não requer técnicas sofisticadas e pode ser facilmente obtido com técnicas como serigrafia, pulverização, eletrodeposição (Shaigan *et al.*, 2010).

O espinélio melhora a estabilidade do aço inoxidável ferrítico como interconector inclusive os espinélios Mn-Co-O. Este espinélio como camada protetora exibe condutividade elétrica suficiente, bom casamento entre o CET do aço e substrato, previne a difusão de íons de Cr através do revestimento, além de demonstrar uma melhor performance em reduzir o valor de REA (Brylewski *et al.*, 2014).

Conforme já mencionado há outros tipos de revestimentos utilizados para recobrir interconectores como as perovskitas, porém o desenvolvimento de camadas de espinélio protetoras tem ganhado maior destaque por ser uma promissora barreira para a migração de Cr e O (Bateni *et al.*, 2007) (Wu e Liu, 2010). Por isso será dado maior destaque para este tipo de revestimento neste presente trabalho. Recentes pesquisas têm dado ênfase à adição de dopantes no espinélio então será feita uma breve revisão.

2.5.1. Espinélio

A estrutura cúbica dos espinélios pode ser representada pela fórmula AB_2O_4 , onde cátions di, tri e quadrivalentes ocupam os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) de uma estrutura cúbica CFC composta por ânions de oxigênio (Shaigan *et al.*, 2010). A célula unitária do espinélio é representada na figura 2.12. Dentre os diversos tipos de composição para espinélios, o $(Mn,Co)_3O_4$ tem se mostrado mais promissor como revestimento da PaCOS (Wu e Liu, 2010).

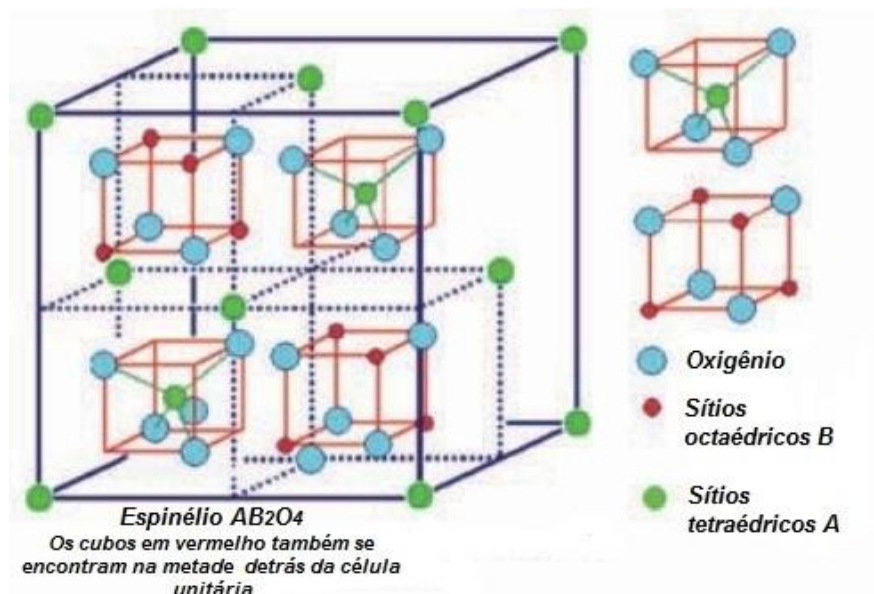


Figura 2.12: Estrutura cristalina do espinélio. Adaptada de (Wu e Liu, 2010).

2.5.2 Revestimento de Espinélio de manganês e cobalto

Os revestimentos de espinélio manganês e cobalto têm despertado interesse como camada protetora de interconectores metálicos. Variando a sua composição é possível obter boas propriedades elétricas; apresentar CET compatível com substratos de aços inoxidáveis ferríticos e entre outros componentes da pilha (figura 2.13); minimizar as resistências de contato interfacial; ter estabilidade superficial e mitigar a volatilização de Cr do material metálico, mesmo depois da oxidação a longo prazo em condições de operação (Shaigan *et al.*, 2010; Nguyen, 2013).

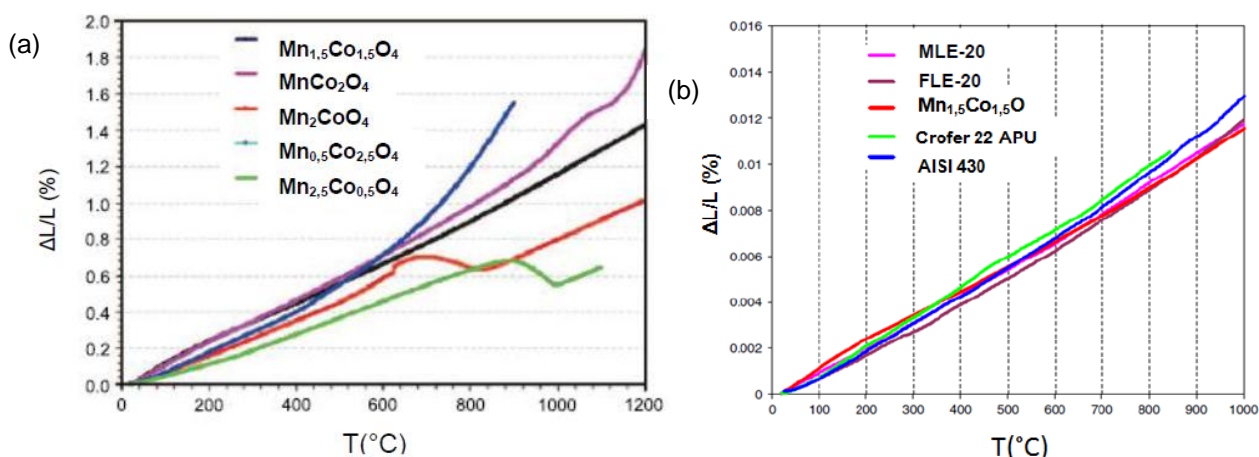


Figura 2.13: A expansão térmica medida para (a) várias composições de espinélio Mn-Co-O (Wu e Liu, 2010) e (b) Comparação da dilatação linear do $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ em relação a alguns aços ferríticos e materiais utilizados como catodo MLE-20 ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$) e FLE-20 ($La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$). Adaptada de (Yang *et al.*, 2007).

Este espinélio (Mn-Co-O) pode apresentar variações na composição conforme a fórmula $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ e assim encontrar diferentes estruturas cristalinas: cúbica ou tetragonal. Para $x=0$, o espinélio de composição $MnCo_2O_4$ apresenta estrutura cúbica, enquanto para $x=0,5$, a composição do espinélio $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ contém ambas as fases estruturais. Logo, espinélios com valor de x entre 0,3 e 0,9, podem exibir ambas as fases que se formam no aquecimento ou resfriamento onde ocorre a transformação da fase cúbica para tetragonal em $400^\circ C$ (Wu e Liu, 2010).

Brylewski e colaboradores (2014) ao estudar a variação na composição de $Mn_{x+1}Co_{2-x}O_4$ para $x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ e $1,5$ pela técnica de deposição processo gel EDTA perceberam que grande número de estudos indicam que as composições de espinélio e suas propriedades físico-químicas dependem fortemente do método em que são sintetizados e das condições de TT. A figura 2.14 demonstra como a mudança da estrutura cristalina do espinélio influencia na condutividade elétrica pela energia de ativação. Para avaliar as propriedades elétricas destes espinélios, foi medida a condutividade elétrica até $800^\circ C$ ($1073 K$), porém a maior condutividade foi encontrada para $x=0$ ($MnCo_2O_4$) conforme figura 2.15 que apresenta estrutura cúbica. Através da variação na composição verificou-se que para o espinélio $Mn_{x+1}Co_{2-x}O_4$ onde $0 \leq x < 0,5$ são os revestimentos mais apropriados para interconectores metálicos principalmente com composição $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ e $MnCo_2O_4$ que exibem uma excelente condutividade elétrica. O processo de condução é realizado por saltos de pequenos polarons.

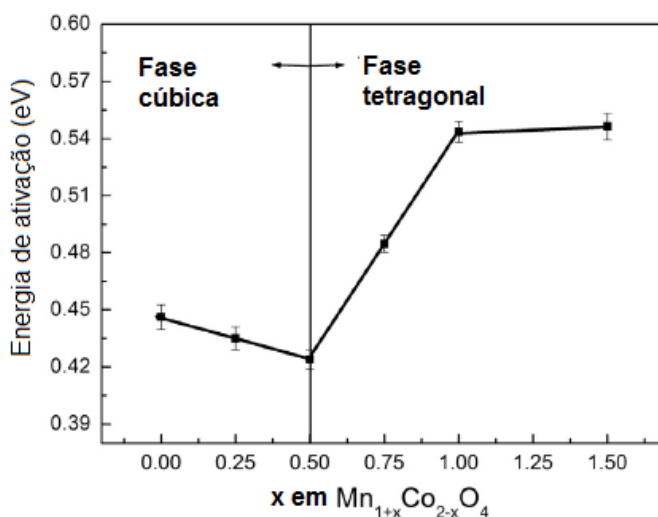


Figura 2.14: Energia de ativação da condutividade elétrica em função da composição de $Mn_{x+1}Co_{2-x}O_4$ para temperaturas abaixo de $523 K$ ($250^\circ C$) (Brylewski *et al.*, 2014).

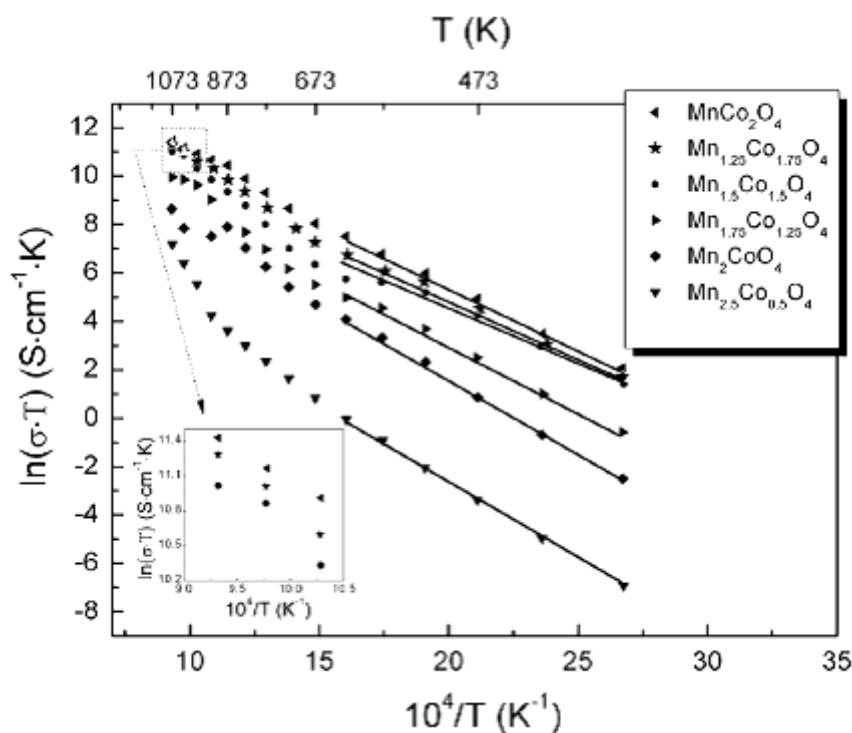


Figura 2.15: Dependência da condutividade elétrica com inverso da temperatura de $Mn_{x+1}Co_{2-x}O_4$ para $x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ e $1,5$ (Brylewski *et al.*, 2014).

Alves (2013) e Braga (2012) estudaram o espinélio $MnCo_2O_4$ como revestimento protetor do aço inoxidável ferrítico AISI 444 depositado pela técnica spray-pirólise a partir dos compostos $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ e $(Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O)$. Os filmes produzidos apresentaram comportamento típico de semicondutor com energia de ativação de 0,61 eV e apresentaram um efeito positivo como camada protetora.

Os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados a $280^\circ C$ sobre o aço AISI 444 após tratamento térmico de $900^\circ C$ por 6 horas foram submetidos ao ensaio oxidativo de $800^\circ C$ por 500 horas em atmosfera ambiente por Alves (2013). Amostras de aço AISI 444 com e sem recobrimento foram expostas à oxidação a elevada temperatura. Em intervalos de 50 horas foram avaliados o ganho de massa e a resistência de folha. Determinou-se a taxa de oxidação do AISI 444 nu e recoberto por filmes de espinélio $MnCo_2O_4$ cujos valores estão dispostos na tabela 2.10. O fator de redução do ganho de massa foi de 34, destacando o efeito benéfico deste revestimento recobrando a superfície do aço AISI 444. Na figura 2.16 apresenta as curvas do ganho de massa em relação ao tempo de oxidação. A partir da linearização do $(\Delta m/A)^2$ versus o tempo determinou-se a taxa parabólica de oxidação para o aço com revestimento e sem. Através deste teste oxidativo do aço AISI 444 recoberto verificou-se a redução significativa do ganho de massa e da espessura da camada de cromia.

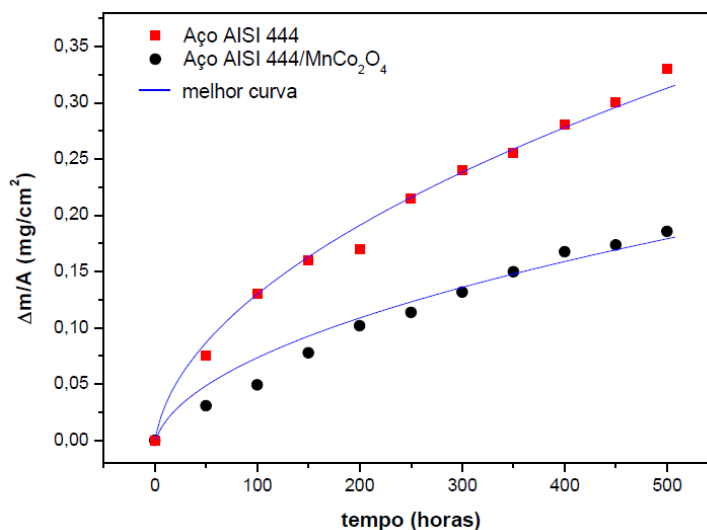


Figura 2.16: Ganho de massa do AISI 444 com e sem recobrimento de MnCo_2O_4 a 800°C por 500 horas em atmosfera ambiente (Alves, 2013).

Os valores de REA das amostras de aço AISI 444 com e sem recobrimento foram medidos a 800°C por 75h e para o aço com recobrimento encontrou-se um valor de $0,07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que está abaixo do limite tolerável ($0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Também mediu-se R_{sh} após cada ciclo térmico das amostras e o resultado demonstrado na figura 2.17 indica que o recobrimento atenuou o crescimento da camada de cromia, o que é um resultado positivo, pois confirma um menor crescimento da camada de cromia para um ensaio oxidativo de 800°C por 500 horas em atmosfera ambiente.

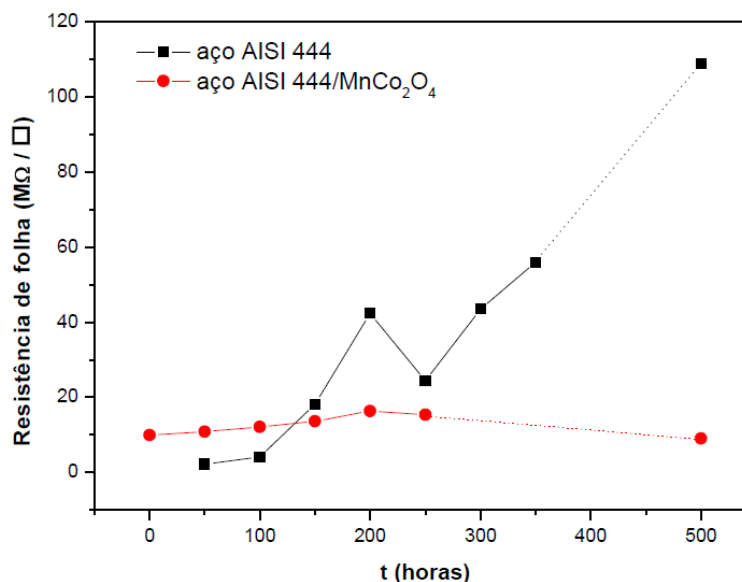


Figura 2.17: Medida da Resistência de folha em atmosfera ambiente após o ensaio oxidativo a 800°C em intervalos de 50 h até 500h para o AISI 444 nu e recoberto com MnCo_2O_4 (Alves, 2013).

Adicionalmente, tem-se dopado o espinélio de manganês e cobalto com outros elementos no interstício da estrutura cristalina em busca de melhores propriedades. Tais elementos podem ser a ítria que é um elemento de terras raras que quando adicionado ao espinélio reduz a espessura da camada de cromia, diminui o K_p das ligas usadas como interconectores metálicos da PaCOS-TI como em trabalhos realizados por Xin *et al.*, (2010 e 2012) e Gavrilov *et al.*, (2011). Outro exemplo a ser citado é o cobre que é um metal de transição que eleva a condutividade elétrica dos espinélios, diminui valores de REA e também reduz o K_p como encontrado por Xu *et al.*, (2011), Chen *et al.*, (2015) e Xiao *et al.*, (2015 e 2016).

Gavrilov e colaboradores (2011) estudaram o filme de espinélio $MnCo_2O_4$ (MCO) depositado sobre o aço AISI 430 e Crofer 22 APU pela técnica sputtering a partir de alvo metálico composto pela mistura de cobalto, manganês e dopado com ítria. Os filmes foram tratados termicamente em ar a 800 °C para obtenção da estrutura cúbica de espinélio. Estes filmes se demonstraram estáveis e relativamente densos. Desta forma, investigou-se o efeito da adição de ítria (1,4% at.), que é um elemento de terras raras, nas propriedades do filme formando o espinélio MYC. Os testes termogravimétricos revelaram que para o aço AISI 430 recoberto com espinélio reduziu-se a taxa de oxidação por um fator de 6,9, enquanto para o aço AISI 430 recoberto com espinélio dopado com ítria, a redução do fator para o K_p foi de 27,8. Para a liga mais sofisticada, Crofer 22 APU, o recobrimento de espinélio dopado com ítria resultou em um fator de redução de 8,6. Tanto as duas ligas Crofer 22 APU e AISI 430 recobertas com espinélio MCO apresentaram uma redução em ganho de massa após a oxidação em ar a 800 °C por um fator de 1,5 e 2,0, respectivamente. Adicionando ítria (Y) ao espinélio MCO para o recobrimento das ligas Crofer 22 APU e AISI 430, estes resultados são melhores comparados as ligas recobertas com MCO como apresentado na figura 2.18 com redução de ganho de massa de 1,6 e 2,1, respectivamente. O ensaio oxidativo foi realizado a 800°C por 75 h em cada ciclo térmico. A oxidação cíclica durou 980 h.

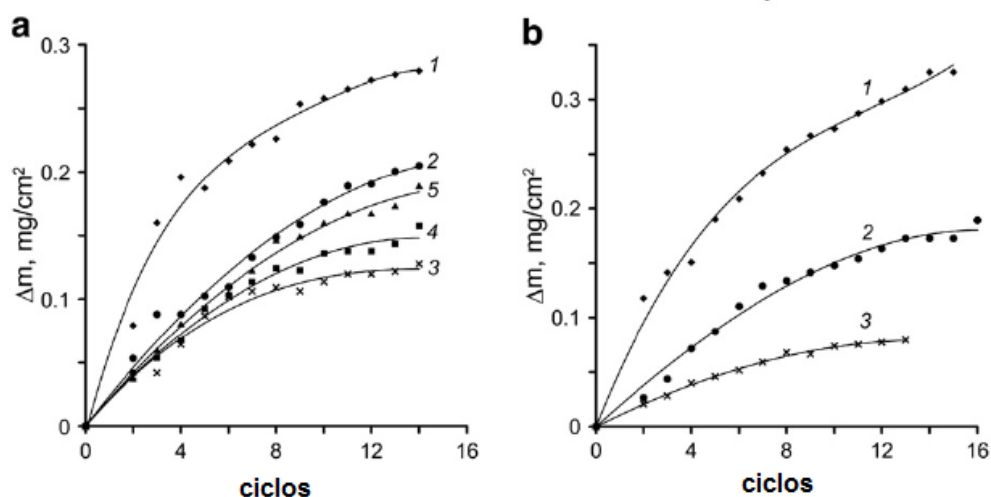


Figura 2.18: Ganho de peso cinético do a) Crofer 22 APU e b) AISI 430 (1) sem revestimento e com revestimento dopados com ítria (2) 0%, (3) 1,4%, (4) 0,14 % e (5) 0,014%at. Adaptada de (Gavrilov *et al.*, 2011).

Os valores de REA do Crofer 22 APU recoberto com MCO foram menores em relação ao revestimento MYCO como pode ser visto na figura 2.19. Para o revestimento de espinélio com ítria tem efeito positivo para AISI 430 cujos valores de REA são menores em relação ao aço recoberto com espinélio MCO (Gavrilov *et al.*, 2011).

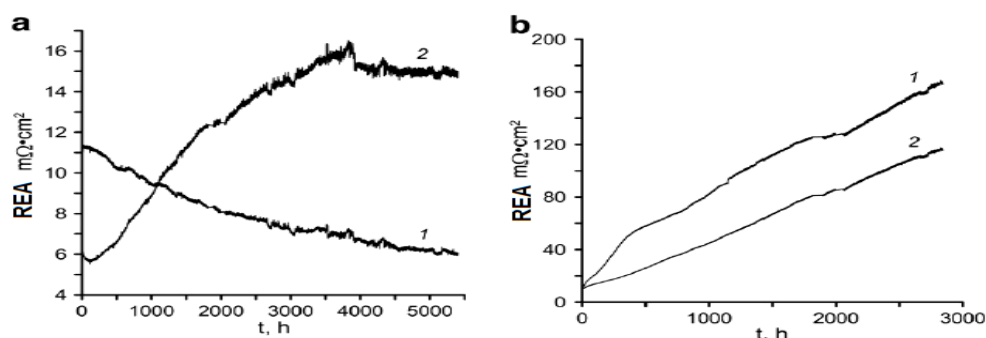


Figura 2.19: Resistência de Área Específica para a) Crofer 22 APU e b) AISI 430 (1) com revestimento MCO e (2) com revestimento MYCO a 800 °C. Adaptada de (Gavrilov *et al.*, 2011).

Algumas pesquisas têm destacado que o espinélio Mn-Co-O pode ser melhorado se dopado com cátions de metal de transição como o cobre, por exemplo (Xiao *et al.*, 2015).

Xu e colaboradores (2011) investigaram o espinélio Mn-Co-O dopado com Cu pela técnica de deposição dip coating. A composição do espinélio avaliada foi $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1,5-0,5x}\text{Co}_{1,5-0,5x}\text{O}_4$ ($x=0,1; 0,3$ e $0,5$). Foram utilizadas soluções de nitrato de Cu, Mn e Co misturadas com ácido cítrico para formar pó de $\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$

que em seguida foi misturado ao etanol. Após dip-coating, as amostras recobertas foram tratadas a quente em N_2 a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h e em seguida realizou-se outro TT de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. O substrato utilizado foi Crofer 22 APU. Com o difratômetro de DRX percebeu-se que com o aumento da dopagem de Cu que a intensidade dos picos de difração foi menor (figura 2.20- a) e que havia uma tendência de formação de fase única de espinélio. Avaliou-se o coeficiente de expansão térmica (CET) para a faixa de temperatura de 30 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para as composições estudadas, a liga utilizada e o espinélio intrínseco. Verificou-se que o espinélio $\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$ apresentou CET de $12,03 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ mais próximo da liga ($12,33 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). O valor de REA da liga recoberta com $\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$ foi medido pelo método de quatro pontas com oxidação ao ar por mais de 500 h a $750\text{ }^\circ\text{C}$. A medida mostrou que após 553 h de oxidação isotérmica, os valores das amostras nuas e recobertas foram de $1,10157\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ e $0,01648\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente, conforme a figura 2.20 (b). Logo a liga recoberta melhorou a performance deste interconector reduzindo o REA de $4,4 \times 10^{-2}$ para $3,2 \times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$.

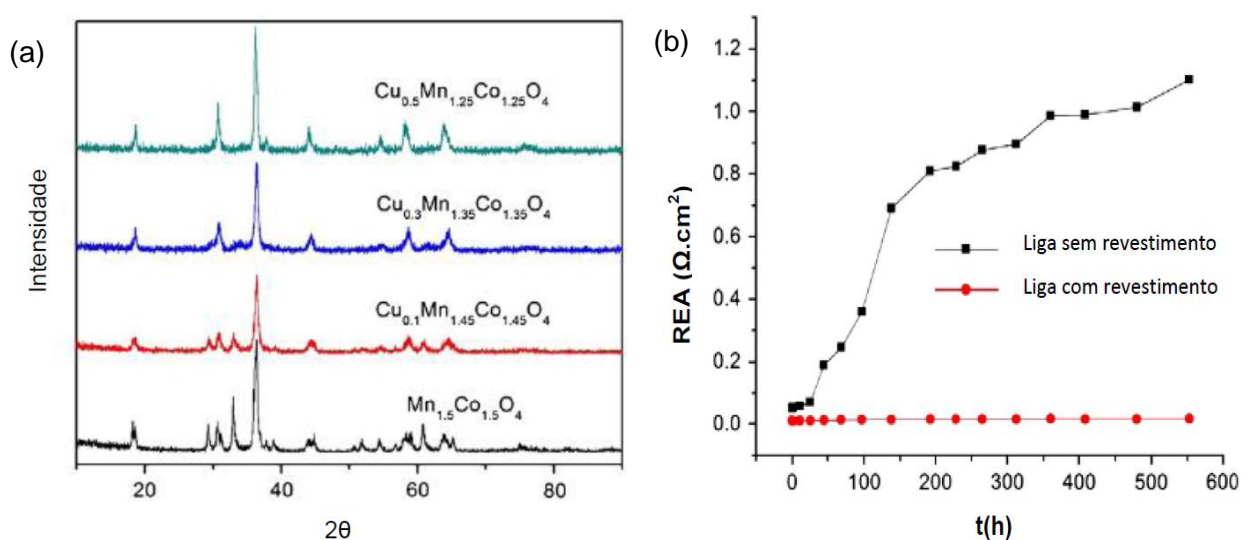


Figura 2.20: Padrões de DRX do $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1,5-0,5x}\text{Co}_{1,5-0,5x}\text{O}_4$ ($X=0; 0,1; 0,3$ e $0,5$) (a). Medida de REA da liga Crofer 22 APU recoberta com $\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$ e da liga nua a $750\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente (b). Adaptada de (Xu *et al.*, 2011).

Chen e colaboradores (2015) estudaram o recobrimento de $\text{Mn}_{1,4}\text{Co}_{1,4}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4$ no Crofer 22 APU depositado pela técnica sol-gel dip-coating. Pós de $\text{Mn}_{1,4}\text{Co}_{1,4}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4$ foram produzidos pelo processo sol-gel. Em seguida, preparou-se uma suspensão para o dip-coating composta por pó de $\text{Mn}_{1,4}\text{Co}_{1,4}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4$ reduzido e não reduzido. O substrato Crofer 22 APU devidamente lixado e limpo foi mergulhado na solução, logo após foi seco num forno a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, e consecutivamente

tratado termicamente em atmosfera ambiente a 900 °C por 2 h a fim de formar o revestimento.

