

**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**

RICARDO ANTÔNIO MACHADO ALVES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO – 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**

RICARDO ANTÔNIO MACHADO ALVES

"Tese a ser apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO – 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**

RICARDO ANTÔNIO MACHADO ALVES

"Tese a ser apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (DSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Aprovado em 23 de agosto de 2013

Comissão examinadora:

Prof. Cláudio André Chagas Martins Dias
(DSc., Engenharia de Materiais) – SEE/Governo RJ

Prof^a. Ana Lúcia Diegues Skury
(DSc., Engenharia de Materiais) – UENF/LAMAV

Prof. Luis Augusto Hernandez Terrones
(DSc., Engenharia de Materiais) – UENF/LAMAV

Prof. Herval Ramos Paes Jr.
(DSc., Engenharia de Materiais) – UENF/LAMAV (Orientador)

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO - 2013**

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

**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**

RICARDO ANTÔNIO MACHADO ALVES

23 DE AGOSTO DE 2013

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho foram depositados pela técnica *spray*-pirólise filmes de espinélio $MnCo_2O_4$ em substratos de aço inoxidável AISI 444. Investigou-se a influência do tipo de sal utilizado na solução precursora sobre as propriedades estruturais, composicionais, morfológicas e elétricas dos filmes depositados e tratados termicamente, com o intuito de utilizar como recobrimento protetor para o interconector da PaCOS-TI. A técnica de difração de raios-X (DRX) mostrou que após tratamento térmico os filmes apresentaram a fase cristalina desejada, $MnCo_2O_4$. As técnicas de microscopia revelaram pequenas trincas e porosidade nos filmes. A caracterização elétrica obtida pela variação da condutividade elétrica com a temperatura demonstrou que os filmes apresentaram o comportamento típico de semicondutor e energia de ativação (E_a) entre 0,56 e 0,64 eV. Dentre os filmes analisados, em relação a diferentes parâmetros de deposição e tratamento térmico, conclui-se que o filme depositado com a solução precursora a base de nitratos em substrato lixado, na temperatura de 280 °C, e submetido a tratamento térmico a 900 °C em atmosfera ambiente por 6h, apresenta maior aderência e é o mais adequado para a aplicação proposta e, pelo teste oxidativo para avaliar o ganho de massa a 800 °C por 500h, revelou-se capaz de reduzir a espessura da camada de óxido Cr_2O_3 .

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	V
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Pilhas a Combustível	3
2.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)	4
2.2.1 Princípio de Funcionamento de uma PaCOS	4
2.2.2 Configuração da PaCOS	7
2.2.3 Componentes de uma PaCOS	9
2.2.3.1 Anodo	10
2.2.3.2 Catodo	11
2.2.3.3 Eletrólito	11
2.2.3.4 Interconector	13
2.2.3.5 Selantes	14
2.3 A Evolução dos Interconectores nas PaCOS	14
2.3.1 Os Interconectores Cerâmicos	15
2.3.2 Os Interconectores Metálicos	19
2.3.3 Critérios para a seleção do interconector da PaCOS-TI	20
2.3.4 Problemas enfrentados por Interconectores Metálicos	30
2.3.4.1 Crescimento excessivo e fragmentação da cromia	30
2.3.4.2 Envenenamento com cromo	31
2.4 Oxidação à alta temperatura	32
2.4.1 Cinéticas de oxidação	35
2.4.2 Crescimento de películas em ligas – oxidação seletiva	38
2.5 Revestimentos	39
2.5.1 Revestimentos de óxido de elementos reativo (OER)	41
2.5.2 Revestimentos de perovskitas condutoras	42
2.5.3 Revestimentos de MAICrYO	44
2.5.4 Revestimentos de Espinélios	45

2.6 Técnicas de Deposição de Filmes	50
2.6.1 Deposição por <i>Spray</i> -pirólise	53
2.6.1.1 Principais etapas da técnica <i>spray</i> -pirólise	54
2.6.1.2 Influência dos parâmetros de deposição	56
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 Produção dos Filmes de Espinélio $MnCo_2O_4$	59
3.1.1 Preparação dos Substratos	59
3.1.2 Preparação da Solução Precursora	60
3.1.2.1 Solução Precursora 1	60
3.1.2.2 Solução Precursora 2	60
3.1.3 Preparação do Sistema e Deposição dos Filmes de Espinélio $MnCo_2O_4$	61
3.1.4 Pré-Tratamento Térmico	63
3.1.5 Tratamento Térmico	63
3.2 Caracterização dos Filmes de Espinélio $MnCo_2O_4$	64
3.2.1 Caracterização Estrutural	64
3.2.2 Análise Térmica	65
3.2.3 Caracterização Morfológica	66
3.2.4 Caracterização Composicional	67
3.2.5 Caracterização Elétrica	67
3.2.6 Determinação da Resistência Específica de Área (REA) pelo método de quatro pontas	68
3.2.7 Teste Oxidativo (avaliação do ganho de massa)	71
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 Definição da superfície do substrato e da temperatura de deposição	72
4.2 Caracterização Estrutural	75
4.3 Comportamento Térmico do filme como depositado	75
4.4 Caracterização Morfológica	82
4.5 Caracterização Composicional	94
4.6 Caracterização Elétrica	95

4.7 Determinação da Resistência Específica de Área (REA) pelo método de quatro pontas	99
4.8 Teste Oxidativo (avaliação do ganho de massa)	101

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de funcionamento de uma PaCOS.	5
Figura 2 - Gráfico comparativo entre algumas características apresentadas por diferentes sistemas de geração de energia elétrica.	7
Figura 3 - Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido do tipo tubular fabricada pela Siemens – Westinghouse.	8
Figura 4 - Possíveis arranjos de uma PaCOS de configuração planar.	8
Figura 5 – Esquema de uma pilha a combustível de óxido sólido planar retangular.	9
Figura 6 – Diagrama da configuração planar de pilha a combustível de óxidos sólidos unitária auto-suportada no eletrólito (a) e no anodo (b).	16
Figura 7 – Diagrama de Ellingham.	33
Figura 8 – Esquematização das difusões catiônica e aniônica.	34
Figura 9 – Curvas de oxidação.	35
Figura 10 – Representação do transporte de massa em um revestimento de óxido condutor sobre uma liga Fe-Cr	41
Figura 11 - Célula unitária da perovskita cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A.	42
Figura 12 – Célula unitária da estrutura cristalina do espinélio.	45
Figura 13 – Comparação entre a condutividade elétrica de alguns espinélios em função da temperatura.	47
Figura 14 – Difratoograma de raios-X para espinélio $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$, sendo $x = -0,5; 0; 0,5; 1,0; 1,5$.	48
Figura 15 – Seção transversal da camada de espinélio $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ sobre o aço inoxidável AISI430. Em (a) após tratamento térmico por 24h a 800 °C em atmosfera de H_2 e em (b) após 100h a 800 °C em ar.	48
Figura 16 – Métodos químicos de deposição de filmes.	50

Figura 17 – Esquema de deposição de filmes por spray-pirólise.	53
Figura 18 – Descrição dos processos de deposição com o aumento da temperatura.	55
Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental para produção de filmes de $MnCo_2O_4$.	58
Figura 20 - Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF	62
Figura 21 – Esquema experimental da medida de Resistência Específica de Área (REA) através da medida de quatro pontas para amostra de aço AISI 444.	69
Figura 22 - Arranjo experimental utilizado nas medidas de Resistência Específica de Área (REA). A amostra de aço AISI 444 revestida apenas em uma face com o filme de espinélio é fixada, com pasta de platina, entre duas telas de platina.	70
Figura 23 - Equipamento do LaMPaC (UFMG) utilizado para medir a resistência específica de área (REA).	70
Figura 24 – Micrografias do aço AISI444 não recoberto, com aumento 108x obtida por microscópio Confocal (a) substrato polido (b) substrato lixado.	72
Figura 25 – Fotografia dos revestimentos depositados a 310 °C em substratos de aço lixado e polido, obtidos após tratamento térmico a 900 °C por 6h em atmosfera ambiente.	73
Figura 26 – Fotografia dos filmes depositados a 250 °C e a 280 °C em substratos lixados, obtidos após tratamento térmico a 900 °C por 6h em atmosfera ambiente.	74
Figura 27 – Fotografia dos revestimentos obtidos para o aço AISI 444, em diferentes temperaturas de deposição (250 °C, 280 °C e 310 °C), com superfícies do substrato em (a) lixadas e em (b) polidas. Todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a 900 °C por 6h.	75
Figura 28 – Difratoograma de raios-X do aço AISI 444 utilizado como substrato para as deposições por <i>spray-pirólise</i> .	76

- Figura 29 - Comparação entre (a) o padrão JCPDS 84-0482 do espinélio MnCo_2O_4 e os difratogramas dos filmes depositados a $280\text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos a tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h (b) a partir da solução precursora 1 (nitrato de Mn + nitrato de Co) (c) a partir da solução precursora 2 (sulfato de Mn + nitrato de Co). 77
- Figura 30 - Comparação entre filmes depositados a $280\text{ }^\circ\text{C}$ a partir da solução 1 (sulfato de Mn + nitrato de Co) (a) com tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h (b) com tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. 78
- Figura 31 - Comparação entre filmes depositados a $280\text{ }^\circ\text{C}$ a partir da solução 2 (nitrato de Mn + nitrato de Co) (a) com tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h (b) com tratamento térmico a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h. 79
- Figura 32 - Comportamento térmico do filme como depositado. 81
- Figura 33 - Micrografias obtidas com microscópio Confocal, com varredura laser, da superfície do filme como depositado, a partir da solução precursora 2, em aumentos de (a) 108x e (b) 430x 82
- Figura 34 – Micrografias obtidas por MO da superfície do aço antes (a) e após (b) o teste oxidativo, e dos filmes de espinélio MnCo_2O_4 depositados a partir das soluções precursoras 1 e 2 e tratados termicamente a 900°C por 5 horas, antes (c, e) e após (d, f) o teste oxidativo, respectivamente, em aumento de 500X. 84
- Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 1 e tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas em aumentos de (a) 1000x e (b) 3000x. 85
- Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas em aumentos de (a) 1000x e (b) 3000x. 85
- Figura 37 - Micrografias obtidas com microscópio Confocal, na varredura laser, da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, em aumento de 108x em (a) vista de topo e (b) vista 3D. 86
- Figura 38 – Micrografias obtidas com microscópio Confocal da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 1 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, após o teste oxidativo, em aumentos de (a) 1075X e (b) 4059X. 87

- Figura 39 – Micrografias obtidas com microscópio Confocal da superfície do filme de espinélio $MnCo_2O_4$ depositado a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, após o teste oxidativo, em aumentos de (a) 1075X e (b) 4059X. 87
- Figura 40 - Imagem 3D obtida com microscópio Confocal, na varredura laser, da superfície do filme de espinélio $MnCo_2O_4$, depositado no substrato de aço inoxidável AISI 444 lixado, a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, em aumento de 1075X. 89
- Figura 41 - Fotografia do substrato lixado de aço inoxidável AISI 444 revestido com o filme depositado a $280^\circ C$, a partir da solução precursora 2, e tratado termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas. 90
- Figura 42 – Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de espinélio $MnCo_2O_4$ depositado a partir da solução precursora 1 (sulfato de Mn + nitrato de Co) e tratado termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, em aumento de 10000X. 91
- Figura 43 – Micrografia obtida no microscópio Confocal da superfície do filme de espinélio $MnCo_2O_4$ depositado a partir da solução precursora 2 (sulfato de Mn + nitrato de Co) e tratado termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, aumento de 10682X. 91
- Figura 44 - Seção transversal obtida por microscopia Confocal, com medida da espessura de $10,7\ \mu m$ do filme, depositado por 20 min, a partir da solução 2, sobre o aço AISI 444 (aumento de 430X). 92
- Figura 45 - Seção transversal obtida por microscopia Confocal, com medida da espessura de $15\ \mu m$ do filme, depositado por 20 min, a partir da solução 2, sobre o aço AISI 444 (aumento de 430X). 93
- Figura 46 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444 tratado termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, em aumentos de (a) 200X e (b) 500X. 95
- Figura 47 – Variação de $\ln(R^{-1}.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados com uso da solução precursora 1 (A) e 2 (B), sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e tratados termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas. 96
- Figura 48 – Variação de $\ln(R^{-1}.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados com uso da solução precursora 1 (A) e 2 (B), sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e tratados termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, os quais foram submetidos ao teste oxidativo. 97

Figura 49 – Variação de $\ln (R^{-1}.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido ao teste oxidativo (A) e não exposto a este (B).	97
Figura 50 – Resistência elétrica de área (REA) das amostras de aço AISI 444 sem e com recobrimento de $MnCo_2O_4$ à 800 °C em atmosfera ambiente no intervalo de 5h a 8,5h.	100
Figura 51 – Resistência elétrica de área (REA) das amostras de aço AISI 444 sem e com recobrimento de $MnCo_2O_4$ à 800 °C em atmosfera ambiente no intervalo de 30h a 75h.	100
Figura 52 - Ganho de massa do aço AISI 444 com e sem recobrimento de $MnCo_2O_4$ a 800 °C por 500 horas.	102
Figura 53 - Gráfico de $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo t do aço AISI 444, sem recobrimento, a 800 °C.	103
Figura 54 - Gráfico de $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo t do aço AISI 444 com recobrimento $MnCo_2O_4$ a 800 °C.	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais tipos de pilhas a combustível e algumas de suas características.	04
Tabela 2 - Principais materiais utilizados para a produção de anodo da PaCOS.	10
Tabela 3 - Principais materiais utilizados para a produção de catodo da PaCOS.	11
Tabela 4 - Principais materiais utilizados para a produção do eletrólito da PaCOS.	12
Tabela 5 - Condutividade elétrica, coeficiente de expansão térmica e resistência mecânica do LaCrO_3 de acordo com alguns dopantes.	15
Tabela 6 - Estimativa de custo de produção, em dólares, por kW de energia produzido para catodo, anodo, eletrólito e interconector das PaCOS	18
Tabela 7 - Características (limitações impostas) dos óxidos formados nas ligas aplicadas como interconector.	22
Tabela 8 - Propriedades de algumas ligas para aplicação em PaCOS-TI, entre a temperatura ambiente e 800 °C	26
Tabela 9 - Recobrimentos aplicados em ligas metálicas para minimizar a corrosão	40
Tabela 10 – Comparação entre os diferentes revestimentos em termos da capacidade de melhorar a condutividade elétrica, a inibição à migração de Cr e redução da taxa de oxidação, bem como a simplicidade do processo de deposição	49
Tabela 11 - Técnicas para revestimento de ligas metálicas encontradas na literatura.	51
Tabela 12 – Vantagens e desvantagens de técnicas de deposição.	52
Tabela 13 – Parâmetros utilizados para a deposição por <i>spray</i> -pirólise.	54
Tabela 14 – Composição Química do aço 444 (Especificação dos Aços, segundo o HandBook Properties and Selection: Irons Steels and High-Performance Alloys – ASM – Vol.1)	59

Tabela 15 – Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes de $MnCo_2O_4$.	63
Tabela 16 - Valores de rugosidade medidos para o aço AISI 444 lixado e polido	73
Tabela 17 – Tamanho de cristalitos para os filmes de espinélio $MnCo_2O_4$ calculados pela equação de Scherrer em função dos parâmetros de tratamento térmico.	80
Tabela 18 – Avaliação composicional para os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados sobre substrato de aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 444 a partir das soluções precursoras 1 e 2 (tratados termicamente a 900°C por 6 horas).	95
Tabela 19 – Energias de ativação do processo de condução para os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados com uso das soluções precursoras 1 e 2, sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e tratados termicamente a 900°C por 6 horas, e para os substratos metálicos, ambos não expostos e expostos ao teste oxidativo.	98
Tabela 20 – Constante parabólica de oxidação na temperatura de 800 °C	103
Tabela 21 - Espessura dos filmes de Cr_2O_3 formados durante a oxidação a 800 °C dos aços AISI 444 sem e com recobrimento de $MnCo_2O_4$	105

LISTA DE SIGLAS

ALE	<i>atomic layer epitaxy</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CCC	cúbica de corpo centrado
CDG (<i>GDC</i>)	Céria dopada com gadolínio
CDS (<i>SDC</i>)	céria dopada com samário
CET	coeficiente de expansão térmica
CFC	cúbica de face centrada
CFLE (<i>LSCF</i>)	cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio
CVD	<i>chemical vapour deposition</i>
CSE (<i>SSC</i>)	cobaltita de samário dopada com estrôncio
DMFC	pilha a combustível com metanol direto
DQV-MO	deposição química em fase vapor a partir de metal-orgânicos
DRX	Difração de Raios X
DLP	Deposição por Laser Pulsado
DTG	Termogravimetria Derivada
DTA	Análise Térmica Diferencial
GNP	<i>glycine-nitrate</i>
GLDEM (<i>LSGM</i>)	galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio
JCPDS	<i>Joint Commite on Powder Diffraction Standards</i>
kW	quilowatt
MW	megawatt
MLE (<i>LSM</i>)	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscopia Óptica
OER	Óxido de elemento reativo
PaCOS-TI	Pilha a combustível de óxido sólido para temperaturas intermediárias
PaCA	Pilha a combustível Alcalina
PaCMP	Pilha a combustível de membrana polimérica
PaCCF	Pilha a combustível de ácido fosfórico
PaCFC	Pilha a combustível de carbonato fundido
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido

PNNL	<i>Pacific Northwest National Laboratory</i>
PVD	<i>physical vapour deposition</i>
REA (ASR)	resistência específica por área
TGA	Análise Termogravimétrica
ZEI (YSZ)	zircônia estabilizada com ítria
ZEE (SSZ)	zircônia estabilizada com escândia

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

Há um grande interesse em pesquisas voltadas para formas alternativas de produção de energia elétrica, com especial atenção para aquelas provenientes de fontes renováveis (Amado *et al.*, 2007). Neste contexto, há uma crescente atração pelo uso de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS), devido à sua baixa emissão de poluentes, flexibilidade quanto a combustíveis e alta eficiência de conversão energética (Wu e Liu, 2010).

As PaCOS normalmente operam em altas temperaturas, da ordem de 500 a 1000°C, proporcionando alta eficiência e boa flexibilidade quanto a combustíveis.

A redução na temperatura de operação da PaCOS foi possível pela diminuição da espessura de seus componentes, confeccionando-os na forma de filmes, reduzindo assim as perdas ôhmicas na pilha. A operação da PaCOS em temperaturas intermediárias (500 a 850°C) possibilita o uso de materiais metálicos para o interconector da pilha, permitindo a redução de custos (Tarôco *et al.*, 2009).

Aços inoxidáveis ferríticos são materiais de baixo custo que formam óxido com boa condutividade elétrica, sendo candidatos a interconectores de PaCOS. Porém, apresentam problemas, como o aumento da resistência elétrica com o tempo de operação e a migração de cromo (Cr) para o catodo da pilha, degradando-o. Uma possível solução seria recobrir o interconector metálico com um filme de espinélio $MnCo_2O_4$, o qual teria a função de barreira estável à migração de Cr para outras partes da pilha (Yang *et al.*, 2007).

A obtenção dos filmes para uso como componentes da PaCOS pode se dar através de diversas técnicas. A técnica de deposição *spray*-pirólise merece destaque nesse âmbito devido à sua simplicidade, maior versatilidade, ser menos onerosa e capaz de produzir filmes estáveis e de alta aderência ao substrato.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de filmes de espinélio de manganês e cobalto sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 444 através da técnica *spray*-pirólise. Foram realizadas caracterizações quanto à morfologia, quanto à estrutura cristalina e quanto ao comportamento à oxidação.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a produção de filmes de espinélio MnCo_2O_4 utilizando a técnica de deposição *spray-pirólise*, visando a aplicação dos filmes como revestimento de interconectores em pilhas do tipo PaCOS para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI).