Foi medida a condutividade elétrica para o pó sinterizado não reduzido e com pó reduzido, conforme a figura 2.21 (a) constatou-se que ambos apresentaram comportamento de semicondutor e o processo de condução ocorre por saltos de pequenos polarons. A 800 °C, a condutividade do pó reduzido é de 91,06 S.cm⁻¹ enquanto para o pó não reduzido é de 66,03 S.cm⁻¹. Alta condutividade elétrica é obtida por dopagem de Cu em espinélio Mn-Co. Os valores de CET do espinélio Mn_{1,4}Co_{1,4}Cu_{0,2}O₄ e o substrato Crofer 22 APU são próximos, em torno de 12x10⁻⁶ °C⁻¹. O revestimento recobriu uniformemente o substrato com boa adesão. Medidas de REA também foram realizadas ao ar a 800 °C por 530h conforme a figura 2.21 (b) com 4 ciclos térmicos, onde o menor valor de REA de 4 mΩ.cm² é da liga recoberta com pó de espinélio reduzido praticamente constante no ensaio. Enquanto para o pó não reduzido o REA aumenta de 4 para 6 mΩ.cm² após 530 h e a liga Crofer 22 APU nua aumenta de 6 para 13 mΩ.cm². Logo, o espinélio de pó reduzido teve excelente performance elétrica, estabilidade a longo prazo, além de mitigar a difusão de Cr (Chen *et al.*, 2015).

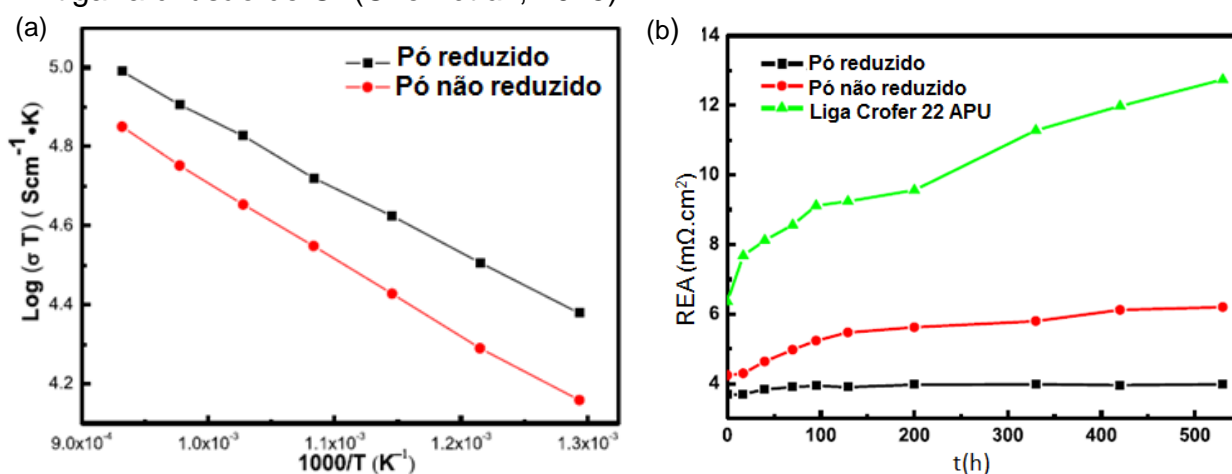


Figura 2.21: Condutividade elétrica em função da temperatura do pó de espinélio reduzido e do não reduzido (a). Valores de REA em função do tempo a 800 °C em ar por 530 h para liga Crofer 22 APU nua e revestida com pó de espinélio reduzido e não reduzido (b). Adaptada de (Chen *et al.*, 2015).

Xiao e colaboradores (2015) investigaram o recobrimento de espinélio dopado com cobre ($\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$) depositado no aço AISI 430 pelo método slurry dip coating. Onde o Cu substitui parcialmente o Co no espinélio MnCo_2O_4 . O pó do espinélio foi produzido pelo processo sol-gel. Foi feita uma barra deste espinélio para medidas da condutividade elétrica e CET. Realizou-se a oxidação cíclica

isotérmica a 750 °C por 1000 h com 12 ciclos térmicos em ambas atmosferas (H₂/H₂O e ar). O valor de REA foi medido pela sonda de 4 pontas de 500 a 850 °C. Este espinélio compactado na forma de barra apresentou 105,5 S.cm⁻¹ a 750 °C em ar e comportamento de semicondutor de acordo com a figura 2.22 (a). Foi realizada a medida do CET até 1000°C encontrou-se um valor médio de 12,27 x 10⁻⁶ °C⁻¹ (ver figura 2.22-b). Este espinélio apresentou fase cúbica, o que significa que o dopante não mudou a estrutura do cristal. A morfologia deste espinélio recobrindo o aço AISI 430 pode ser vista na figura 2.23 (a) com grãos finos e pela imagem da seção transversal que foi formado um revestimento denso e homogêneo de 6-7 µm de espessura (figura 2.23-b). A morfologia da seção transversal e análise de EDS após a oxidação cíclica em até 1000h apresentada na figura 2.24, revela que após a oxidação a espessura aumenta para 8-9 µm indicando a formação de Cr₂O₃. A análise por EDS indica que há duas camadas formadas uma da interface e outra do revestimento, onde elementos como Cu, Mn e Co têm distribuição uniforme através do recobrimento e a camada de Cr₂O₃ é mais perto do substrato.

Durante o ensaio oxidativo, o ganho de massa ao quadrado aumentou linearmente em função do tempo conforme figura 2.25 (a), tanto a liga AISI 430 nua e recoberta pelo espinélio obedeceram a lei parabólica da oxidação com K_p de 1,35 x 10⁻¹⁴ g².cm⁻⁴.s⁻¹ e 1,77 x 10⁻¹⁵ g².cm⁻⁴.s⁻¹, respectivamente. Na faixa de temperatura de 500 a 800°C, mediu-se o valor de REA para o AISI 430 recoberto por MnCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ conforme a figura 2.25 (b). O valor de REA para 750°C é de 0,3 mΩ.cm² e é menor do que para o espinélio MnCo₂O₄ sem dopagem, demonstrando alta performance no lado catódico (Xiao *et al.*, 2015).

Esta mesma liga AISI 430 revestida por MnCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ foi analisada no lado anódico com atmosfera redutora de H₂ umidificada. Durante a redução, o espinélio se degrada em MnO, Co e Cu. Após a redução de 1000h, a morfologia do filme é porosa e os grãos cresceram. Entretanto, o revestimento permanece denso, sem vazios e bem aderido ao substrato. Pela análise da seção transversal no MEV juntamente pela varredura em linha do EDS em que a distribuição de Mn através do revestimento indica a formação de duas camadas formadas, uma mais perto do substrato rica em Cr-Mn e outra mais próxima a superfície rica em Mn-Co-Cu, o Mn do substrato pode ter se difundido no revestimento. A oxidação cinética do aço AISI 430 recoberto por MnCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ na atmosfera redutora não obedece a lei parabólica e após 1000h, o ganho de massa é de 0,2 mg/cm². Valores de REA foram obtidos em N₂ a 750 °C por 1000h. Para esta liga com espinélio, o valor do REA é de

172,4 m Ω .cm², um valor mais alto que na oxidação em ar e menor comparado ao aço AISI 430 que é de 245,0 m Ω .cm² a 750 °C por 500h em atmosfera anódica. Este aumento no REA se deve a decomposição do espinélio em uma das fases MnO que tem alta resistividade. Logo, nesta atmosfera o revestimento não é estável, porém os resultados são satisfatórios, pois em ambas atmosferas atua como camada protetora (Xiao *et al.*, 2015).

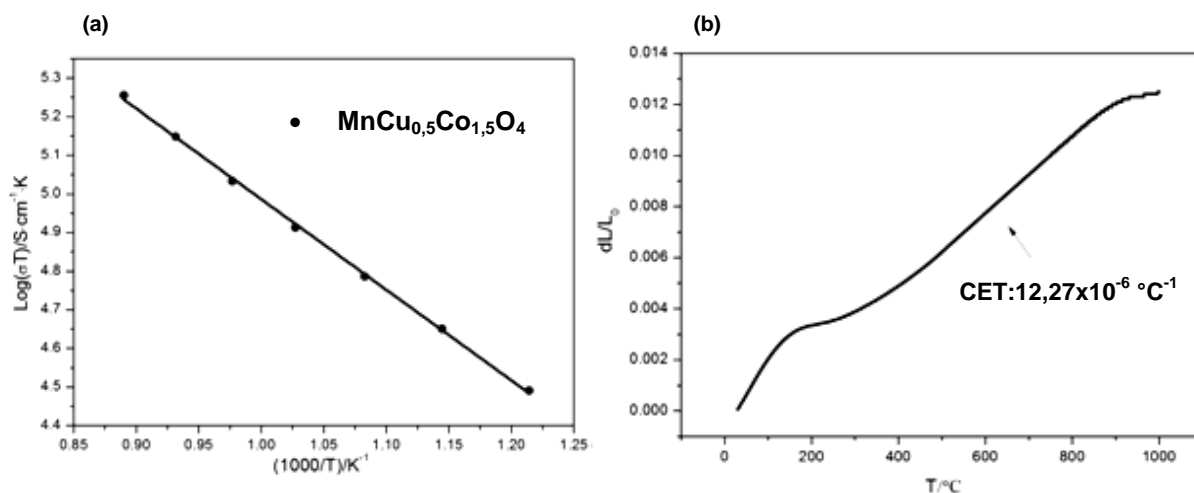


Figura 2.22: Condutividade elétrica da barra do espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ em função da temperatura (a). Expansão térmica em função da temperatura para barra de espinélio (b). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2015).

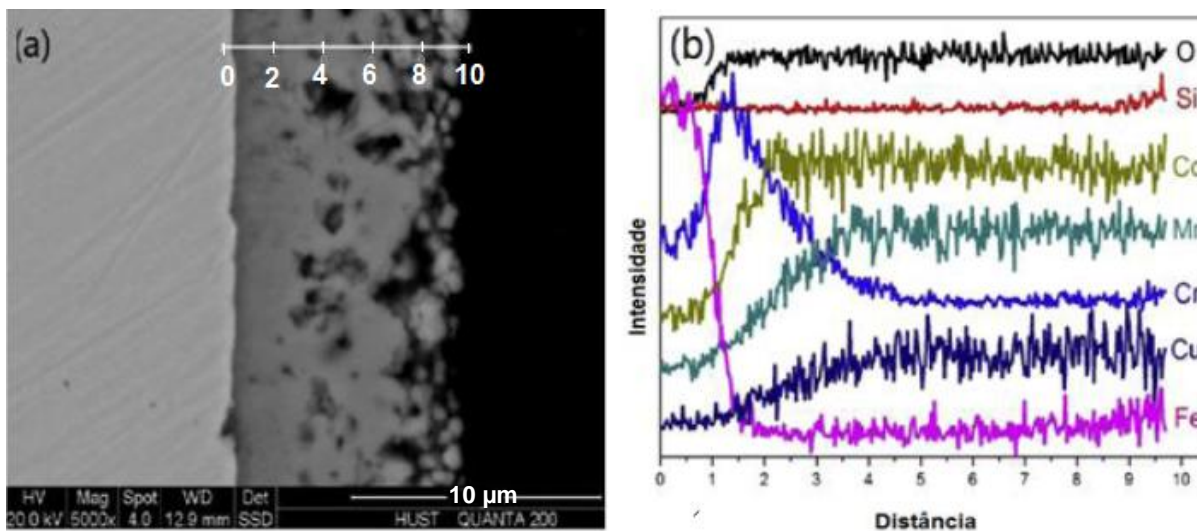


Figura 2.23: Morfologia de topo do revestimento do espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado na superfície do AISI 430 (a) e da seção transversal (b). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2015)

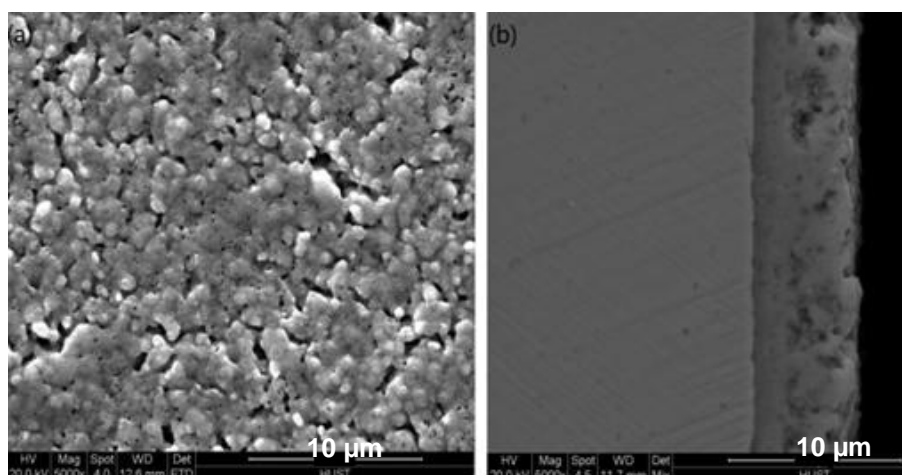


Figura 2.24: Morfologia da seção transversal por MEV após a oxidação cíclica em até 1000h (a) e varredura em linha por EDS dos teores de elementos presentes na camada em relação à distância (b). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2015).

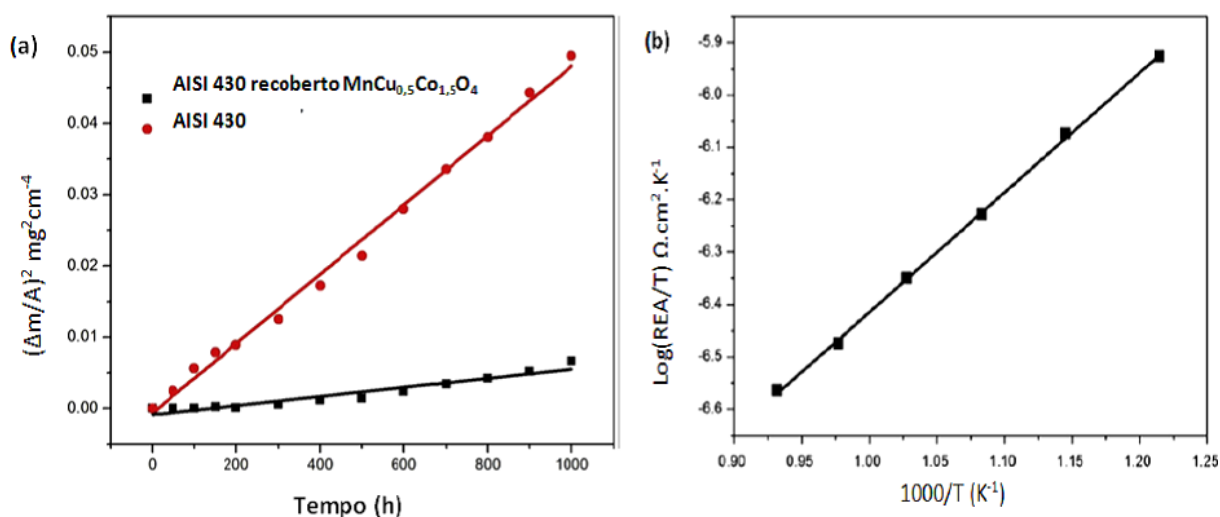


Figura 2.25: Ganho de massa ($\Delta m/A^2$) do AISI 430 nu e recoberto por $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ em função do tempo até 1000 h de oxidação a 750 °C em ar (a). Medida de REA em função da temperatura da liga AISI 430 recoberta por $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ (b). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2015).

Xiao e colaboradores (2016) continuaram a pesquisa para este recobrimento e avaliaram a variação da concentração de cobre na composição do espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ onde ($x= 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$) a fim de obter melhores propriedades como camada protetora para o aço inoxidável AISI 430. O pó do espinélio foi sinterizado via processo de nitrato ácido cítrico até formar um gel, que passou por secagem e calcinação para formar cinzas que, em seguida, foram compactadas na forma de barra para medições de CET e de condutividade elétrica. Preparou-se uma solução com pó de espinélio onde foi imerso o aço AISI 430. Posteriormente, as

amostras recobertas foram reduzidas em atmosfera de 5% de H₂ e 95% de N₂ a 800 °C por 2h e depois oxidadas no ar a 750 °C por 2h.

Para verificar se a estrutura cristalina esperada foi formada realizou-se a caracterização estrutural, onde os arquivos JCPDS comparados foram MnCo₂O₄ (23-1237) e CuO (89-5895), onde o difratograma está na figura 2.26-(a). Realizou-se a avaliação do comportamento da oxidação cíclica do espinélio em ar aquecendo as amostras até 750 °C com taxa de 5°C/min sendo mantida por 50-100h e resfriada até temperatura ambiente, realizou-se 22 ciclos térmicos com duração total de 2000h e verificou-se que o revestimento era estável. Realizou-se a caracterização estrutural após este ensaio de acordo com a figura 2.26- (b), e constatou-se que a fase cristalina do espinélio apresentava alta estabilidade a longo prazo. O ganho de peso foi medido em relação ao tempo de oxidação após a realização da oxidação cíclica e os resultados se encontram na figura 2.27. Após 2000 h, verificou-se dois estágios para a oxidação cinética do aço AISI 430 sem revestimento com k_{p1} de $1,13 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e k_{p2} de $1,72 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$. Enquanto para o aço recoberto o k_p é de $2,76 \times 10^{-15} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$.

A morfologia do espinélio é relativamente um pouco porosa, como pode ser visualizado na figura 2.28, pois uma das causas pode ser o próprio processo de deposição. Foi realizada uma varredura em linha por EDS da morfologia da seção transversal e da distribuição de elementos entre as camadas antes e após a oxidação cíclica. O revestimento demonstrou excelente adesão com o substrato e ser bem denso mais próximo a interface.

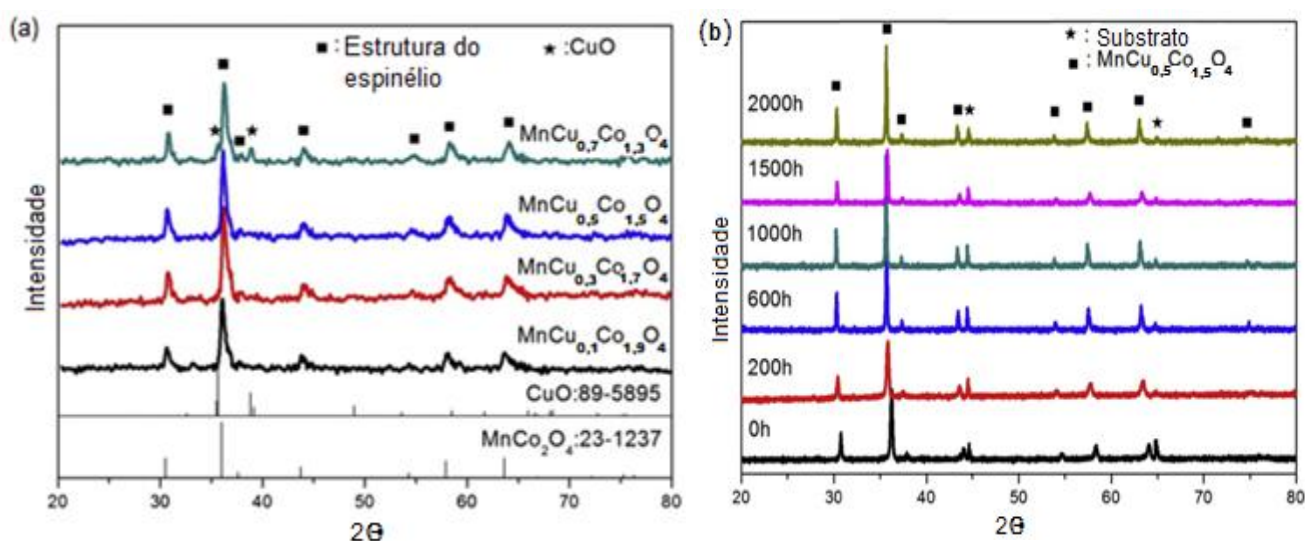


Figura 2.26: Difratograma do pó de MnCu_xCo_{2-x}O₄ (x=0,1; 0,3; 0,5 e 0,7) antes da oxidação cíclica (a) e após oxidação cíclica de 2000 h(b). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2016).

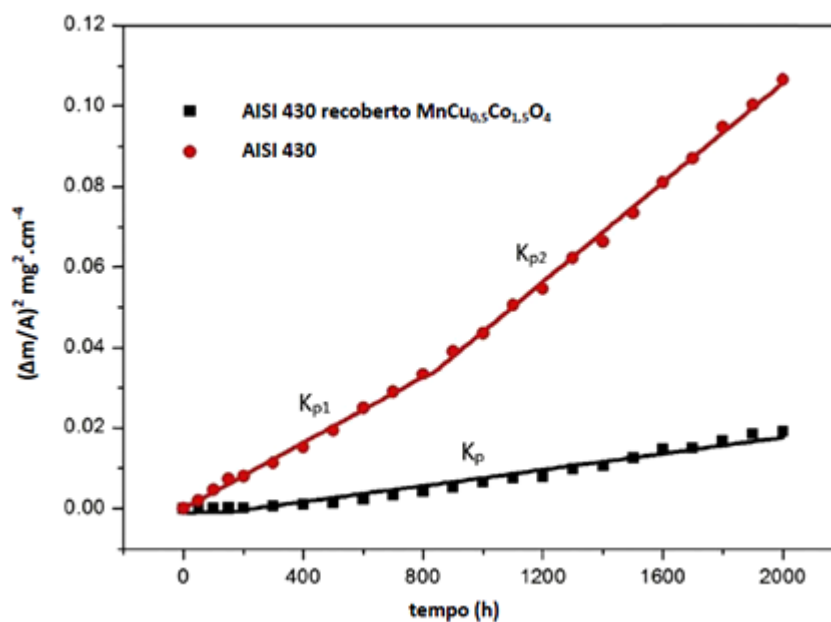


Figura 2.27: Ganho de peso do AISI 430 revestido por $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ em função do tempo de oxidação a 750°C em ar por 2000 h (c). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2016).

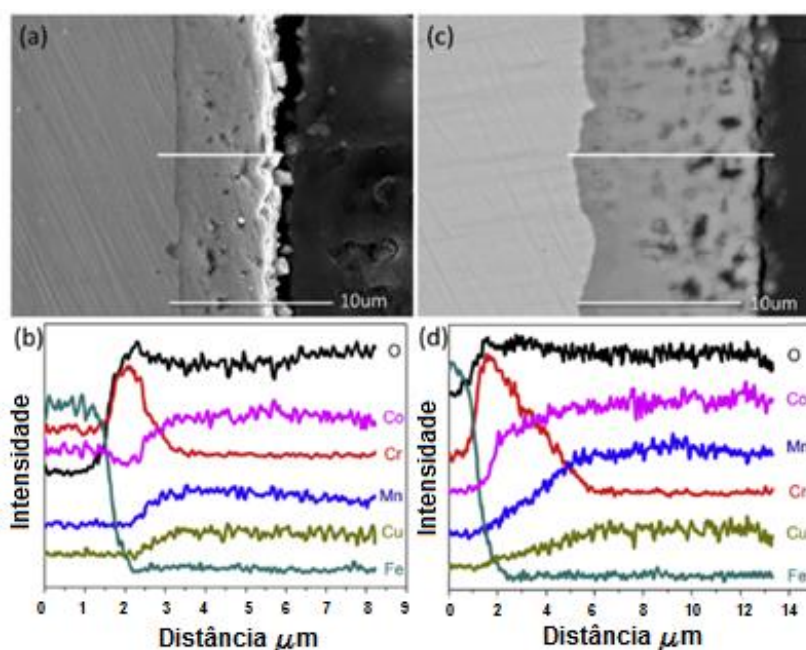


Figura 2.28: Morfologia da seção transversal do AISI 430 revestido com $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ por MEV (a, c) e varredura em linha por EDS dos teores de elementos presentes na camada em relação a distância (b, d). Onde em (a, b) o tempo de oxidação é nulo enquanto (c, d) é de 2000h. Adaptada de (Xiao *et al.*, 2016).

A variação da condutividade elétrica com a temperatura para diferentes composições é típica de um semicondutor de acordo com a figura 2.29-(a). Com a adição de dopante para teor de $x=0,5$ encontrou-se uma elevada condutividade elétrica de $105,46 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 750°C em ar. A energia de ativação para $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ é de $0,20 \text{ eV}$ enquanto a do MnCo_2O_4 é de $0,44 \text{ eV}$. Como a

condutividade elétrica do MnCo_2O_4 ocorre por mecanismo de salto em pares de Mn^{3+} e Mn^{4+} nos sítios octaédricos, com a adição de Cu em MnCo_2O_4 não ocorre somente este mecanismo descrito nos sítios octaédricos (como por exemplo Cu^+ e Cu^{2+}), mas também induz a transição de cátions Mn^{2+} e Mn^{3+} para Mn^{3+} e Mn^{4+} . Logo, a presença de cátions de diferentes estados de valência nos sítios octaédricos facilita o processo de condução elétrica.

O valor do CET encontrado para o $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ ($12,27 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) dentre as outras composições foi o que mais se aproximou do coeficiente do substrato ($12,44 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que pode ser visualizado a medida para as diferentes concentrações do dopante na figura 2.29 (b). Esses dois fatores mencionados destacaram o espinélio desta composição com melhores propriedades para o estudo como camada protetora aplicada por dip coating.

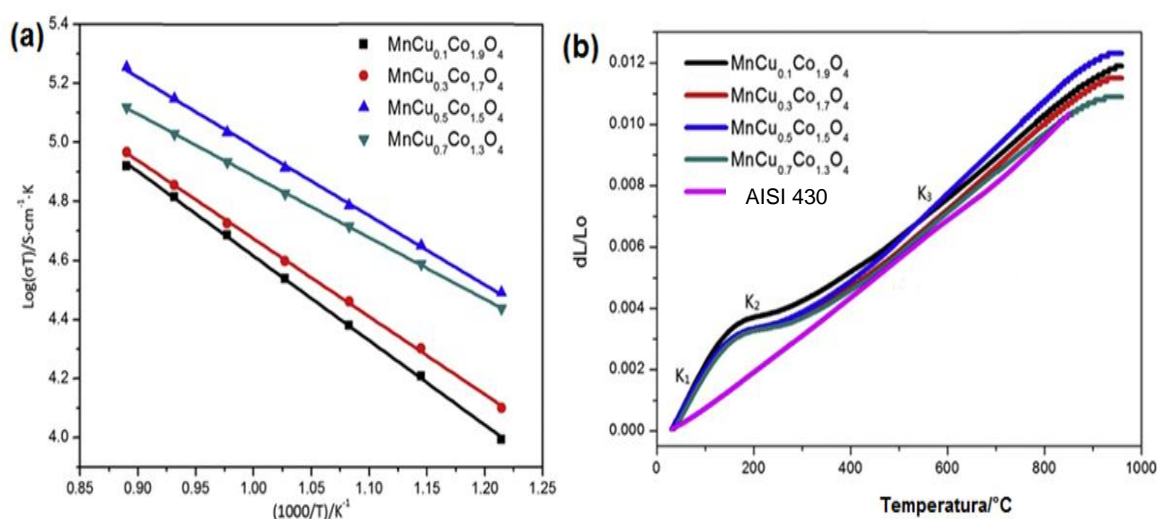


Figura 2.29: (a) Variação da condutividade elétrica do espinélio Mn-Cu-Co-O em função da temperatura. (b) Variação do CET do espinélio em três estágios, onde k_1 corresponde a uma faixa de temperatura de 20 °C - 180 °C; k_2 de 20°C – 280 °C e k_3 de 20 – 960 °C. Adaptada de (Xiao *et al.*, 2016).