Os objetivos específicos deste trabalho são destacados a seguir:

- Obter filmes densos, aderentes ao substrato e livres de trincas a partir de variações e controle dos parâmetros de deposição na técnica *spray-pirólise*;
- Investigar nos filmes as propriedades elétricas, estruturais e morfológicas. Investigar também o efeito do tratamento térmico nas propriedades citadas;
- Avaliar, por ensaios de oxidação, a eficiência dos filmes como recobrimentos protetores de interconectores metálicos das PaCOS-TI.

1.3 Justificativas

A principal justificativa para este trabalho é viabilizar a produção de filmes de MnCo_2O_4 utilizando a técnica de deposição *spray-pirólise*, visando a aplicação dos mesmos como revestimentos para interconectores metálicos em pilhas do tipo PaCOS-TI. A produção de filmes para recobrimento de interconectores de aço inoxidável, como protetores para oxidação em alta temperatura, trata-se de um estudo com resultados que ainda não apresentam as características ideais para sua aplicação em pilhas do tipo PaCOS. Além disso, a produção desses filmes com a técnica *spray-pirólise* é ainda pouco comum.

Outras justificativas para o início deste trabalho são destacadas a seguir:

- O sistema de deposição por *spray-pirólise* oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição sofisticados, além de se tratar de uma técnica pouco explorada na produção de revestimentos para interconectores;
- Demonstrar o potencial da técnica *spray-pirólise* e contribuir para viabilizar a produção por completo de uma pilha PaCOS a partir desta técnica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pilhas a Combustível

Uma pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico, que realiza a conversão de energia gerada por uma reação eletroquímica em energia elétrica, sendo um método altamente eficiente de geração de eletricidade e, em alguns casos, de calor. Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás. A partir de 1970 vários tipos de pilhas foram montados, inclusive com algumas empresas já testando como combustível o gás natural. Mas foi na década de 80 que ocorreu um avanço mais intenso desta tecnologia, tornando possível a utilização, ainda em condições experimentais, de pilhas a combustível em veículos particulares e de transporte coletivo, assim como na geração de energia elétrica em larga escala (Amado *et al.*, 2007)

Pilhas a combustível são usualmente classificadas pelo eletrólito empregado, uma vez que este determina a temperatura de operação e o tipo de configuração da pilha. Uma exceção a essa classificação é a DMFC (pilha a combustível com metanol direto), na qual o anodo é alimentado diretamente com metanol, sem a reforma prévia deste. Uma segunda classificação pode ser feita segundo a temperatura de operação. Há assim, dispositivos de temperatura baixa, intermediária e alta. Pilhas a combustível de baixa temperatura ($T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) são 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 temperaturas intermediária e alta operam aproximadamente entre 500 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ e dois tipos diferentes têm sido desenvolvidos: a pilha a combustível de carbonato fundido (MCFC - PaCCF) e a pilha a combustível de óxido sólido (SOFC - PaCOS) (Amado *et al.*, 2007).

A tabela 1 apresenta os diferentes tipos de pilhas a combustível, incluindo sua temperatura de operação, reações nos eletrodos, aplicação, utilização e espécie transportada através do eletrólito.

Tabela 1 – Principais tipos de pilhas a combustível e algumas de suas características (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)

2.2.1 Princípio de Funcionamento de uma PaCOS

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são dispositivos eletroquímicos capazes de converter, de forma direta, energia química em energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes (Nascimento *et al.*, 2009). Estas pilhas têm se mostrado altamente promissoras como fontes de “energia limpa”, pois as emissões de CO₂ são extremamente baixas quando da utilização de combustíveis que possuam carbono em sua composição. Suas partes constituintes são fixas operando livre de ruídos, tornando-as viáveis para uso doméstico, podendo também ser utilizadas em aplicações industriais, estações de geração de eletricidade e até mesmo em veículos automotores (Nascimento *et al.*, 2009). Os combustíveis mais utilizados são hidrogênio e substâncias que através de reforma gerem hidrogênio, como gás natural, hidrocarbonetos, metanol e biogás (Amado *et al.*, 2007).

As altas temperaturas de operação dessas pilhas (600 a 1000 °C) são benéficas no sentido de possibilitar a reforma *in situ* do combustível utilizado, bem como sua aplicação em sistemas de co-geração de energia, aumentando sua eficiência teórica total que pode chegar entre 80 e 85%. Entretanto, essas altas

temperaturas, o contato direto entre materiais de constituições químicas diferentes e a utilização de gases redutores e oxidantes, são alguns dos fatores que impõem severas restrições aos materiais usados na preparação de seus principais componentes.

As estruturas básicas de todas as pilhas a combustível são similares (figura 1). Os dois eletrodos, denominados anodo e catodo, são porosos e estão expostos a um combustível ou a um oxidante, por exemplo, os gases hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Estes eletrodos são conectados eletricamente a um circuito externo e estão separados por um eletrólito denso.

Para que uma pilha a combustível apresente um bom desempenho é fundamental que nos eletrodos sejam criadas interfaces entre três fases (reagentes, eletrólito e catalisador). Portanto, os eletrodos, além de condutores eletrônicos, devem ser porosos para permitir a permeação dos gases até a interface com o eletrólito e apresentar propriedades catalíticas para acelerar as reações eletroquímicas. Devido a sua elevada densidade, o eletrólito é impermeável aos gases que são difundidos nos eletrodos, impedindo que eles se misturem (Amado *et al.*, 2007), (Nascimento *et al.*, 2009).

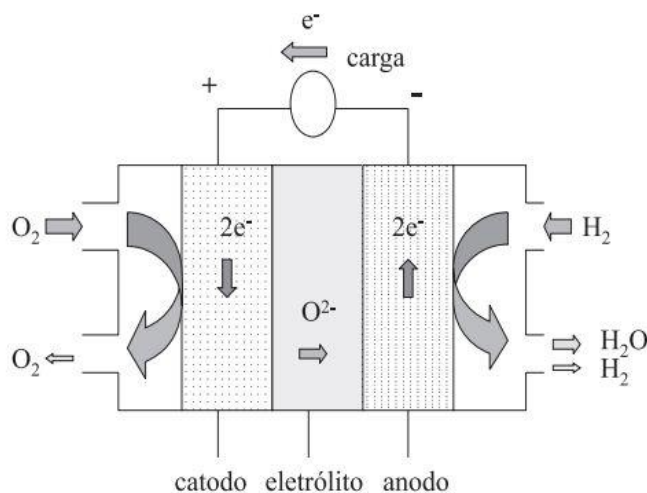


Figura 1 – Esquema do funcionamento de uma PaCOS utilizando H_2 puro como combustível (Amado *et al.*, 2007).

No caso de uma pilha a combustível com eletrólito condutor de íons óxido (O^{2-}) (figura 1), que pode ser uma pilha de alta temperatura ($800 \leq T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) ou temperatura intermediária ($500 \leq T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$), o gás oxigênio é reduzido no catodo, os íons óxido formados entram no eletrólito e são transportados para o anodo, equação (1) (Amado *et al.*, 2007):



No anodo o gás hidrogênio reage liberando elétrons, equação (2):



Os íons O^{2-} deslocam-se pelos eletrólitos até as interfaces eletrólito/anodo onde reagem com H^+ , formando H_2O , um dos produtos da reação da pilha, equação (3), conforme mostrado na figura 1.



Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica. (Tarôco *et al.*, 2009),

Uma PaCOS pode ser projetada para um amplo leque de aplicações, que vão desde pequenas unidades estacionárias, com potência da ordem de KW, até grandes aplicações, na faixa de MW, operando em conjunto com turbinas a gás (Florio *et al.*, 2007).

Comparativamente a outros meios de geração de energia, a PaCOS se destaca por apresentar níveis de emissão de poluentes muito inferiores, entretanto, sua comercialização é inibida devido ao alto custo de sua tecnologia (Florio *et al.*, 2007).

A figura 2 ilustra este fato.

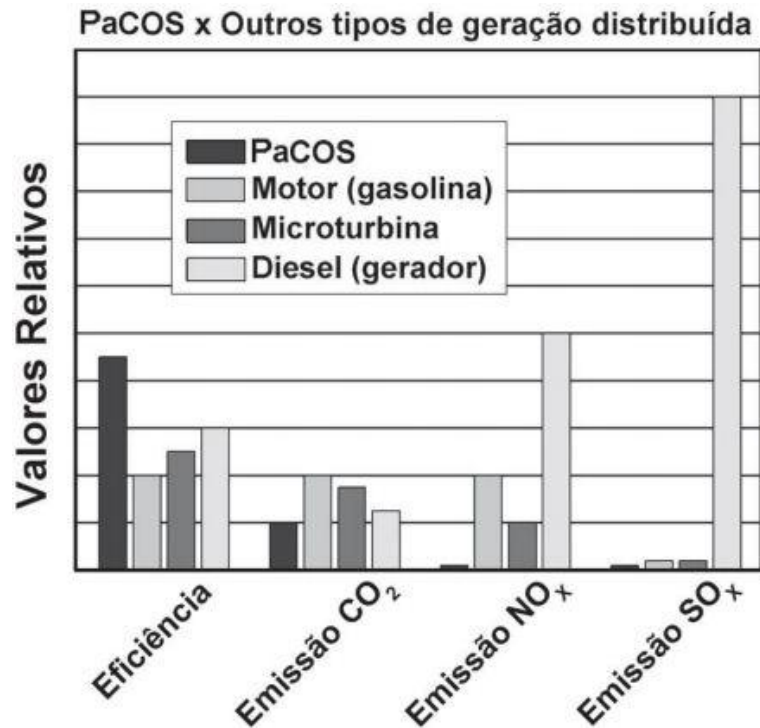


Figura 2 – Gráfico comparativo entre algumas características apresentadas por diferentes sistemas de geração de energia elétrica (Florio *et al.*, 2007).

2.2.2 Configurações de uma PaCOS

A construção de uma PaCOS se dá através do empilhamento de várias camadas de materiais distintos, os quais se encontram no estado sólido, tornando possível uma diversidade de configurações, dependendo do projeto específico da pilha.

O empilhamento das pilhas ou células unitárias pode seguir diferentes configurações, o que altera o fluxo de corrente elétrica e a distribuição e fluxo de gases na pilha completa, influenciando diretamente em seu desempenho. As configurações mais comuns são a planar (circular ou retangular), a tubular e a monolítica, sendo a planar a mais usada, por isso, de maior importância (Tarôco *et al.*, 2009).

O formato tubular, desenvolvido pela Siemens–Westinghouse, tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante. A pilha (figura 3) consiste de um catodo na forma de um tubo cerâmico,

prensado e então sinterizado. Os outros componentes da pilha são depositados, sobre esse tubo, na forma de filmes, geralmente utilizando-se a técnica de deposição eletroquímica em fase de vapor (Amado, *et al.*, 2007).

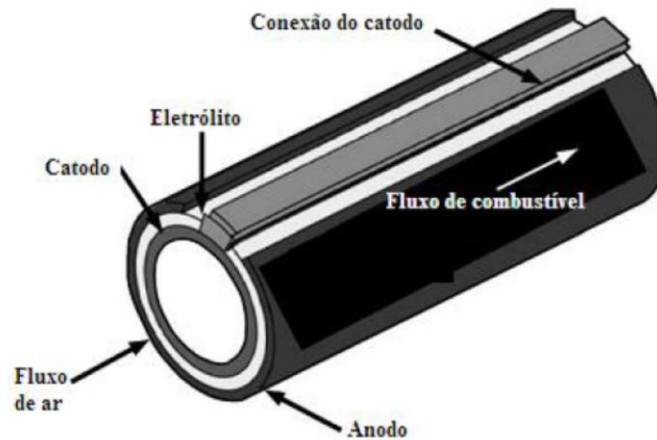


Figura 3 – Esquema de uma PaCOS tubular (Amado *et al.*, 2007).

A configuração tipo planar pode ainda ser subdividida em outras duas, a depender de como a pilha é suportada. Considera-se a configuração planar cuja célula é suportada por um componente interno (auto-suportada), como o catodo, o anodo ou o eletrólito, e aquela cujo suporte é feito por um componente externo, como um substrato metálico poroso ou o próprio interconector (Tarôco *et al.*, 2009; Minh, 2004), assim como mostra a figura 4.

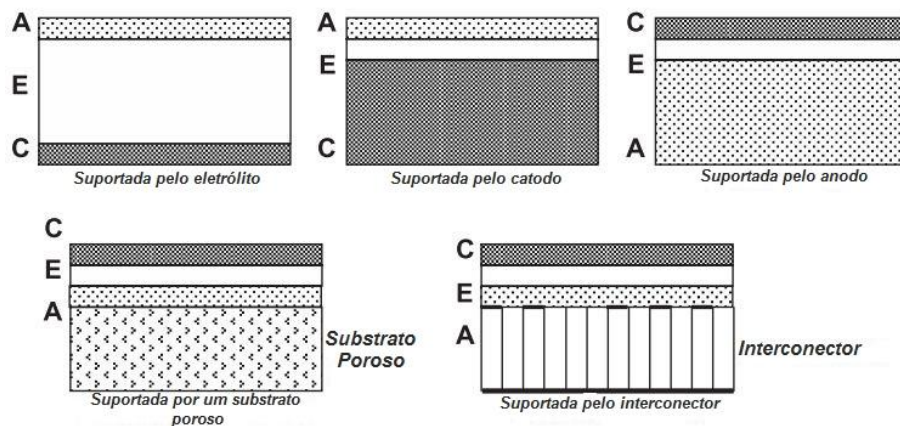


Figura 4 – Possíveis arranjos de uma PaCOS de configuração planar. Adaptada (Minh, 2004).

a necessidade de uma boa compatibilidade física e química entre os materiais com os quais são produzidos esses componentes, visando reduzir problemas como fadiga térmica e corrosão (Nascimento *et al.*, 2009).

2.2.3.1 Anodo

O anodo é o eletrodo da PaCOS no qual ocorrem reações catalíticas entre o gás combustível nele alimentado e os íons O^{2-} que se deslocam do catodo ao anodo através do eletrólito, ocorrendo então, a oxidação do combustível. Este componente ainda faz a transferência de elétrons resultantes da reação de oxidação para o interconector. Normalmente, o anodo é confeccionado em um compósito metalcerâmico (cermeto) de NiO/ZEI (ZEI: zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol) (Nascimento *et al.*, 2009).

Este eletrodo deve atender alguns requisitos para seu bom funcionamento, tais como: ser bom condutor eletrônico, ter alta atividade catalítica, manter-se estável em atmosferas redutoras, possuir CET (coeficiente de expansão térmica) compatível com os outros componentes da pilha, ser razoavelmente poroso (20 a 40% de porosidade), ter espessura menor possível, a fim de minimizar perdas por transferência de massa, e ser capaz de promover reações de reforma interna dependendo do combustível utilizado (Nascimento *et al.*, 2009). A tabela 2 apresenta os materiais usuais para a produção de anodos.

Tabela 2 – Principais materiais utilizados para a produção de anodo da PaCOS (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/YSZ	YSZ $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (x~0,08-0,1)	CuO ₂ /CeO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x CrO ₃	CeO ₂ /GDC
NiO/SSZ	SSZ $(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ (x~0,8)	CuO ₂ /YSZ	La _{1-x} Sr _x Cr _{1-y} M _y *O ₃	TiO ₂ /YSZ
NiO/GDC	GDC $Ce_xGd_{1-x}O_y$ (x~0,8/ y~1,8)	CuO ₂ /CeO ₂ /SDC		
NiO/SDC	SDC $Ce_xSm_{1-x}O_y$ (x~0,8/ y~1,9)			
NiO/YDC	YDC $Ce_xY_{1-x}O_y$ (x~0,8/ y~1,96)			

M* = Mn, Fe, Co, Ni.

2.2.3.2 Catodo

O catodo é o eletrodo no qual ocorre a reação de redução do oxigênio puro ou do ar, a íons O^{2-} . Este componente deve ser poroso, a fim de promover uma intensa transferência de massa para reagentes e produtos gasosos. O adequado desempenho do catodo dependerá de sua condutividade eletrônica e iônica (as quais devem ser elevadas), compatibilidade química com os demais componentes da PaCOS e estabilidade em atmosferas oxidantes (Nascimento *et al.*, 2009).

Os materiais do catodo mostram comportamento variado, a depender da temperatura em que se encontram, da morfologia de seus grãos, de sua microestrutura e do processo de deposição utilizado. A tabela 3 apresenta os materiais usuais para a produção de catodos, dentre os quais se destaca a manganita de lantânio dopada com estrôncio – MLE (LSM) (Nascimento *et al.*, 2009).

Tabela 3 – Principais materiais utilizados para a produção de catodo da PaCOS (Nascimento *et al.*, 2009)

Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no estrôncio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no gadolínio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no ítrio	Fórmula química representativa
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \sim 0,2$)	SSC	$Sm_xSr_{1-x}CoO_3$ ($x \sim 0,5$)	GSC	$Gd_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x \sim 0,2$)	YSCF	$Y_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$ ($y = 0,7 / x \sim 0,3 - 0,8$)
LSF	$La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x \sim 0,2$)	NSC	$Nd_xSr_{1-x}CoO_3$ ($x \sim 0,8$)	GSM	$Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \sim 0,3 - 0,6$)	YCCF	$Y_{1-x}Ca_xCo_yFe_{1-y}O_3$ ($x = 0,2 / y \sim 0,1 - 0,7$)
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ ($x \sim 0,4 / y \sim 0,2$)	BSCCu	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$			YBCu	$YBa_2Cu_3O_7$

2.2.3.3 Eletrólito

O eletrólito realiza o transporte do íon O^{2-} do catodo para o anodo, onde há a oxidação do gás combustível e a geração de uma corrente elétrica. Três materiais são mais comumente utilizados para a produção de eletrólitos, são eles:

zircônia estabilizada com ítria – ZEI (YSZ), céria dopada com gadolínio – CDG (GDC) e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio – GLDEM (LSGM), sendo que o de maior interesse é a ZEI, devido à sua alta estabilidade e condutividade iônica (Nascimento *et al.*, 2009). No entanto, a CDG desperta mais interesse para uso como eletrólito de PaCOS-TI. A alta condutividade iônica da ZEI é atribuída à presença da ítria (Y_2O_3), a qual tem a função de produzir vacâncias de oxigênio na rede cristalina da zircônia, além de estabilizar sua estrutura cúbica. Para que o eletrólito tenha o desempenho esperado é necessário que ele apresente algumas características, tais como: alta condutividade iônica, menor condutividade eletrônica possível, ser estável em atmosferas oxidantes e redutoras, não apresentar permeabilidade a gases e possuir CET compatível com os demais componentes da pilha (Nascimento *et al.*, 2009). A tabela 4 apresenta os materiais usuais para a produção de eletrólitos.

Tabela 4 – Principais materiais utilizados para a produção do eletrólito da PaCOS (Nascimento *et al.*, 2009).

Materiais baseados no zircônio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no cério	Fórmula química representativa	Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa
YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x \sim 0,08 - 0,1$)	GDC	$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$	LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ($x \sim 0,9 / y \sim 0,8$)
SSZ	$(ZrO_2)_2x(Sc_2O_3)_{1-x}$ ($x \sim 0,8$)	SDC	$Ce_xSm_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,9$)	LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ($x \sim 0,8 / y \sim 0,8 / z \sim 0,085$)
CaSZ	$Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	YDC	$Ce_xY_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,96$)	LSGMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$ ($x \sim 0,8 / y \sim 0,5 / z \sim 0,4$)
		CDC	$Ce_xCa_{1-x}O_y$ ($x \sim 0,9 / y \sim 1,8$)	LSGMCF	$La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,32}Mg_{0,08}Co_{0,2}Fe_{0,4}O_3$

2.2.3.4 Interconector

Os interconectores, ou placas bipolares, são os componentes que realizam a conexão elétrica entre as diversas pilhas unitárias de uma pilha a combustível de óxido sólido. Por se localizar entre o anodo e o catodo, o interconector acaba por fazer a separação física entre o gás combustível e o comburente (Nascimento *et al.*, 2009).