Os valores de REA das amostras oxidadas foi medida pela sonda de 4 pontas em ar para faixa de temperatura de 500 a 800 °C. Para comparar o comportamento de oxidação das amostras de espinélio com e sem dopagem de Cu no aço AISI 430 em relação à corrente aplicada, foram colocadas as amostras entre duas malhas de Pt a 750 °C por 200 h num forno tubular com taxa de fluxo de ar 100 ml/min submetidas a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Após a oxidação cíclica de 2000h a 750°C analisou-se o valor de REA do espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ em função da temperatura e verificou o comportamento típico de semicondutor de acordo com a figura 2.30-(a).

O valor de REA para o aço AISI 430 recoberto pelo espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ é de $8,04 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ para 2000h, que é cerca de uma ordem mais baixa que para o substrato não recoberto. A figura 2.30 (b) apresenta os valores de REA para o aço AISI 430 recoberto com espinélio MnCo_2O_4 e $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$. Constatou-se que sem a dopagem, a resistência elétrica inicial foi de $7,2 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ e aumenta alcançando após 200h o valor foi de $7,7 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$. Enquanto com a dopagem de Cu no espinélio, o valor de REA inicial é de $6,6 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$, decresce nas primeiras horas e depois aumenta com o tempo alcançando $6,5 - 6,6 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ após 200h (Xiao *et al.*, 2016).

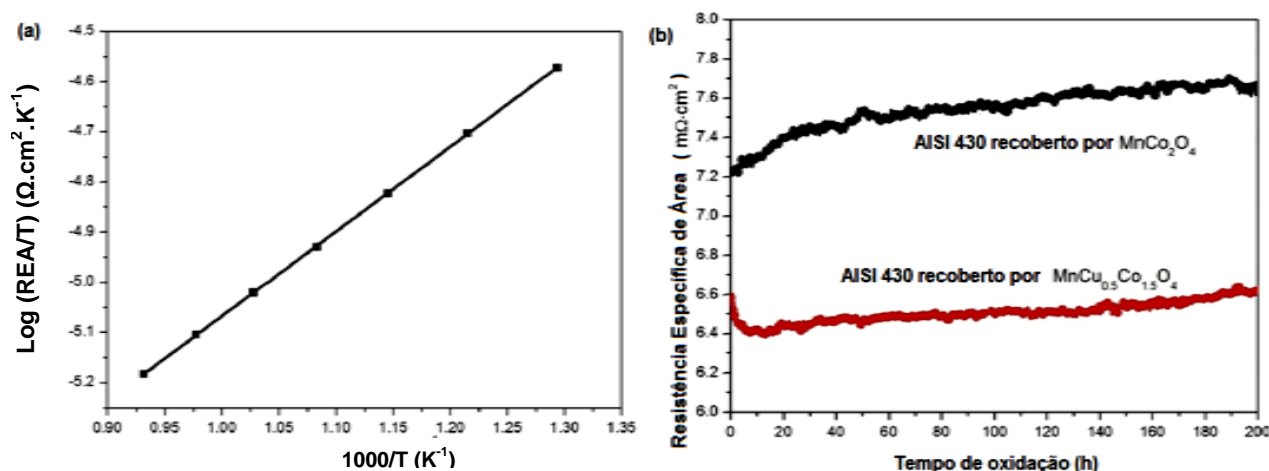


Figura 2.30: Medida da variação da condutividade elétrica em função da T após a oxidação de 2000h em ar para o aço AISI 430 recoberto com $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (a). Medida de REA do aço com e sem recobrimento a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 200h com uma densidade de corrente aplicada de $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ (b). Adaptada de (Xiao *et al.*, 2016).

Portanto, de acordo com a literatura o aço inoxidável AISI 430 utilizado como proposta de interconector metálico para PaCOS-TI revestido por espinélio com dopagem de cobre apresentou ótimos resultados para os valores de REA e de K_p . Como o aço proposto neste trabalho foi um aço inoxidável ferrítico AISI 444, que tem composição química próxima a do aço AISI 430, que é comercial e apresenta custo inferior em relação às ligas metálicas como Crofer 22 APU que tem alto valor agregado, e também já foi estudado como interconector metálico revestido por espinélio, verificou-se a necessidade de avaliar se a adição do elemento cobre ao espinélio MnCo_2O_4 aplicado como camada protetora para obtenção de melhores resultados para o aço recoberto pela camada a ser estudada. Outro diferencial nesta dissertação foi a utilização da técnica de deposição por spray-pirólise.

2.6. Técnicas de deposição de Filmes para Revestimento

A escolha de uma técnica de deposição envolve os seguintes fatores: material a ser depositado, qualidade do filme a ser produzido e custo da fabricação deste filme (Beckel *et al.*, 2007).

Diversas tecnologias de deposição são utilizadas para produção de filmes para os componentes da PaCOS (Beckel *et al.*, 2007). Entretanto, algumas são mais encontradas na literatura recentemente como: pulverização catódica (*sputtering*); serigrafia (*screen printing*); processo sol-gel; eletrodeposição; deposição por spray assistido por plasma (*plasma spraying*) e deposição química em fase vapor a partir de metal-orgânicos (DQV-MO). No entanto, a técnica de deposição por *spray*-pirólise mesmo sendo menos citada, se destaca por sua simplicidade e baixo custo (Alves, 2013).

Os métodos empregados na deposição de filmes podem ser divididos em dois grupos com base na natureza do processo: físico ou químico (Perednis *et al.*, 2005).

O processo físico envolve a realização de um vácuo, os átomos em fase gasosa são transportados por meio físico a partir da fonte para o substrato, onde serão nucleados e crescem. Resumidamente, um processo físico é utilizado para remover átomos ou moléculas a partir de um alvo. No processo químico, um gás reativo transporta átomos precursores para o substrato, onde reagem com outros gases ou se decompõe a fim de obter o filme desejado. Neste método utiliza-se um fluxo de gás de arraste e a energia para as reações ocorrerem são provenientes do aquecimento ou descarga de um plasma (Beckel *et al.*, 2007).

No método físico envolve as técnicas: deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD); epitaxia de feixe molecular; ablação por laser; pulverização catódica (*sputtering*) e evaporação (Perednis *et al.*, 2005).

No método químico compreende a deposição a partir da fase gasosa e de soluções. Técnicas que depositam a partir da fase gasosa são: deposição química a vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD), evaporação e epitaxia de camada atômica (*Atomic Layer Epitaxy*, ALE), enquanto as que depositam a partir de soluções precursoras são: *spray*-pirólise, sol-gel, *spin-coating* e *dip-coating* (Perednis *et al.*, 2005). Para melhor compreensão das técnicas que utilizam processo químico, a figura 2.31 apresenta um esquema.

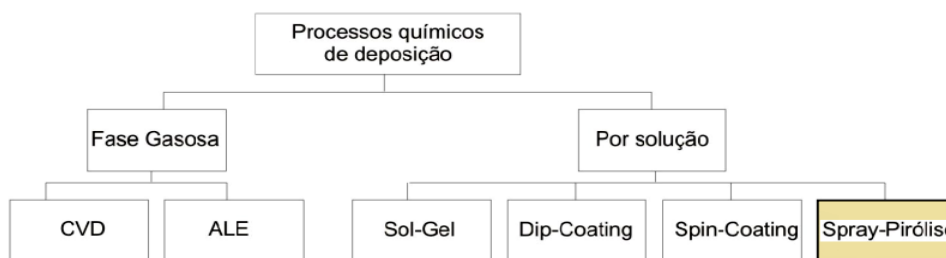


Figura 2.31: Técnicas de deposição que utilizam processo químico para produção de um filme fino. Adaptada de (Perednis *et al.*, 2005).

2.6.1 Deposição por Sol-gel

É um processo químico realizado em baixas temperaturas que produz um gel úmido. E em seguida é realizada etapas de envelhecimento, secagem e densificação dando origem ao produto final na forma sólida. De acordo com a etapa de secagem, podem se obter materiais porosos (xerogel), ultraporosos (aerogel) ou densos (cerâmicos ou vidros). Em relação ao tipo de deposição de filme no substrato, o processo sol-gel pode variar em dip-coating ou spin-coating (Nassar *et al.*, 2003). A figura 2.32 apresenta essas duas variações para o processo.

O dip-coating se baseia na imersão do substrato numa solução coloidal que contém o material de interesse, posteriormente se aquece a fim de remover o solvente e forma-se o filme.

O Spin-coating consiste na aplicação da solução em gotas sobre o substrato que gira com alta rotação (300 rpm) em um intervalo de tempo curto (1 min) e em seguida realiza-se a secagem.

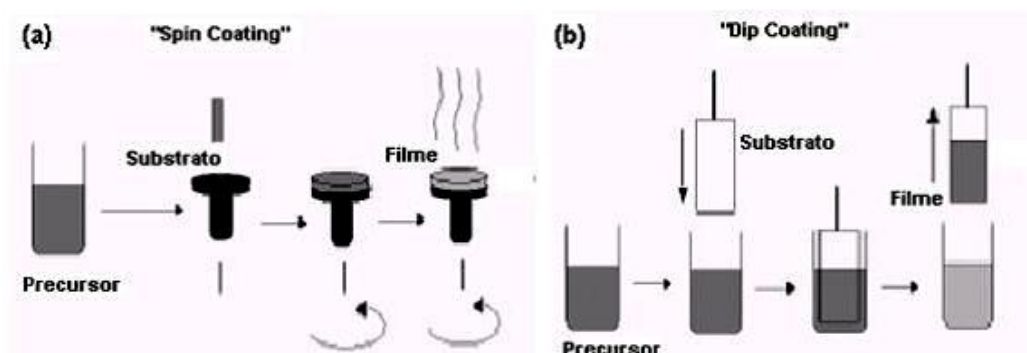


Figura 2.32: Ilustração do processo sol-gel para obtenção de filmes por Spin-Coating (a) e Dip-Coating (b) Adaptada de (Nassar *et al.*, 2003).

2.6.2 Pulverização Catódica (Sputtering)

Nesta técnica, os átomos do material a serem depositados estão na fase gasosa sendo transportados da fonte que é o alvo até o substrato, onde formará o filme que será nucleado e crescido. É realizado um vácuo na câmara onde a atmosfera e as reações são bem controladas durante a deposição. O esquema deste processo de deposição se encontra na figura 2.33 (Beckel *et al.*, 2007).

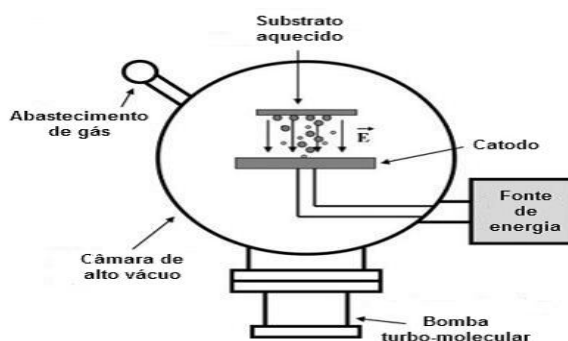


Figura 2.33: Esquema do processo de deposição de filmes por pulverização catódica. Adaptada de (Beckel *et al.*, 2007).

O material é removido de um alvo catodo sólido pelo bombardeamento de íons carregados positivamente emitidos por uma descarga com gás nobre. A alta energia cinética dos íons que colidem com a superfície livre é transferida para os átomos do alvo por transferência de momento. Para uma pulverização de corrente contínua, uma alta voltagem (3 a 5 kV) é aplicada no alvo por uma fonte externa, enquanto a câmara de vácuo e os substratos são aterrados. Em seguida, o gás nobre (geralmente o argônio) fica submetido a um campo elétrico suficiente elevado para induzir a ionização e gerar plasma de íons positivos e elétrons. Os íons positivos são acelerados para o alvo carregado negativo. Para alvos metálicos o potencial do catodo é fornecido pela fonte de energia contínua, enquanto para a deposição de materiais dielétricos é necessária também a utilização de rádio-frequência. Para se obter uma maior eficiência na deposição são utilizadas fontes magnetrão, onde um campo magnético é usado para confinar os elétrons no plasma próximo ao alvo onde eles podem regenerar o plasma aumentando sua densidade (Beckel *et al.*, 2007). Este método de deposição depende altamente da linha de visada e ambos os lados do substrato não podem ser recobertos ao mesmo tempo (Shaigan *et al.*, 2010).

2.6.3 Deposição por Spray-Pirólise

É uma técnica de deposição que utiliza uma solução precursora para recobrir um substrato. Neste processo, forma-se um aerosol fino de uma solução líquida precursora que será direcionado para uma superfície aquecida de um substrato. Dependendo da temperatura do substrato e do tipo de precursor, pode ocorrer a evaporação e decomposição completa antes de alcançar o substrato ou o líquido ser depositado sem evaporação. A atomização da solução precursora é feita por meio da passagem de um gás pressurizado formando um spray que atinge a base aquecida conforme na figura 2.34 (Beckel *et al.*, 2007).

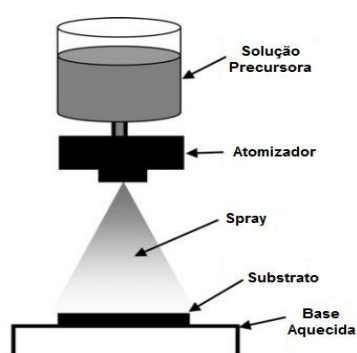


Figura 2.34: Esquema didático da técnica de deposição spray-pirólise. Adaptada de (Beckel *et al.*, 2007).

Esta técnica de deposição é utilizada para produção de filmes de qualquer composição, além de ser simples comparada com as demais técnicas como pulverização catódica, deposição por laser pulsado, deposição eletroforética, etc. Apresenta como vantagens: baixo custo e não requer substratos de alta qualidade (Shao *et al.*, 2012). Filmes finos e espessos, densos ou porosos, ou em forma de pó podem ser produzidos por esta técnica. Os equipamentos que consistem o sistema spray-pirólise são: um atomizador, um recipiente com solução precursora, substrato aquecido e controlador de temperatura como pode ser visualizado na figura 2.34 (Perednis *et al.*, 2005).

Apesar de ser uma técnica simples, parâmetros como a temperatura e solução precursora podem influenciar na estrutura e propriedades dos filmes produzidos e precisam ser controlados. Entretanto, a temperatura é o parâmetro mais importante, pois determina a morfologia e propriedades finais do filme. Durante o processo de deposição, ocorrem vários eventos simultaneamente e sequencialmente, com destaque para a formação do aerosol e seu transporte,

evaporação do solvente, impacto das gotículas no substrato com consecutivo espalhamento e decomposição do precursor (reação de pirólise). Durante o transporte do aerosol é importante que a maioria das gotículas cheguem ao substrato sem formação de pó ou partículas de sais, para que o filme seja denso, aderente e sem porosidade (Perednis *et al.*, 2005).

Os atomizadores da solução precursora que podem ser utilizados são: ultrassom, eletrostático ou mecânico ou pressurizado, sendo o último de maior interesse para o presente estudo. É formado um spray cônico, com a passagem permanente de jato de ar que passa por um bico de pequeno diâmetro conforme a figura 2.35 (Perednis *et al.*, 2005).



Figura 2.35: Atomização da solução precursora em forma de cone. Adaptada de (Perednis *et al.*, 2005).

Muitos processos ocorrem simultaneamente quando a gotícula atinge a superfície do substrato, tais como: evaporação do solvente residual, espalhamento e decomposição do sal. Para compreender melhor a decomposição do sal precursor, a figura 2.36 mostra vários estágios A, B, C e D que apresentam aumento na temperatura. No processo A, a temperatura é a mais baixa e a partícula atinge o substrato em forma de gotícula, onde se decompõe. No processo B, o solvente é evaporado totalmente durante o transporte e um precipitado seco atinge o substrato, onde ocorre a decomposição. Em C, a temperatura é ainda maior, o solvente se evapora antes de atingir o substrato, formando um sólido precipitado que se funde e vaporiza sem decomposição, este vapor se difunde no substrato para ocorrer o processo CVD. Enquanto D, processo que tem maior temperatura, os vapores precursores são transformados em partículas sólidas por reações químicas antes de

alcançar o substrato. Portanto, a condição ideal para o processo de deposição de filmes finos de alta qualidade e aderentes é o processo C (Perednis et al., 2005).

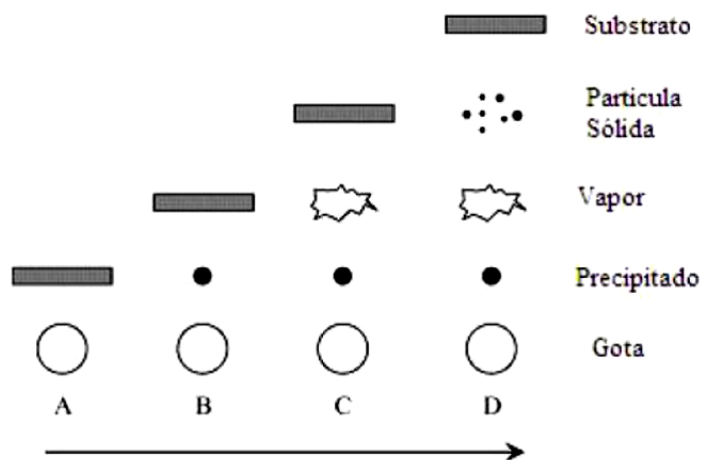


Figura 2.36: Processos de decomposição do sal precursor com aumento da temperatura. Adaptada de (Perednis *et al.*, 2005).

Após esta abordagem sobre as técnicas de deposição e os tipos de revestimentos utilizados para interconectores metálicos do tipo ferrítico para PaCOS-TI, é importante destacar que a técnica spray-pirólise que foi utilizada neste estudo, é relativamente mais simples e com menor custo produzindo filmes de qualidade como o desejado espinélio de manganês e cobalto dopado com cobre para avaliar seu desempenho como camada protetora do aço ferrítico AISI 444.

CAPÍTULO 3- METODOLOGIA

Neste capítulo foram abordados os materiais e as técnicas utilizados para a caracterização estrutural, morfológica e elétrica dos filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$, com e sem dopagem de cobre, obtidos pela técnica de deposição spray-pirólise. A abordagem deste capítulo está esquematizada pelo fluxograma apresentado na figura 3.1.

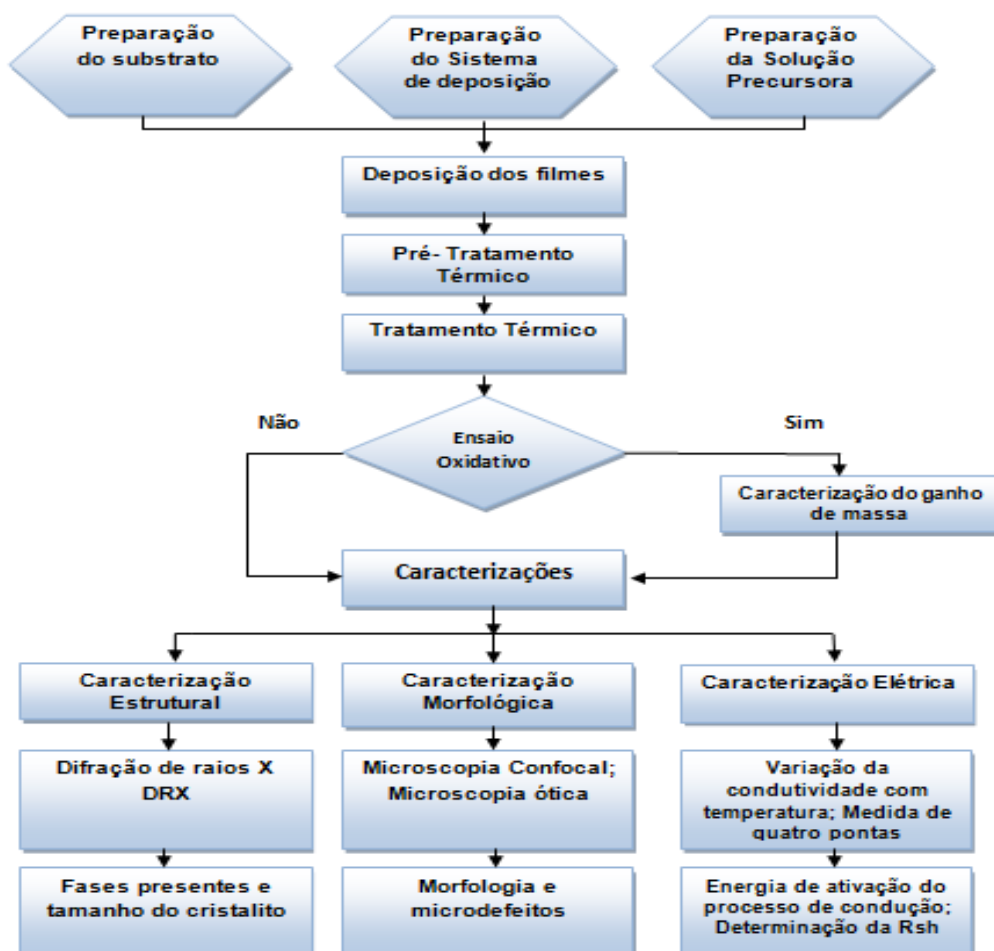


Figura 3.1: Fluxograma das atividades que foram desenvolvidas neste trabalho.

3.1 Produção dos Filmes de Espinélio Mn-Cu-Co-O

Alves (2013) ao trabalhar com o aço inoxidável ferrítico AISI 444 como proposta de interconector metálico para PaCOS-TI realizou a análise composicional dos seus elementos constituintes pelo Espectômetro de emissão ótica Spectromax no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais (LAMAT/MG). A composição deste aço inoxidável AISI 444 é apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química do aço inoxidável AISI 444 (Alves, 2013).

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Co	Al	Nb	P	Ti	Fe
17,82	0,0023	0,2710	0,1370	1,69	0,2170	0,0271	0,0070	0,1940	0,0328	0,0898	79,40

Conforme a tabela 3.1, este aço possui 17,82 % de Cromo e outros elementos como níquel, nióbio e molibidênio que conferem ao aço alta resistência à corrosão em elevadas temperaturas.

3.1.1 Preparação dos Substratos

Os substratos de aço inoxidável AISI 444 foram preparados na Oficina de Metalografia do LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados) com uso de um procedimento sequencial conhecido como preparação metalográfica.

A preparação metalográfica de uma amostra metálica consiste das seguintes etapas: corte, montagem e lixamento, com a finalidade de se obter uma superfície mais plana possível e no caso deste trabalho com uma rugosidade desejada (Matlakhov, 2010).

Inicialmente, a chapa de aço foi cortada a frio numa guilhotina para obter substratos retangulares com dimensões 10 mm x 20 mm e espessura de 2 mm com superfície mais plana possível e assim não influenciar na etapa de lixamento.

Em seguida, realizou-se a montagem que facilita o lixamento de pequenas amostras. A montagem pode ser executada por embutimento a quente ou a frio. Neste trabalho foi utilizado o embutimento a quente na prensa hidráulica semi-automática marca AROTEC modelo PRE 30Mi com baquelite.

A etapa posterior foi o lixamento que consiste em diminuir ao mínimo a espessura da camada estruturalmente danificada pelo corte mecânico e tornar a superfície mais plana possível. Este processo utiliza lixas abrasivas que são constituídas por partículas de diversas granulometrias. Neste trabalho foi utilizada a lixa d' água de marca NORTON composta pelo abrasivo óxido de alumínio.

As amostras foram lixadas gradativamente na seqüência de lixas com granulometria da mais grossa para mais fina. Os substratos de aço foram lixados na lixadeira semi-automática (marca STRUERS modelo DP-10), alternando a direção de 90° entre uma lixa e outra. As lixas utilizadas foram de granulometria: 100, 220, 320 e 400 mesh. Em cada lixa, a amostra deve ser alternada em 90° em relação à direção do lixamento anterior (Matlakhov, 2010). Entretanto, o acabamento final do

substrato do AISI 444 foi o lixamento em malha para a última lixa utilizada (400#) a fim de obter maior aderência do filme ao substrato.

Logo após o lixamento, removeu-se a amostra da baquelite, onde fixou-se o corpo de prova (baquelite+metal) numa morsa, e com uma serra desacoplou a amostra da baquelite.

Em seguida, os substratos foram limpos por um processo de fervura por 15 minutos com água deionizada e detergente neutro no aquecedor (marca FISATOM modelo 753 A).

Outra etapa de limpeza do substrato foi realizada antes da deposição por 15 minutos com álcool etílico absoluto (C_2H_5OH) 95% P.A. (fabricante ISOFAR) no aparelho ultra-som (marca UNIQUE, modelo Ultra Cleaner 750). Por fim, os substratos foram secos por sopro de ar comprimido filtrado (marca Cristófoli 9001 – sem óleo), estando, então, preparados para a deposição.

3.1.2 Preparação da Solução Precursora

Para preparar a solução precursora foi utilizada uma balança analítica digital (marca GEHAKA, modelo AG 200) e um agitador magnético (marca FISATOM modelo 753 A). Neste trabalho foram preparadas três soluções precursoras diferentes. Os reagentes utilizados para preparação da solução precursora foram:

- nitrato de manganês mono-hidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$) (Aldrich 98%).
- nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Aldrich 98 %).
- nitrato de cobre tri-hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) (Aldrich 98 %).

Esses sais foram diluídos em 250 ml de água deionizada em um béquer com uma concentração de 0,015 M. A partir de cálculos estequiométricos, determinou-se a quantidade de sal utilizada para preparação de uma determinada composição $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ da solução precursora. Mediu-se a massa de cada reagente na balança e foram adicionadas no béquer com água deionizada a temperatura ambiente, e em seguida, a mistura foi homogeneizada por 30 minutos no agitador magnético.

A solução precursora 1 foi preparada a partir de nitrato de manganês e cobalto, sem adição de cobre. Para obtenção do espinélio intrínseco de composição estequiométrica $MnCo_2O_4$, a razão entre os elementos Co: Mn foi de 2:1.

Enquanto a solução precursora 2, além desses sais foi adicionada nitrato de cobre tri-hidratado como elemento dopante para o espinélio. A composição

estequiométrica do espinélio desejado foi de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$. Para tal composição, a razão entre os elementos Mn: Cu: Co foi de 1,0: 0,5: 1,5.

A fim de aumentar o teor do Cu como dopante para o espinélio, preparou-se a solução precursora 3 para com composição estequiométrica de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$, a razão entre os elementos Mn: Cu: Co foi de 1,0: 0,7: 1,3. A tabela 3.2 apresenta a quantidade de reagentes utilizada em cada solução precursora.

Tabela 3.2: Quantidade dos reagentes (em g) utilizados na preparação na solução precursora 1, 2 e 3.

SAIS	Solução Precursora 1	Solução Precursora 2	Solução Precursora 3
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,3693 g	0,6711 g	0,6711 g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,0914 g	1,6370 g	1,4188 g
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,0000 g	0,4530 g	0,6342 g
Composição estequiométrica	MnCo_2O_4	$\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$

3.1.3 Preparação do Sistema de deposição dos Filmes de Espinélio

O sistema de deposição se encontra na Oficina de Filmes no LAMAV/CCT/UENF. A técnica de deposição utilizada na produção dos filmes cerâmicos semicondutores foi spray-pirólise.

O sistema de deposição é montado dentro de uma capela (marca QUIMIS, modelo Q-216-11EX) por onde os gases voláteis são eliminados através de um sistema de exaustão.

Após a limpeza adequada do substrato e a preparação da solução precursora, o sistema passa por um processo de limpeza, onde a chapa aquecedora é lixada, lavada e seca por ar comprimido filtrado (marca Cristófoli 9001 – sem óleo), a base que contém a resistência (base aquecedora) é revestida de papel laminado para impedir que haja contaminação de outras deposições anteriores e impurezas do ambiente. O bico atomizador deve ser desobstruído de resíduos e o recipiente que recebe a solução também deve ser limpo com água deionizada. O compressor de ar filtrado também é ajustado para a pressão desejada.

3.1.4 Deposição dos Filmes

Após essa etapa de preparação do sistema, do substrato e da solução precursora, foi realizada a deposição da solução precursora no substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444.

O sistema de deposição por *spray-pirólise* utilizado neste trabalho está representado na figura 3.2.

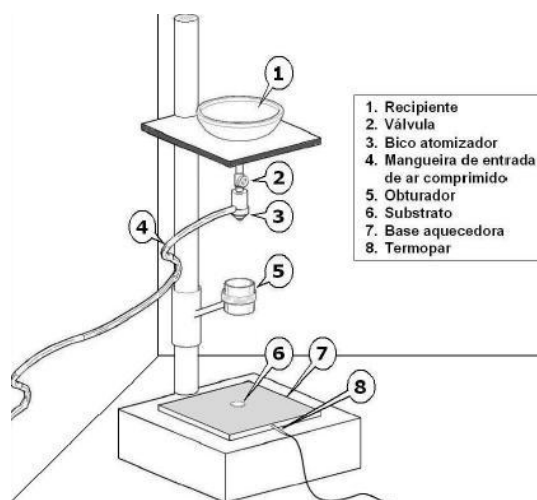


Figura 3.2: Esquema do sistema de deposição por *spray-pirólise* disponível na Oficina Filmes do LAMAV/CCT/UENF (Rabelo, 2009).

No recipiente (1), uma cuba adaptada com válvula (2), responsável por controlar a vazão da solução, e um bico atomizador (3), cuja função é formar gotas, é colocada a solução precursora. É inserida uma mangueira de ar comprimido e filtrado (4) que é comunicada a um compressor com filtro de ar e isento de lubrificação (marca Cristófoli 9001) calibrado com uma pressão de 1,5 Kgf/cm². O fluxo da solução que é admitido pelo bico atomizador também é ajustado antes da deposição para o valor de 0,5 ml/min medido com cronômetro e proveta, sem que o compressor esteja ligado. Para medir o fluxo usa-se o obturador (5), para que a solução não atinja a base aquecedora (7) mantendo o sistema sempre limpo. O fluxo da solução ao sair da extremidade do bico atomizador recebe o impacto do gás de arraste, em alta velocidade, formando um spray de forma cônica. A distância entre o bico atomizador e o substrato é de 20 cm. O substrato (6) previamente preparado e limpo é colocado cuidadosamente sob a base aquecedora (chapa de metal) que é aquecida por uma resistência onde se controla a temperatura por um termopar conectado a um multímetro (marca ICEL, modelo MD-5990).

A temperatura da deposição é controlada por um termopar (8) do tipo cromel-alumel que é inserido no orifício da chapa. Tal controle da temperatura é realizado manualmente. A temperatura de deposição foi avaliada em dois parâmetros: 280 e 310 °C. O tempo de deposição foi medido pelo cronômetro marca Casio por 20 minutos. Com todos os parâmetros ajustados, a deposição pode ser iniciada, movimentando horizontalmente o obturador e ligando o compressor.

Resumidamente, pode-se dizer que nesta técnica de deposição, a solução é atomizada pelo gás de arraste sob pressão, formando um spray de forma cônica que incide sob o substrato de aço inoxidável AISI 444 lixado em malha 400 # localizado na base aquecida, onde na temperatura de deposição ocorrem reações de pirólise e forma-se o filme de espinélio desejado.

Nos primeiros instantes em que se inicia a deposição, observou-se o escurecimento do substrato, o que indica a formação do filme. Com intuito de evitar problemas de aderência, a temperatura de deposição deve ser ligeiramente superior no início do processo em relação à temperatura que será utilizada, pois quando o spray atinge o substrato, reduz sua temperatura rapidamente. O procedimento de deposição deve ser realizado com segurança e necessita-se o uso de equipamento de proteção individual (EPI).

Com base em estudos e trabalhos que já foram realizados na Oficina de Filmes LAMAV/CCT/UENF (Santo, 2015; Alves, 2013; Braga, 2012; Rabelo, 2009; Venâncio, 2005) e trabalhos publicados em periódicos (Restovic *et al.*, 2002), foi possível determinar os parâmetros de deposição que foram utilizados no presente trabalho conforme tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ pela técnica spray-pirólise.

Parâmetro	(simbologia) Unidade
Temperatura do substrato (T_s)	280°C e 310°C
Tempo de deposição (t_d)	20 min
Pressão do gás de arraste (P_g)	1,5 Kgf/cm ²
Distância entre bico e substrato (d)	20 cm
Fluxo da solução (Φ_s)	0,5 ml/min
Concentração da solução (C)	0,015 M
Pré-Tratamento térmico (P-TT)	500 °C (30 min)
Tratamento térmico (TT)	900°C (6h)

Os parâmetros de deposição escolhidos neste trabalho (tabela 3.3) foram baseados na pesquisa de Alves (2013) que trabalhou com a produção do

revestimento intrínseco MnCo_2O_4 aplicado sobre o aço AISI 444 pela técnica de deposição spray-pirólise. A escolha da temperatura de deposição teve como referência também o trabalho de Santo (2015) que estudou os filmes de espinélio MnCo_2O_4 e $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ pela mesma técnica de deposição e substrato. Ao trabalhar com esta camada, percebeu-se que a 280°C e 310°C é possível estudar propriedades morfológicas, estruturais e elétricas. A 250°C , por exemplo, o filme se descola do substrato, fato observado tanto por Alves (2013) e Santo (2015).

3.1.5 Pré-Tratamento Térmico

Após a deposição, os substratos recobertos pelos filmes foram submetidos ao pré-tratamento térmico numa temperatura de 500°C por 30 minutos ainda no sistema de deposição. O objetivo deste pré-tratamento térmico é eliminar o aspecto gelatinoso do filme, promover a secagem e a eliminação de resíduos como solventes e assim garantir uma melhor aderência do filme ao substrato e um filme mais uniforme (Santo, 2015; Alves, 2013; Braga, 2012).

3.1.6 Tratamento Térmico

Após a deposição, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico em um forno do tipo *mufla* (marca EDG equipamentos, modelo FORNO F-3000L 3P) na temperatura de 900°C por 6 horas em atmosfera ambiente com velocidade de subida e descida de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. A escolha deste parâmetro se deu pela análise térmica e caracterização estrutural dos filmes de espinélio MnCo_2O_4 realizadas por Alves (2013), em que na temperatura de 860°C formou-se este tipo de espinélio. Também foi verificado que para o patamar de 900°C por 6 horas, os picos do espinélio MnCo_2O_4 analisados por difratogramas de raios X são intensos.

Esta etapa é de extrema importância, pois visa à formação de filmes policristalinos e à densificação destes. Além de obter uma melhoria nas propriedades elétricas e estruturais dos filmes produzidos para sua aplicação como recobrimento de interconector metálico de PACOS-TI (Alves, 2013). O tratamento térmico deve ser realizado logo em seguida do pré-tratamento para que não haja degradação dos filmes devido ao processo de oxidação (Venâncio, 2005).

3.2 Caracterização dos Filmes de Espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$

3.2.1 Caracterização Estrutural

A análise estrutural por meio da difração de raios X, permite identificar as fases cristalinas que constituem os filmes e verificar se a fase desejada foi formada.

Foi utilizado um difratômetro XRD-7000, de fabricação SHIMADZU, seguindo os seguintes parâmetros de medida:

- Comprimento de onda - 1,5406 Å (radiação Cu-K α);
- Passo em θ – 0,02°;
- Tempo de contagem – 0,6 s;
- 2θ – 15° a 85°.

Como a varredura foi feita por passos, não foi necessário determinar a velocidade de varredura. Para obter o difratograma dos filmes estudados com dopagem de cobre, foi utilizado o software OriginPro 8 e para a identificação das estruturas e fases obtidas foram consultados os arquivos JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraction Standards) e o software X'Pert High Score Plus.

A estimativa do tamanho de cristalitos foi quantificada com uso dos difratogramas de raios-X, por meio de cálculos realizados segundo a equação de Scherrer (3.1) (Mendelson, 1969).

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.1)$$

De acordo com Mendelson (1969), essas variáveis representam:

- ✓ D_{hkl} – tamanho de cristalito mensurado a partir da análise do pico de
- ✓ maior intensidade (hkl);
- ✓ k – fator de forma, usualmente: 0,9;
- ✓ λ – comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$);
- ✓ θ – ângulo de difração do pico em estudo;
- ✓ B_{hkl} – largura do pico em estudo a meia altura (radianos).

O tamanho do diâmetro do cristalito foi calculado para os filmes de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ nas temperaturas de deposição: 280°C e 310°C, utilizando o pico mais intenso para o espinélio. A intensidade dos picos dos difratogramas analisados foi representada em unidades arbitrárias (u.a.).

3.2.2 Caracterização Morfológica

Para a obtenção das micrografias dos filmes obtidos foi utilizado o microscópio de Varredura a Laser (Confocal), marca OLYMPUS (modelo LEXT OLS4000 3D) que origina imagens tridimensionais, permitindo avaliar as características do filme como espessura, rugosidade, uniformidade e presença de microdefeitos e trincas. Este microscópio opera com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando aumentos da ordem de até 17 091 X e está disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF.

A superfície dos filmes produzidos foi analisada pela técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal). Micrografias de topo foram obtidas com aumento de 216 e 1075X.

Os filmes que foram produzidos tanto a 280 quanto a 310°C, posteriormente foram analisados no Microscópio Confocal para análise de sua morfologia como depositado, ou seja, que não passaram por tratamento térmico. Em seguida, após esta caracterização, os filmes foram tratados termicamente e analisou-se a morfologia destes filmes como tratado.

A morfologia dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ como depositado e como tratado termicamente foram estudadas para um melhor controle sobre a uniformidade e presença de trincas e/ou microdefeitos.

3.2.3 Caracterização Elétrica

3.2.3.1 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura

A caracterização elétrica de um filme consiste em avaliar a variação da condutividade (ou sua resistência) em função da temperatura.

O filme foi colocado numa chapa aquecedora que é isolada por tijolos para que o sistema perca mínima quantidade de calor possível para o ambiente externo e em seguida foi posicionada a ponteira (dois contatos ôhmicos coplanares) que é interligado ao multímetro digital (marca HP Agilent Technologies, modelo 3458A) operando na função de medida de resistência, com impedância de entrada maior que 10 G Ω . No display deste multímetro lê-se a medida da resistência do filme. A temperatura é controlada por um sistema de controle. Após a programação deste sistema, é aquecido a temperatura até 700°C, espera-se a estabilização desta

temperatura por 20 minutos e para uma variação de temperatura de 25°C no resfriamento, foram registrados os valores da resistência até 400°C. É importante ressaltar que a cada temperatura de medida espera-se uma estabilização. A figura 3.3 mostra o sistema disponível no LAMAV para medida da caracterização elétrica.



Figura 3.3: Sistema de caracterização elétrica disponível no LAMAV/CCT/UENF.

O patamar superior (700°C) e inferior (400 °C) pré estabelecido na variação da condutividade elétrica dos filmes investigados neste estudo teve como referência o trabalho de Xiao e colaboradores (2015 e 2016) em que investigou para a faixa de temperatura 500 a 800 °C. Como o sistema disponível no LAMAV/CCT/UENF mede até 700°C, logo manteve-se $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ para esta medida. É importante destacar que os filmes analisados nesta caracterização foram com e sem dopagem de Cu.

Foram obtidas no mínimo três medidas para um mesmo filme e no mesmo ponto com o objetivo de avaliar suas propriedades elétricas com o aumento da temperatura. Um material para ser utilizado como interconector de pilhas PACOS-TI deve diminuir sua resistividade com o aumento da temperatura (Amado, 2007), ou seja, comportamento típico de um semicondutor.

A caracterização elétrica é muito importante, pois analisa-se a influência dos parâmetros de deposição e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades elétricas dos filmes, é uma análise não destrutiva e permite concluir se o filme produzido tem boas propriedades elétricas.

Os dados obtidos foram tratados pelo software Origin 8.0. O gráfico $\ln \sigma T \times 10^3/T$ relaciona a condutividade em função da temperatura. Ajustando-se as curvas médias obtidas, pode-se obter a E_a do processo de condução elétrica através da equação (3.2):

$$\ln \sigma T = C - \frac{E_a}{k} \times \frac{1}{T} \quad (3.2)$$

A equação (3.2) é do tipo Arrhenius (Mucillo, 2008), específica para sólidos iônicos polares onde o mecanismo de condução ocorre predominantemente por saltos, isto é, mecanismo de pequenos polarons.

O coeficiente angular da reta é o valor de E_a/K , onde E_a é energia de ativação e K constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/ atomo-K ou $8,62 \times 10^{-5}$ eV/atomo-K). Logo, para se encontrar a E_a (equação 3.3), utiliza-se o gráfico com a média das medidas e faz-se a regressão linear desta curva, onde b é coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais.

$$E_a = b \cdot 8,62 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \quad (3.3)$$

A resistividade elétrica (ρ) de um filme também é calculada (equação 3.4) com o objetivo de ampliar o conhecimento a cerca das propriedades elétricas do filme caracterizado e assim estimar a condutância elétrica (σ) a determinada temperatura pela equação 3.5 (Valadares *et al.*, 2005).

$$R = \rho l / A \quad (3.4)$$

Onde R representa a resistência elétrica medida em Ω no multímetro HP Agilent; ρ é a resistividade elétrica a ser estimada ($\Omega \cdot \text{cm}$); l corresponde a distância entre os contatos coplanares no filme e A é a área do contato coplanar que corresponde à espessura do filme (em cm) vezes o diâmetro da ponteira (em cm).

Como a condutância elétrica é o inverso da resistividade elétrica, com os valores experimentais pode-se calcular a condutividade elétrica do filme em determinada temperatura pela equação 3.5:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (3.5)$$

3.2.3.2 Medida da resistividade de folha pelo método das quatro pontas

A resistência de folha R_{sh} das amostras de aço AISI 444 recoberta pelo filme de espinélio e sem recobrimento (nu) foram medidas pelo método das quatro pontas antes e após o ensaio oxidativo.

Esta medida apresenta rapidez e precisão nos resultados. Além de ser um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-39) para medir a resistividade em materiais semicondutores. São realizados contatos pontuais, montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha (colineares), com distância equivalente uma em relação à outra (Giroto e Santos, 2002).

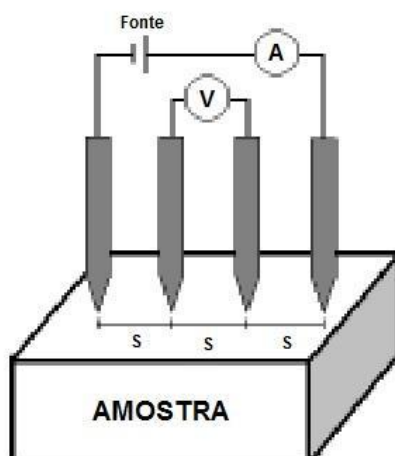


Figura 3.4: Ilustração esquemática do experimento da medida da resistividade pelo método das quatro pontas. A letra *s* representa a distância entre os pontos (Giroto e Santos, 2002).

Neste método, duas pontas servem para transportar a corrente (*i*) que seriam injetada nos eletrodos mais externos e as outras duas pontas mais internas servem para monitorar a tensão conforme representado na figura 3.4 (Giroto e Santos, 2002) (Alves, 2013).

Seja R_{AM} a resistência da amostra que é o filme e/ou camada óxida e pela segunda Lei de Ohm (equação 3.6):

$$R_{AM} = \frac{\rho L}{A} \quad (3.6)$$

Se as dimensões das amostras forem: *L*- comprimento, *w*- largura, *t*- espessura. Então a equação (3.6) pode ser escrita como a equação 3.7:

$$R_{AM} = \frac{\rho L}{t \cdot w} \quad (3.7)$$

Logo se a amostra for quadrada onde $L=w$, determina-se a Resistência de folha (R_{sh}) pela equação 3.8:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (3.8)$$

O método utilizado para esta análise foi a montagem de um circuito composto por um medidor de quatro pontas, uma fonte de tensão programável, um resistor de 100Ω e dois multímetros um funcionando como amperímetro e outro funcionando como voltímetro. A fonte de tensão programável pode operar até injeção de tensão equivalente a 35 V trabalhando sob uma corrente de proteção de 25 mA . As pontas 2 e 3 correspondem a leitura da tensão enquanto as pontas 1 e 4 correspondem a leitura da corrente. O sistema utilizado está representado na figura 3.5.

Na ponteira 1 é injetada a corrente em que o cabo sai da fonte programável de tensão, enquanto nas ponteiras 2 e 3 estão conectadas ao voltímetro que está paralelo no circuito onde se lê a tensão, já a ponteira 4 fecha o circuito onde o cabo sai da ponteira 4 é ligado no amperímetro e um cabo do amperímetro sai e é ligado à fonte de tensão. Após a montagem do circuito fixou-se a um valor de corrente no amperímetro e foi aumentando a tensão até atingir este valor de corrente, assim mediu-se a tensão para dez pontos diferentes na amostra. Por meio da equação 3.9 (Giroto e Santos, 2002), calculou-se a resistência de folha média R_{sh} em Ω/\square .

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = 4,532 \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (3.9)$$

Onde V_{23} é a tensão medida no voltímetro; I_{14} é a corrente com valor aproximadamente constante na medida; e a constante de 4,532 é o fator de correção que está associada à geometria da amostra ser retangular (Giroto e Santos, 2002).

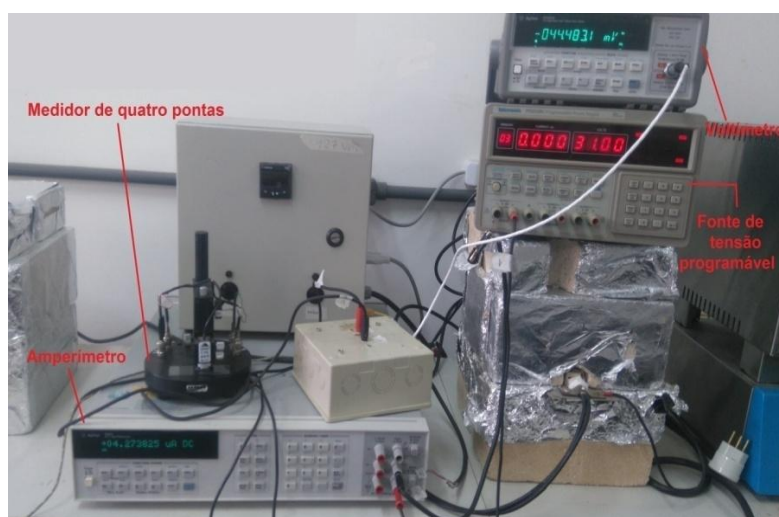


Figura 3.5: Esquema do experimento para medir a resistência de folha das amostras de aço AISI 444 nuas e recobertas pelo espinélio após ensaio oxidativo, cujo equipamento está disponível no LAMAV/CCT/UENF.

3.2.4 Ensaio Oxidativo

Este ensaio foi realizado em forno *mufla* (marca EDG equipamentos, modelo FORNO 3000L EDG 3P) na temperatura de 800°C em atmosfera ambiente por 25 horas em cada ciclo térmico, com taxa de aquecimento e resfriamento de 3 °C/min. O ensaio teve uma duração total de 200 horas. Os parâmetros estabelecidos tiveram como referencial o ensaio em condições similares realizado por Alves (2013).

A cada ciclo térmico, as amostras foram retiradas de 25 em 25 h, e em seguida, foram pesadas em uma balança analítica da marca Sartorius (modelo BP

211D) com precisão de 0,00001 g. Posteriormente, foi analisada a morfologia das amostras de aço AISI 444 com e sem recobrimento de espinélio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ pela Microscopia Confocal a fim de analisar as características superficiais quando exposta à oxidação a quente em atmosfera ambiente. O objetivo desta etapa era acompanhar a morfologia em cada ciclo.

Após a realização do ensaio oxidativo de 200 h, foi realizada a caracterização morfológica para analisar a superfície oxidada e o desempenho do recobrimento do aço em relação à amostra AISI 444 sem recobrimento como descrito no item 3.2.2; e também foi analisada a caracterização elétrica dessas amostras por meio da medida da resistência de folha conforme citado no item 3.2.4.2.

É importante que seja avaliada a formação da camada de cromia no aço recoberto e não recoberto no ensaio oxidativo. Uma das formas de determinar a espessura (X) da camada de óxido M_aO_b que se forma no processo de oxidação, pode ser encontrada a partir da equação 3.10 (Pardini, 2008) (Huntz *et al.*, 2007):

$$X = \left(\frac{M_{ox}}{b\rho_{ox}M_o} \right) (\Delta M/A) \quad (3.10)$$

Em que M_{ox} é a massa molar do óxido de cromo (Cr_2O_3), M_o é a massa molar do oxigênio, $(\Delta M/A)$ é a variação do ganho de massa que será obtida experimentalmente, ρ_{ox} é a densidade do óxido e b depende do tipo de óxido. Aplicando essas informações para cromia, temos $M_o = 16$ g; $M_{ox} = 152$ g, $b = 3$ e $\rho_{ox} = 5,21$ g/cm³.

Desta forma, foi possível estimar a espessura da camada de cromia através do ganho de massa por unidade de área experimental em relação ao tempo.

Outro parâmetro importante a ser determinado é a taxa de oxidação, ou seja, a constante parabólica (K_p) do aço AISI 444 com recobrimento e sem recobrimento.

De acordo com a equação (2.8) citada no capítulo 2 item 2.4.1 com os valores experimentais obtidos para a variação do ganho de massa por unidade de área, é possível determinar o K_p por meio da linearização das curvas obtidas pelo ganho de massa versus o tempo. Portanto, através da linearização das curvas do ganho de massa versus o tempo foram encontrados os valores de k_p .

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Morfológica

4.1.1 Morfologia dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ como depositados na temperatura de 280°C

A morfologia dos filmes como depositado a 280°C para as composições de espinélio MnCo_2O_4 , $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ com aumentos de 216 e 1075X é demonstrada na figura 4.1. Verificou-se a formação de rosetas na micrografia do filme de composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ que é típica para espinélio, conforme verificada por Alves(2013) para o MnCo_2O_4 . Os pontos mais claros representam parte do substrato não recoberto como pode ser visto na micrografia da figura 4.1 (a,d,f). O filme $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (b, e) é o mais homogêneo em relação as outras composições de espinélio além de apresentar poucas trincas aparentes e maior recobrimento.

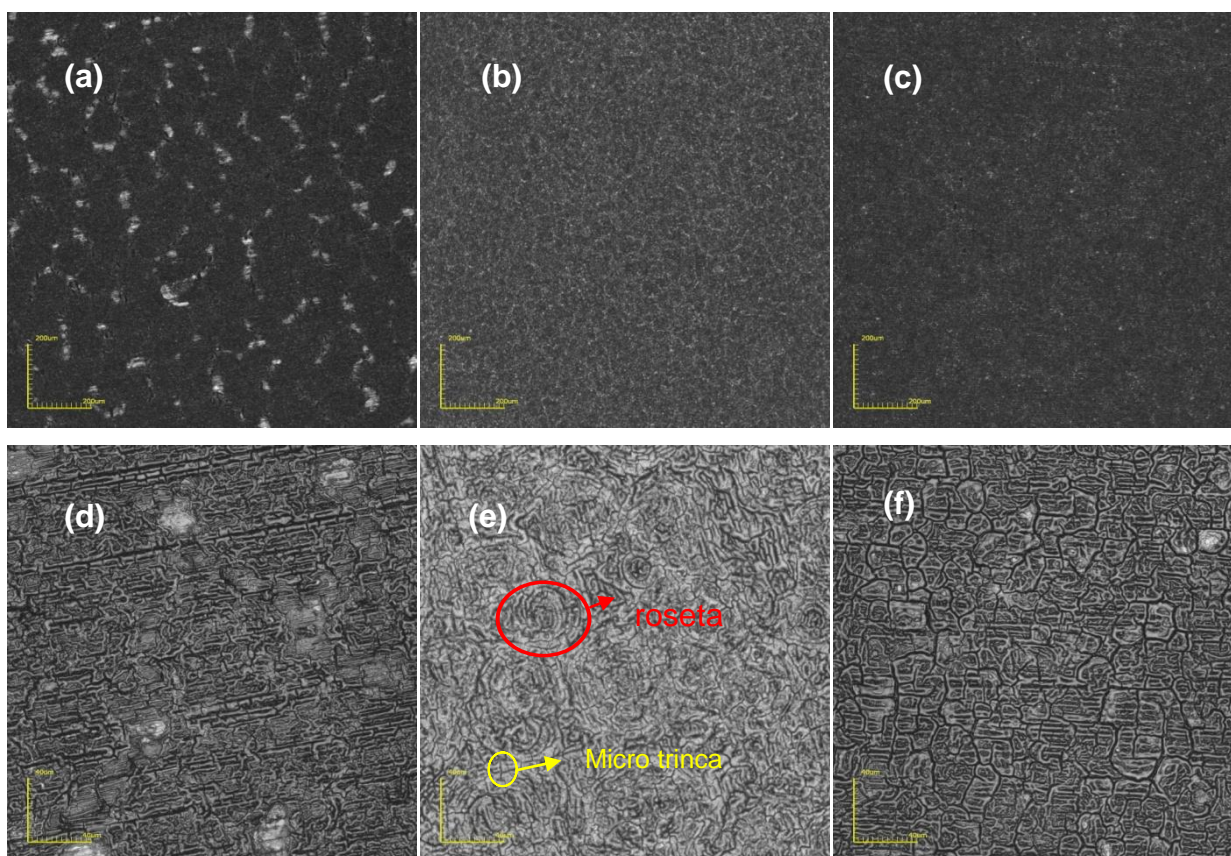


Figura 4.1: Micrografia de topo dos filmes como depositado em substrato lixado 400# em malha na temperatura de 280°C em aumentos de 216X (a,b,c) e de 1075X (d,e,f) para as composições de espinélio MnCo_2O_4 (a,d); $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (b,e); e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ (c,f).

4.1.2 Morfologia dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ como depositados na temperatura de 310 °C

A morfologia dos filmes MnCo_2O_4 , $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 310°C, se altera para as composições de espinélio puro e de espinélio dopado com cobre como pode ser visualizada na figura 4.2. Através da micrografia de topo desses filmes em aumento de 216X, observou-se que os filmes recobriram o substrato conforme a figura 4.2 (a,b,c).

Para esta temperatura, os filmes de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ apresentaram roseta que pode ser vista na figura 4.2 (f), além de possuir uma forma diferente dentre as demais composições, devido à uma região clara que representa o filme e não parte do substrato recoberto.