Para que opere de maneira adequada, é o componente que apresenta as maiores exigências. O interconector deve atender a rigorosos requisitos, os quais são (Nascimento *et al.*, 2009), (Tarôco *et al.*, 2009), (Zhu *et. al*, 2003):

- a) elevada resistência à oxidação e redução na temperatura de trabalho da pilha a combustível;
- b) estabilidade a gases quimicamente distintos;
- c) apresentar alta condutividade eletrônica, com valor de resistência específica por área (REA) aceitável sendo inferior a $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- d) apresentar alta condutividade térmica para uma distribuição uniforme de calor na pilha, permitindo que o calor gerado no catodo seja conduzido para o anodo;
- e) ser denso e, por conseguinte, ser impermeável a gases para minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da pilha;
- f) ter um coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com o eletrólito e os eletrodos (aproximadamente $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) desde a temperatura ambiente à temperatura de operação da pilha para evitar tensões mecânicas;
- g) ser quimicamente inerte com os eletrodos, eletrólito e o material de contato elétrico;
- h) ser de fácil fabricação, com baixo custo, para viabilizar a comercialização das PaCOS.

São fabricados com materiais cerâmicos (para pilhas que operam em alta temperatura $850 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) ou ligas metálicas resistentes ao calor (para pilhas que operam em temperaturas intermediárias $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2.3.5 Selantes

Os selantes são responsáveis pela vedação das pilhas unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à pilha. Os requisitos que esse componente deve atender são: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e estabilidade física e química a altas temperaturas. Os materiais mais utilizados como selantes em PaCOS são vidros e compósitos vitrocerâmicos (Nascimento *et al.*, 2009)

2.3 A Evolução dos Interconectores nas PaCOS

Devido à alta temperatura de operação e atmosfera altamente oxidante, os materiais utilizados nas PaCOS devem ser criteriosamente selecionados. Dentre todos os componentes, o interconector elétrico é o que possui maiores restrições em sua escolha e isso é refletido no seu custo. Aproximadamente 60% do custo de produção das PaCOS é referente aos materiais que realizam as interconexões elétricas (Junwei, 2002; Garcia, 2012).

Assim, o desenvolvimento de interconectores elétricos mais baratos é, sem dúvida, uma forma de diminuir os custos de produção das PaCOS e viabilizar a sua comercialização.

Os materiais utilizados para aplicação como interconectores em pilhas a combustível de óxido sólido consistem em dois tipos: os materiais cerâmicos e as ligas metálicas resistentes à oxidação.

2.3.1 Os Interconectores Cerâmicos

As pesquisas em materiais interconectores se concentraram nas últimas décadas em óxidos de metais de terras raras com a estrutura perovskita. Entretanto, poucos óxidos podem satisfazer os rigorosos requisitos deste componente e possíveis materiais são o YCrO_3 e o LaCrO_3 (Nascimento *et al.*, 2009).

A cromita de lantânio, dopada com íons de metais alcalinos terrosos, se destacou como material mais adequado para este componente (Zhu *et al.*, 2003), (de Florio *et al.*, 2004). Em primeiro lugar, por apresentar elevada condutividade elétrica (varia de 1 a 35 Scm^{-1} dependendo do tipo de dopagem) sob as condições de operação da PaCOS, se comparada a outros materiais cerâmicos. Em segundo lugar, pelo fato do ponto de fusão da LaCrO_3 ser 2.783 K e o material permanecer estável no ambiente do catodo e do anodo. E, por fim, por possuir um coeficiente de expansão térmica (CET) $9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valor próximo dos demais componentes da PaCOS (Wu *et al.*, 2010).

A cromita de lantânio é um condutor do tipo p; sua condutividade está relacionada a um pequeno salto de polarons que ocorre quando a pilha é aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C a baixas pressões parciais de oxigênio (10^{-18} atm). A condutividade desse material pode ser aumentada quando íons de valências menores (Ca, Mg, Sr, etc) substituem o La^{3+} ou Cr^{3+} . Em geral os problemas mais comuns com os interconectores à base de cromita de lantânio estão relacionados ao alto custo do material, problemas de sinterização e empenamentos (Nascimento *et al.*, 2009).

Com o objetivo de otimizar a condutividade elétrica e o coeficiente de expansão térmica, foram feitos diversos tipos de substituições nos sítios catiônicos do LaCrO_3 . Vários trabalhos mostram os efeitos destas substituições nas propriedades da cromita de lantânio e a sua dependência com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio (de Florio *et al.*, 2004).

A tabela 5 ilustra a influência de dopantes na condutividade elétrica, no valor de expansão térmica e na resistência mecânica.

Tabela 5. Condutividade elétrica, coeficiente de expansão térmica e resistência mecânica do LaCrO_3 de acordo com alguns dopantes. 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 (S cm^{-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 1000 °C (MPa)	-	-	77 (em ar)	20-60 (em ar) 50-60 (em H_2)

De maneira geral, a condutividade elétrica das cromitas dopadas é consideravelmente menor em atmosferas redutoras e, portanto, um gradiente de condutividade elétrica é estabelecido no interconector durante o funcionamento da PaCOS. Coincidentemente, o valor efetivo da condutividade elétrica do LaCrO_3 dopado é suficientemente alto para a operação da PaCOS a temperaturas maiores que 800 °C. Entretanto, para temperaturas menores, a condutividade elétrica é substancialmente menor, o que, em princípio, torna inviável a utilização destes materiais em pilha a combustível de temperaturas intermediárias (de Florio *et al.*, 2004).

Dentre as principais configurações de pilhas planares, as pilhas suportadas no eletrólito geralmente utilizam uma camada de ZEI de forma quadrada ou circular com área entre ~ 25 e 100 cm^2 e espessura entre 100 e 200 μm (figura 6a). Devido à espessura relativamente grande do eletrólito e conseqüentemente maior resistência elétrica, essa configuração opera em temperaturas situadas entre 850 e 1000 °C. Nesse caso se faz necessário o uso de interconectores à base de LaCrO_3 , os quais são obtidos, geralmente, por processo cerâmico tradicional, como compactação ou colagem por fita (“tape casting”), seguido de tratamento térmico de sinterização (de Florio *et al.*, 2007).

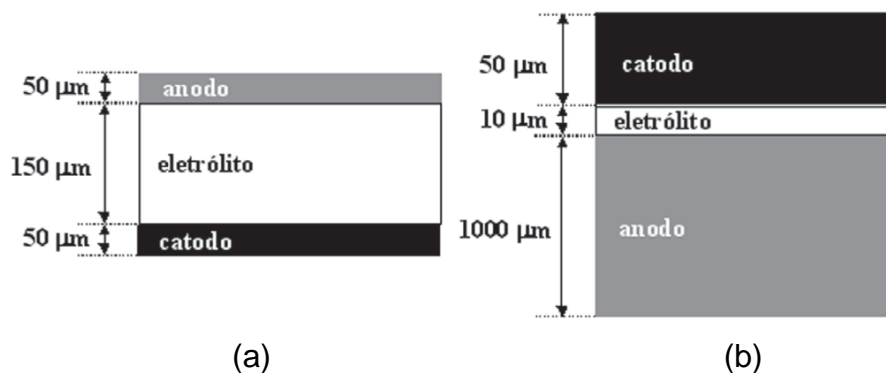


Figura 6. Diagrama da configuração planar de pilha a combustível de óxidos sólidos unitária auto-suportada no eletrólito (a) e no anodo (b) (de Florio *et al.*, 2007).

A principal vantagem dessa configuração é a longevidade do sistema, já que os interconectores cerâmicos são relativamente estáveis em atmosferas redutoras e oxidantes, não apresentando corrosão ou degradação significativas durante longos períodos de tempo (Singhal *et al.*, 2004).

No entanto, existe uma clara tendência por parte das empresas envolvidas com a tecnologia de PaCOS na utilização de interconectores metálicos (ligas à base de Cr ou Fe), já que os interconectores cerâmicos têm um custo elevado e apresentam diferentes coeficientes de expansão térmica em atmosferas redutoras e oxidantes. Além disso, eles têm baixos valores de condutividades térmica e elétrica e são difíceis de conformar se comparados aos interconectores metálicos (de Florio *et al.*, 2007).

A utilização de interconectores metálicos, por outro lado, implica na redução da temperatura de operação da pilha, cujo principal empecilho é a redução da cinética nas reações eletroquímicas, aumentando dessa forma as polarizações por ativação e por queda ôhmica, além da redução da energia térmica extraída que pode ser utilizada para a alimentação de turbinas ou trocadores de calor. Apesar da boa condutividade térmica dos metais, que reduz os gradientes de temperatura do empilhamento e da entrada e saída de gases na pilha, os altos coeficientes de expansão térmica das ligas metálicas, se comparados com o da ZEI, consistem em outro fator complicador para sua utilização (de Florio *et al.*, 2007).

Como a resistência elétrica do eletrólito é o maior obstáculo para a redução da temperatura de operação das PaCOS, um dos principais focos das empresas e também um dos maiores desafios na tecnologia cerâmica é a produção de eletrólitos finos, densos e mecanicamente resistentes (figura 6b). Nesse caso, o suporte da pilha passa para um dos eletrodos e o anodo à base de níquel é o mais favorecido. Devido a sua boa condutividade elétrica, um anodo espesso (de ~ 0,5 até 1,5 mm) de ZEI/Ni não adiciona resistência elétrica considerável à pilha; além disso, esses compostos cerâmica-metal apresentam boa estabilidade mecânica, permitindo a fabricação de componentes com maiores dimensões. Essa configuração auto-suportada no anodo é adotada por várias empresas: General Electric (EUA), Global Thermoelectric/Versa Power (Canadá), entre outras (Florio *et al.*, 2007).

A tabela 6 apresenta o custo, em dólares, pela quantidade de energia gerada em kW por uma PaCOS suportada pelo anodo. O custo de produção dos interconectores elétricos a base de cromita de lantânio é cerca de 10 vezes maior do que a soma de todos os outros componentes.

Tabela 6 - Estimativa de custo de produção, em dólares, por kW de energia produzido para catodo, anodo, eletrólito e interconector das PaCOS. (adaptada de Junwei, 2002)

Componentes das PaCOS	Custo por potência produzida (\$/kW)
Anodo (500 μm) Ni/ZrO ₂	11,67
Eletrólito (10 μm) ZEI	0,40
Catodo (50 μm) LaMnO ₃	2,30
Interconector cerâmico (2,5 mm) LaCrO ₃	137,50
Interconector metálico (2,5 mm) Aço Inoxidável	6,67
Interconector metálico (2,25 mm) Crofer APU 22	~ 25

O alto custo, a baixa plasticidade inerente aos materiais cerâmicos e a diminuição da temperatura de operação para valores entre 500 e 800°C, possibilitou o desenvolvimento de novos materiais como metais ou ligas metálicas para a substituição dos interconectores cerâmicos nas PaCOS-TI.

Como pode ser observado, na tabela 6, apesar do custo de produção dos interconectores metálicos ser menor, se comparado aos interconectores cerâmicos, este custo ainda é elevado, pois, corresponde ao dobro da soma dos demais componentes. Assim, otimizar o custo dos interconectores elétricos metálicos é um desafio fundamental para minimizar o valor de produção das PaCOS (Garcia, 2012).

2.3.2 Os Interconectores Metálicos

O progresso na tecnologia de fabricação de PaCOS permitiu a operação da pilha em menores temperaturas sem comprometer seu desempenho. Em temperaturas mais baixas, entre 500 °C e 800 °C (PaCOS-TI), materiais metálicos podem ser utilizados como interconectores apresentando as seguintes vantagens: menor custo, maior condutividade elétrica ($\sim 10^5 \text{ Scm}^{-1}$) e térmica, estabilidade mecânica e facilidade de fabricação (Wu *et al.*, 2010), (Zhu *et al.*, 2003).

As perdas ôhmicas no interconector metálico são pequenas o bastante para serem negligenciadas. A excelente condutividade térmica permite que o calor produzido no catodo seja facilmente transportado para o anodo onde reações de reforma do combustível ocorrem, elimina o gradiente térmico através dos componentes possibilitando acomodar tensões térmicas. Além disso, o material metálico não apresenta deformação ou falha quando exposto a atmosferas redutoras e oxidantes (Wu *et al.*, 2010), (Zhu *et al.*, 2003).

Entretanto, selecionar a liga apropriada para satisfazer os critérios necessários aos interconectores, apresenta desafios. Nos últimos anos, a avaliação de diferentes ligas de alta temperatura para a aplicação como interconector foi tema de muitos estudos (Shaigan *et al.*, 2010).

Desde que, inevitavelmente, uma camada de óxido se forma sobre a superfície dos metais quando submetidos a atmosferas oxidantes, a situação ideal é que os interconectores metálicos possuam uma suficiente resistência à oxidação para um de tempo de operação da PaCOS projetado para 40.000h (Zhu *et al.*, 2003). Ao mesmo tempo, as camadas de óxido desenvolvidas devem possuir uma condutividade eletrônica suficientemente elevada, devem ser quimicamente estáveis, apresentar boa aderência ao substrato e, especialmente, lento crescimento. Não há atualmente nenhuma liga de baixo custo comercial disponível que preencha todos esses requisitos (Zhu *et al.*, 2003)

2.3.2.1 Ligas metálicas resistentes à oxidação a altas temperaturas

Muitos metais, ou mesmo as ligas metálicas, além de possuírem coeficientes de expansão térmica muito superior aos dos outros componentes da pilha, apresentam problemas relacionados à corrosão devido às altas temperaturas de operação das PaCOS. Dessa maneira, somente ligas que são resistentes à oxidação a temperaturas muito elevadas podem ser utilizadas. A resistência à oxidação em alta temperatura é a primeira exigência que uma liga candidata deve apresentar, pois o interconector opera em elevadas temperaturas na presença do gases reagentes, ar e combustível (Shaigan *et al.*, 2010).

Em termos de composição química, as principais ligas resistentes à oxidação a altas temperaturas que estão sendo estudadas para aplicação como interconector na pilhas do tipo PaCOS-TI podem ser classificadas como: (a) Ni-Fe e superligas de cobalto, (b) ligas à base de cromo e (c) ligas à base de ferro e carbono contendo cromo, ou seja, aços inoxidáveis. Todas estas ligas tipicamente contêm cromo e/ou alumínio (podem também conter silício (SiO_2), mas é muito menos usado) para fornecer resistência à oxidação pela formação de camadas protetoras de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de óxido de alumínio (Al_2O_3), respectivamente (Bastidas, 2006) (Wu *et al.*, 2010).

Geralmente, a altas temperaturas, as ligas formadoras de Al_2O_3 e SiO_2 são mais resistentes à oxidação que as ligas formadoras de Cr_2O_3 , contudo as camadas de óxido de alumínio e de óxido de silício apresentam muito menor condutividade elétrica quando comparadas com as ligas que formam Cr_2O_3 (Zhu *et al.*, 2003).

Devido à alta condutividade do Cr_2O_3 ($5,0 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) se comparada com a condutividade do óxido Al_2O_3 ($2,10 \times 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$) os principais interconectores metálicos estudados são as ligas contendo um alto teor de Cr (entre 16 e 30 % em peso) (Garcia, 2012).

Para as formadoras de cromia, deve haver cromo suficiente na liga para formar uma camada de óxido contínua e, assim, fornecer efetivamente resistência à oxidação sob as condições de operação da PaCOS. O conteúdo de alumínio nessas ligas deve ser controlado num mínimo para evitar a formação de uma contínua camada de alumina, em virtude de sua natureza isolante (Wu *et al.*, 2010).

- Superligas à base de níquel e ferro

Nas superligas à base níquel e ferro, o conteúdo mínimo de cromo necessário para garantir a formação de uma camada de proteção contínua de Cr_2O_3 é aproximadamente 20-25% Cr. Contudo, há poucas superligas apropriadas com um conteúdo de cromo maior que 18% (Bastidas, 2006).

Comparadas com as ligas à base de Fe-Cr, as ligas à base de Ni-Cr (ligas do tipo Inconel) sempre demonstraram melhor resistência à oxidação e uma camada protetora com satisfatória condutividade elétrica. Além disso, as ligas à base de Ni são mecanicamente mais fortes. O principal problema das ligas à base de Ni-Cr é o descasamento de seu CET (entre 17 e $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) com os outros componentes da pilha (Wu *et al.*, 2010).

- Ligas à base de cromo

Ligas à base de cromo foram usadas para substituir a LaCrO_3 . Uma liga representativa é a Ducrolloy ($\text{Cr-5Fe-1Y}_2\text{O}_3$) que foi especialmente projetada pela Plansee Company para se ajustar aos coeficientes de expansão térmica de outros componentes da PaCOS (Wu *et al.*, 2010)

Ligas a base de cromo são favorecidas como material interconector em virtude de sua moderada resistência à oxidação. E um aspecto mais relevante é que entre os óxidos metálicos, o Cr_2O_3 é, comparativamente, o de mais baixa resistividade elétrica em elevadas temperaturas (Zhu *et. al*, 2003). Contudo, devido ao elevado teor de Cr destas ligas, o envenenamento do catodo com o cromo e o excessivo crescimento da camada de cromia são inevitáveis. E o crescimento excessivo da camada de Cr_2O_3 irá causar a sua escamação (fragmentação) com os ciclos térmicos (Wu *et al.*, 2010).

O coeficiente de expansão térmica (CET) e a máxima temperatura de escamação de vários óxidos são fornecidos, juntamente com os valores de resistividade elétrica, na tabela 7.

Tabela 7 - Características (limitações impostas) dos óxidos formados nas ligas aplicadas como interconector (Zhu *et al.*, 2003).

Óxido	Coeficiente de expansão térmica (25 – 1000 °C) x 10 ⁻⁶ /°C	Limite de escamação (°C)	Resistividade Elétrica (Ω.cm) a 25 °C	Resistividade Elétrica (Ωcm)
SiO_2	0,5	1750	1×10^{14}	7×10^6 a 600 °C
Al_2O_3	8	1450	3×10^{14}	5×10^8 a 700 °C
Cr_2O_3	9,6	1100	$1,3 \times 10^3$	1×10^2 a 800 °C
NiO	14	850	1×10^{13}	5 - 7 a 900 °C
CoO	--	700	1×10^8	1 a 950 °C
MgO	15,6	1500	$5,5 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^7$ a 800 °C
TiO_2	7 - 8	600	1×10^{11}	1×10^2 a 900 °C

Os benefícios e limitações das ligas formadoras de cromia podem ser generalizados como segue:

Máxima temperatura de escamação refere-se à temperatura teórica acima da qual a película de óxido começa a se desintegrar. A tabela 6 revela que a temperatura de escamação do Cr_2O_3 (1100 °C) é bem maior que a faixa de temperatura de aplicação a que destina. Nota-se também que Al_2O_3 , SiO_2 e MgO são óxidos mais isolantes em temperaturas elevadas. Portanto, a formação destes sobre o interconector são menos desejadas (Zhu *et al.*, 2003).

Outro fato atraente das ligas à base de cromo para o uso como interconector é que elas possuem coeficiente de expansão térmica com valor próximo dos componentes cerâmicos da PaCOS (por exemplo, ZEI).

A vantagem da maior condutividade da Cr_2O_3 é, no entanto, em parte perdida por sua rápida taxa de crescimento, que geralmente é de quatro ordens de magnitude maior que a da alumina. Em particular, a difusividade do Cr ocorre de forma mais significativa que a do Al em temperaturas superiores a 700 °C. Portanto, um aumento da condutividade elétrica e uma queda da taxa de crescimento do óxido são objetivos contraditórios e deve se procurar um compromisso aceitável entre ambas (Zhu *et al.*, 2003).

Para promover a sua resistência à oxidação, assim como a aderência da película ao substrato metálico, as ligas formadoras de cromia, comercialmente disponíveis para alta temperatura, contêm pequenas quantidades de elementos reativos, tais como Y, Ce, La, Zr, na forma de metais ou seus óxidos (Zhu *et al.*, 2003).

- Aços inoxidáveis

São ligas Fe-C que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos; existem milhares de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes (Callister, 2002).

O termo aço inoxidável é empregado para identificar uma família de aços que possui como principal elemento de liga o cromo. Este elemento, garante ao material, elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta em

oxidar-se em diferentes meios. O teor mínimo de 10,5% em massa de cromo garante resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Este teor é resultado de estudos realizados com ligas Fe-Cr em condições de corrosão atmosférica (Pardini, 2008).

Os aços inoxidáveis não são absolutamente imunes à corrosão em todos os ambientes, mas são menos corrosíveis e mais resistentes a ataques corrosivos do que os aços comuns (Huntz *et al.*, 2007).

A maioria dos metais existe na natureza no estado combinado, por exemplo, como óxidos, sulfuretos, carbonatos, ou silicatos. No estado metálico as energias dos metais são maiores e, por isso, há uma tendência espontânea dos metais para reagirem quimicamente e formarem compostos. Por exemplo, os óxidos de ferro encontram-se vulgarmente na natureza e, com o auxílio de energia térmica, podem ser reduzidos a ferro metálico, o qual está num estado de energia superior. Há, por isso, tendência para o ferro metálico regressar espontaneamente a óxido de ferro por meio da corrosão (formação de ferrugem), para que deste modo possa ficar num estado de menor energia (Smith, 1998).

Para prevenir a corrosão do aço, é necessário proteger sua superfície através da aplicação de tintas a óleo ou filmes não porosos.

Quando o cromo se encontra em solução sólida, isto é, dissolvido na rede do ferro (e não na forma de carbonetos de cromo), este previne a formação de ferrugem, o que confere ao aço inoxidável, considerável resistência à corrosão. Esta resistência é proveniente da formação de uma fina película de óxidos na superfície do aço, que protege o metal base de processos corrosivos em diferentes meios agressivos, esta camada é conhecida como camada passiva (Giosa, 2003).

A formação da fina e resistente película de óxido de cromo (Cr_2O_3) a camada passiva, é praticamente instantânea e espontânea. Ela ocorre quando há presença de cromo e oxigênio. Esta película apresenta como características aderência, continuidade, alta resistividade elétrica e praticamente ausência de porosidade, que tornam a película de óxido de cromo protetora, sendo portanto

responsáveis pela resistência dos aços inoxidáveis a diferentes meios corrosivos (Gentil, 2003).

A adição controlada de elementos de liga (Cr, Ni, Mo, Ti, Nb, etc.) aos aços inoxidáveis permite uma grande diversidade de tipos de aços inoxidáveis, cada um deles originando atributos específicos com relação à resistência mecânica e possibilidade de resistir a diferentes meios. Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado (Pardini, 2008).

Segundo denominação do “American Iron and Steel Institute” (AISI), as cinco famílias são (www.steel.org):

- Aços inoxidáveis martensíticos (série 400), com 12-17% Cr e 0,1-1,0% C;
- Aços inoxidáveis ferríticos (série 400), com 10,5-27% Cr e baixo C;
- Aços inoxidáveis austeníticos (séries 200 e 300), com 17-25% Cr e 6-20% Ni;
- Aços inoxidáveis duplex, com 23-30% Cr, 2,5-7% Ni e adições de Ti ou Mo;
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (série 600), que podem ter uma base austenítica ou martensítica, com adições de Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N.

O comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis depende do tipo e da quantidade dos elementos de liga. O conteúdo mínimo de Cr necessário para desenvolver uma película de Cr_2O_3 contínua que pode proteger efetivamente a superfície do aço contra ataques posteriores é aproximadamente 20%. Em aços inoxidáveis com conteúdo de Cr menor que 18%, são formados óxidos menos protetores (Pardini, 2008).

Dentre os aços inoxidáveis, os ferríticos merecem atenção especial na tecnologia da PaCOS-TI. São ligas Fe-Cr contendo de 10,5 a 27% em massa de cromo e teor de carbono em geral abaixo de 0,1%. Na temperatura ambiente, são formados basicamente por uma matriz ferrítica (α), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).

As vantagens apresentadas pelos aços inoxidáveis ferríticos para sua utilização na fabricação de interconectores são destacadas a seguir.

2.3.2.2 Critérios para a seleção do Interconector da PaCOS-TI

Para definir melhor a aplicabilidade das ligas metálicas como interconectores em PaCOS-TI, é necessário avaliar as mesmas em propriedades relevantes que se correlacionam diretamente com os requisitos necessários para um interconector. Estas propriedades incluem: (i) CET; (ii) resistência à oxidação; (iii) custo.

O coeficiente de expansão térmica (CET) tem uma forte relação com a estrutura cristalina. A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) tem um CET menor que a estrutura cúbica de face centrada (CFC) (Bastidas, 2006). A tabela 8 apresenta a diferença entre as ligas metálicas em relação às suas estruturas e os coeficientes de expansão térmica.

Tabela 8 - Propriedades de algumas ligas para aplicação em PaCOS-TI, entre a temperatura ambiente e 800 °C. Adaptada (Bastidas, 2006) (Conceição, 2012)

Ligas	Estrutura cristalina	CET ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	Resistência à oxidação	Resistência mecânica	Custo
Ligas à base de cromo	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 à base de níquel	CFC	14,0 – 19,0	Excelente	Alta	Alto

A diferença entre os CET de componentes adjacentes na PaCOS conduz a uma tensão térmica (σ), a qual pode ser estimada pela equação (4)

$$\sigma = E\Delta\alpha\Delta T \quad (4)$$

onde E é o módulo de elasticidade de Young do interconector; $\Delta\alpha$ é a diferença no CET entre o interconector e os componentes adjacentes; e ΔT é a variação na temperatura experimentada pelo conjunto (Bastidas, 2006).

Na teoria da oxidação de Wagner, assume-se que durante a oxidação, o transporte de íons de oxigênio e/ou cátions metálicos através da película de óxido ocorre pelo processo de difusão. Desta maneira, o crescimento da camada de óxido segue uma bem conhecida lei parabólica. E tem sido provado experimentalmente que a lei parabólica de crescimento da película é válida praticamente para todos os casos em que essa película é espessa e homogênea. (Wu *et al.*, 2010).

Em relação às outras ligas metálicas, os aços inoxidáveis ferríticos estão sendo selecionados para aplicação como interconectores em pilhas do tipo PaCOS-TI pelos seguintes motivos (Shaigan *et al.*, 2010) (Fergus, 2005) (Korb, 2011):

- as ligas à base de níquel têm maior resistência à oxidação em relação aos aços inoxidáveis ferríticos, contudo apresentam maiores coeficientes de expansão térmica, ou seja, podem gerar tensão térmica e a fissura da pilha durante seu funcionamento em virtude da incompatibilidade entre o interconector e os outros componentes;

- os aços inoxidáveis austeníticos, pela mesma razão das ligas à base níquel, apresentam maiores coeficientes de expansão térmica devido a sua estrutura cristalina, cúbica de face centrada (CFC) e, além disso, apresentam menor condutividade elétrica em relação aos aços inoxidáveis ferríticos;

- o teor insignificante de níquel (inferior a 1%) dos aços ferríticos faz com que este material tenha um preço muito competitivo (enquanto que as ligas de cobalto apresentam alto custo).

Os aços inoxidáveis ferríticos, portanto, permanecem como única classe de ligas metálicas, dentre as listadas na tabela 8, candidatas devido ao CET, mais próximo dos outros componentes da pilha, por sua excelente conformação e seu baixo custo (Shaigan *et al.*, 2010).

2.3.2.3 Desenvolvimento de novas ligas

Inicialmente, aços inoxidáveis ferríticos comerciais baratos tais como o AISI-SAE série 400 (por ex., 430, 434, 444 etc) eram avaliados extensamente como interconectores em PaCOS. Contudo, a REA de tais aços aumenta rapidamente com a oxidação e isto é atribuído à pobre adesão óxido/metalo, à segregação de óxidos isolantes (sílica, por ex.) na interface metal-óxido, à “esfoliação” da camada de óxido como um resultado de defeitos interfaciais combinados tensões de origem térmica (Shaigan *et al.*, 2010).

Para superar o inconveniente associado ao uso dos aços inoxidáveis ferríticos comuns, que não possuem composição adequada, algumas ligas especiais foram desenvolvidas especificamente para a aplicação como interconector. A reduzida quantidade de impurezas, particularmente Si e Al, e a adição de elementos reativos são características comuns das ligas recentemente desenvolvidas. Exemplos de aços inoxidáveis ferríticos especialmente desenvolvidos incluem E-brite, Crofer 22 APU, ZMG232 e ZMG232L. Todas estes aços contêm menores níveis de C, S, P, Mn e Si e maiores concentrações de Cr em comparação com os aços típicos anteriormente utilizados (Shaigan *et al.*, 2010). Por se tratarem de ligas metálicas especialmente desenvolvidas para aplicação como interconectores de PaCOS-TI, elas apresentam inicialmente um alto custo agregado.

Em um artigo de revisão sobre recentes progressos no uso de revestimentos para aços inoxidáveis e o desenvolvimento de novas ligas, visando aplicação como interconectores em PaCOS, Shaigan e colaboradores apresentam características das ligas E-brite, Crofer 22 APU, ZMG232 (Shaigan *et al.*, 2010):

- *E-brite*: é manufaturada por Allegheny Ludlum, tipicamente contém até 26 %p. Cr, e ainda a presença de Mn, Si, Mo, Cu, Nb, P. Esta liga não contém qualquer elemento reativo. A E-brite é altamente resistente à oxidação. A REA para E-brite é aproximadamente $0,015 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 800 °C após 250h de oxidação em atmosfera ambiente (Shaigan *et al.*, 2010).

- *Crofer 22 APU* : foi especialmente projetada para ser utilizada como interconector e é comercializada por ThyssenKrupp. Esta liga é à base de Fe-Cr com percentual de Cr entre 20–24 %p, contendo também na sua composição os elementos Si, Al, Cu, Ti, La e o Mn que possui percentuais entre 0,3 e 0,8%p, que representa uma concentração um pouco maior em relação a ligas comerciais já existentes. Esta maior concentração de Mn contribui ainda mais para que durante a oxidação ocorra a formação de uma camada fina, densa e homogênea do espinélio $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4$ logo acima da camada de óxido de cromo (Yang *et al.*, 2006) A condutividade elétrica do $(\text{Mn, Cr})_3\text{O}_4$ é duas ordens de grandeza maior que a da camada oxida de Cr_2O_3 , por isso a sua melhor formação sobre a camada óxida leva a um aumento na escala de condutividade da Crofer 22 APU, além de auxiliar na retenção dos compostos de cromo (VI) (Yang *et al.*, 2006). A REA da Crofer 22 APU é aproximadamente $0.01 \Omega.\text{cm}^2$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e permanece estável por um período de teste de 600 h (Shaigan *et al.*, 2010).

- *ZMG232*: desenvolvida pela Hitachi Metals com a finalidade de ser utilizada como interconector em PaCOS. ZMG232 contém 22 %p. Cr, e possui os elementos reativos Zr e La incorporados na composição do aço. A ZMG232L tem virtualmente a mesma composição que a ZMG232 exceto que ZMG232L contém menor nível de Si (i.e., $<0.1\%$ p.) e Al ($<0.04 \%$ p.). Esta pequena diferença no índice de Si tem um efeito sobre a resistência à oxidação do aço ZMG232L. Para ambas as ligas o nível de Si, contudo, parece não afetar significativamente a resistência de contato. O valor da REA para a liga ZMG232 a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera ambiente, após 1000h é de $0,025 \Omega.\text{cm}^2$, enquanto que para ZMG232L era aproximadamente $0,022 \Omega.\text{cm}^2$. Este valores são virtualmente os mesmos. A REA para a liga ZMG232 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, após 1500 h de oxidação, era $0.05 \Omega.\text{cm}^2$, enquanto que para o aço AISI-SAE 430 era $0,26 \Omega.\text{cm}^2$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, após 650 h. Esta diferença significa que, ajustando corretamente a composição da liga, pode se conseguir uma grande melhoria na condutividade elétrica dos aços a serem usados como interconectores (Shaigan *et al.*, 2010).

Todos os materiais até agora estudados para a confecção de interconectores exibem prós e contras com relação à sua utilização, pois não existe ainda um material que possa atender todas as exigências necessárias, fazendo com que as pesquisas no sentido de se obter um material adequado continuem.

2.3.3 Problemas enfrentados pelos Interconectores Metálicos

A aplicação dos aços inoxidáveis ferríticos ainda apresenta muitos desafios a temperaturas intermediárias, que inclui: (1) taxa de oxidação elevada; (2) ocorrência de fragmentação da camada de cromia quando submetida aos ciclos térmicos; (3) formação de espécies voláteis contendo Cr tais como CrO_3 ou $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ (Wu *et al.*, 2010).

2.3.3.1 Crescimento excessivo e fragmentação da cromia

A avaliação do comportamento de oxidação indica que a camada de cromia em aços inoxidáveis ferríticos pode crescer micrômetros ou dezenas de micrômetros após milhares de horas de exposição no ambiente da PaCOS-TI. Mesmo sem considerar fragmentação e rachaduras, que são passíveis de ocorrer, este crescimento levaria a um aumento da REA e acarretaria na degradação do desempenho da pilha, o que seria indesejável (Wu *et al.*, 2010)

A condutividade elétrica está relacionada com a taxa de crescimento e a adesão da camada de óxido. A camada de óxido de cromo cresce continuamente durante a operação da pilha a combustível ocasionando o aumento da resistência elétrica, a qual é diretamente proporcional à espessura da camada (Cabouro *et al.*, 2006).

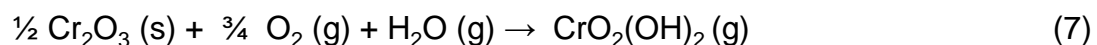
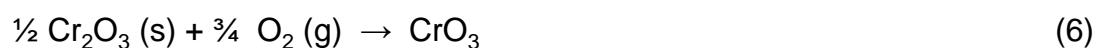
A resistência elétrica também pode aumentar pela possível perda da adesão entre o aço inoxidável e a camada de óxido. A esfoliação da camada de Cr_2O_3 ocorre pela tensão térmica compressiva desenvolvida devido à incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do Cr_2O_3 e da liga

metálica durante o resfriamento. Quando as áreas de óxido destacadas são expostas a altas temperaturas, novamente ocorre a oxidação e de forma mais rápida (Belogolovsky *et al.*, 2008).

Há também outras contribuições para o aumento da REA que estão relacionadas à interface metal/óxido. Imperfeições interfaciais, incluindo vazios e segregação de impurezas, reduz a adesão óxido/metal e a área de superfície real de contato entre metal e a camada de óxido e, conseqüentemente, aumenta a REA do interconector (Shaigan *et al.*, 2010).

2.3.3.2 Envenenamento com cromo

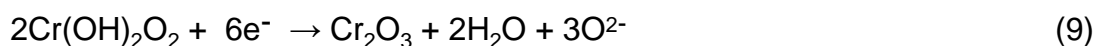
O envenenamento de cromo no catodo está relacionado com a formação do vapor CrO_3 liberado quando a camada de Cr_2O_3 é exposta ao ar a temperaturas maiores que $600\text{ }^\circ\text{C}$, conforme as equações (5) e (6). Além disso, a presença de uma pequena quantidade de vapor d'água no ar aumenta significativamente a pressão de vapor do Cr, conforme a equação (7) (Bastidas, 2006).



Essas espécies voláteis podem interagir com a manganita de lantânio (LaMnO_3) levando a uma mudança na sua composição de $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ para $(\text{LaSr})(\text{MnCr})\text{O}_3$, além de formar nas interfaces catodo/eletrólito novas fases indesejáveis como $(\text{CrMn})_3\text{O}_4$, diminuindo a condutividade elétrica do material (Badwal *et al.*, 2001), (Nascimento *et al.*, 2009), (Tarôco *et al.*, 2009). Além disso, podem competir com o oxigênio na reação de redução levando a deposição do Cr_2O_3 na interface catodo eletrólito, equações (8) e (9).



ou



Isto tem como efeito, uma diminuição do desempenho do catodo bloqueando os sítios ativos onde ocorrem as reações de redução do oxigênio (Nascimento *et al.*, 2009) (Hua *et al.*, 2010).

2.4 Oxidação à alta temperatura

A maioria dos metais usados industrialmente, bem como suas ligas, são suscetíveis à corrosão quando expostos a agentes oxidantes (Gentil, 2003).

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de degradação do metal, progredindo através de sua superfície (Gentil, 2003).

O material metálico em contato com a atmosfera oxidante oxida-se quimicamente pela transferência direta dos elétrons que cada átomo do metal cede a átomos do oxidante. Considerando-se o oxigênio como o oxidante, resultam da reação íons M^{n+} e O^{2-} , que passam a constituir um óxido cristalino que recobre o metal (Gentil, 2003).

Essa película que se forma é que vai determinar, de acordo com suas características, se o processo de oxidação prosseguirá. Desse modo, é importante nos processos de corrosão estudar como essa película se forma e cresce.

Nos aços inoxidáveis, o cromo é oxidado preferencialmente ao ferro, em função de sua energia livre de Gibbs mais negativa para a formação do óxido, como se pode observar no Diagrama de Ellingham na figura 7. Portanto, a justificativa para a formação do Cr_2O_3 , ao invés dos óxidos de ferro (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), é termodinâmica.

Dessa oxidação, surge a fina camada superficial de óxido de cromo, Cr_2O_3 , impedindo o contato entre a atmosfera e a superfície metálica e atuando como uma barreira de proteção contra uma corrosão adicional (Gentil, 2003).

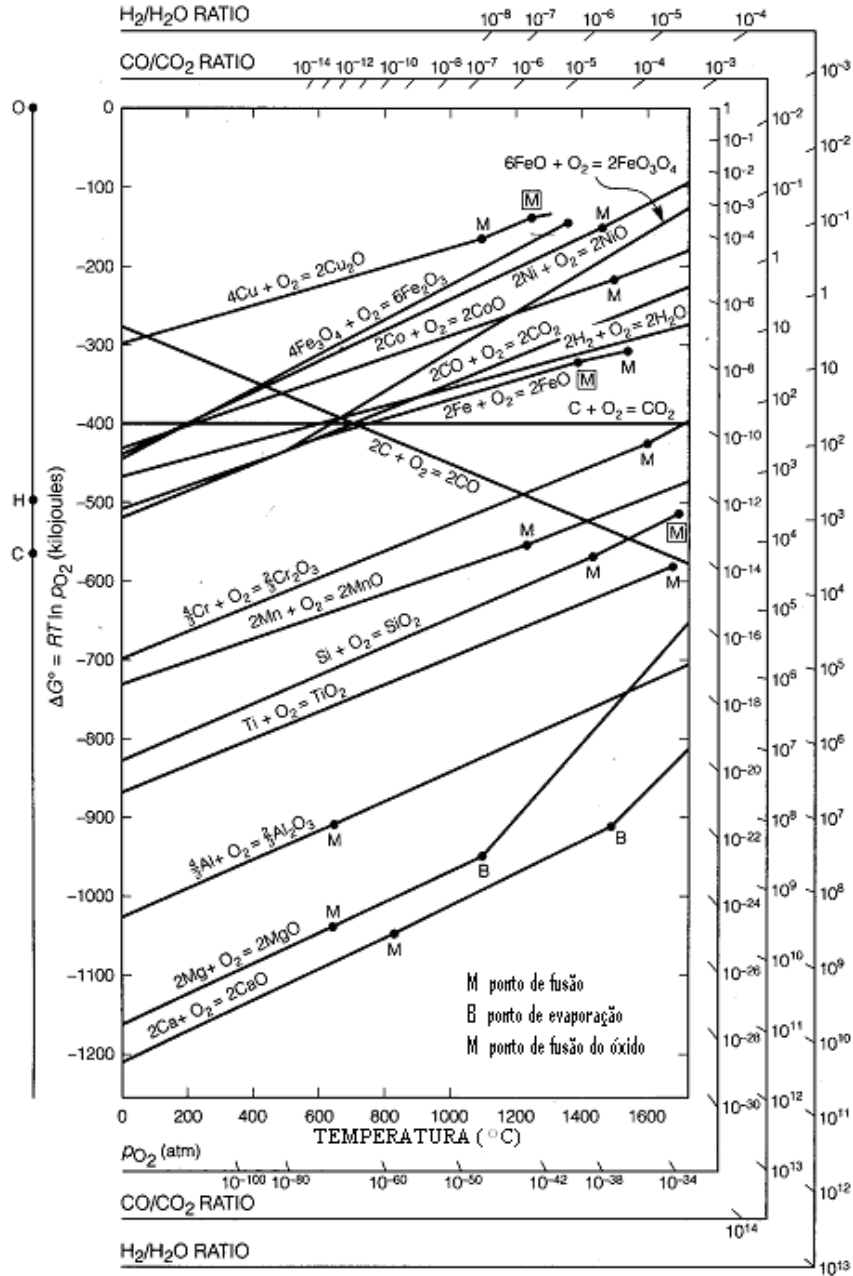


Figura 7 – Diagrama de Ellingham (Jones, 1992).