Todavia, de maneira geral, formou-se uma morfologia padrão sobre o substrato lixado em malha 400# para as três composições de espinélio estudadas que em aumento maior como de 1075X na figura 4.1 (d, e, f) e figura 4.2 (d, e, f), é possível visualizar a direção do lixamento.

Há uma região mais escura que permeia regiões mais claras como se fossem “grãos” que não possuem uma forma regular para as três composições de espinélio estudadas nesta temperatura.

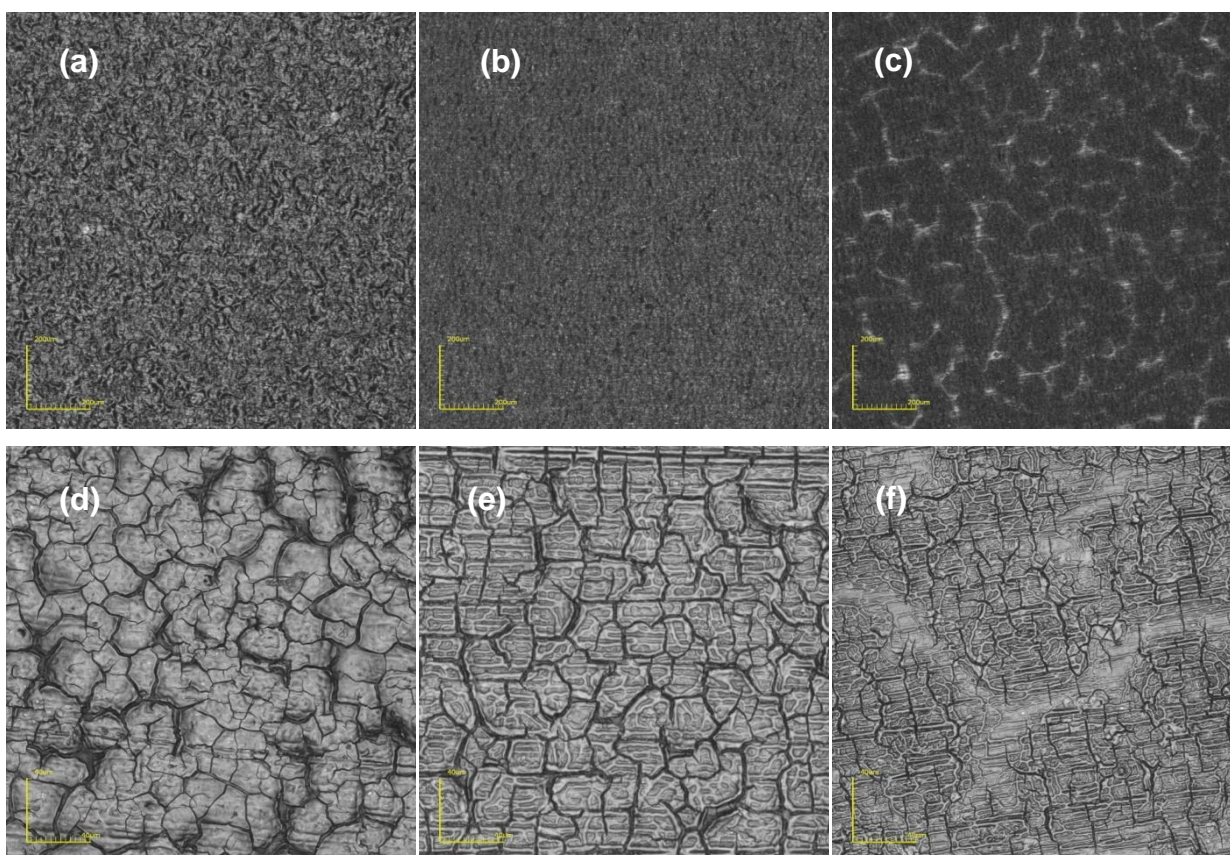


Figura 4.2: Micrografia de topo dos filmes como depositado em substrato lixado 400# em malha na temperatura de 310°C em aumentos de 216X (a,b,c) e de 1075X (d,e,f) para as composições de espinélio MnCo_2O_4 (a,d); $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (b,e); e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ (c,f).

4.1.3 Filmes de espinélio com composição MnCo_2O_4 tratados termicamente

Após o tratamento térmico de 900°C por 6h, foram analisadas as características superficiais dos filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ por Microscopia Confocal, sendo destacadas as micrografias em um aumento maior somente (1075X).

A morfologia do filme de MnCo_2O_4 depositado na $T = 280^\circ\text{C}$ está apresentada na figura 4.3 (a). A superfície deste filme não é uniforme e apresenta uma certa rugosidade e imperfeições. Observou-se uma textura que indica a direção de lixamento do substrato de aço onde o filme foi depositado.

Ao comparar o filme MnCo_2O_4 apresentado na figura 4.1 (d) em relação ao da figura 4.3 (a), percebe-se a importância do tratamento térmico para a densificação do filme, formação de fases cristalinas, crescimento do grão e que a morfologia também se altera, além de ser verificado maior recobrimento do substrato. Logo o tratamento térmico altera a morfologia dos filmes, independente da composição.

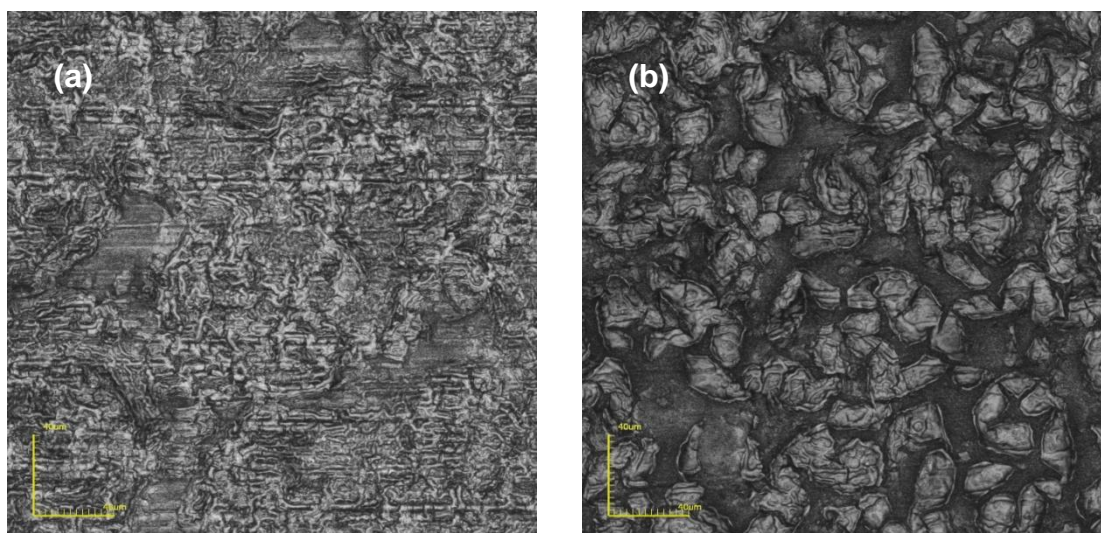


Figura 4.3: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal dos filmes de espinélio MnCo_2O_4 depositados a 280°C (a) e a 310°C (b) em substratos lixados 400# em malha após o tratamento térmico de 900°C por 6h com aumento de 1075X.

Enquanto o filme de MnCo_2O_4 depositado a 310°C após tratamento térmico, apresenta uma região mais escurecida e aglomerados mais claros que permeia toda a superfície como pode ser visualizada na figura 4.3 (b), além de apresentar uma estrutura típica de aglomerado de grãos. Não foram observadas trincas aparentes neste filme após o tratamento térmico.

Portanto, ao analisar as micrografias de topo dos filmes de MnCo_2O_4 depositados a 280 e 310°C após tratamento térmico na figuras 4.3, verificou-se que a morfologia dos filmes desta composição depositados em diferentes temperaturas é bem distinta, demonstrando assim também o efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes.

4.1.4 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ tratados termicamente

O filme de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 280°C após o tratamento térmico, recobriu bem o substrato, apresentando uma estrutura que lembra rosetas, porém há presença de trincas, que ficam mais evidentes entre rosetas após tratamento como pode ser visto na figura 4.4 (a).

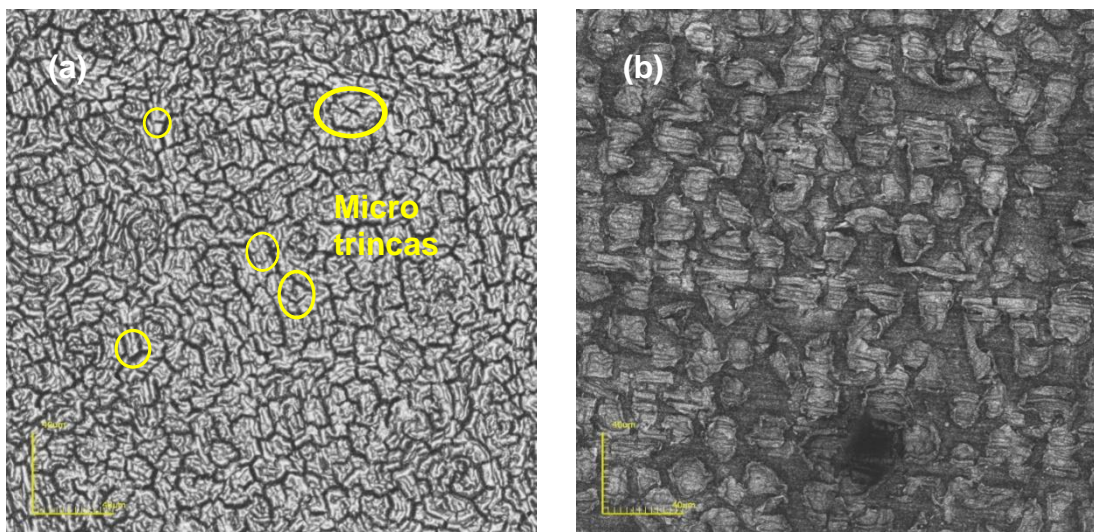


Figura 4.4: Micrografias de topo dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280°C (a) e a 310°C (b) em substratos lixados 400# em malha após o tratamento térmico de 900°C por 6h com aumento de 1075X.

A morfologia do filme de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 310°C após o tratamento térmico, apresenta uma região escurecida e aglomerados que permeiam a superfície conforme pode ser observado na figura 4.4 (b). O filme é denso, não apresentou rosetas e não tem trinca.

É importante destacar que a adição do elemento Cu para o teor de 0,5 para o filme de espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 310°C não modificou muito a morfologia comparada a do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado para mesma temperatura conforme apresentado nas figuras 4.3 (b) e 4.4 (b). Apresentando uma estrutura típica para temperatura de 310°C .

4.1.5 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ tratados termicamente

A análise morfológica do filme de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ como depositado a 280°C apresentou um padrão diferente em relação às demais composições de espinélio estudadas conforme citado anteriormente, ressaltando a influência do aumento do teor de Cu na morfologia. Após o tratamento térmico, verificou-se a densificação do filme, porém sua forma é irregular, não há trincas aparentes e não apresenta rosetas (ver figura 4.5 (a)).

A mesma influência também foi identificada para a morfologia dos filmes de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 310°C após TT, apresentando uma forma bastante distinta, não uniforme e rugosa como demonstrada na figura 4.5 (b).

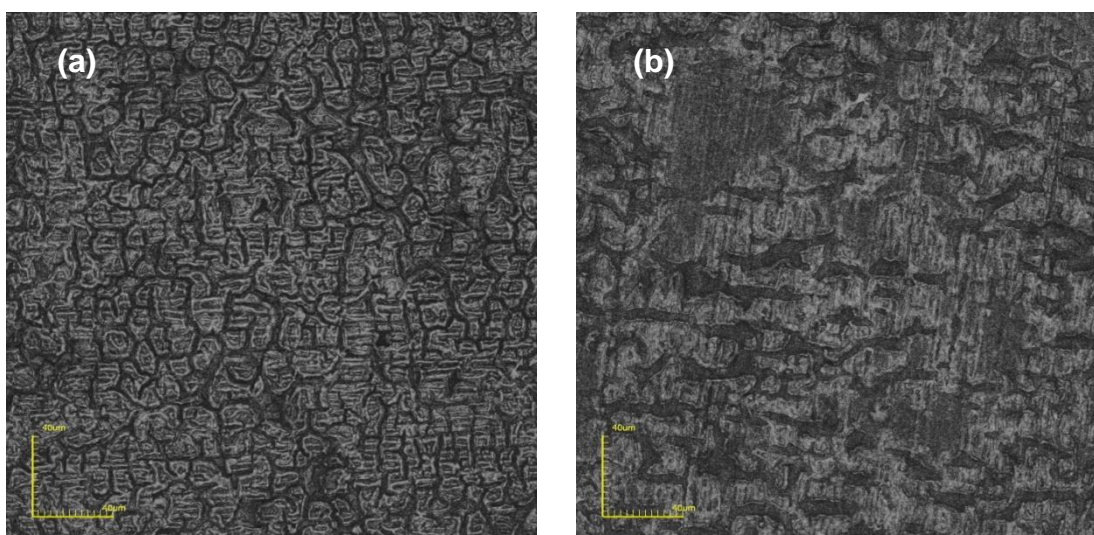


Figura 4.5: Micrografias de topo dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280°C (a) e a 310°C (b) em substratos lixados 400# em malha após o tratamento térmico de 900°C por 6h com aumento de 1075X.

De modo geral, os filmes de espinélio Mn-Co-O, com e sem dopagem de cobre, produzidos para as três composições analisadas para as duas temperaturas de deposição recobriram o substrato de aço.

Verificou-se que para menor teor de Cu, no filme $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ formou-se rosetas para a $T_s=280^\circ\text{C}$, porém apresentou trincas. Roseta é uma estrutura típica que se forma para este tipo de espinélio conforme estudado por Alves (2013) e Santo (2015) para o espinélio MnCo_2O_4 .

Os filmes de composições $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e MnCo_2O_4 apresentaram uma morfologia parecida para a temperatura de deposição de 310°C .

Enquanto os filmes de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados tanto a 280°C quanto a 310°C , não apresentaram rosetas, tem morfologia bem distinta em relação às outras composições estudadas nas temperaturas de deposição. É evidente, neste caso que o aumento da dopagem influencia na morfologia dos filmes.

Entretanto, uma composição de espinélio para ser escolhida para esta aplicação tem que apresentar tanto boas propriedades morfológicas, como ausência de trincas, estabilidade a longo prazo, aderência e ser denso, enquanto excelentes propriedades elétricas e resistência à oxidação.

Dentre as composições de espinélio investigadas, os filmes de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280°C apresentaram trincas sendo uma desvantagem para aplicação proposta.

4.2 Caracterização Estrutural

4.2.1 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$

Para ambos filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280 e 310 °C formou-se o espinélio MnCo_2O_4 conforme pode ser observado na figura 4.6 (a e b). Na identificação dos picos do substrato de aço AISI 444 foi utilizado o difratograma obtido por Alves (2013) que se encontra no anexo I (Figura A1). A ficha padrão 23-1237 correspondente a este espinélio que tem estrutura cristalina cúbica está representada no difratograma no anexo II (Figura A2).

Para o espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 280°C cujo difratograma está apresentado na figura 4.6 (a), observou-se além dos picos de espinélio, cujo símbolo é (x), picos de óxido de cobre (CuO) representado pelo símbolo (*) cuja ficha padrão está no anexo III (Figura A3) e óxido de cobre e cobalto $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$ cuja ficha está no anexo IV (Figura A4) e símbolo (**).

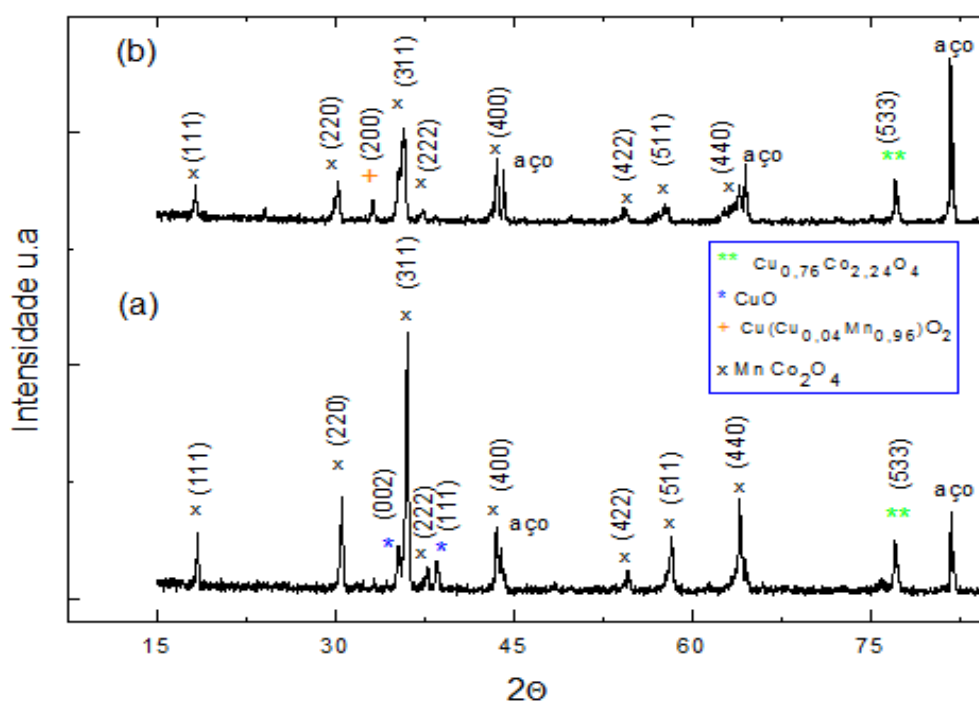


Figura 4.6: Difratogramas de raios X (DRX) dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados sobre aço AISI 444 na temperatura de deposição 280 °C (a) e 310 °C (b) ambos tratados termicamente 900 °C por 6h.

Enquanto o espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 310°C, identificou-se o espinélio MnCo_2O_4 (anexo II - Figura A2) e a formação de picos de óxido de cobre e manganês $\text{Cu}(\text{Cu}_{0,04}\text{Mn}_{0,96})\text{O}_2$ cuja ficha padrão está no anexo V (Figura A5) e óxido

de cobre e cobalto $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$ representado pelo símbolo (+) cuja ficha padrão está no anexo IV (Figura A4) como demonstrado na figura 4.6(b).

Os picos de espinélio são mais intensos para o filme de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 280°C. Em contrapartida, os filmes depositados a 310 °C tem os picos de aço com maior intensidade, visto que, em uma temperatura maior de deposição, menor quantidade de solução atinge o substrato, formando filme de menor espessura.

A fase de espinélio MnCo_2O_4 identificada para ambos os filmes de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado tanto a 280°C quanto a 310°C tem orientação preferencial (311) para $2\theta = 35,99^\circ$ e apresenta estrutura cristalina cúbica. Este espinélio MnCo_2O_4 que foi identificado para esta composição está de acordo com Xiao e colaboradores (2016).

Entretanto, o difratograma da composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 280°C é o que mais se aproxima do resultado obtido da caracterização estrutural por Xiao e colaboradores (2016), pelo fato de apresentar mesmas fases cristalinas, sendo assim a razoável proporção de dopagem de Cu no MnCo_2O_4 não alterou a estrutura cristalina do espinélio.

Na tabela 4.1, encontram-se os valores do tamanho do cristalito obtido para composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ em cada temperatura de deposição.

Tabela 4.1: Valores dos tamanhos dos cristalitos dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ obtidos para cada temperatura de deposição.

Temperatura de deposição	Tamanho do cristalito do espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (nm)
280° C	41, 28
310° C	13, 85

Observou-se pela tabela 4.1, que o tamanho do cristalito para tal composição de espinélio variou com a temperatura de deposição, sendo bem superior para a temperatura de 280°C, cujo valor é aproximadamente o triplo para o tamanho de cristalito do filme depositado a 310°C. De acordo com Alves (2013) para o espinélio MnCo_2O_4 depositado a 280°C, o valor do tamanho de cristalito foi de 64 nm, logo esta composição depositada a 280°C teve um resultado mais próximo.

4.2.2 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$

Filmes de espinélios de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280°C e a 310°C apresentaram picos correspondentes ao espinélio MnCo_2O_4 (anexo II - Figura A2) e CuMn_2O_4 (anexo VI - Figura A6). Com aumento de teor do Cu, percebeu-se que formou espinélio de manganês e cobalto e também espinélio de manganês e cobre.

Entretanto para ambos os filmes de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280 e 310°C , foi identificado o espinélio CuMn_2O_4 como a fase característica representado pelo símbolo (#) na figura 4.7. Observou-se pelo pico mais intenso para este tipo de espinélio cujo $2\theta = 35,57^\circ$, que os filmes desta composição tem uma orientação preferencial correspondente ao plano (311). A estrutura cristalina deste espinélio é cúbica e foi identificada pela ficha padrão 34-1400.

Segundo Xiao e colaboradores (2016), com o aumento da dopagem de cobre os picos de difração apresentam maior desvio devido á substituição do Co pelo Cu, já que o tamanho dos raios atômicos para Cu^{2+} e Co^{2+} são de $0,073\text{ nm}$ e $0,074\text{ nm}$, respectivamente, e também com maior teor de Cu, picos de CuO podem ser mais detectados por causa da solubilidade limitada do Cu no espinélio.

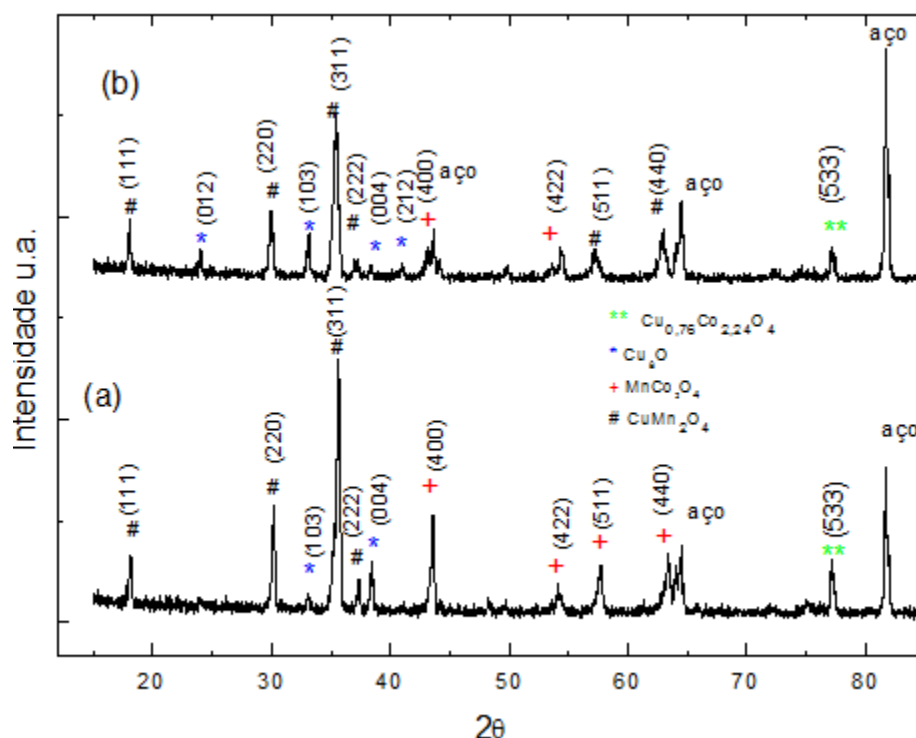


Figura 4.7: Difratoogramas de raios X dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados sobre aço AISI 444 na temperatura de deposição 280°C (a) e 310°C (b) ambos tratados termicamente 900°C por 6h.

Por meio do difratograma do filme de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 280°C apresentado na figura 4.7(a), observou-se além dos picos de espinélio CuMn_2O_4 , picos de MnCo_2O_4 cuja ficha padrão é 23-1237 representado pelo símbolo (+) com seu respectivo plano. O óxido de cobre que se formou neste filme foi Cu_8O cuja ficha padrão está no anexo VII- Figura A7 e o símbolo que o identifica no difratograma é (*). Também houve a formação de óxido de cobre e cobalto $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,26}\text{O}_4$ com a ficha padrão representada no anexo IV (Figura A4). Conforme já discutido, para esta temperatura os picos de aço têm menor intensidade relativa à maior espessura do filme e os picos correspondentes à fase de espinélio são bem mais intensos.

Os filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 310°C tem como fase de espinélio predominante CuMn_2O_4 , alguns picos foram identificados para o espinélio de MnCo_2O_4 conforme apresentado na figura 4.7 (b) e também observou-se maior quantidade de picos, porém menos intensos, para o óxido de cobre Cu_8O que foi identificado pela ficha padrão que está no anexo VII- Figura A7. Inclusive foi identificada a formação de óxido de cobre e cobalto $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,26}\text{O}_4$ cuja ficha padrão está no anexo IV (Figura A4).

De modo geral, o óxido de cobre e cobalto $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,26}\text{O}_4$ foi encontrado em todos difratogramas no ângulo de 77° como fase secundária, tem estrutura cristalina cúbica que pode ser observada a sua identificação nas figuras 4.6 e 4.7.

Os valores do tamanho de cristalito para filmes de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280°C e 310°C estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores dos tamanhos dos cristalitos dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ obtidos para cada temperatura de deposição.

Temperatura de deposição	Tamanho do cristalito do espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ (nm)
280°C	25,78
310°C	16,45

Verificou-se pela tabela 4.2 que o tamanho de cristalito para o filme $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 310°C aumentou em relação ao filme $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ conforme demonstrado na tabela 4.1. O mesmo efeito não foi observado para os filmes de composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ para a temperatura de 280°C , neste caso, o aumento do teor de cobre reduziu o valor do tamanho de cristalito. Porém, o filme para a composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 280°C apresenta maior tamanho de cristalito. Os valores do tamanho de cristalito são

inferiores ao valor obtido por Alves (2013) para o espinélio MnCo_2O_4 correspondente a 64 nm, que foi alcançado variando o efeito do tratamento térmico, o que indica que para esta composição podem ser reavaliados os parâmetros de tratamento térmico.

A justificativa para o tamanho do cristalito nesta pesquisa ser menor para os filmes de espinélio dopados com Cu pode ser que este elemento segregou-se no contorno de grão, limitando o crescimento do grão.

4.3 Caracterização Elétrica

4.3.1 Caracterização elétrica do aço inoxidável ferrítico AISI 444

A variação da condutividade elétrica em função da temperatura foi analisada para o aço AISI 444 sem recobrimento para o intervalo de temperatura de 400 a 700°C e está disposta na figura 4.8. O aço utilizado nesta análise estava preparado metalograficamente com acabamento final desejado para a deposição: lixado em malha (400 mesh). A energia de ativação calculada para o aço sem recobrimento foi de 0,01 eV. Foi realizado o ajuste linear da curva, para encontrar a E_a com coeficiente de correlação linear (r) igual a 0,97. De acordo com a figura 4.8, observa-se que o aço é excelente condutor de eletricidade, mas como mencionado no capítulo 2, a camada de cromia que se forma durante a oxidação pode se fragmentar com o tempo e causar o envenenamento da pilha PaCOS-TI, consequentemente perda de desempenho elétrico, sendo necessário revesti-lo com uma camada protetora e condutora.

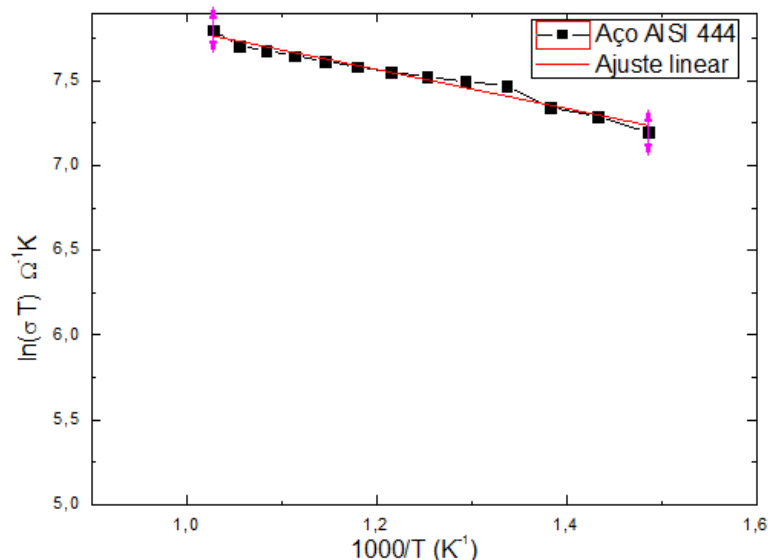


Figura 4.8: Variação da condutividade com o inverso do intervalo de temperatura de 700 a 400°C para o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444 lixado sem recobrimento.

4.3.2 Filmes de espinélio com composição MnCo_2O_4

Os filmes de espinélio MnCo_2O_4 depositados sobre aço AISI 444 lixado em malha 400# tanto na temperatura de 280 quanto a 310 °C após tratamento térmico de 900°C por 6 horas apresentaram comportamento típico de semicondutor com constante elevação da condutividade com aumento da temperatura conforme observado na figura 4.9.

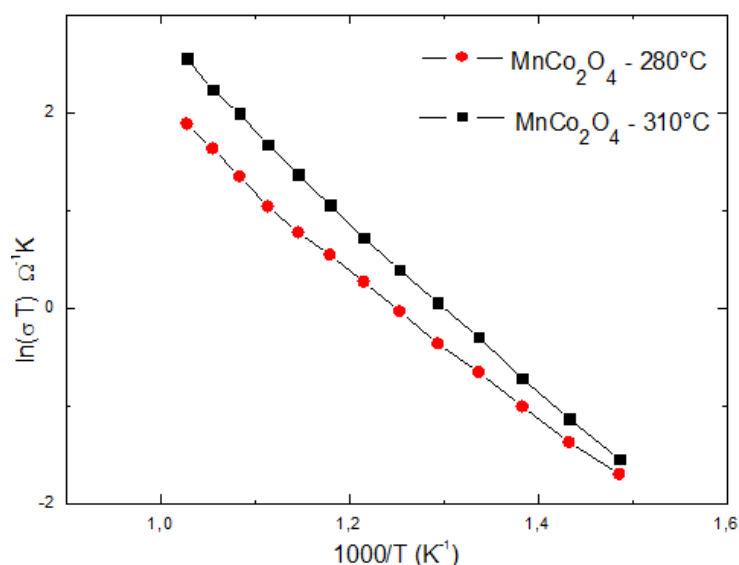


Figura 4.9: Variação da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de espinélio MnCo_2O_4 depositados sobre aço AISI 444 lixados na temperatura de 280 °C e 310 °C, após tratamento térmico de 900°C por 6 horas.

De acordo com a figura 4.9, observou-se que a composição MnCo_2O_4 depositada a 310°C é a mais condutora, ou seja, apresenta melhores propriedades elétricas para aplicação proposta, este resultado está de acordo com Santo (2015) para esta composição.

A energia de ativação dos filmes de MnCo_2O_4 depositados a 280°C e 310°C foi de 0,67 e 0,76 eV, respectivamente. O filme depositado a 280°C é o que mais se aproxima do resultado obtido por Alves (2013) e Braga (2012) para esta composição que foi de 0,61 eV.

4.3.3 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$

A variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para os filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280 e 310°C tratados termicamente é apresentada na figura 4.10.

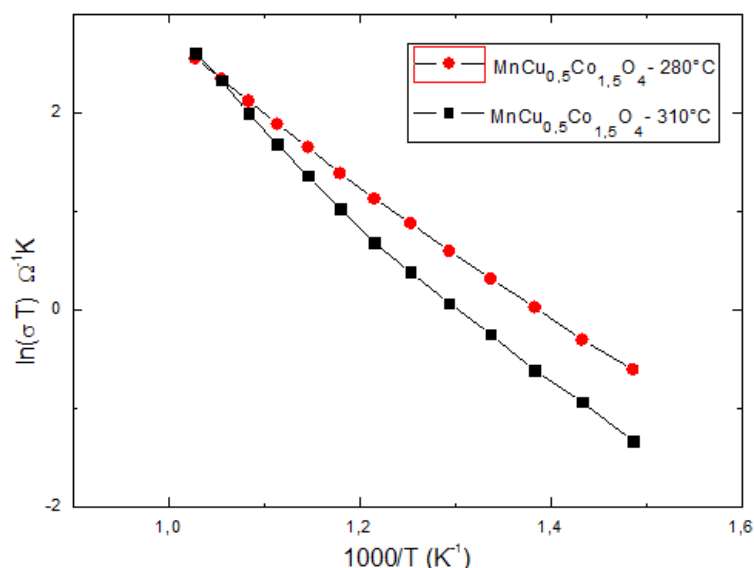


Figura 4.10: Variação de $\ln(\sigma.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 lixados e tratados termicamente a 900°C por 6 horas.

Para esta composição de espinélio dopada com cobre verificou-se que os filmes depositados a 280°C são mais condutores em relação aos depositados a 310°C . As energias de ativação calculadas para os filmes depositados a 280°C e 310°C foram de 0,56 e 0,73 eV, respectivamente. Em relação à energia de ativação da composição MnCo_2O_4 observou-se que o teor de cobre diminuiu o valor de energia de ativação para o espinélio $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ nas duas temperaturas de deposição, o que confirma a melhoria nas propriedades elétricas.

4.3.4 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$

As propriedades elétricas dos filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280°C e 310°C tratados termicamente apresentaram comportamento semelhante, pois as curvas estão ajustadas conforme demonstradas na figura 4.11.

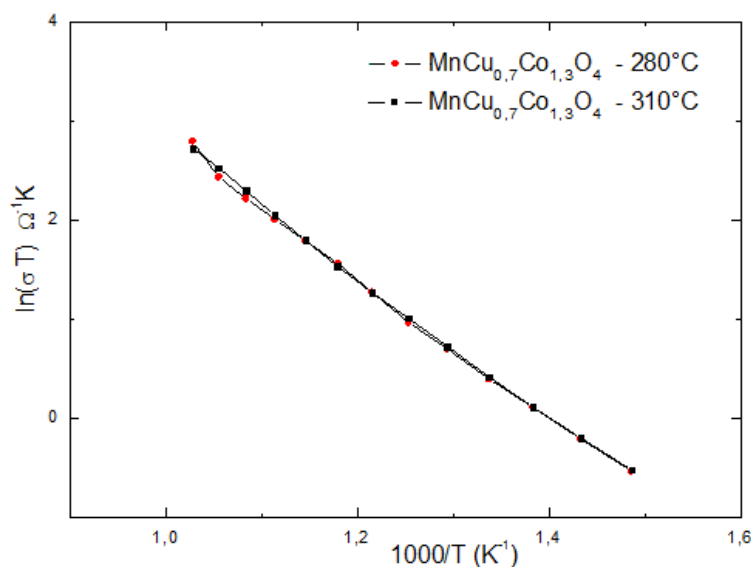


Figura 4.11: Variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura dos filmes de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados sobre aço AISI 444 lixado na temperatura de 280°C e 310°C , após tratamento térmico de 900°C por 6 horas.

As energias de ativação calculadas para os filmes desta composição tanto depositados a 280°C quanto a 310°C apresentaram o mesmo valor correspondente a $0,61\text{ eV}$. Observou-se que o aumento do teor de Cu não diminuiu o valor da E_a diferentemente do que foi verificado por Xiao e colaboradores (2016).

O processo de condução elétrica no espinélio MnCo_2O_4 ocorre por salto de pares catiônicos $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ nos sítios octaédricos. Com a dopagem de Cu a condutividade elétrica aumenta, visto que não só se forma cátions com diferentes estados de valência ($\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$), como também induz transições catiônicas $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ para $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (Xiao *et al.*, 2016).

Para Xiao e colaboradores (2016), o espinélio que apresentou melhor condutividade foi $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e os valores de E_a encontrados foram de $0,20$ e $0,18\text{ eV}$ para as composições $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$, respectivamente, pela técnica slurry-dip coating. Em relação aos resultados encontrados nesta pesquisa para a E_a , os melhores valores foram de $0,56$ e $0,61\text{ eV}$ para as

composições $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$, respectivamente, depositados a 280°C pela técnica spray-pirólise. Logo, percebeu-se que as técnicas influenciaram nas propriedades dos filmes e que com o aumento do teor de Cu para 0,7, o valor de E_a se aproxima bastante comparado ao resultado obtido por Alves (2013) e Braga (2012) do MnCo_2O_4 (intrínseco) que foi de 0,61 eV para os mesmos parâmetros de deposição, tipo de substrato e tratamento térmico.

Conforme verificado por Xiao e colaboradores (2015 e 2016), os filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ dopados com cobre apresentam melhores propriedades elétricas do que para o espinélio intrínseco (MnCo_2O_4). Neste trabalho, também averiguou-se por meio da figura 4.12 que os filmes $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados pela técnica de deposição spray-pirólise superaram as propriedades elétricas para o filme de composição MnCo_2O_4 .

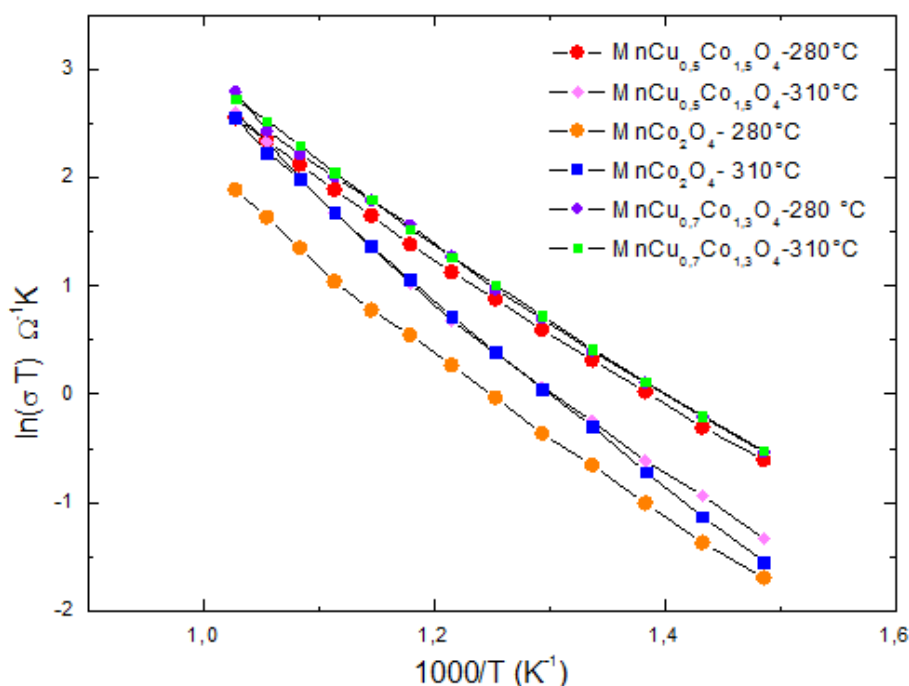


Figura 4.12: Dependência das propriedades elétricas em função da temperatura faixa de 400 a 700°C do filme de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280 e 310°C em substratos de aço AISI 444 lixados em malha (400#) e tratados termicamente a 900°C por 6h.

Portanto, os filmes de espinélio de composições $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280°C e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280 e 310°C possuem propriedades elétricas similares, sendo superiores as outras composições investigadas nesta caracterização. No entanto, os filmes com composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ tratados termicamente apresentaram trincas.

4.4 Avaliação do revestimento de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ no aço inoxidável ferrítico AISI 444

4.4.1 Ensaio Oxidativo (avaliação do ganho de massa)

4.4.1.1 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C

Foi avaliado o ganho de massa dos filmes de espinélio com composições MnCo_2O_4 , $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280°C sobre o aço AISI 444 e tratados termicamente a 900°C por 6 horas.

Estes resultados foram comparados para o ganho de massa do aço inoxidável ferrítico AISI 444 sem revestimento submetido ao mesmo ensaio que se encontram na figura 4.13. Observou-se que a oxidação do aço sem revestimento foi do tipo parabólica bem mais acentuada do que para o aço revestido por espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C . Entretanto, a composição que teve menor ganho de massa foi o espinélio MnCo_2O_4 . Foi constatado que o revestimento de espinélio para as composições estudadas aumentaram a resistência à oxidação do aço AISI 444 por 200 horas.

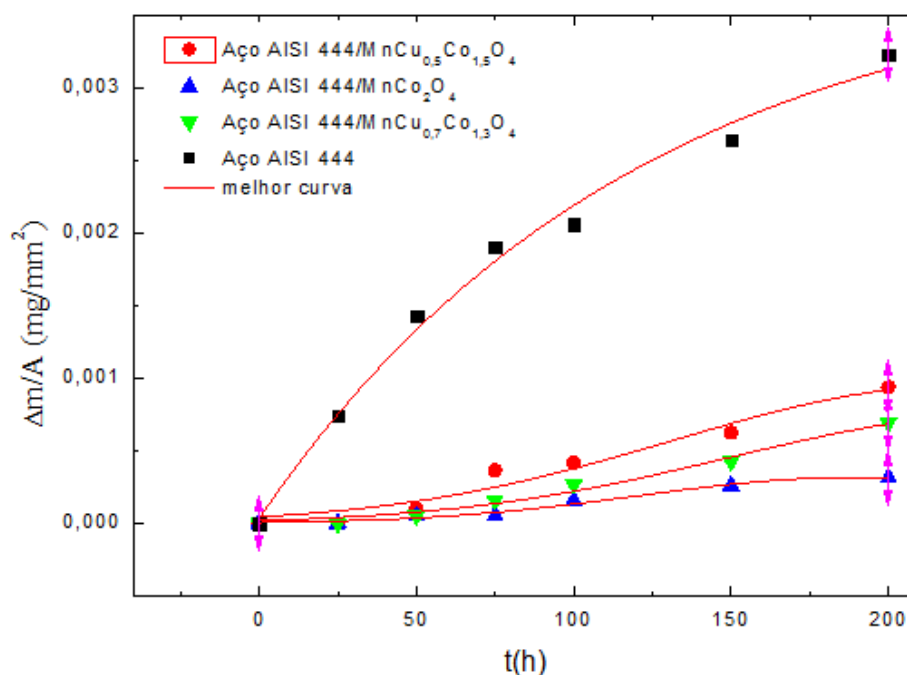


Figura 4.13: Ganho de massa do aço inoxidável ferrítico AISI 444 com e sem revestimento de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C submetidos a ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C por 200 horas.

A partir dos valores de ganho de massa para o aço com e sem revestimento foi possível determinar a taxa de oxidação que neste caso é do tipo parabólica (K_p) e

que pode ser calculada pela equação 2.11 citada no item 2.4.1, onde K_p foi determinado pela inclinação da curva obtida experimentalmente para o aço AISI 444 sem e com revestimento por espinelio $MnCu_xCo_{2-x}O_4$ depositado a $280^\circ C$, os valores de K_p encontram-se na tabela 4.3.

Os gráficos que relacionam o ganho de massa por unidade de área $(\Delta m/A)^2$ versus o tempo de oxidação (t) para o aço AISI 444 sem e com revestimento do espinelio de composição $MnCo_2O_4$ depositado a $280^\circ C$ são apresentados nas figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Escolheu-se esta composição de espinelio para ser representada graficamente devido ao menor ganho de massa obtido durante a oxidação e conseqüentemente menor valor de K_p que está disposto na tabela 4.4.

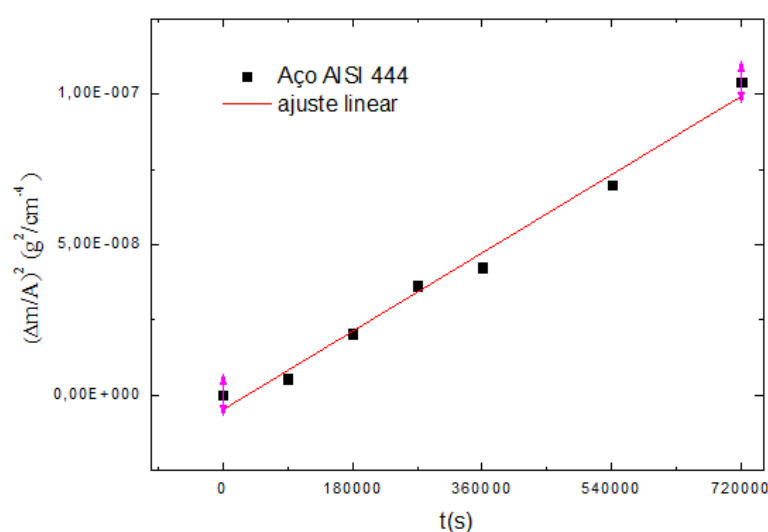


Figura 4.14: Gráfico do ganho de massa $(\Delta m/A)^2$ versus o tempo de oxidação para o aço AISI sem revestimento para o ensaio oxidativo a $800^\circ C$ em atmosfera ambiente por 200 horas.

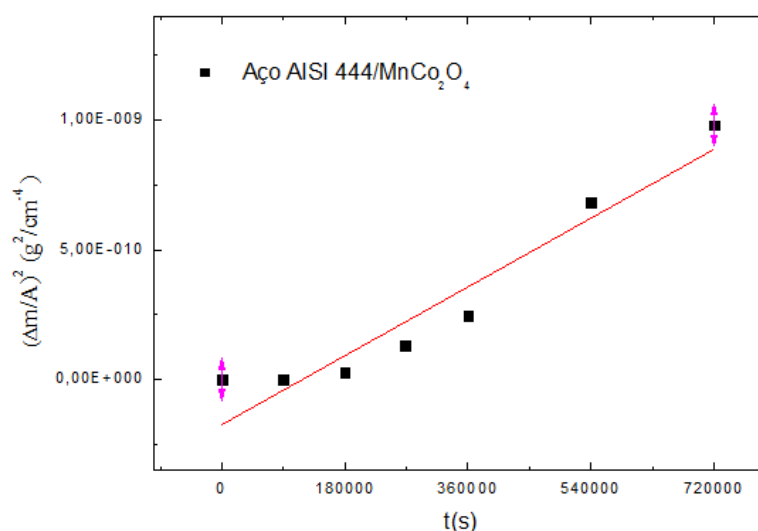


Figura 4.15: Gráfico do ganho de massa versus o tempo de oxidação para o aço AISI 444 com recobrimento do filme $MnCo_2O_4$ depositado a $280^\circ C$, obtido pelo ensaio oxidativo a $800^\circ C$ em atmosfera ambiente por 200 horas.

Um dos requisitos na escolha de um material como interconector metálico de PaCOS-TI mencionado na literatura é o valor da constante parabólica que deve ser menor que $10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ segundo Antepara (2005). Desta forma, através da tabela 4.3, observou-se que o aço revestido pelo espinélio de composição MnCo_2O_4 apresentou menor valor de K_p , ganhando maior destaque, sendo inferior ao valor obtido por Alves (2013) que foi de $1,8 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ e também por Gavrilov e colaboradores (2011) para o espinélio MnCo_2O_4 recobrindo o aço AISI 430 depositado pela técnica sputtering com k_p de $9,3 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. A composição de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositada a 280°C , também tem valor considerado aceitável para aplicação como camada protetora.

Tabela 4.3: Constante parabólica de oxidação (K_p) em $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para o aço AISI 444 sem recobrimento e para o aço revestido por espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositado a 280°C após o ensaio oxidativo a 800°C de duração total de 200h.

Aço AISI 444	$1,44 \cdot 10^{-13}$
Aço AISI 444/ MnCo_2O_4	$1,47 \cdot 10^{-15}$
Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	$1,17 \cdot 10^{-14}$
Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$	$6,25 \cdot 10^{-15}$

Através dos valores de ganho de massa obtido para o Aço AISI 444 sem e com revestimento de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C , também foi possível estimar a espessura da camada de cromia pela equação 3.10 citada no item 3.2.5. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.4 para intervalos de 50 horas. Com 200h de oxidação, o aço sem recobrimento tinha $1,96 \mu\text{m}$ enquanto revestido pela camada protetora de MnCo_2O_4 apresentou uma camada de cromia estimada de $0,19 \mu\text{m}$.

Tabela 4.4: Espessura da camada de cromia em μm após cada ciclo oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C para o aço AISI 444 com e sem recobrimento de filme de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositado a 280°C .

Tempo de oxidação (a 800°C)	Aço AISI 444	Aço AISI 444/ MnCo_2O_4	Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$
50 h	0,85	0,03	0,06	0,03
100 h	1,25	0,10	0,25	0,16
150 h	1,61	0,16	0,38	0,26
200h	1,96	0,19	0,57	0,42

Portanto, concluiu-se o efeito benéfico do filme de espinélio como camada protetora para o aço inoxidável AISI 444, pois uma das suas finalidades é reduzir a

espessura da camada passiva de cromia que se forma na oxidação a altas temperaturas, este comportamento é observado para todas as composições de espinélio depositadas a 280°C pela técnica spray-pirólise. Com destaque para o filme de MnCo_2O_4 que para um tempo de oxidação de 200h tem uma camada de cromia de 0,19 μm que comparado com o mesmo filme produzido por Alves (2013) obteve um valor de 0,62 μm . Entretanto, os filmes dopados com cobre na temperatura de deposição de 280°C apresentaram boas propriedades, porém não superiores ao espinélio intrínseco, pois dentre as propriedades analisadas para a aplicação, o mais importante é o valor de K_p que foi determinado experimentalmente enquanto os valores da tabela 4.4 são estimados.

4.4.1.2 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 310°C

Conforme já mencionado no item anterior foi avaliado o ganho de massa para o aço AISI 444 sem e com recobrimento de filmes de espinélio com composições MnCo_2O_4 , $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 310°C e tratados termicamente a 900°C por 6 horas, cujo resultado encontra-se na figura 4.16.

O aço sem e com revestimento de filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 310°C, também apresentaram oxidação do tipo parabólica. Com 200 h de oxidação, verificou-se que o aço recoberto por espinélio teve maior resistência à oxidação. Entretanto, o ganho de massa do aço recoberto pelo filme $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 310°C é bem próximo ao do aço AISI 444. A composição que teve menor ganho de massa, neste caso, foi o filme de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$.

Em relação aos filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C, verificou-se que os filmes depositados a 310°C são menos resistentes à oxidação, o que reflete também no aumento dos valores de K_p para os filmes de espinélio depositados nesta temperatura conforme a tabela 4.5.

Para esta temperatura de deposição, a composição de espinélio mais resistente à oxidação foi $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ que teve um crescimento menos acentuado do ganho de massa, oferecendo maior proteção ao aço AISI 444 ao ser oxidado, entretanto mesmo o valor de K_p sendo menor dentre as outras composições estudadas, não é inferior que $10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, mas apresenta um efeito positivo em relação ao aço não recoberto. Na figura 4.17, é apresentado o gráfico do ganho de massa versus o tempo para esta composição de espinélio.

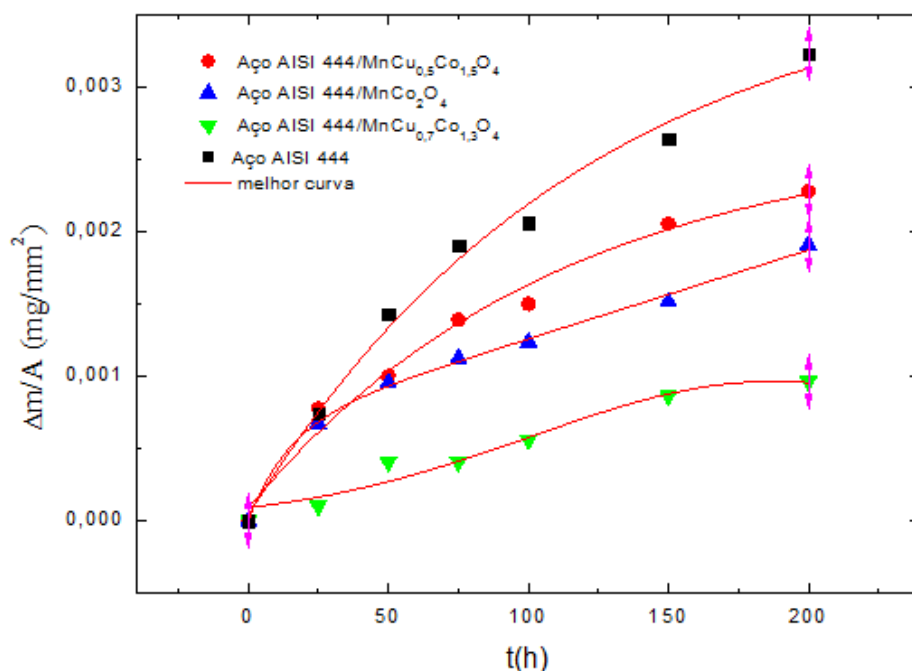


Figura 4.16: Ganho de massa do aço inoxidável ferrítico AISI 444 com e sem revestimento de espinelho $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 310°C submetidos a ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C por 200 horas.

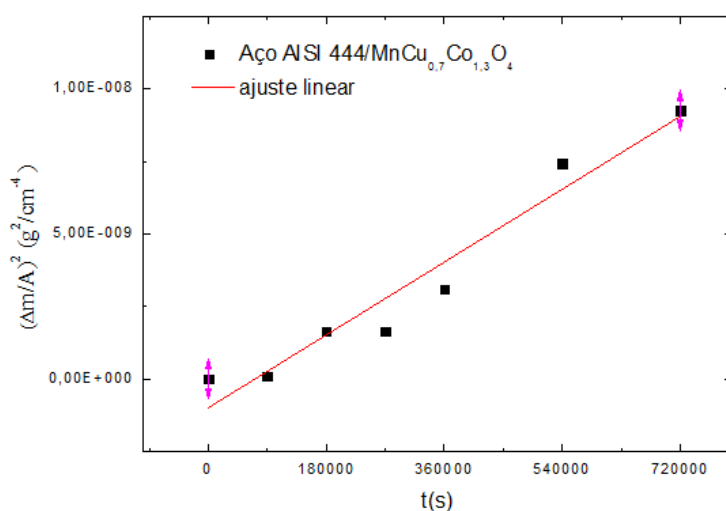


Figura 4.17: Gráfico do ganho de massa versus o tempo de oxidação para o aço AISI 444 com recobrimento do filme $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 310°C , obtido pelo ensaio oxidativo a 800°C em atmosfera ambiente por 200 horas.

Tabela 4.5: Constante parabólica de oxidação (K_p) em $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ para o aço AISI 444 sem e com recobrimento de espinelho $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositado a 310°C após o ensaio oxidativo a 800°C de duração total de 200h.