No início da oxidação, ocorre a nucleação de todos os possíveis óxidos e, em seguida, há o crescimento dos que são mais estáveis termodinamicamente.

Quando se forma uma camada compacta de óxido numa superfície metálica exposta a uma atmosfera oxidante, é necessário que haja um fenômeno de difusão através da película de óxido para que possa ocorrer um crescimento da referida película. A oxidação vai prosseguir com uma velocidade que será função da velocidade com que os reagentes se difundem através da película.

Considera-se atualmente que o processo de oxidação envolve o transporte de íons e de elétrons através da película. Logo, o crescimento da película, vai depender das conduções iônica (catiônica e aniônica) e eletrônica (Gentil, 2003).

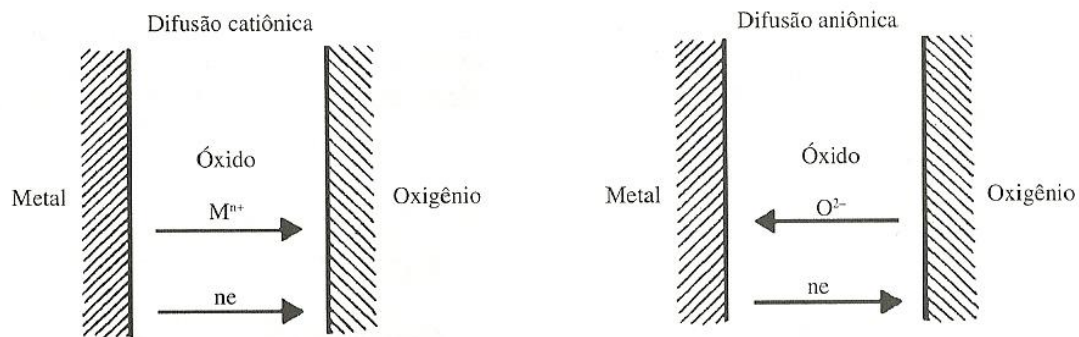


Figura 8 – Esquemática das difusões catiônica e aniônica (Gentil, 2003)

A condução iônica pode se dar das seguintes maneiras:

- ânion (O^{2-}) difundindo-se pelo óxido no sentido do metal;
- o cátion metálico, M^{n+} , difundindo-se pelos óxidos no sentido do oxigênio;
- difusão simultânea do ânion e cátion.

A difusão catiônica ocorre mais frequência que a aniônica porque o íon metálico geralmente é menor que o íon oxigênio, podendo assim atravessar, com mais facilidade, a rede cristalina do óxido (Gentil, 2003).

Com o aumento da camada de óxido formada, aumenta o caminho médio que os íons devem percorrer e, conseqüentemente, a cinética da reação sofre uma diminuição.

A cinética de crescimento da camada de Cr_2O_3 é controlada por difusão de cátions Cr^{3+} através da camada de óxido. Daí a importância do estudo dos mecanismos de difusão neste óxido.

2.4.1 Cinéticas de oxidação

Uma das principais preocupações em relação à oxidação de um metal é a taxa segundo a qual a reação se processa. Uma vez que o produto da oxidação normalmente permanece sobre a superfície, a taxa da reação pode ser determinada medindo-se o ganho de peso por unidade de área em função do tempo (Callister, 2002)

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxido e da temperatura. Existem três equações principais que exprimem a espessura (Y) da película formada em qualquer metal no tempo (t): linear, parabólica e logarítmica.

A Figura 9 representa, esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação.

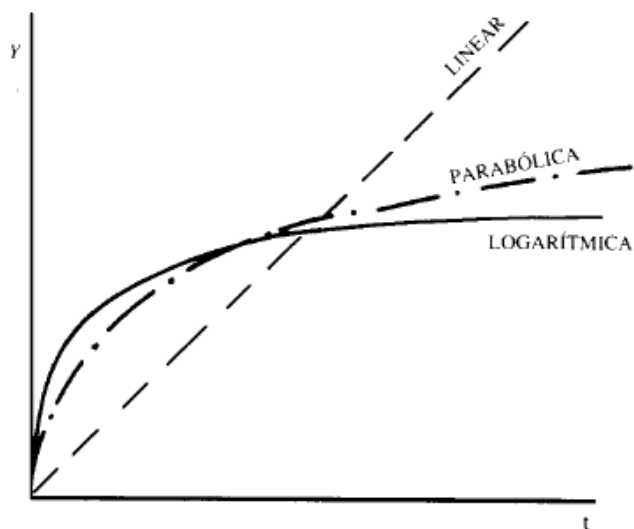


Figura 9 – Curvas de oxidação (Gentil, 2003)

As leis são sucintamente comentadas abaixo e, de modo especial para o presente trabalho, a lei parabólica.

Lei Linear

A oxidação linear é característica de metais nos quais a película que se forma é porosa ou se desfolha. Sob essas circunstâncias, o oxigênio está sempre disponível para a reação com uma superfície metálica não protegida, pois o óxido não atua como uma barreira à reação (Callister, 2002).

Lei Logarítmica

A equação logarítmica descreve a cinética de oxidação na qual a camada de óxido é formada principalmente em baixas temperaturas. Ocorre geralmente em metais que se oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando-se a película praticamente constante, isto é, não aumenta de espessura.

Lei Parabólica

Em 1933, Wagner propôs uma teoria para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos. Quando o crescimento da espessura do filme de óxido sobre a superfície do metal, controlado por difusão (penetração de íons metálicos e oxigênio através do filme), se desenvolve em função da raiz quadrada do tempo, a cinética de crescimento do filme tem uma dependência parabólica com o tempo de oxidação (Toffolo, 2008).

A oxidação parabólica é característica de metais cuja relação entre os volumes de óxido formado e de metal consumido é maior do que um, isto é, os que formam películas protetoras pouco porosas (Gentil, 2003). A espessura dessa película não aumenta significativamente com o passar do tempo, pois a presença do óxido dificulta a difusão iônica e eletrônica.

O crescimento parabólico é descrito pela equação (10)

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \cdot t \quad (10)$$

onde $(\Delta m/A)^2$ significa o quadrado do ganho de massa por unidade de área; k_p é a constante parabólica de oxidação, expressa em $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ e t é o tempo de oxidação expresso em s.

Mudanças na cinética de oxidação podem dar origem a processos em que, por exemplo, o comportamento linear é sucedido pelo comportamento parabólico, ou o inverso. No entanto, pode-se dizer que a baixas temperaturas a cinética de oxidação obedece a leis logarítmicas. Em temperaturas intermediárias a cinética se situa entre as leis logarítmicas e a parabólica. Já em elevadas temperaturas, dependendo da estrutura e composição das camadas de oxidação formadas, lei linear ou parabólica são as comumente ocorrentes (Gemelli, 2001). De qualquer forma, a cinética de oxidação de materiais não segue rigorosamente uma lei simples.

Algumas observações experimentais podem ser acrescentadas, como se segue:

- Os metais mais usados industrialmente tenderiam, com o crescimento da película, a ser oxidados sempre com velocidades menores. Entretanto, com o aumento da espessura a película sempre tende a fraturar e, de um modo geral, nos metais, à medida que a temperatura se eleva, o crescimento do óxido tende para lei linear, quando o intervalo entre as fraturas diminui;

- Fraturas na película sempre tendem a ocorrer quando o metal é submetido a variações cíclicas de temperatura. As variações nas expansões e contrações térmicas, dos constituintes individuais da película e do metal, deixam prever o aumento de possibilidade de fratura;

- As películas formadas sobre os metais são, em geral, plásticas em altas temperaturas. Em temperaturas intermediárias as películas, depois de certa espessura, fraturam-se, ocasionando um aumento na velocidade de oxidação;

- Quanto mais espessa a película, menos aderente, e se desprende quando o material metálico é solicitado a algum esforço, choques térmicos ou aquecimento a temperaturas em que ocorrem transformações alotrópicas (Gentil, 2003).

Toffolo (2008) fez o estudo da oxidação dos aços inoxidáveis AISI 444 e AISI 439 no intervalo de temperatura de (850 a 1050°C) em atmosfera de ar seco. Neste trabalho constatou-se que ambos os aços seguem uma lei parabólica de oxidação, sendo que o aço 444 apresentou maior resistência à oxidação na faixa de temperatura estudada. Foi observado também que a película formada sobre o aço 444 é mais aderente que a formada sobre o aço 439.

2.4.2 Crescimento de películas em ligas – oxidação seletiva

O mérito de uma determinada liga em resistir às altas temperaturas no meio corrosivo, especialmente às exposições longas, vai depender naturalmente da proteção dada pela película contra a difusão e da aderência contínua dessa película no material metálico.

Estudando o comportamento dos metais puros contra os oxidantes, pode-se verificar e compreender o comportamento das ligas. Quando a liga reage com o oxigênio, por exemplo, o metal da liga que irá reagir inicialmente será aquele que apresentar maior afinidade pelo oxigênio. Se a velocidade de difusão desse íon metálico através do óxido formado for maior que a dos outros metais componentes da liga, a reação prosseguirá com esse metal. Tem-se então a oxidação seletiva e, se a película tiver características protetoras, haverá diminuição da velocidade de oxidação (Gentil, 2003).

2.5 Revestimentos

Para a aplicação do aço inoxidável ferrítico como interconector em PaCOS-TI é necessário modificar a superfície do aço para aumentar a sua estabilidade e decrescer a resistividade elétrica. Dois métodos estão sendo estudados (Piccardo et al., 2007):

- Aumento da resistência à oxidação das ligas pela modificação da composição química;
- Aplicação de tratamentos superficiais, por exemplo, aplicação de revestimentos protetores.

Com relação à modificação da composição das ligas metálicas, o objetivo é a formação de óxidos termodinamicamente mais estáveis e com maior condutividade quando a liga for utilizada como interconector. Duas ligas que exemplificam bem este fato são a “Crofer 22 APU” e a “Hitachi ZMG232”. Entretanto, a evaporação do Cr ainda permanece alta o bastante para afetar o desempenho da pilha através do envenenamento do catodo (Feng *et al.*, 2010).

Desta forma, a superfície da liga deve ser modificada de modo a melhorar a sua estabilidade. Tem sido relatado que a aplicação de um revestimento de óxido condutor, não só diminui a taxa de crescimento da camada de Cr_2O_3 , mas também inibe, ou mesmo evita, a evaporação das espécies de Cr, controlando o processo de degradação da pilha num nível aceitável (Bastidas, 2006).

Além disso, um fator que deve ser observado é a permeabilidade dos aços ao hidrogênio a altas temperaturas. Efetivamente, como os espaços intersticiais dos aços são relativamente grandes, quando comparados ao tamanho da molécula de hidrogênio, esta é capaz de atravessar o interconector em direção ao catodo causando, assim, microcombustão no lado catódico, além de haver possibilidade de fragilização da estrutura do aço (Tarôco *et al.*, 2009).

Vários materiais têm sido usados como revestimento dos interconectores metálicos (como ilustra a tabela 9) com o objetivo de diminuir o crescimento da camada de óxido de cromo, aumentar a condutividade, melhorar a adesão entre a camada de óxido e o metal e evitar a migração do cromo. Os principais materiais utilizados como revestimentos são: óxidos de elementos reativos, perovskitas condutoras, sistemas resistentes à oxidação MAICrYO (M representa um metal, por exemplo, Co, Mn e/ou Ti), espinélios condutores (como $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$ e $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$) e revestimentos metálicos (Shaigan *et al.*, 2010).

Tabela 9 – Recobrimentos aplicados a ligas metálicas (Taroco *et al.*, 2009)

Interconectores metálicos	Recobrimentos	Condições de ensaio*
AISI 430 ²⁹	Co e óxidos à base de Co	800 °C/ar com 3% de umidade por 1900 h
AISI 430 e Fecralloy ³⁰	LSM	750 °C/ar por 2600 h
DIN 1.4016; DIN 1.4742; DIN 1.4509; DIN 1.4749; ZMG 232; Crofer ³²	LMC, LSC, LSMC; YCM	200 a 850 °C e 750 °C por 2100 h
DIN 1.4509; DIN 1.4749; ZMG 232; Crofer ³⁴	LMC, LSMC; YCM	800 °C/ar a 2420 h; ciclos térmicos até 3000 h
AISI 444 ³⁹	LSM	500- 850 °C; 800 °C até 160 h
AISI 430 ⁴⁰	MnCo ₂ O ₄	600 a 800 °C/ar
- ³¹	Mn _x Cr _{3-x} O ₄ (0.5≤x≤2.5), NiCr ₂ O ₄ e CoCr ₂ O ₄	315 a 900 °C
AL 453 ⁴¹	Haynes 230	800 °C/ar +3% de umidade por 300 h
AISI 430 ⁴²	Co/LaCrO ₃	800 °C/ar estático por 170 ou 2040 h
Crofer 22 APU, E-Brite, IT-11, F18TNb ⁴³	MCF/LSCF	800 °C/ar por até 1000 h

* Medidas de resistência ôhmica e/ou REA. AISI: *American Iron and Steel Institute*, DIN: *Deutsches Institut für Normung*, AL - *Allegheny Ludlum*, E-Brite - Liga metálica ferrítica produzida pela empresa americana *Allegheny Ludlum*, IT -11 - Liga metálica ferrítica produzida pela empresa austríaca *Plansee AG*, F18TNb - Liga metálica ferrítica produzida pela empresa francesa *Ugine Arcelor*. Alguns materiais utilizados no recobrimento de interconectores: LSM (La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃), LMC (LaMn_{0,57}Co_{0,43}O_{3-δ}), LSC (La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-δ}), LSMC (La_{0,8}Sr_{0,27}Co_{0,5}O_{3-δ}); YCM (Y_{0,5}Ca_{0,7}MnO_{3-δ}), MCF (MnCo_{1,9}Fe_{0,1}O₄)

Os materiais aplicados como revestimento sobre a liga metálica devem apresentar as seguintes características (Wu *et al.*, 2010):

(1) o coeficiente de difusão de Cr e O no revestimento deve ser tão pequeno quanto possível, de modo que o transporte de oxigênio e de cromo possa ser eficazmente impedido; (2) ele deve ser quimicamente compatível e estável em relação a substrato, eletrodos e materiais selantes; (3) ele deve ser termodinamicamente estável em atmosferas redutoras e oxidantes na faixa de temperatura de operação da PaCOS; (4) deve ter baixa resistência ôhmica para maximizar a eficiência elétrica; (5) o coeficiente de expansão térmica deve ser bem ajustado ao do substrato, de modo que o revestimento seja resistente à esfoliação durante os ciclos térmicos.

Para explicar o funcionamento da camada protetora usada como revestimento, pode-se observar na Figura 10 que a camada protetora serve como barreira ao transporte de massa tanto do cromo (M^{n+}) para fora, como do íon oxigênio para dentro. Sendo o revestimento denso, esse transporte pode ocorrer por difusão de estado sólido. Por isso, a necessidade do coeficiente de difusão de Cr e O ser bem pequeno no revestimento (Fergus *et al.*, 2009).

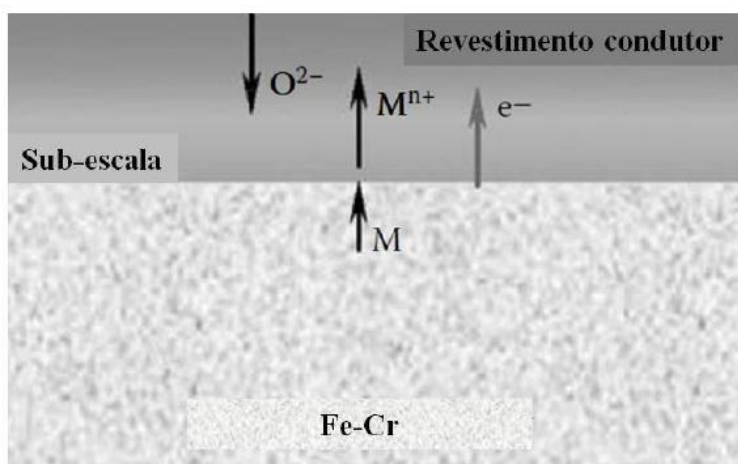


Figura 10 – Representação do transporte de massa em um revestimento de óxido condutor sobre uma liga Fe-Cr (Fergus *et al.*, 2009)

Portanto, para um melhor desempenho dos interconectores metálicos, o uso de um revestimento deverá: (1) servir como barreira para o transporte de espécies (na fase sólida ou gasosa) contendo Cr; (2) manter baixo o valor de REA ($<100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) e (3) exibir compatibilidade termo-mecânica e química com os componentes adjacentes na pilha (Gannon *et al.*, 2008).

2.5.1 Revestimentos de óxido de elemento reativo (OER)

A presença de elementos reativos tais como Y, La, Nd, Sm, Gd, Yb, Hf e Ce, ou de seus óxidos, em revestimentos utilizados sobre ligas formadoras de Cr_2O_3 , como por exemplo, os aços inoxidáveis ferríticos, promove os seguintes

efeitos: reduz a quantidade de Cr necessária na liga para formar a camada de óxido de cromo contínua, reduz a taxa de crescimento da camada de óxido, muda o mecanismo de transporte através da camada de óxido, ou seja, diminui a difusão do transporte do cátion para o meio em relação ao transporte do oxigênio para o interior do óxido. Além disso, a presença desses elementos aumenta a aderência da camada de óxido sobre a liga metálica, especialmente sob condições de ciclos térmicos, e diminui o tamanho de grão da camada de óxido (Huang, 2001).

Revestimentos que contêm OERs podem efetivamente melhorar a adesão óxido-metal e reduzir a espessura da camada de óxido, diminuindo desse modo a REA do interconector de aço, a qual é diretamente proporcional à espessura do óxido, melhorar a condutividade do óxido e a superfície de contato metal/óxido. Os mecanismos através dos quais os elementos reativos melhoram a resistência à oxidação das ligas de altas temperaturas não são ainda inteiramente compreendidos. Os revestimentos com REOs são considerados como a primeira geração de revestimentos protetores para os interconectores de aço (Shaigan *et al.*, 2010).

Cabouro e colaboradores (Cabouro *et al.*, 2006) aplicaram o recobrimento de um óxido de elemento reativo (Y_2O_3) sobre a liga Fe-30Cr através da técnica DQV-MO. Estudaram o comportamento oxidativo durante 24h, em atmosfera ambiente, na faixa de temperaturas entre 600 e 800 °C. Identificaram que a camada de óxido formada sobre o liga é basicamente cromia e seu crescimento segue a lei parabólica com constante parabólica $k_p = 1,4 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Com o recobrimento da liga, a constante reduz para $1,3 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. A análise da seção transversal por MEV permitiu identificar que a espessura da camada de óxido ficou dez vezes menor após o recobrimento.

A REA foi medida 800 °C, em atmosfera ambiente, por 24h e Cabouro e colaboradores verificaram que a aplicação de Y_2O_3 possibilitou uma modificação significativo do seu valor. A REA da liga Fe-30Cr reduz de $3,2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $1,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ com o seu recobrimento.

Fontana e colaboradores (Fontana *et al.*, 2007) através da técnica DQV-MO, aplicaram recobrimentos de óxidos de elementos reativos (La_2O_3 , Nd_2O_3 e Y_2O_3) nas ligas metálicas Crofer 22 APU, AL 453 e Haynes 230. As amostras foram analisadas em atmosfera ambiente por 100h a 800 °C e os resultados indicaram uma redução no ganho de massa com o uso de recobrimentos nas ligas Crofer 22 APU (ilustrado com a figura 11) e AL 453, enquanto que para a liga Haynes 230 o efeito não é claramente observado. Verificou-se o crescimento parabólico para a camada de óxido em todos os casos e, para a Crofer 22 APU, a constante parabólica k_p reduz de $4,8 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para cerca de $1,0 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ após o recobrimento.