Aço AISI 444	$1,44.10^{-13}$
Aço AISI 444/ MnCo_2O_4	$4,77. 10^{-14}$
Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	$7,48.10^{-14}$
Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$	$1,39.10^{-14}$

Foi estimada a espessura da camada de cromia para o aço AISI 444 revestido por filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 310°C , para intervalos de 50 h para o ensaio oxidativo com duração total de 200h. Calculou-se pela equação 3.10 e os resultados estão dispostos na tabela 4.6

Tabela 4.6: Espessura da camada de cromia em μm após o ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C para o aço AISI 444 recoberto por filme de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositado a 310°C e não recoberto.

Tempo de oxidação (a 800°C)	Aço AISI 444	Aço AISI 444/ MnCo_2O_4	Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	Aço AISI 444/ $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$
50 h	0,85	0,58	0,61	0,24
100 h	1,25	0,75	0,91	0,34
150 h	1,61	0,92	1,25	0,52
200h	1,96	1,16	1,38	0,59

Os valores estimados para espessura são menores para o aço com revestimento conforme demonstrado na tabela 4.6, porém ao comparar com a tabela 4.4, o valor máximo de espessura estimado para os filmes depositados a 280°C para 200 h de oxidação foi de $0,57 \mu\text{m}$ para o filme de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$. Esta espessura é ainda menor em relação ao filme $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 310°C que tem o melhor desempenho nesta análise do ganho de massa.

Após a discussão sobre o desempenho do aço na avaliação de ganho de massa, pode se concluir que os filmes de composição MnCo_2O_4 e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ que foram depositados a 280°C apresentaram melhores resultados, principalmente o espinélio MnCo_2O_4 que obteve o menor valor de K_p .

4.4.2 Caracterização Morfológica após Ensaio Oxidativo

Foram analisadas os aspectos superficiais e a morfologia das amostras oxidadas a 800°C após 200h. Macroscopicamente, observou-se que a cada ciclo as amostras ficaram mais escurecidas. Para obtenção de maiores detalhes, foram obtidas micrografias de topo pela Microscopia Confocal e assim avaliar o efeito da temperatura na morfologia dos filmes.

4.4.2.1 Filmes de espinélio com composição MnCo_2O_4

Após o ensaio oxidativo a 800°C para o tempo de 200 h do filme de MnCo_2O_4 depositado a 280°C , verificou-se que a morfologia não se alterou como pode ser visualizado na figura 4.18 (a) e não há trincas aparentemente. Enquanto o filme depositado a 310°C há trincas aparentes na superfície (figura 4.18-b). Macroscopicamente o filme é mais poroso e apresenta bolhas como se fosse descamar, porém ainda recobre o substrato de aço. O aspecto morfológico deste filme pode ter influenciado no ganho de massa da amostra analisada no item 4.4.1.2.

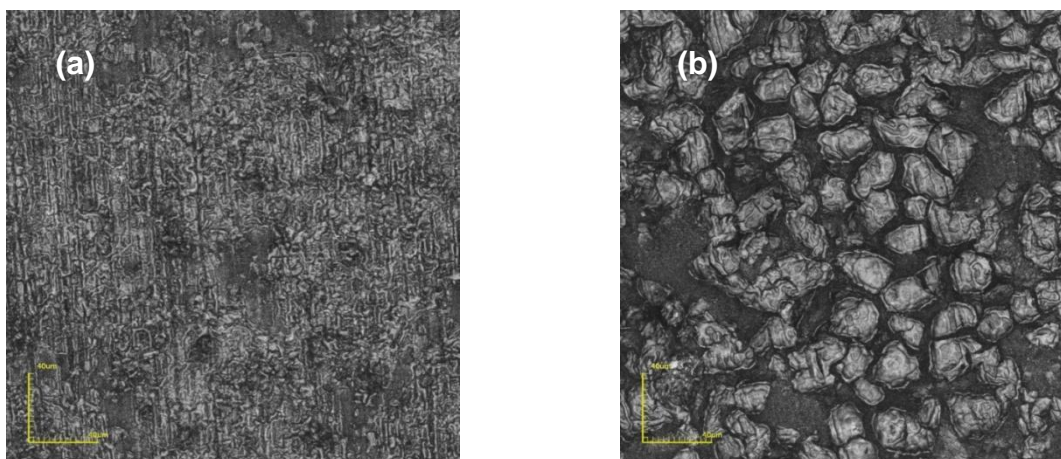


Figura 4.18: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X após 200 horas de ensaio oxidativo ao ar a 800°C do filme de MnCo_2O_4 depositado a 280°C (a), e a 310°C (b).

4.4.2.2 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$

Os filmes de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280°C , após 200h de ensaio oxidativo, apresentaram trincas em sua morfologia conforme micrografia de topo obtida por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X apresentada na figura 4.19 (a). Enquanto o filme desta mesma composição depositada a 310°C mantém sua morfologia preservada e sem trincas aparentes, ou seja, apresenta maior estabilidade (figura 4.19(b)).

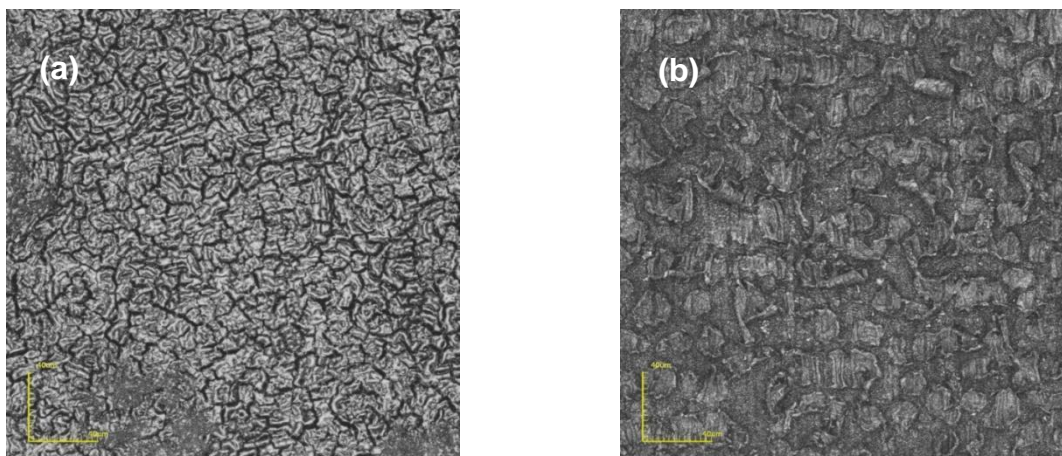


Figura 4.19: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X após 200h de ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800°C do filme de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositado a 280 (a), e a 310°C (b).

4.4.2.3 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$

A morfologia dos filmes de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ tanto depositado a 280 quanto a 310°C manteve-se preservada após 200 h de ensaio oxidativo a 800°C em atmosfera ambiente, não há trincas aparentemente conforme a figura 4.20. Isto contribui para o bom desempenho na avaliação do ganho de massa de ambos os filmes analisados.

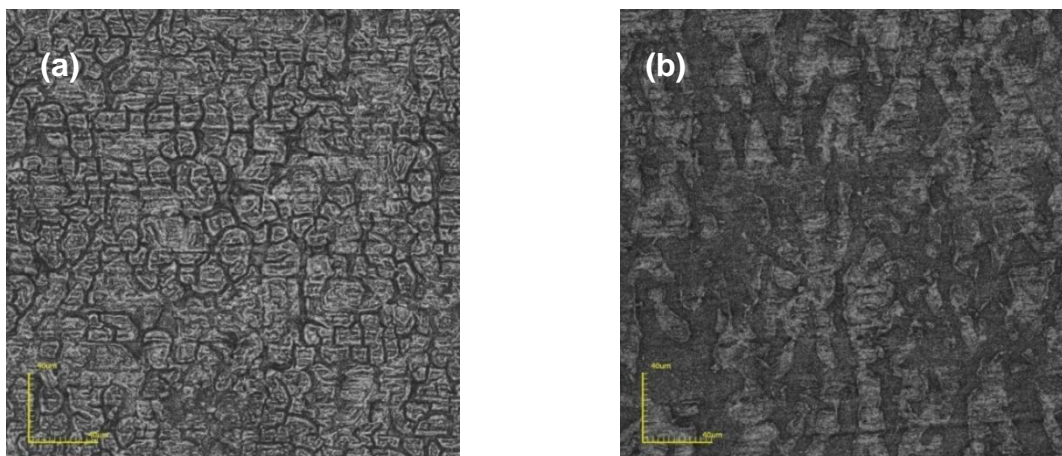


Figura 4.20: Micrografias de topo obtidas por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X após 200h de ensaio oxidativo a 800°C em atmosfera ambiente do filme de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 280 (a), e a 310°C (b).

4.4.2.4 Morfologia do aço inoxidável após ensaio oxidativo

O aço inoxidável ferrítico foi preparado metalograficamente com acabamento final lixado em malha com granulometria 400 mesh antes do ensaio oxidativo. Após 50 horas de oxidação a 800°C, formou-se uma camada óxida na superfície da amostra metálica ficando mais escurecida.

Após 200 horas do ensaio oxidativo, por meio da micrografia de topo da figura 4.21 observou-se poros e bolhas na camada oxidada do aço não recoberto exposto a 800°C a atmosfera ambiente em um aumento de 1075X.

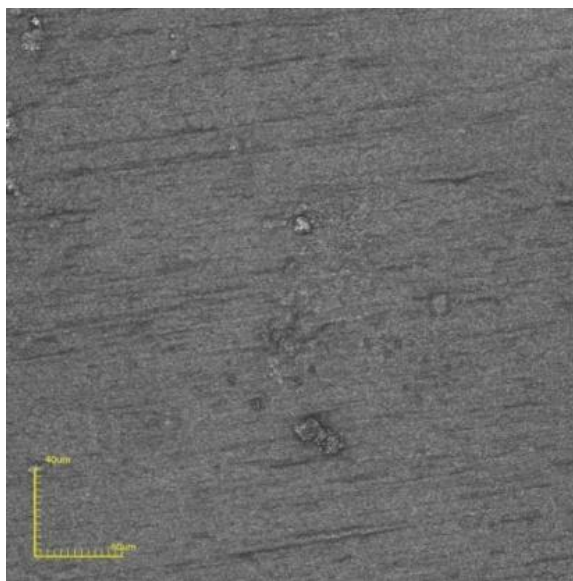


Figura 4.21: Micrografia de topo obtida por Microscopia Confocal em um aumento de 1075X do aço inoxidável ferrítico AISI 444 não recoberto exposto a 800°C em atmosfera ambiente após 200 horas de ensaio oxidativo.

4.4.3 Determinação da resistência de folha pelo método das quatro pontas

4.4.3.1 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C

De acordo com a figura 4.22, no início do ensaio oxidativo, o aço AISI 444 recoberto pelos filmes de espinélio de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C apresentaram maior resistência de folha devido à presença desta camada protetora em relação ao aço não recoberto.

Após 75 horas do ensaio oxidativo, o aço recoberto pelo filme de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ apresentou menor resistência de folha em relação ao aço sem

recobrimento. Este mesmo comportamento ocorreu para o aço revestido pelo filme de espinélio de composição $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ após 150 horas de oxidação.

Entretanto, esse fato não foi verificado para o aço recoberto pelo filme MnCo_2O_4 , visto que apresentou elevado valores de resistência de folha para todo intervalo de tempo em que se realizou a medida.

Nesta caracterização elétrica, o filme de espinélio MnCo_2O_4 não apresentou efeito positivo como na avaliação do ganho de massa. O resultado conclusivo entre as composições de espinélio de qual seria melhor para aplicação como revestimento pode ser determinada com a realização da medida da Resistência Específica de Área.

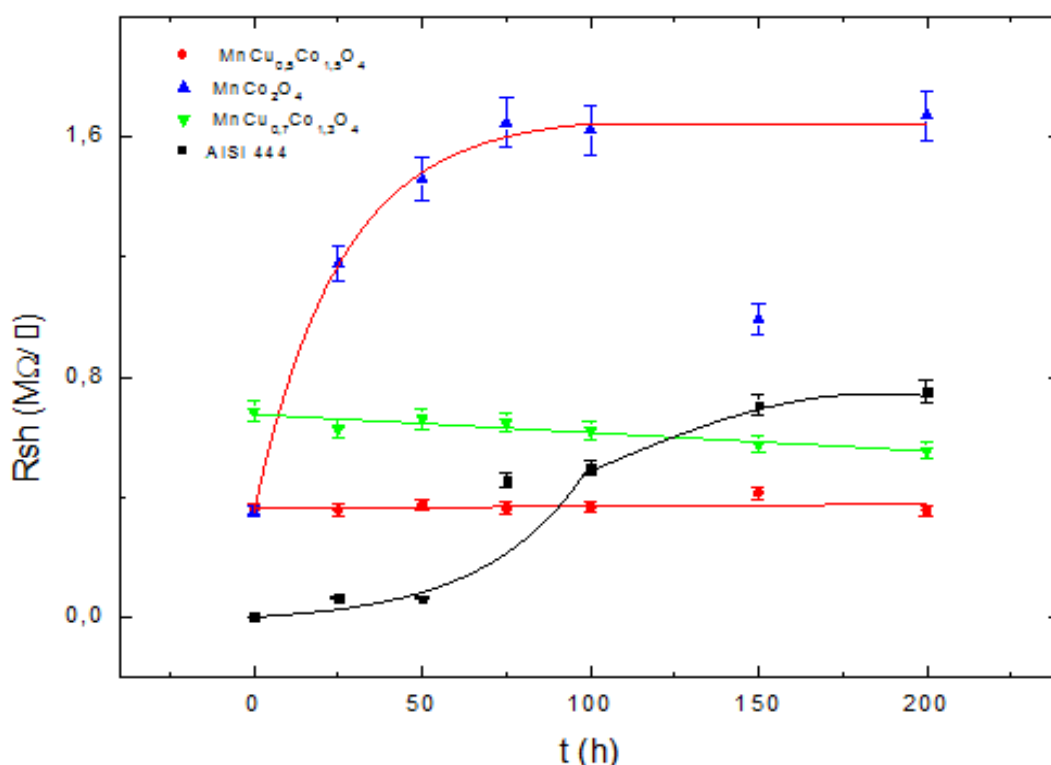


Figura 4.22: Resistência de folha em $\text{M}\Omega/\square$ dos aços recobertos e não recobertos pelos filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 280°C após ciclos de ensaio oxidativo para tempos de até 200 horas de oxidação.

4.4.3.2 Filmes de espinélio com composição $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 310°C

O aço recoberto por filmes de espinélio de composição MnCo_2O_4 , $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 310°C , no início da medida de resistência de folha, após os primeiros ciclos de ensaio oxidativo apresentaram valores de resistência superiores para o aço não recoberto conforme a figura 4.23.

Entretanto, o aço recoberto pelo filme de espinélio MnCo_2O_4 apresentou valores de resistência de folha inferior ao aço não recoberto após 75 horas, o mesmo ocorreu para o aço com recobrimento de filmes de composição de $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ e $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ após 100 e 150 h de oxidação, respectivamente.

Logo, o aço recoberto por filme de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ apresentaram valores de resistência de folha inferior ao aço não recoberto após 200 h de oxidação, demonstrando assim o efeito benéfico da camada protetora para o aço, por ser condutora como pode ser visto na figura 4.23. Todavia, em relação ao ganho de massa estes filmes de espinélio não apresentaram o melhor resultado, pois nenhum aço revestido por filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositado a 310°C obtiveram K_p menor que $10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$, sendo um critério de relevância para a aplicação proposta.

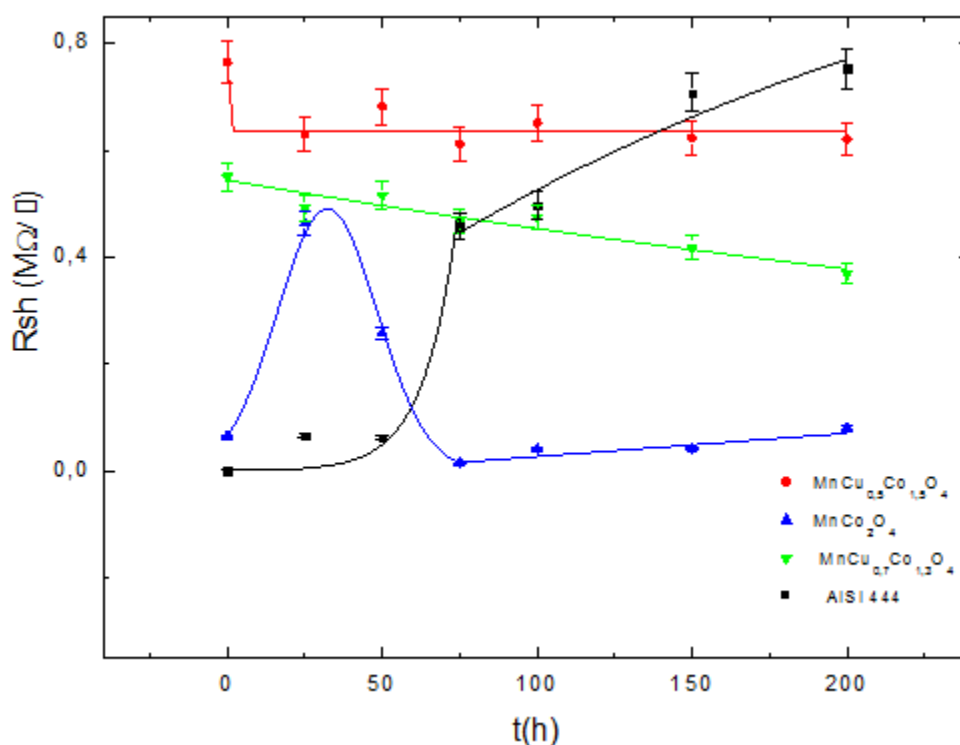


Figura 4.23: Resistência de folha em $\text{M}\Omega/\square$ dos aços recobertos e não recobertos pelos filmes de espinélio $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ depositados a 310°C após ciclos de ensaio oxidativo para tempos de até 200 horas de oxidação.

5. CONCLUSÕES

Os filmes de $\text{MnCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ produzidos pela técnica de deposição spray-pirólise recobriram o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e desempenharam a função de revestimento protetor, pois obteve-se menor constante parabólica para os substratos de aço com recobrimento, formou-se menor espessura da camada de cromia durante o ensaio oxidativo em atmosfera ambiente a 800 °C com duração total de 200 horas, e conseqüentemente o aço recoberto independente da composição de espinélio teve menor ganho de massa, proporcionado ao aço maior resistência à oxidação em altas temperaturas.

A morfologia do espinélio MnCo_2O_4 é alterada com a dopagem do elemento cobre, visto que há substituições nos interstícios catiônicos do cobalto pelo cobre, principalmente que o tamanho dos cátions são aproximadamente iguais. Isto pode ser comprovado com o resultado da caracterização estrutural, que com aumento de teor de cobre de 0,5 para 0,7, o espinélio CuMn_2O_4 passa a ser predominante.

Verificou-se que a dopagem do elemento de cobre para um teor de 0,7 influenciou significativamente a morfologia do espinélio. Os filmes desta composição tanto depositados a 280 quanto a 310°C apresentaram boas propriedades elétricas assim como os filmes de $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ depositados a 280°C para a variação da condutividade em função do inverso do aumento da temperatura.

Em relação à performance do filme produzido para aplicação do revestimento protetor do aço inoxidável AISI 444 como interconector de PaCOS-TI, averiguou-se que a composição MnCo_2O_4 depositada a 280°C pela técnica spray-pirólise, obteve menor valor de K_p , menor ganho de massa durante o ensaio oxidativo, conseqüentemente desempenhou sua função de reduzir a espessura da camada de cromia, porém na medida de resistência de folha não encontrou-se o resultado esperado.

Em contrapartida, a composição de espinélio $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositado a 280°C apresenta melhores resultados para o espinélio dopado, com maior redução de K_p ; da espessura da camada de cromia; da medida da resistência de folha durante o ensaio oxidativo para o tempo de 150 horas, além de apresentar morfologia preservada e boa estabilidade com o ensaio oxidativo.

Desta forma, há dois fortes candidatos como revestimento protetor de interconector metálico, os filmes de espinélio de composição MnCo_2O_4 e $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados a 280°C, sendo necessário maior investigação nos

parâmetros de deposição, de tratamento térmico e também na caracterização elétrica como medida de REA após o ensaio oxidativo para obtenção das propriedades destes filmes.

Somente com os resultados obtidos nesta dissertação não se tem como afirmar que a dopagem de cobre ao espinélio MnCo_2O_4 propicia um ganho na proteção (k_p) e nas propriedades elétricas para a aplicação proposta.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaio oxidativo para tempos maiores como 500 horas de oxidação.
- Realizar análise por MEV e EDS nos intervalos do ensaio oxidativo.
- Determinar valores de Resistência específica de área (REA) para os filmes de espinélio de composição MnCo_2O_4 , $\text{MnCu}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{MnCu}_{0,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4$ depositados pela técnica de deposição spray-pirólise até 500 horas.
- Investigar os parâmetros de deposição de filmes de espinélio com dopagem de cobre para obtenção de filmes mais homogêneos, sem microtrincas e com propriedades superiores ao espinélio intrínseco.
- Avaliar os parâmetros de tratamento térmico dos filmes de espinélio a fim de melhorar as propriedades morfológicas, estruturais e elétricas.
- Medida do Coeficiente de Expansão Térmica (CET) dos filmes de espinélio com e sem dopagem de cobre depositados em aço AISI 444.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, R. A. M. (2013) Revestimentos de espinélio $MnCo_2O_4$ para interconectores metálicos em pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS-TI) depositados pela técnica spray-pirólise. Tese de Doutorado - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 142p.

Amado, R. S., Malta, L. F. B., Garrido, F. M. S., Medeiros, M. E. (2007) Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*. 30:189-197.

Antepara, I.; Villarreal, I.; Rodríguez-Matínez, L.M.; Lecanda, N.; Castro, U.; Laresgoiti, A. (2005) Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs. *Journal of Power Sources*. 151:103-107.

Bastidas, D.M. (2006) High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cell. *Revista de Metalurgia*. 6: 425-443.

Bateni, M. R., Wei, P., Deng, X., Petric, A. (2007) Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects. *Surface & Coatings Technology* 201: 4677–4684.

Beckel, D., Bieberle-Hütter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Mueck, UP., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gauckler, L.J. (2007) Thin Films for Micro Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*.173: 325-345.

Braga, R. C. P. (2012) Avaliação da influência do tipo de sal precursor nas propriedades de filmes de espinélio Mn-Co-O produzidos pela técnica spray-pirólise. Projeto de Graduação - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 64p.

Brylewski, T., Kucza, W., Adamczyk, A., Kruk, A., Stygar, M., Bobruk, M., Dąbrowa, J. (2014) Microstructure and electrical properties of $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1,5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes. *Ceramics International*. 40: 13873 – 13882.

Callister, W. D. (2002) *Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 2. ed. São Paulo: LTC, 702p.

Carbó, H. M. (2001) *Aço inoxidável - aplicações e especificações*, Acesita.

Chandra-Ambhorn, S., Wouters, Y., Antoni, L., Toscan, F., Galerie, A. (2007) Adhesion of oxide scales grown on ferritic stainless steels in solid oxide fuel cells temperature and atmosphere conditions. *Journal of Power Sources*. 171: 688–695.

Chen, G., Xin, X., Luo, T., Liu, L., Zhou, Y., Yuan, C., Lin, C., Zhan, Z., Wang, S. (2015) $Mn_{1,4}Co_{1,4}Cu_{0,2}O_4$ spinel protective coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect applications. *Journal of Power Sources*. 278: 230-234.

Conceição, L. (2012) Filmes cerâmicos a base de $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ depositados em ligas de Fe-Cr aplicadas como interconector de célula a combustível de óxido sólido, Tese de Doutorado - Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 218p.

Conceição, L., Dessemond, L., Djurado, E., Souza, M.M.V.M (2013) $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ - coated SS444 alloy dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 241:159-167.

Dayaghi, A. M., Askari, M., Gannon, P. (2012) Pre-treatment and oxidation behavior of sol-gel Co coating on 430 steel in 750 °C air with thermal cycling. *Surface & Coatings Technology* 206: 3495–3500.

Dey, T., Singdeo, D., Basu, R. N., Bose, M., Ghosh, P. C. (2014) Improvement in solid oxide fuel cell performance through design modifications: An approach based on root cause analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*. 39: 17528- 17266.

Fang, Y., Wu, C., Duan, X., Wang, S. (2011) High-temperature oxidation process analysis of $MnCo_2O_4$ coating on Fe-21Cr alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36: 5611-5616.

Fergus, J. W. (2005) Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering*. A397: 271-283.

Fergus, J. W., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D.P., Zhang, J. (2009) Solid oxide fuel cells: materials properties and performance. Green chemistry and chemical engineering series. CRC Press. 179p.

Florio, D. Z., Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., Muccillo, R. (2004), Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*. 50: 275-290.

Florio, D. Z., Varela, J. A. (2007) Direcionamentos da tecnologia industrial de células de óxidos sólidos. *Química Nova*. 30: 1339-1346.

Fontana, S., Amendola, R., Chevalier, S., Piccardo, P., Caboche, G., Viviani, M., Molins, R., Sennour, M. (2007) Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *Journal of Power Sources*. 171:652–662.

Garcia, E. M. (2012) Aço AISI 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido, Tese de Doutorado - Belo Horizonte - MG, Universidade Federal de Minas Gerais, 123p.

Gavrilov, N.V., Ivanov, V.V., Kamenetskikh, A.S., Nikonov, A.V. (2011) Investigations of Mn-Co-O and Mn-Co-Y-O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels. *Surface & Coatings Technology*. 206:1252-1258.

Gentil, V. (2003) *Corrosão*. 3a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 392p.

Giroto, E.M., Santos, A. I. (2002) Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: como efetuá-las corretamente *Química Nova*. 25:639-647.

Gomes, A. F. (2016) Desenvolvimento de suporte metálico para pilhas a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias. Tese de Doutorado – Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 99p.

Hua, B., Pu, J., Gong, W., Zhang, J., Lu, F., Jian, L. (2008) Cyclic oxidation of Mn-Co spinel coated SUS 430 alloy in the cathodic atmosphere of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 185: 419–422.

Hua, B., Zhang, W., Wu, J., Pu, J., Chi, B., Jian L. (2010) A promising NiCo₂O₄ protective coating for metallic interconnects of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195: 7375-7379.

Huang, K., Hou P. Y., Goodenough J.B. (2000) Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 129:237-250.

Huntz, A. M., Reckmann, A., Haut, C., Severac, C., Herbst, M.; Resende, F. C. T.; Sabioni, A. C. S. (2007) Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering*. A447:266-276.

Jones, D. A. (1992) Atmospheric Corrosion and Elevated Temperature Oxidation. Principles and Prevention of Corrosion. Macmillan Ed. p436.

Junwei, W; (2002) *SOFC metallic Interconnect Introduction*, Dissertação de mestrado- West Virginia University/Mechanical Aerospace Engineering.

Kittel, C. (2006) *Introdução à física do estado sólido*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC.

Liu, Y. (2012) *Interactions between SOFC Interconnect Spinel Coating Materials and Chromia*. Tese de doutorado- Graduate Faculty of Auburn University- Auburn, Alabama, 144p.

Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K. (2015) Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science* 72: 141–337.

Matlakhov, A. N. *Caracterização dos Materiais I*. Apostila. 2009.