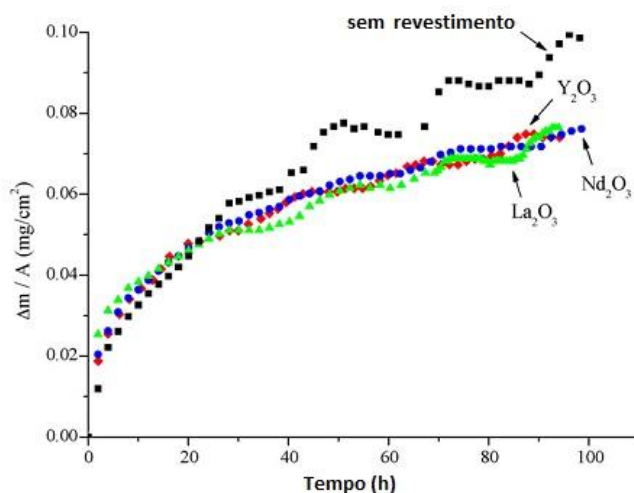


Figura 11 - Ganho de massa para a liga Crofer 22 APU, revestida e sem revestimento, a 800 °C em atmosfera ambiente. (Fontana *et al.*, 2007)

Fontana e colaboradores também realizaram medidas elétricas. A REA foi medida por 100h, a 800 °C, em atmosfera ambiente, usando a técnica "sanduíche" com pasta de Pt para estabelecer o contato elétrico entre as superfícies e o melhor resultado foi apresentado pela Crofer 22 APU recoberta com La_2O_3 , apresentando um valor de $0,004 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 12). Nessa condição, estimou-se, para um uso de 40.000 h, um valor limitado a $0,035 \Omega \cdot \text{cm}^2$, o qual é bem menor que o valor recomendável de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Já o recobrimento por Y_2O_3 não apresentou bom resultado na medida elétrica.

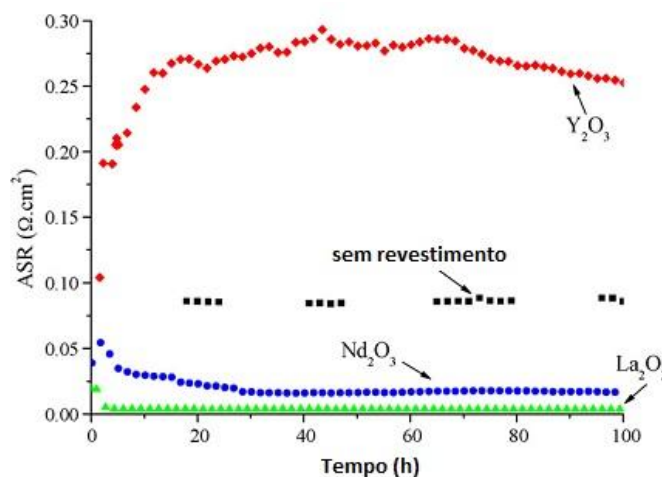


Figura 12 - Evolução do parâmetro REA para a liga Crofer 22 APU, revestida e sem revestimento, a 800 °C em atmosfera ambiente. (Fontana *et al.*, 2007)

2.5.2 Revestimentos de perovskitas condutoras

Perovskitas de terras raras têm a fórmula geral ABO_3 aonde A é um cátion trivalente de terras raras (por ex., La ou Y) e B é usualmente um cátion trivalente de metal de transição (por ex., Cr, Ni, Fe, Co, Cu ou Mn) (Shaigan *et al.*, 2010).

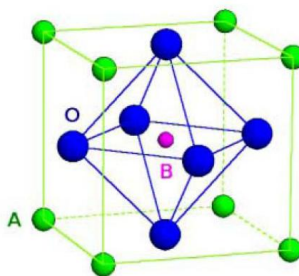


Figura 13 - Célula unitária da perovskita cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A (<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>).

Na literatura são relatados inúmeros exemplos de aplicação da camada protetora que incluem revestimentos utilizando perovskitas condutoras.

Em geral, as perovskitas à base de cromitas de lantânio ($LaCrO_3$) proporcionam melhor proteção para os substratos metálicos e também são mais

eficazes na inibição do crescimento da camada oxidada Cr_2O_3 . As cromitas de lantânio também apresentam um CET semelhante a uma ampla faixa de substratos (Fergus *et al.*, 2009). Contudo, as cromitas apresentam um problema que é a vaporização do Cr. Embora essa vaporização ocorra com uma taxa relativamente baixa, isso pode levar a uma degradação e afetar o desempenho da pilha (Fergus *et al.*, 2009).

A aplicação de perovskitas como camada protetora é bastante estudada, tanto as cromitas de lantânio como outras fases, como as cobaltitas e as manganitas de lantânio dopadas com estrôncio. As manganitas apresentam uma maior condutividade elétrica e iônica que as cromitas, o que promove uma melhora na interação e na condutividade nas interfaces (Fergus *et al.*, 2009).

Brylewski e colaboradores (Brylewski *et al.*, 2001) depositaram, por spray-pirólise, um recobrimento de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ sobre o aço SUS 430. Segundo os autores, a camada de cobaltita de lantânio dopada com estrôncio, com espessura de 20-40 μm , apresentou boa adesão ao metal. Na medida da resistência elétrica, o aço SUS 430 recoberto com a perovskita $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ apresentou uma REA de 20 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ para um período de 250h a 800 °C em atmosfera ambiente.

Avaliando o ganho de massa para o aço recoberto em um estudo oxidativo a 800 °C por 100h, em atmosfera ambiente, a constante parabólica encontrada foi $k_p = 8,5 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Brylewski e colaboradores identificaram ainda que a camada de óxido formada é composta principalmente por Cr_2O_3 tendo na parte superior uma fina e descontínua camada do espinélio MnCr_2O_4 .

Lim e colaboradores (Lim *et al.*, 2005) aplicaram através da técnica plasma *spraying* um recobrimento de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ sobre aço 444. Os autores encontraram uma resistência específica por área (REA) para um período de 100h a 800 °C de aproximadamente 20 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para a amostra recoberta enquanto que o aço 444 sem recobrimento apresentava 120 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Portanto, o recobrimento reduziu significativamente a REA.

Conceição e colaboradores (Conceição *et al.*, 2013) recobriram o aço inoxidável 444 com MLE ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) por dip coating. As amostras foram submetidas a uma oxidação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 200h em atmosfera ambiente e os autores identificaram entre o substrato e o filme a formação de uma camada de óxido, consistindo de uma região mais externa com espinélio $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ sobre a cromia (Cr_2O_3) localizada internamente. Os resultados de medida da REA (figura 14) indicaram que a resistência do aço 444 à oxidação é melhorada pela aplicação de uma camada de revestimento de MLE, apresentando um valor pequeno de $0,6\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ após 200h. Para a liga recoberta com duas camadas de MLE, a presença de fraturas no revestimento, identificadas nas micrografias realizadas por MEV, revelaram uma degradação. Tal fato justificaria o valor mais elevado da REA, chegando a ser comparável ao do aço 444 sem revestimento.

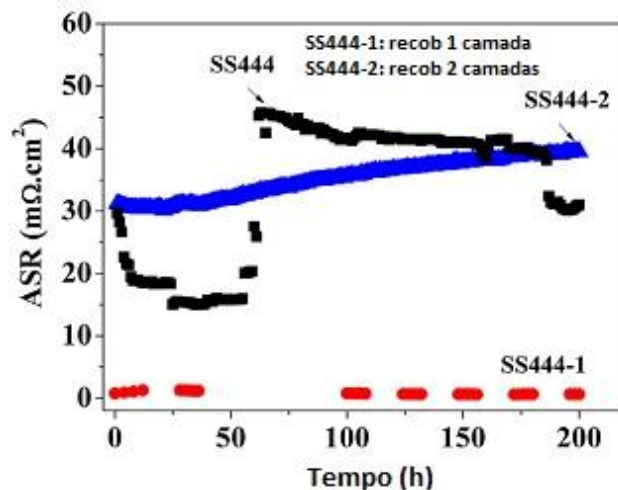


Figura 14 - Medida da REA (ASR) para o aço 444 não recoberto e com recobrimento de MLE em função do tempo de oxidação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente. (Conceição *et al.*, 2013)

Apesar de melhorias obtidas com a aplicação dos filmes de perovskitas, tais revestimentos não inibem substancialmente a migração de Cr, o que resulta no envenenamento por cromo. Isto é atribuído à natureza da condutividade iônica apresentada pelas perovskitas de terras-raras. Estes filmes não são bem sucedidos como barreiras ao oxigênio uma vez que eles são, em certa medida,

difusores deste elemento e não podem ser depositados em camadas inteiramente densas. Contudo, tais revestimentos têm efeito similar aos revestimentos REO e melhoram a resistência à oxidação pelo fornecimento de íons reativos para a camada de óxido (Shaigan *et al.*, 2010).

2.5.3 Revestimentos de MAICrYO

MAICrYO refere-se a um grupo de ligas que são quase que exclusivamente usadas como revestimentos resistentes à oxidação de alta temperatura para turbinas a gás e pás de motores a jato que trabalham em temperaturas acima de 1000 °C. Estes materiais são formadores de alumina e, como tal, não deveriam ser considerados para aplicações em interconectores. Contudo, a literatura relata o revestimento de interconectores com óxidos MAICrY (i.e., MAICrYO). Tem se mostrado que se o revestimento é fino ($< 5\mu\text{m}$) e Mn e/ou Co são usados como parte da composição do revestimento, uma REA relativamente baixa (0,02 – 0,03 $\Omega\text{ cm}^2$) pode ser obtida. Esse baixo valor de REA é atribuído à incorporação de Mn (do revestimento ou do substrato) no óxido e à formação da fase espinélio com Al, Cr, Co e Mn. Estes revestimentos são eficazes em reduzir a liberação de cromo da superfície (Shaigan *et al.*, 2010).

2.5.4 Revestimentos de Espinélios

A fórmula geral AB_2O_4 representa a estrutura cúbica dos espinélios, na qual cátions bi, tri e quadrivalentes ocupam os sítios tetra e octaédricos (A e B) de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) composta por ânions de oxigênio (Shaigan *et al.*, 2010). A célula unitária do espinélio é representada na figura 15. Os espinélios apresentam desempenho melhor que o das perovskitas no que diz respeito à capacidade de retenção do Cr (Wu *et al.*, 2010).

A excelente qualidade na função de proteção apresentada pelos espinélios é consequência deles se cristalizarem para um tipo rede cúbica complexa de alto grau de empacotamento atômico, apresentando assim, baixo nível de imperfeições reticulares. Os materiais NiCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 e $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ são exemplos de espinélios, sendo o último, a base de cobalto e manganês, o mais promissor (Wu *et al.*, 2010).

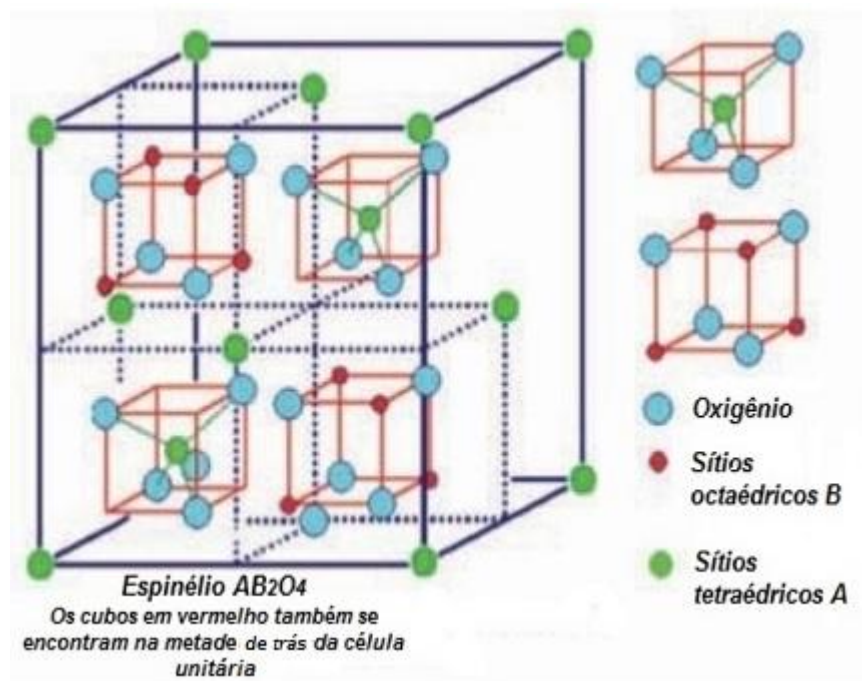


Figura 15 – Célula unitária da estrutura cristalina do espinélio. Adaptada (Wu *et al.*, 2010)

O Espinélio de manganês e cobalto

Há grande interesse na utilização de óxidos espinélios à base de manganês e cobalto para fins de recobrimento protetor de interconectores metálicos. Este interesse se deve a inúmeras características apresentadas por este espinélio, das quais as mais relevantes dizem respeito à sua estabilidade superficial, sua capacidade de minimizar as resistências de contato e a capacidade de bloquear a volatilização de cromo do substrato metálico (Yang *et al.*, 2007).

Este espinélio apresenta fórmula química variada, não se restringindo à fórmula AB_2O_4 , sendo representada como $(Mn,Co)_3O_4$. As principais composições estudadas para aplicação como recobrimento protetor são a composição nominal $MnCo_2O_4$ e a variação $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$. Dentre as duas, a variação apresenta propriedades ainda superiores às da fórmula nominal (Shaigan *et al.*, 2010).

Espinélios do tipo $(Mn, Co)_3O_4$ são estudados por apresentarem eficiência no bloqueio da difusão do Cr, boa condutividade elétrica e estabilidade química na interface com o substrato metálico (Yang *et al.*, 2005), (Qu *et al.*, 2006).

Yang e colaboradores (Yang *et al.*, 2007) utilizaram o espinélio $(Mn,Co)_3O_4$ como revestimento na liga Crofer 22 APU e no aço AISI430. Os recobrimentos revelaram-se eficientes, após oxidação a 800 °C, por 100h, em fluxo de ar. As camadas de proteção $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ não apresentaram fissuras ou descolamento e não se identificou a difusão de Cr para a superfície. A estabilidade do espinélio e sua eficácia como barreira de contenção do cromo não foram afetadas pelos ciclos térmicos.

Nesse mesmo estudo, Yang e colaboradores (2007) apresentaram uma comparação entre espinélios de manganês-cobalto e outros, no que diz respeito à condutividade elétrica. Para tal comparação, os autores utilizaram dados por eles obtidos no *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) e dados de um trabalho de Sasamoto e colaboradores (1996). Os resultados mostraram que tais materiais são superiores aos outros espinélios quanto à condutividade elétrica (figura 16).

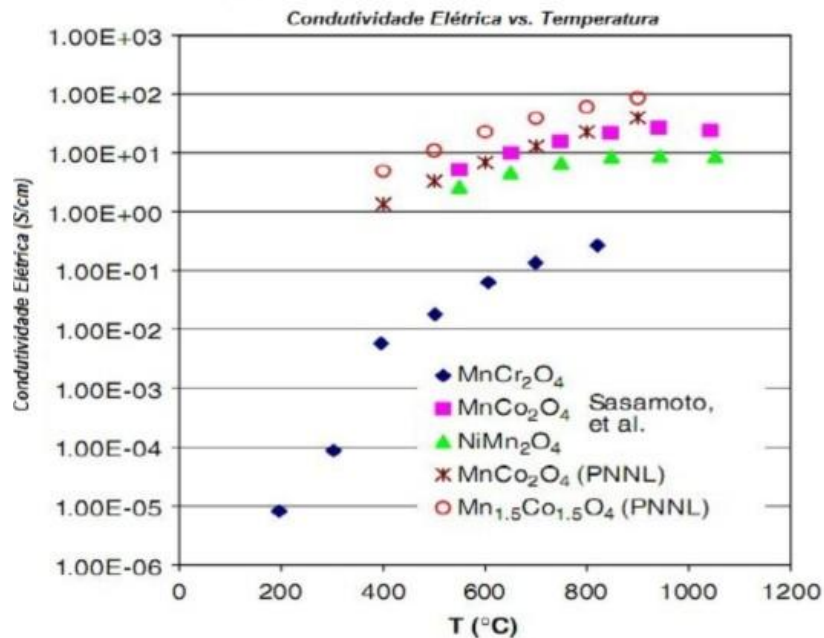


Figura 16 – Comparação entre a condutividade elétrica de alguns espinélios em função da temperatura. Adaptada (Yang *et al.*, 2007).

Yang e colaboradores (2007) também apresentaram os difratogramas de raios X, revelando a formação das fases cristalinas do espinélio $(\text{Mn, Co})_3\text{O}_4$ com composição variada (figura 17), bem como as imagens da seção transversal da camada de espinélio $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ sobre o substrato de aço inoxidável AISI 430, mostrando que após 100 horas de tratamento térmico a 800°C há a formação de uma camada homogênea e relativamente densa do espinélio $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, a qual impede o transporte de espécies de cromo, o que foi comprovado através de uma análise composicional feita em conjunto (figura 18). Para a produção dos filmes os autores utilizaram reações de estado sólido entre os compostos MnCO_3 e Co_3O_4 , e o processo de síntese por combustão de *glycine-nitrate* (GNP).

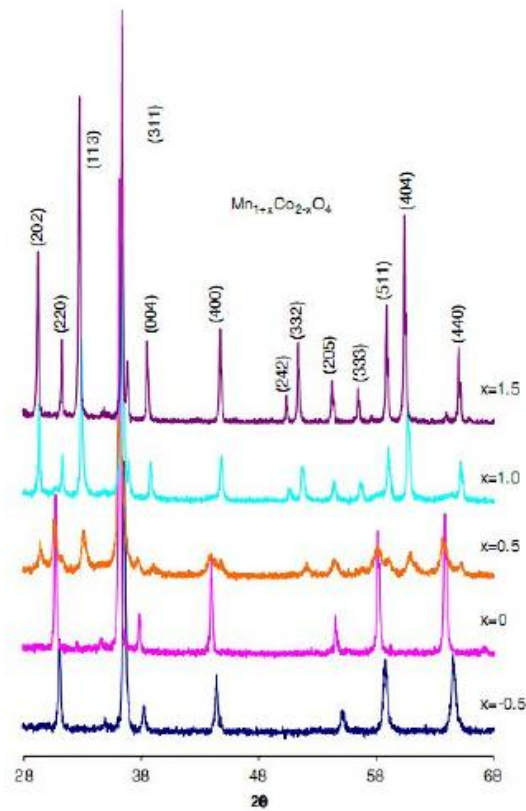


Figura 17 – Difractogramas de raios X para espinélio $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$, sendo $x = -0,5$; 0 ; $0,5$; $1,0$; $1,5$ (Yang *et al.*, 2007).

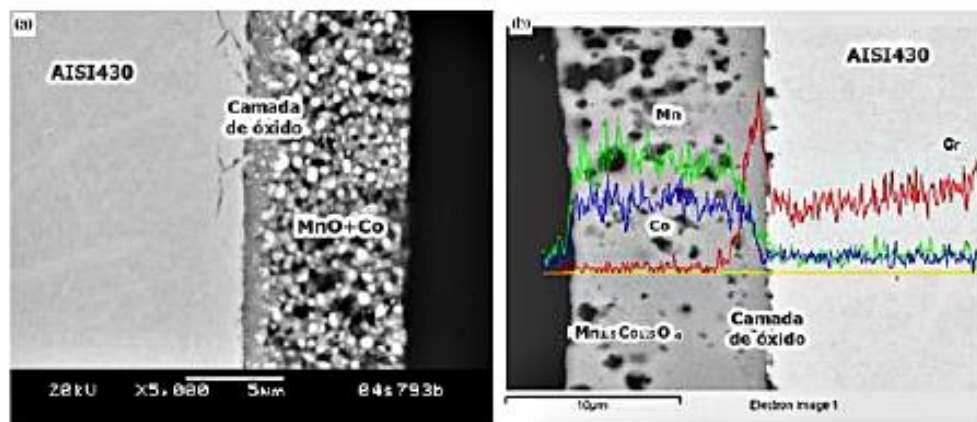


Figura 18 – Seção transversal da camada de espinélio $(Mn, Co)_3O_4$ sobre o aço inoxidável AISI430. Em (a) após tratamento térmico por 24h a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de H_2 e em (b) após 100h a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar. Adaptada (Yang *et al.*, 2007).