Mendelson, M.I. (1969) Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*. 52:443–446.

Minh, N. Q. (2004) Solid oxide fuel cells technology – features and applications. *Solid State Ionics*. 174:271-277.

Molin, S.; Kusz, B.; Gazda, M. (2008). Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources* 181: 31-37.

Muccillo, E. N. S. (2008) Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica* 54: 129-144.

Nascimento, A. C., Mohallem, N. D. S. (2009) Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica*. 55: 46-52.

Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003) Filmes de Titânio-Silício preparados por spin e dip-coating. *Química Nova*. 26: 674 – 677.

Nguyen, T. X. (2013) Spinel oxide protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology.

Pardini, A. C. P. (2008) *Estudo da Oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar*. Tese de Mestrado - Ouro Preto - MG, Universidade Federal de Ouro Preto, 125p.

Perednis, D., Gauckler, L.J. (2005) Thin Films Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. 14: 103-111.

Piccardo, P., Gannon, P., Chevalier, S., Viviani, M., Barbucci, A., Caboche, G., Amendola, R., Fontana, S., (2007), ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects, *Surface e Coating Technology*, 202:1221-1225.

Qu, W., Jian, L., Hill, J.M., Ivey, D.G. (2006) Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. *Journal of Power Sources*. 153: 114–124.

Rabelo, S. S. (2009) *Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para a utilização como catodo em Pilhas a Combustível do tipo PaCOS-TI*. Tese de Doutorado - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 128p.

Restovic, A., Ríos, E., Barbato, S., Ortiz, J., Gautier, J.L. (2002) Oxygen reduction in alkaline medium at thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 522:141-151.

Santo, J. M. E. (2015) Avaliação da influência da composição da solução precursora nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas de filmes de espinélio Mn-Co-O. Projeto de graduação - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 122p.

Shaigan, N.; Qu W.; Ivey, D. G.; Chen, W. (2010) 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*. 195:1529–1542.

Shao, Z.; Zhou, W.; Zhu, Z.; (2012) Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*. 57: 804–874.

Singhal, S. C.; Kendall, K. (2003) High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Oxford. Elsevier: 333p.

Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications- A 240/A 240M – 04a_{e1} - 2004

Tarôco, H. A., Andrade, S. T. P., Brant, M. C., Domingues, R. Z., Matencio, T. (2009) Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido. *Química Nova*. 1-9.

Tavares, S.S.M., Souza, J.A., Herculano, L.F.G., Abreu, H.F.G, Souza, C.M. (2008) Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 °C to 800 °C range. *Materials Characterization*. 59:112-116.

Toffolo, R. R. B. (2008) Estudo Experimental da Oxidação dos Aços Inoxidáveis Ferríticos AISI 444 e AISI 439 a Altas Temperaturas em ar. Tese de Mestrado - Ouro Preto - MG, Universidade Federal de Ouro Preto, 148p.

Valadares, E. C., Chaves, A. S., Alves, E. G. (2005) Aplicações da Física Quântica: do transistor à nanotecnologia. São Paulo: Livraria da Física. p.8

Venâncio, S. A. (2005) Síntese e Caracterização de Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio Utilizados como Cátodos em Pilhas a Combustível do Tipo Óxido Sólido. Tese de Mestrado - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 98p.

Venkatachalam, V., Molin, S., Kiebach, W-R., Chen, M., & Hendriksen, P. V. (2014). Influence of Mn-Co Spinel Coating on Oxidation Behavior of Ferritic SS Alloys for SOFC Interconnect Applications. *In Proceedings of the Materials Science and Technology 2014 Conference*.1213-1220.

Yang, Z., Xia G., Maupin, G. D., Stevenson, J. W. (2006) Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. *Surface & Coatings Technology*. 201:4476–4483.

Yang, Z., Xia, G., Li, X., Stevenson, J. W. (2007) (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32: 3648 – 3654.

Zhu, W. Z., Deevi, S. C. (2003) Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*. A348:227-243.

Xin, X., Wang S., Zhu, Q., Xu Y., Wen, T. (2010) A high performance nano-structure conductive coating on a Crofer22APU alloy fabricated by a novel spinel powder reduction coating technique. *Electrochemistry Communications*. 12: 40 – 43.

Xin, X., Wang, S., Qian, J., Lin, C., Zhan, Z., Wen, T. (2012) Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37: 471-476.

Xiao, J; Zhang W.; Xiong C.; Chi B.; Pu J. (2015) Oxidation of $\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coated SUS430 alloy interconnect in anode and cathode atmospheres for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40: 1868- 1876.

Xiao, J.; Zhang W.; Xiong C.; Chi B.; Pu J.; Jian L. (2016) Oxidation behavior of Cu-doped MnCo_2O_4 spinel coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41: 9611- 9618.

Xu, Y., Wen, Z., Wang, S., Wen, T. (2011) Cu doped Mn–Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *Solid State Ionics*. 192: 561–564.

Wu, J., Liu, X. (2010) Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *Journal of Materials Science and Technology*. 26:293-305.

7.ANEXOS

7.1 ANEXO I - Difratoograma de Raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444

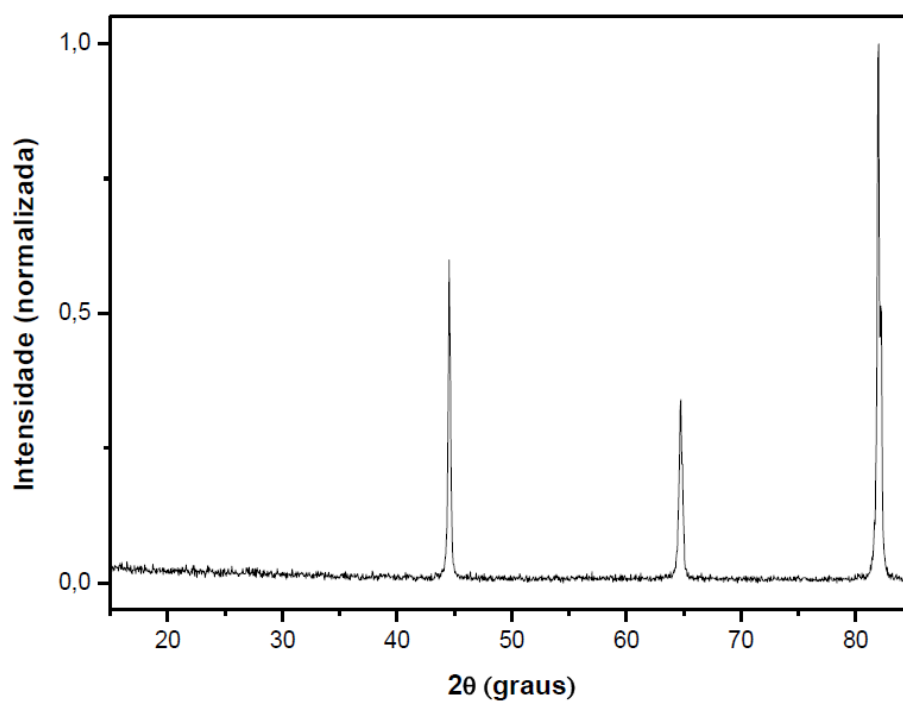


Figura A1: Difratoograma de raios X do aço inoxidável ferrítico AISI 444 obtido por Alves (2013)

7.2 ANEXO II- Ficha padrão JCPDS para MnCo_2O_4

Código de referência: **23-1237**

Sistema cristalino: **Cúbico**

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,78000	18,547	14,0
2	2	2	0	2,92500	30,538	35,0
3	3	1	1	2,49300	35,996	100,0
4	2	2	2	2,38800	37,637	10,0
5	4	0	0	2,06700	43,760	20,0
6	4	2	2	1,68700	54,337	9,0
7	5	1	1	1,59110	57,911	30,0
8	4	4	0	1,46130	63,624	35,0
9	5	3	1	1,39760	66,893	2,0
10	6	2	0	1,30770	72,179	3,0
11	5	3	3	1,26100	75,304	6,0
12	6	2	2	1,24630	76,351	5,0
13	4	4	4	1,19350	80,393	2,0
14	5	5	1	1,15790	83,404	1,0
15	6	4	2	1,10470	88,421	3,0
16	5	5	3	1,07640	91,389	9,0
17	8	0	0	1,03360	96,363	3,0
18	6	6	0	0,97460	104,441	2,0
19	5	5	5	0,95500	107,530	5,0

Stick Pattern

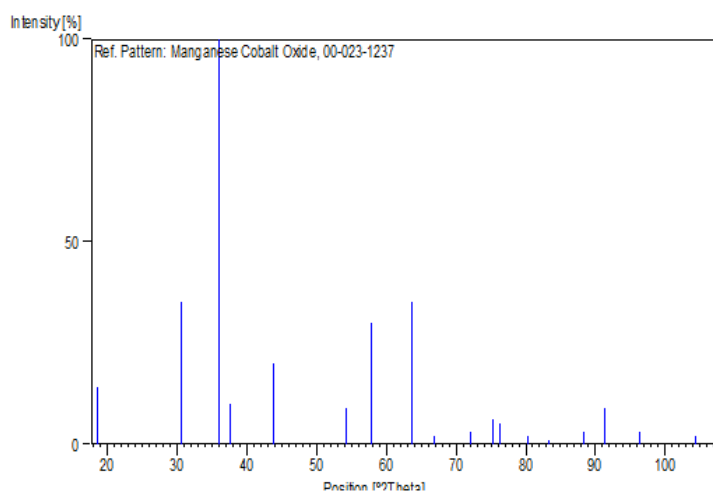


Figura A2: Difratoograma de raios X padrão para MnCo_2O_4 .

7.3 ANEXO III- Ficha padrão JCPDS para CuO

Código de referência: **89-5895**

Sistema cristalino: **Monoclínico**

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,75063	32,526	7,4
2	0	0	2	2,52893	35,468	36,4
3	-1	1	1	2,52178	35,572	92,7
4	1	1	1	2,32324	38,727	100,0
5	2	0	0	2,30943	38,968	25,4
6	-1	1	2	1,95925	46,303	1,9
7	-2	0	2	1,86401	48,818	26,3
8	1	1	2	1,77736	51,366	1,2
9	0	2	0	1,71200	53,480	9,4
10	0	2	1	1,62162	56,721	0,8
11	2	0	2	1,58133	58,303	12,7
12	-1	1	3	1,50424	61,606	16,5
13	0	2	2	1,41770	65,823	12,5
14	-3	1	1	1,40829	66,320	12,3
15	3	1	0	1,40419	66,538	6,7
16	1	1	3	1,37880	67,928	7,5
17	2	2	0	1,37532	68,124	14,4
18	-2	2	1	1,36115	68,932	0,4
19	-3	1	2	1,31369	71,799	0,3
20	3	1	1	1,30378	72,431	5,4
21	2	2	1	1,29554	72,965	0,3
22	0	0	4	1,26447	75,062	4,4
23	-2	2	2	1,26089	75,312	6,2
24	0	2	3	1,20125	79,770	0,2
25	-2	0	4	1,19451	80,311	1,4
26	-3	1	3	1,16812	82,514	3,2
27	2	2	2	1,16162	83,077	3,1
28	4	0	0	1,15472	83,685	2,7
29	-4	0	2	1,12208	86,706	1,0
30	-2	2	3	1,12054	86,855	0,2
31	1	1	4	1,10861	88,028	0,1
32	-1	3	1	1,09133	89,794	4,0

Stick Pattern

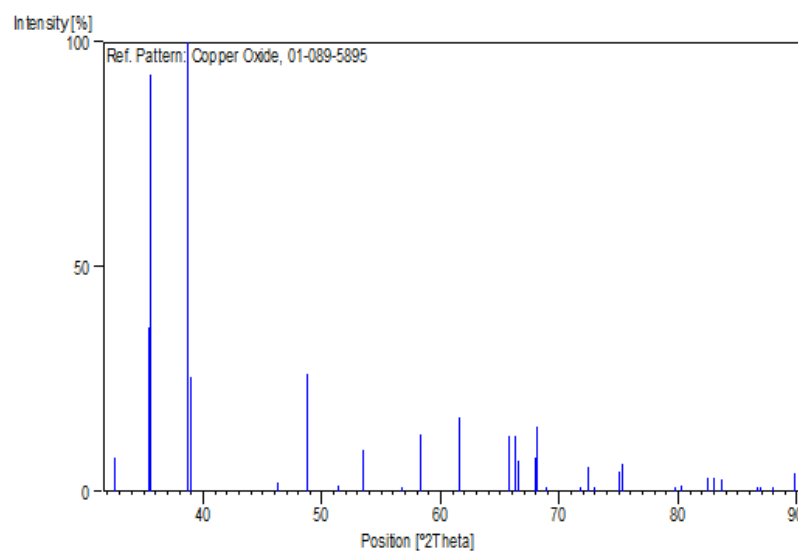


Figura A3: Difratoograma de raios X padrão para CuO.

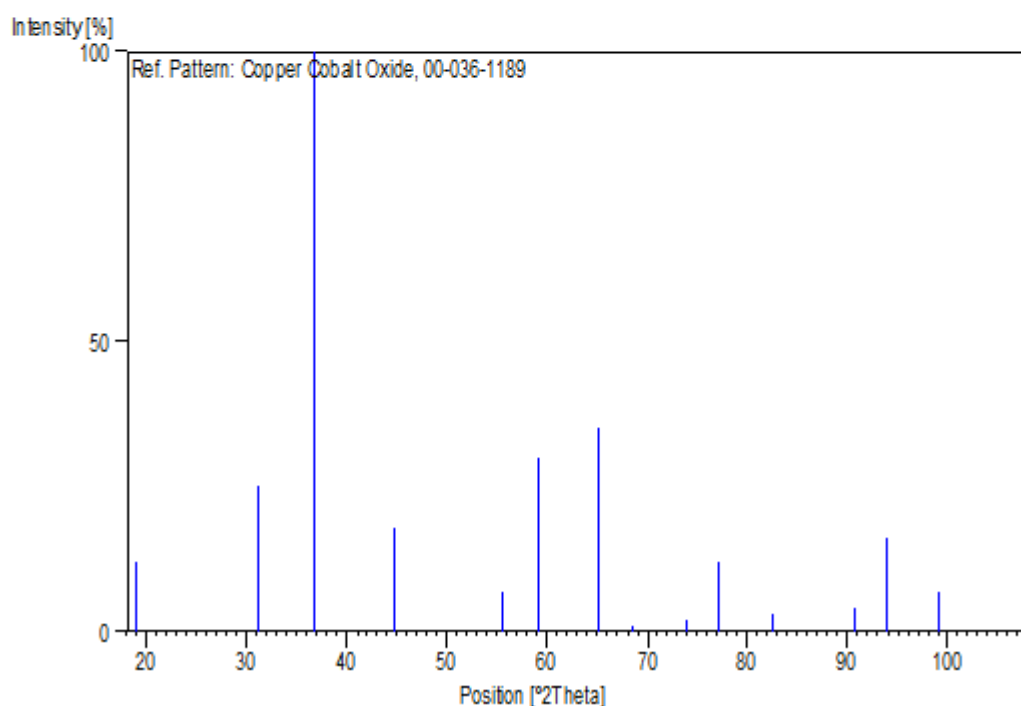
7.4 ANEXO IV- Ficha padrão JCPDS para $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$

Código de referência: 36-1189

Sistema cristalino: Cúbico

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,68000	18,947	12,0
2	2	2	0	2,86300	31,216	25,0
3	3	1	1	2,44100	36,790	100,0
4	4	0	0	2,02400	44,740	18,0
5	4	2	2	1,65300	55,550	7,0
6	5	1	1	1,55850	59,242	30,0
7	4	4	0	1,43150	65,110	35,0
8	5	3	1	1,36880	68,493	1,0
9	6	2	0	1,28040	73,970	2,0
10	5	3	3	1,23490	77,185	12,0
11	4	4	4	1,16880	82,455	3,0
12	6	4	2	1,08210	90,772	4,0
13	5	5	3	1,05430	93,878	16,0
14	8	0	0	1,01230	99,094	7,0
15	6	6	0	0,95440	107,628	3,0

Stick PatternFigura A4: Difratoograma de raios X padrão para $\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{2,24}\text{O}_4$.

7.5 ANEXO V- Ficha padrão JCPDS para $\text{Cu}(\text{Cu}_{0,04}\text{Mn}_{0,96})\text{O}_2$

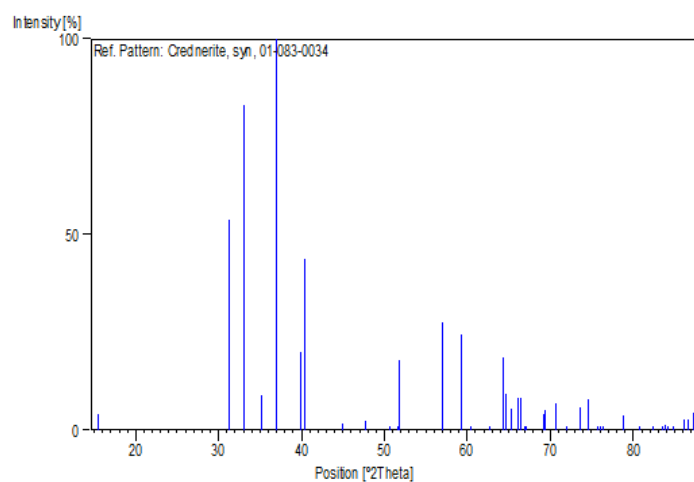
Código de referência: 83-0034

Sistema cristalino: Monoclínico

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	5,71116	15,503	4,1
2	0	0	2	2,85558	31,299	54,0
3	2	0	0	2,70615	33,076	83,3
4	1	1	0	2,54314	35,263	8,8
5	-1	1	1	2,42805	36,993	100,0
6	-2	0	2	2,25548	39,939	20,0
7	1	1	1	2,23089	40,399	43,9
8	-1	1	2	2,01642	44,917	1,6
9	0	0	3	1,90372	47,736	2,2
10	1	1	2	1,80025	50,667	0,2
11	-2	0	3	1,77176	51,541	0,6
12	2	0	2	1,76282	51,821	18,0
13	-1	1	3	1,61462	56,989	27,4
14	-3	1	1	1,55904	59,219	24,6
15	3	1	0	1,52905	60,500	0,1
16	-3	1	2	1,48017	62,720	0,3
17	1	1	3	1,44714	64,321	18,5
18	0	2	0	1,44050	64,653	9,1
19	0	0	4	1,42779	65,300	5,6
20	-2	0	4	1,41159	66,145	8,1
21	3	1	1	1,40673	66,403	8,3
22	0	2	1	1,39676	66,939	0,2
23	-4	0	1	1,39448	67,063	0,4
24	-4	0	2	1,35630	69,214	4,1
25	4	0	0	1,35308	69,402	5,0
26	-3	1	3	1,33301	70,601	6,9
27	-1	1	4	1,31020	72,020	0,2
28	0	2	2	1,28612	73,587	5,9
29	-2	2	1	1,27157	74,571	7,7
30	-4	0	3	1,25561	75,684	0,2
31	4	0	1	1,25051	76,048	0,1
32	3	1	2	1,24585	76,383	0,4
33	-2	2	2	1,21403	78,766	3,9
34	1	1	4	1,18865	80,789	0,1
35	-3	1	4	1,17008	82,345	0,3
36	-2	0	5	1,15742	83,446	0,1
37	2	0	4	1,15293	83,845	1,4
38	0	2	3	1,14871	84,223	0,3
39	0	0	5	1,14223	84,812	0,1
40	-4	0	4	1,12774	86,164	2,7
41	4	0	2	1,12221	86,694	2,7
42	2	2	2	1,11545	87,351	4,4

Stick Pattern

Figura A5: Difratoograma de raios X padrão para $\text{Cu}(\text{Cu}_{0,04}\text{Mn}_{0,96})\text{O}_2$

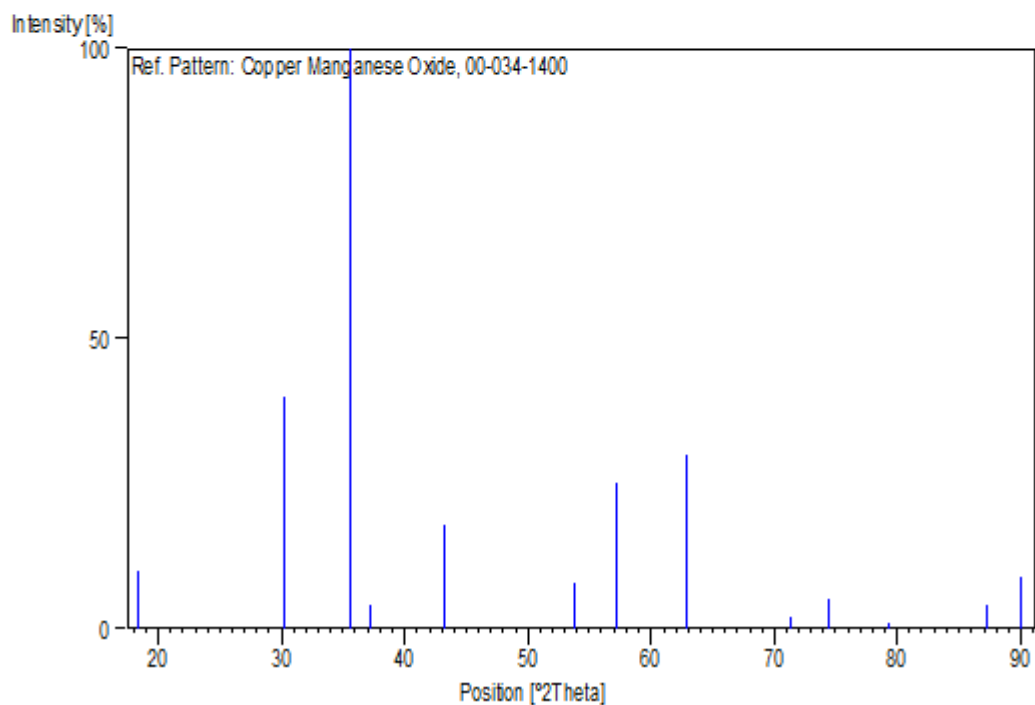
7.6 ANEXO VI- Ficha padrão JCPDS para CuMn_2O_4

Código de referência: 34-1400

Sistema cristalino: Cúbico

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,82000	18,392	10,0
2	2	2	0	2,95700	30,200	40,0
3	3	1	1	2,52200	35,568	100,0
4	2	2	2	2,41200	37,249	4,0
5	4	0	0	2,09000	43,254	18,0
6	4	2	2	1,70490	53,720	8,0
7	5	1	1	1,60850	57,226	25,0
8	4	4	0	1,47700	62,870	30,0
9	6	2	0	1,32170	71,297	2,0
10	5	3	3	1,27480	74,350	5,0
11	4	4	4	1,20660	79,346	1,0
12	6	4	2	1,11680	87,219	4,0
13	7	3	1	1,08850	90,091	9,0

Stick PatternFigura A6: Difratoograma de raios X padrão para CuMn_2O_4

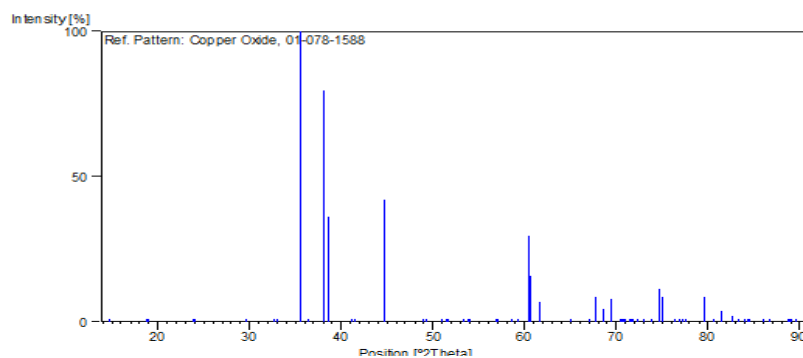
7.7 ANEXO VII- Ficha padrão JCPDS para Cu_8O

Código de referência: 78-1588

Sistema cristalino: Ortorrômbico

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	0	6,02000	14,703	0,8
2	1	0	1	4,72010	18,785	0,8
3	0	0	2	4,67000	18,988	0,4
4	1	1	1	3,71447	23,938	0,8
5	0	1	2	3,68990	24,099	0,5
6	0	2	0	3,01000	29,655	0,1
7	2	0	0	2,73500	32,717	0,1
8	1	0	3	2,70576	33,081	0,1
9	0	2	2	2,53001	35,452	100,0
10	1	1	3	2,46794	36,374	0,4
11	2	0	2	2,36005	38,100	79,7
12	0	0	4	2,33500	38,525	36,2
13	2	1	2	2,19723	41,045	0,1
14	0	1	4	2,17698	41,445	0,1
15	2	2	0	2,02419	44,735	42,2
16	2	2	2	1,85723	49,008	0,1
17	1	3	1	1,84671	49,306	0,1
18	3	0	1	1,78955	50,991	0,1
19	2	0	4	1,77584	51,414	0,1
20	1	0	5	1,76776	51,666	0,1
21	3	1	1	1,71536	53,367	0,1
22	2	1	4	1,70328	53,776	0,1
23	1	1	5	1,69615	54,020	0,1
24	2	3	0	1,61790	56,863	0,1
25	1	3	3	1,61179	57,099	0,1
26	3	0	3	1,57337	58,627	0,1
27	0	0	6	1,55667	59,318	0,1
28	2	2	4	1,52949	60,481	29,6
29	1	2	5	1,52432	60,708	15,7
30	0	4	0	1,50500	61,571	6,9
31	1	4	1	1,43388	64,988	0,1
32	3	2	3	1,39437	67,069	0,1
33	0	2	6	1,38270	67,711	8,6
34	4	0	0	1,36750	68,567	4,3
35	2	0	6	1,35288	69,414	7,7
36	3	3	1	1,33559	70,444	0,1
37	4	1	0	1,33353	70,569	0,1
38	2	3	4	1,32986	70,793	0,1
39	1	3	5	1,32646	71,002	0,1
40	2	1	6	1,31996	71,405	0,1
41	1	4	3	1,31524	71,701	0,1
42	4	0	2	1,31239	71,881	0,1
43	3	0	5	1,30480	72,365	0,1
44	1	0	7	1,29628	72,917	0,1
45	4	1	2	1,28227	73,845	0,1
46	2	4	2	1,26894	74,752	11,4
47	0	4	4	1,26500	75,025	8,5
48	4	2	0	1,24503	76,443	0,1
49	3	3	3	1,23816	76,944	0,1
50	2	2	6	1,23397	77,254	0,1
51	0	3	6	1,22997	77,552	0,1
52	4	2	2	1,20301	79,630	8,7
53	1	2	7	1,19057	80,632	0,1
54	4	0	4	1,18002	81,504	3,7
55	0	0	8	1,16750	82,567	2,0
56	4	1	4	1,15799	83,396	0,1
57	3	4	1	1,15182	83,944	0,1
58	2	4	4	1,14814	84,275	0,1
59	0	1	8	1,14595	84,473	0,1
60	4	3	0	1,13004	85,947	0,1
61	2	3	6	1,12175	86,738	0,1
62	2	5	0	1,10195	88,699	0,1
63	1	5	3	1,10001	88,897	0,1
64	4	2	4	1,09862	89,039	0,1
65	3	3	5	1,09388	89,528	0,1

Stick PatternFigura A7: Difratoograma de raios X padrão para Cu_8O