Kurokawa e colaboradores (Kurokawa *et al.*, 2007) relatam que o recobrimento de MnCo_2O_4 , aplicado por *dip coating*, em aços inoxidáveis ferríticos reduz a vaporização de cromo, a 800 °C, em até 40 vezes.

Fang e colaboradores (Fang *et al.*, 2011) através de pulverização catódica (*sputtering*) conseguiram obter o espinélio de manganês e cobalto na composição MnCo_2O_4 como recobrimento do aço inoxidável Fe-21Cr.

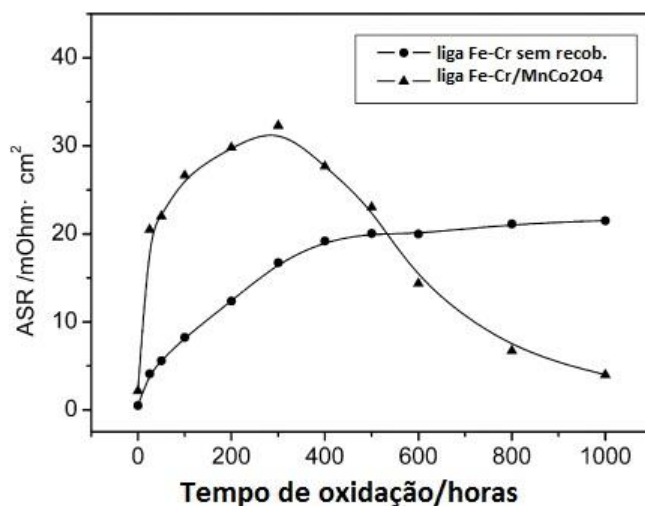


Figura 19 - Medida da REA (ASR) para o aço inoxidável Fe-21Cr não recoberto e com recobrimento de MnCo_2O_4 em função do tempo de oxidação a 750 °C em atmosfera ambiente. (Fang *et al.*, 2011)

A medida de REA (figura 19) após oxidação a 750 °C por 1000 h indica um valor de 5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para a amostra recoberta, cerca de 4 vezes menor que a REA da liga não recoberta. Interessante observar que somente para um longo tempo de oxidação, após 500 h, o valor da REA da amostra recoberta passa a ser inferior ao da amostra sem recobrimento. Através da análise da composição química por EDS verificaram que o recobrimento consegue atuar como uma barreira reduzindo a migração de Cr para a superfície do aço.

Gavrilov e colaboradores (Gavrilov *et al.*, 2011) estudaram a estabilidade e a eficiência do espinélio MnCo_2O_4 como revestimento da liga Crofer 22 APU e do aço inoxidável AISI 430. As deposições foram por pulverização catódica (*sputtering*). Os filmes produzidos mostraram-se estáveis após o tratamento térmico, com a formação de uma camada relativamente densa do espinélio. Os autores avaliaram o efeito de uma pequena adição de ítria (1,4 at %Y) ao revestimento de espinélio e, por testes termogravimétricos, identificaram para os aços AISI 430 e Crofer 22 APU uma redução na taxa de oxidação por um fator de 27,8 e 8,6 respectivamente.

Uehara e colaboradores (Uehara *et al.*, 2011), através de serigrafia (*screen printing*), recobriram as ligas ferríticas ZMG232L e 232J3 com o espinélio MnCo_2O_4 e verificaram uma melhora na resistência à oxidação através de um menor ganho de massa quando as amostras foram submetidas ao teste oxidativo a 850 °C por 1.500h.

A Tabela 10 ilustra a comparação realizada por Shaigan e colaboradores (Shaigan *et al.*, 2010) sobre a capacidade apresentada por diferentes materiais para reduzir a resistência de contato, a migração de Cr e a taxa de oxidação do aço inoxidável ferrítico usado como interconector, bem como a simplicidade do processo de deposição.

Em resumo, apenas os revestimentos de espinélios exibem uma boa retenção de Cr, inibindo assim o envenenamento. As camadas de espinélios, em certa medida, também protegem o metal contra a oxidação e estabilizam a REA. E a adição de óxidos reativos (REO) realça bastante a habilidade protetora das camadas de espinélio. Revestir o aço com espinélio não requer instrumentos sofisticados e pode ser realizado facilmente pelas técnicas spraying, serigrafia e eletrodeposição (Shaigan *et al.*, 2010).

Tabela 10 – Comparação entre os diferentes revestimentos em termos da capacidade de melhorar a condutividade elétrica, a inibição à migração de Cr e redução da taxa de oxidação, bem como a simplicidade do processo de deposição (Shaigan *et al.*, 2010).

Revestimento	Condutividade elétrica	Inibição da migração de Cr	Redução da taxa de oxidação	Simplicidade de deposição
REOs	Razoável	Pobre	Boa	Boa
Perovskitas	Boa	Razoável	Razoável	Razoável
Espinélios	Boa	Boa	Razoável	Boa
MCrAlYO	Altamente dependente da composição	Boa	Boa	Pobre

2.6 Técnicas de Deposição de Filmes

Filmes sólidos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, pilhas a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos. Os métodos empregados para a deposição de filmes finos podem ser divididos em dois grupos baseados na natureza do processo de deposição, físico ou químico (Perednis *et al.*, 2005)

No método físico, a transferência de material da fonte geradora ao substrato é realizada por meios físicos ao vácuo, enquanto no método químico esta é feita em decorrência de reações químicas na superfície do substrato (Beckel *et al.*, 2007).

Os métodos físicos incluem deposição física de vapor (*physical vapour deposition*, PVD) ablação por laser, epitaxia de feixes moleculares e pulverização catódica (*sputtering*).

Os métodos químicos compreendem deposição de fase gasosa e deposição de soluções, conforme ilustra a figura 20.

Os métodos de fase gasosa são deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) e epitaxia de camada atômica (*atomic layer epitaxy*, ALE), enquanto *spray*-pirólise, sol-gel, *spin-coating* e *dip-coating* são métodos que empregam soluções precursoras (Perednis *et al.*, 2005)

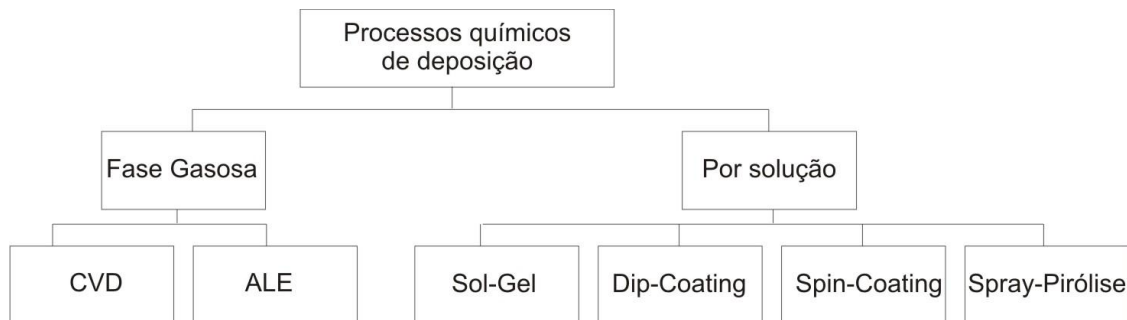


Figura 20 – Métodos químicos de deposição de filmes. Adaptada (Perednis *et al.*, 2005)

Diversas tecnologias de deposição têm sido utilizadas para deposição de filmes protetores em substratos metálicos. Contudo, algumas são mais encontradas na literatura: pulverização catódica (*sputtering*); sol-gel; serigrafia (*screen printing*); eletrodeposição, deposição por spray assistido por plasma (*plasma spraying*), DQV-MO (deposição química em fase vapor a partir de metal-orgânicos) e eletrodeposição. Além destas, a técnica de deposição por *spray*-pirólise que, mesmo sendo menos citada, vem se destacando por sua simplicidade e baixo custo (tabela 11).

Tabela 11 - Técnicas para revestimento de ligas metálicas encontradas na literatura.

Interconector metálico	Revestimento	Técnica de revestimento	Referência
Fe-25Cr	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$	Serigrafia	Brylewski <i>et al.</i> (2003)
Fe-Cr RA446 (24% Cr)	La_2O_3 ; SrO; Mn_2O_3 e $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,9}\text{MnO}_3$ (LSM)	Serigrafia	Zhen <i>et al.</i> (2006)
Crofer 22 APU	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	Serigrafia	Lee <i>et al.</i> (2010)
Crofer 22 APU	$\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ (LSM)		
Crofer 22 APU	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM)	Serigrafia e Pulverização Catódica	Chu <i>et al.</i> (2009)
ZMG232			
ZMG232	MnCo_2O_4	Serigrafia	Uehara <i>et al.</i> (2011)
Crofer 22 APU e AISI 430	$\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	Serigrafia	Yang <i>et al.</i> (2007)
Crofer 22 APU	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC)	Pulverização Catódica	Yang <i>et al.</i> (2006)
	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF)		
	$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ (MCO)		
SS 430	$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{CrO}_3$	Pulverização Catódica	Lee <i>et al.</i> (2008)
Fe-21Cr	MnCo_2O_4	Pulverização Catódica	Fang <i>et al.</i> (2011)
AISI 430 e Crofer 22 APU	MnCo_2O_4	Pulverização Catódica	Gavrilov <i>et al.</i> (2011)
SS 444	$(\text{La}_{0,1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_3$ (LSC)	Sol-gel	Zhu <i>et al.</i> (2004)
Fe-16Cr (SUS 444)	$(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{CrO}_3$ (LCC) $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_3$ (LSC)	Sol-gel	Lee <i>et al.</i> (2006)
SUS 430	MnCo_2O_4	Sol-gel	Hua <i>et al.</i> (2008)
STS 444	LaCrO_3	Sol-gel	Yoon <i>et al.</i> (2008)
AISI 430	Y/Co e Ce/Co	Sol-gel	Qu <i>et al.</i> (2004)
UNS 430	Cobalto	Eletrodeposição	Deng <i>et al.</i> (2006)
UNS 430	MnCo_2O_4 e $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	Eletrodeposição	Bateni <i>et al.</i> (2007)
AISI 430	Ni/LaCrO ₃ e Co/ LaCrO ₃	Eletrodeposição	Shaigan <i>et al.</i> (2008)
SS 430	$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	Eletrodeposição	Wu <i>et al.</i> (2008)
AISI 430	$(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$ e $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$	Eletrodeposição	Wei <i>et al.</i> (2007)
Crofer 22 APU	CoFe_2O_4	Eletrodeposição	Bi <i>et al.</i> (2010)
STS 444	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	Plasma spraying	Lim <i>et al.</i> (2005)
Fe-16Cr (SUS 430)	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	Spray-pirólise	Brylewski <i>et al.</i> (2001)
SS 430 e Crofer 22 APU	Mn- Co-O (espinélio)	Filtered-arc deposition	Collins <i>et al.</i> (2006)
Fe-16Cr (SUS 430)	$(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15})_{0,9}\text{MnO}_3$ (LSM)	Slurry-dipping	Kim <i>et al.</i> (2004)
Crofer 22 APU	$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	Slurry-coating	Yang <i>et al.</i> (2007)
Crofer 22 APU	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ e MnCr_2O_4	Deposição por laser pulsado (DLP)	Mikkelsen <i>et al.</i> (2007)
FSS 430	MCrAlYO (M= Ti, Co ou Mn)	"LAFAD" (Arc-PVD)	Gannon <i>et al.</i> (2008)
Crofer 22 APU e Haynes230	La_2O_3 , Y_2O_3 e Nd_2O_3	DQV-MO	Fontana <i>et al.</i> (2007)

Em um artigo onde apresentam uma revisão sobre os recentes progressos em revestimentos, Shaigan e colaboradores fazem um resumo (tabela 12) das vantagens e desvantagens das técnicas de deposição mencionadas em seu texto (Shaigan *et al.*, 2010).

Tabela 12 – Vantagens e desvantagens de técnicas de deposição (Shaigan *et al.*, 2010).

Método de revestimento	Vantagem	Desvantagem
Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> •Simples •Aplicável para revestimentos cerâmicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos finos, não uniformes
DQV-MO rf magnetron sputtering	<ul style="list-style-type: none"> •Aplicável para revestimentos cerâmicos •Aplicável para revestimentos cerâmicos 	<ul style="list-style-type: none"> •Revestimentos finos, não uniformes •Alto custo •Dependência da linha de visada •Revestimento poroso, trincas
DLP	<ul style="list-style-type: none"> •Aplicável para revestimentos cerâmicos 	<ul style="list-style-type: none"> •Alto custo •Dependência da linha de visada
Slurry coating	<ul style="list-style-type: none"> •Simples 	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos porosos, não uniformes
Serigrafia Plasma spraying	<ul style="list-style-type: none"> •Simples • Possibilidade de revestimentos cerâmicos densos 	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos porosos, não uniformes •Dependência da linha de visada
Eletrodeposição	<ul style="list-style-type: none"> •Simples •Aplicável para formas complexas 	<ul style="list-style-type: none"> •Dificuldade para deposição de Mn
Eletrodeposição de compósitos	<ul style="list-style-type: none"> •Simples •Aplicável para formas complexas •REOs podem ser adicionados na camada protetora 	<ul style="list-style-type: none"> •Dificuldade para deposição de Mn
Deposição anódica	<ul style="list-style-type: none"> •Simples •Aplicável para formas complexas 	<ul style="list-style-type: none"> •Espessura do revestimento limitada •Baixa adesão

Além da investigação das propriedades dos materiais candidatos à função de proteção das ligas, a avaliação de técnicas que possibilitem se obter revestimentos baratos para os interconectores metálicos, com microestrutura e desempenho excelentes, é um dos assuntos críticos para o desenvolvimento de PaCOS-TI (Xin *et al.*, 2010). E a literatura revela que a técnica spray-pirólise, apesar de ser simples e versátil, ainda é pouco explorada para esta função, como se pode observar nas tabelas 11 e 12.

2.6.1 Deposição por *Spray*-pirólise

Este método se enquadra como uma técnica de deposição química a vapor na qual uma grande quantidade de gotículas de uma solução precursora forma um *spray* ao serem impulsionadas através de um bico atomizador por um gás de arraste. Tal *spray* incide sobre um substrato aquecido. Neste momento ocorrem reações químicas de decomposição térmica (pirólise) na superfície do substrato, formando sobre ela o filme a base do composto desejado (Gomes, 2002).

É um processo utilizado para preparar filmes finos e espessos, filmes densos e porosos, revestimentos cerâmicos e para a produção de pó. Diferentemente das outras técnicas de deposição, esta técnica é considerada simples, de baixo custo relativo (principalmente em relação ao custo do equipamento) e de fácil preparação de filmes de qualquer composição (Perednis *et al.*, 2005).

Normalmente o aparato utilizado para a deposição de filmes pela técnica *spray*-pirólise contém um sistema de formação do *spray* (reservatório de solução precursora, bico atomizador e linhas e controladores de fluxo de solução e de gás de arraste), um sistema de aquecimento do substrato e um sistema de controle da temperatura do substrato (figura 21).

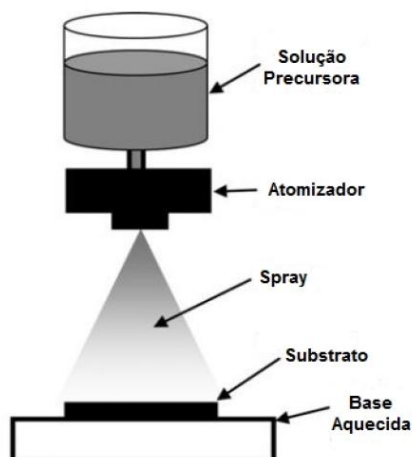


Figura 21 – Esquema de deposição de filmes por *spray*-pirólise. (Beckel *et al.*, 2007)

Na técnica *spray*-pirólise, vários parâmetros como pressão do ar, taxa de deposição, temperatura do substrato, distância entre o atomizador e o substrato, e a solução precursora influenciam na estrutura e nas propriedades do filme formado (Perednis *et al.*, 2005). Portanto, condições (parâmetros) de deposição, devem ser ajustadas a fim de se obter filmes com as propriedades desejadas (Rabelo, 2009). Estes parâmetros são apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros utilizados para a deposição por *spray*-pirólise.

Parâmetro (simbologia)	Unidade
Temperatura do substrato (T_s)	°C
Tempo de deposição (t_d)	min
Pressão do gás de arraste (P_g)	Kgf/cm ²
Distância entre bico e substrato (d)	Cm
Fluxo da solução (Φ_s)	mL/min
Concentração da solução (C)	M

2.6.1.1 Principais etapas da técnica *spray*-pirólise

A deposição de filmes utilizando a técnica de *spray*-pirólise pode ser dividida em três principais etapas: atomização da solução precursora, transporte do aerossol e a decomposição do precursor sobre o substrato (Korb, 2011).

Os atomizadores de jato de ar comprimido utilizam alta velocidade para produzir o aerossol. O líquido é introduzido em um fluxo de ar e cisalhado em gotas através da energia do gás. A fração do material depositado utilizando a técnica *spray*-pirólise é geralmente baixa devido ao *spray* espalhado. Muitas gotas são defletidas ou refletidas da superfície do substrato (Perednis *et al.*, 2005).

Quanto ao transporte do aerossol, a gota é transportada e eventualmente evapora. Durante o transporte é importante que muitas gotas sejam transportadas ao substrato sem formar pó ou partículas (Perednis *et al.*, 2005).

Em relação à decomposição do precursor, os processos que ocorrem simultaneamente quando uma gota atinge a superfície do substrato são: evaporação do solvente residual, espalhamento das gotas e a decomposição do sal. Em temperaturas baixas (processo A na figura 22) as gotas se espalham pelo substrato e se decompõem. A temperaturas mais altas (processo B) o solvente evapora completamente durante o transporte das gotas e precipitados atingem o substrato, quando ocorre a decomposição (Perednis *et al.*, 2005).

Em temperaturas mais altas que o processo B (processo C) o solvente também evapora antes das gotas atingirem o substrato, e, então, o precipitado funde e vaporiza sem decomposição e o vapor difunde para o substrato para submeter um processo de deposição química em fase vapor (CVD). No processo D, temperaturas mais altas que outros processos, o precursor vaporiza antes de atingir o substrato, e conseqüentemente partículas sólidas são formadas depois da reação química em fase vapor. Acredita-se que os processos A e D formam filmes rugosos e não aderentes. Filmes aderentes foram obtidos por CVD a temperaturas intermediárias (processo C). A figura 22 mostra os diferentes processos descritos (Perednis *et al.*, 2005).

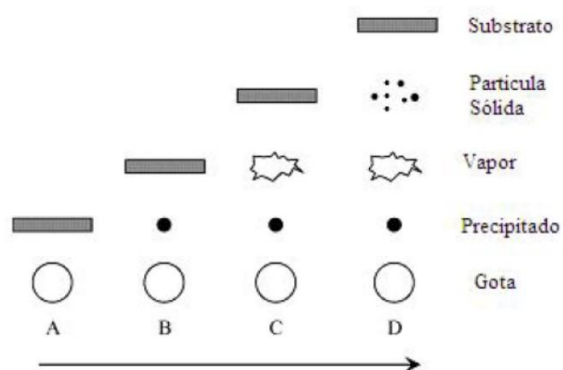


Figura 22 – Descrição dos processos de deposição com o aumento da temperatura. Adaptada (Perednis *et al.*, 2005).

2.6.1.2 Influência dos parâmetros de deposição

- Temperatura do substrato

Spray-pirólise compreende muitos processos que ocorrem tanto simultaneamente ou sequencialmente. Os mais importantes são a geração e o transporte do aerosol, evaporação do solvente, impacto das gotículas e a decomposição do precursor. A temperatura de deposição é envolvida em todos os processos mencionados, exceto na geração do aerosol. Conseqüentemente, a temperatura do substrato é o principal parâmetro que determina a morfologia do filme e suas propriedades. Aumentando a temperatura, a morfologia pode mudar de fissurada para uma microestrutura porosa (Perednis *et al.*, 2005).

- Influência da solução precursora

A solução precursora é a segunda variável mais importante do processo de *spray*-pirólise. O solvente, o tipo de sal, a concentração da solução e os aditivos influenciam nas propriedades físicas e químicas da solução precursora. Portanto, a estrutura e as propriedades de um filme podem ser adaptadas pela mudança da composição da solução precursora (Perednis *et al.*, 2005).

Pela mudança do solvente, as propriedades físicas da solução, ponto de ebulição, solubilidade dos sais, comportamento do espalhamento das gotículas sobre o substrato mudará. Portanto, o tipo de solvente não influencia somente a máxima concentração do sal, mas também, a temperatura de deposição e a taxa de deposição. Filmes com baixa porosidade foram produzidos quando utilizou-se solvente com alto ponto de ebulição. Comparando a morfologia, esta foi mais densa quando foi utilizado um solvente com ponto de ebulição mais baixo. Isso é atribuído à evaporação mais lenta do solvente durante o transporte das gotículas e o espalhamento sobre o substrato, quando a precipitação é mais lenta (Perednis, 2003).

As muitas opções de precursores é uma das vantagens da técnica *spray-pirólise*. Os principais requerimentos dos sais precursores são: devem ser solúveis em um álcool ou água, e se decomporem em um óxido na temperatura de deposição. Os principais precursores utilizados são os sais cloretos, nitratos e metalorgânicos. Os cloretos têm como vantagens a alta solubilidade e o baixo preço, contudo são extremamente agressivos quimicamente, causando a corrosão do equipamento. Os nitratos e os metalorgânicos são os principais substitutos para os cloretos. A principal desvantagem dos metalorgânicos é o alto custo. Quanto à concentração do precursor, não pode ser muito próximo ao limite de solubilidade, pois o sal pode precipitar devido à evaporação do solvente durante o transporte do aerosol. A adição de aditivos tem como objetivo modificar as propriedades da solução precursora e conseqüentemente da morfologia do filme (Perednis, 2003).

Assim, a técnica *spray-pirólise* possibilita avaliar qual temperatura de deposição e quais os sais (nitratos, sulfatos, ou mesmo outros sais) empregados na solução precursora que permitem obter um filme com as melhores propriedades para a função de recobrimento do aço inoxidável ferrítico, ou seja, um filme com maior aderência ao substrato e menor grau de porosidade.

Na literatura, apenas um trabalho aborda o recobrimento do aço inoxidável por *spray-pirólise* e utiliza como filme protetor uma perovskita, a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (Brylewski *et al*, 2001). Não há registro de nenhum estudo da aplicação do espinélio de manganês cobalto ($MnCo_2O_4$), pela técnica *spray-pirólise*, como recobrimento do aço inoxidável ferrítico. Conseqüentemente, também não há qualquer estudo sobre a solução precursora e os parâmetros de deposição mais indicados para esse objetivo.

Os resultados obtidos por Brylewski e colaboradores com o recobrimento do aço inoxidável ferrítico SUS 430 por *spray-pirólise* estimulam um estudo mais profundo para o uso dessa técnica no revestimento de interconectores metálicos.

A literatura apresenta o espinélio $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ como o revestimento mais promissor na função de proteção do interconector metálico.

As suas propriedades físicas (tabela 14) fundamentam a sua escolha, em particular, para a aplicação em um aço inoxidável ferrítico como, por exemplo, o AISI 444 com o objetivo de proporcionar uma boa resistência à oxidação e assim capacitar o aço ferrítico a ser utilizado como interconector elétrico numa PaCOS-TI.

Tabela 14 - Valores encontrados na literatura para o coeficiente de expansão térmica (CET), α , e para a condutividade elétrica, σ . Adaptada (Stanislawski *et al.*, 2007), (Wu *et al.*, 2010), (Shaigan *et al.*, 2010), (ASM Speciality Handbook, 1994).

Nome	α ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) (T, $^\circ\text{C}$)	σ (S.cm^{-1}) T($^\circ\text{C}$)	Função
Aço AISI 444	11,4 (0-550)	10^5 (600-800)	Interconector
MnCo_2O_4	9,7 (800)	60 (800)	Revestimento
Cr_2O_3	9,6 (25-1000)	0,01 (800)	Camada de óxido
$(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$	7,5 (25-900)	0,22 (750)	Camada de óxido

Portanto, investigar as melhores condições para a aplicação do MnCo_2O_4 , por *spray*-pirólise, em um aço inoxidável ferrítico e avaliar os resultados em um estudo oxidativo (com medida do ganho de massa e determinação da constante parabólica de oxidação), bem como em medidas elétricas (resistência específica por área - REA) constitui-se no momento num trabalho inédito.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas a metodologia utilizada para a produção dos filmes de espinélio $MnCo_2O_4$ e as técnicas adotadas para a caracterização dos filmes, seja ela estrutural, morfológica, composicional ou elétrica, como ilustra a figura 23.

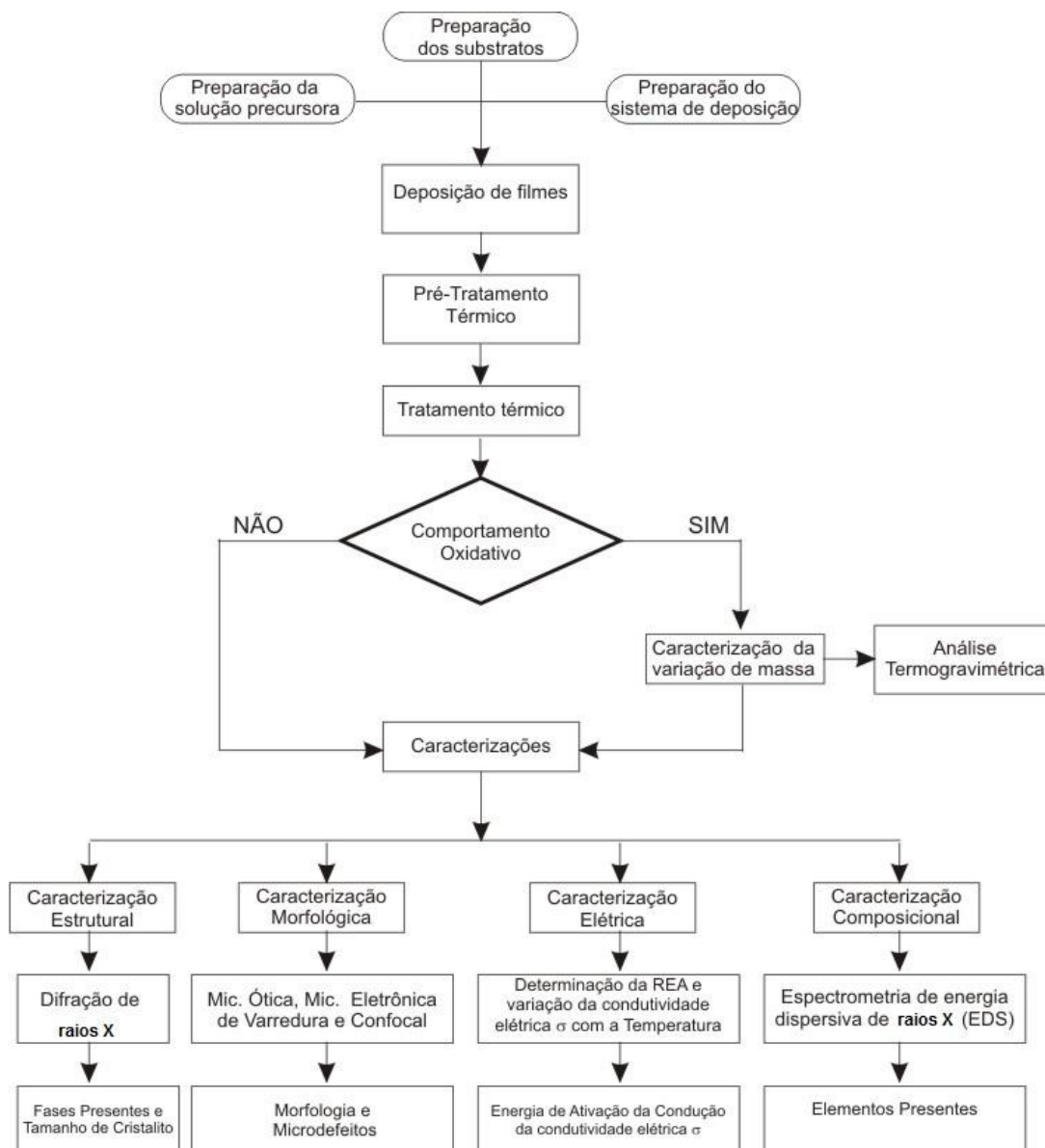


Figura 23 – Fluxograma do procedimento experimental para produção de filmes de $MnCo_2O_4$.

3.1 Produção dos Filmes de Espinélio MnCo_2O_4

3.1.1 Preparação dos Substratos

O material selecionado como substrato para a realização desta pesquisa foi o aço inoxidável ferrítico AISI 444, uma liga com alta resistência à corrosão para aplicações que envolvem elevadas temperaturas. A característica se deve a sua composição química, que apresenta um alto teor de cromo (17-19%) e elementos como nióbio (Nb), níquel (Ni) e molibdênio (Mo).

O coeficiente de expansão térmica (CET) e a condutividade térmica estão diretamente ligados à resistência à corrosão sob tensão, isto é, os aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 apresentam menores valores de coeficiente de expansão térmica e maior condutividade térmica que os aços austeníticos, fazendo com que sejam menos suscetíveis às tensões internas que podem ocorrer quando submetidos a variações de temperatura em meios corrosivos (Conceição, 2012) (Fergus *et al.*, 2009). Essas características fazem da liga AISI 444 comercial um material bem interessante para aplicação como interconector metálico de PaCOS-TI e justificam a sua escolha como substrato na realização desse trabalho.

Os substratos foram preparados na Oficina de Metalografia, localizada no LAMAV (Laboratório de Materiais Avançados), seguindo um procedimento sequencial conhecido como preparação metalográfica, obtendo-se dois tipos de acabamento para comparação posterior: substratos lixados e substratos polidos.

O procedimento foi iniciado pelo corte da chapa original em pequenas lâminas retangulares cujas dimensões foram 10x20x1 mm. Na sequência foi realizado o lixamento da superfície dos substratos com uso de lixas abrasivas cujas granulometrias foram 220, 320, 400, 600 mesh.

Alguns substratos ainda foram lixados com lixa de 1200 mesh e, em seguida, submetidos ao polimento abrasivo com pasta de alumina com granulometria de 1,0 μm .

Todos os substratos, lixados e polidos, foram lavadas em água corrente deionizada e submetidas a um processo de fervura, por 15 minutos, em água também deionizada e detergente neutro, em um aquecedor (marca QUIMIS,

modelo Q-261-12). Os substratos foram submetidos novamente à limpeza em aparelho ultra-som (marca UNIQUE, modelo Maxiclean 1400), por 15 minutos, e secos por sopro de ar comprimido filtrado (marca WAYNE WETZEL, modelo WV 6,0/30 – sem óleo), estando, então, preparados para a deposição.

3.1.2 Preparação da Solução Precursora

Foram utilizadas duas soluções precursoras diferentes, com uso de dois sais de composições distintas, cada um adicionado a uma solução, e um outro sal, comum às duas soluções. Na preparação de ambas as soluções foram utilizadas uma balança digital (marca GEHAKA, modelo AG 200) e um agitador magnético (marca QUIMIS, modelo Q-261-12). A preparação das soluções precursoras é detalhada a seguir.

3.1.2.1 Solução Precursora 1

Para o preparo da solução 1 foram utilizados os compostos sulfato de manganês mono-hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 99,9%) e nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 99,9%) diluídos em água deionizada (0,015 M). Para obtenção do espinélio MnCo_2O_4 foram feitos cálculos estequiométricos, os quais determinaram as quantidades dos reagentes para um volume de 250 ml de solução, como sendo 0,3169 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1,0914 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.1.2.2 Solução Precursora 2

Para o preparo da solução 2 foram utilizados os compostos nitrato de manganês mono-hidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 99,9%) e nitrato de cobalto hexa-hidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 99,9%) diluídos em água deionizada (0,015 M). Para obtenção do espinélio MnCo_2O_4 foram realizados cálculos estequiométricos, determinando as quantidades dos reagentes para um volume de 250 ml de solução, como sendo 0,3693 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1,0914 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.1.3 Preparação do Sistema e Deposição dos Filmes de Espinélio MnCo_2O_4

O sistema de deposição por *spray*-pirólise disponível na Oficina de Filmes LAMAV/CCT/ UENF foi empregado para a produção dos filmes cerâmicos semicondutores. Tal sistema está representado na figura 24. No recipiente (1) é colocada a solução preparada; seu fluxo é então admitido pelo bico atomizador (3) e controlado pela válvula (2). Através da mangueira de entrada de ar (4) o bico atomizador recebe a pressão do gás de arraste obtido pelo compressor, com filtro de ar e isento de lubrificação (marca WAYNE WETZEL, modelo WV-6,0/30), o qual não é mostrado na figura. Para o controle do fluxo da solução precursora, faz-se o uso de um cronômetro e uma proveta graduada. Com isso é determinada a vazão (mL/min) da solução no bico atomizador.

Ao sair da extremidade do bico atomizador, o fluxo de solução recebe o impacto do gás de arraste, em alta velocidade, formando um *spray* em forma cônica, que incide sobre a superfície preparada, lixada ou polida, do substrato (6) aquecido sobre a base (7). A interrupção do *spray* sobre o substrato é feita pela movimentação horizontal do obturador (5). A distância entre bico atomizador e base aquecedora pode ser alterada pela movimentação das partes (1), (2) e (3).

A temperatura do substrato é aferida por um termopar (8) tipo cromel-alumel, e controlada manualmente com uso de um multímetro (marca ICEL, modelo MD-5990). Os sistemas de formação de *spray* e de aquecimento de substratos são montados dentro de uma capela (marca QUIMIS, modelo Q-216-11EX) por onde os gases voláteis são eliminados através de um sistema de exaustão.

Nos primeiros minutos de deposição já se pode perceber o escurecimento do substrato, indicando a formação do filme. Para se evitar problemas de aderência, inicia-se a deposição a uma temperatura ligeiramente superior àquela na qual a deposição será feita, já que ao atingir o substrato, o *spray* reduz sua temperatura rapidamente. O procedimento de deposição deve ser realizado com uso de equipamento de proteção individual, como máscara respiradora, jaleco, óculos de proteção e luvas.

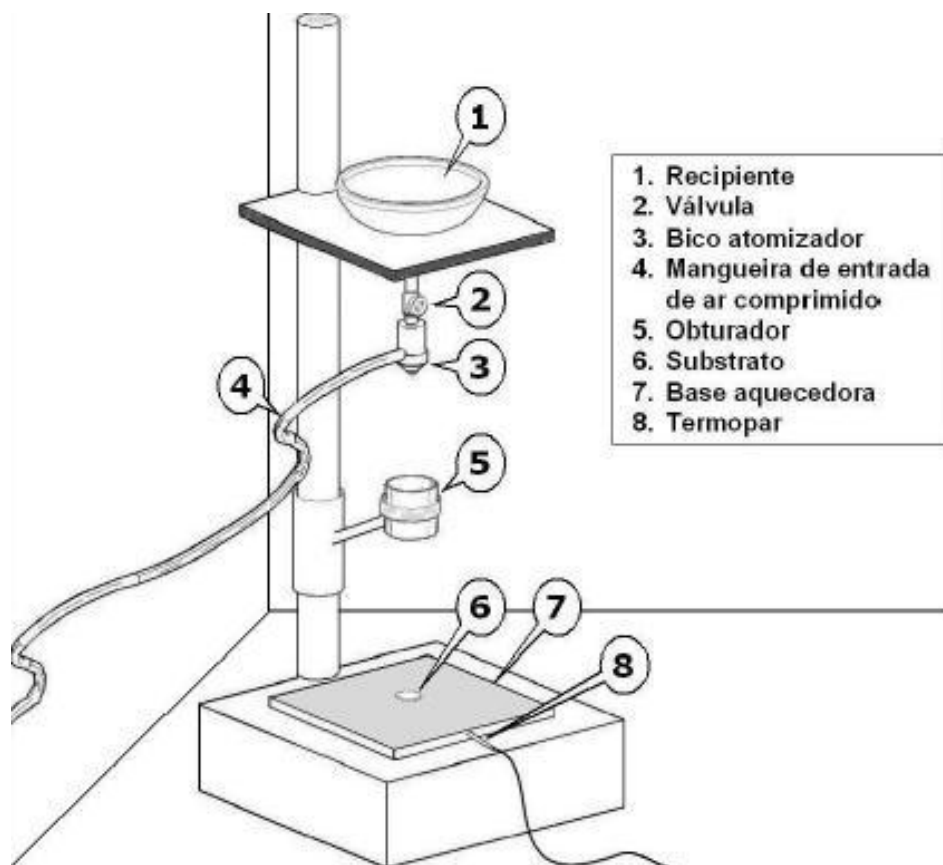


Figura 24 - Esquema do sistema de deposição por *spray*-pirólise disponível na Oficina de Filmes LAMAV/CCT/ UENF (Rabelo, 2009).

Baseando-se em estudos e trabalhos já realizados na Oficina de Filmes LAMAV/CCT/ UENF (Braga 2012; Rabelo et. al., 2007; Venâncio, 2005) e trabalhos publicados em periódicos (Restovic et al., 2002; Rios et al., 2005), foi possível determinar os parâmetros de deposição, sendo estes apresentados na tabela 15.

A redução do fluxo da solução seria um parâmetro a se investigar na tentativa de se obter filmes mais densos. Contudo, o estudo realizado por Braga (Braga, 2012) revelou a dificuldade para um bom recobrimento do substrato com fluxo inferior a 0,5 mL/min.

Tabela 15 – Parâmetros de deposição empregados na preparação de filmes de MnCo_2O_4 .

Parâmetro (simbologia)	Valor (unidade)
Temperatura do substrato (T_s)	250 °C - 280 °C - 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)	35 cm
Fluxo da solução (Φ_s)	0,5 mL/min
Concentração da solução (C)	0,015 M

A opção por não reduzir o fluxo da solução

3.1.4 Pré-Tratamento Térmico

A fim de se eliminar o aspecto gelatinoso observado nos filmes como depositados, procede-se o pré-tratamento térmicos, a 500°C por 30 minutos, ainda na própria base aquecedora (Venâncio, 2005). Este procedimento promove a secagem e a eliminação de resíduos de solventes que ainda se encontram nos filmes após a deposição. Após esta etapa os filmes adquirem um aspecto mais uniforme e sua aderência ao substrato é aumentada.

3.1.5 Tratamento Térmico

Após as etapas de deposição e pré-tratamento térmico, e subsequente resfriamento à temperatura ambiente, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico em forno *mufla* (marca EDG equipamentos, modelo FORNO F-3000 L 3P) nas temperaturas de 850 e 900°C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 3 °C/min e tempos de 3 e 6 horas em atmosfera ambiente.

O tratamento térmico é realizado objetivando-se a formação de filmes policristalinos e a obtenção de maior densificação dos mesmos, visando melhorar

as propriedades elétricas e estruturais para sua aplicação como revestimento de interconectores metálicos em pilhas do tipo PaCOS-TI. A fim de eliminar possíveis problemas de degradação dos filmes devido a processo de oxidação, recomenda-se proceder esta etapa logo após o pré-tratamento (Venâncio, 2005).

3.2 Caracterização dos Filmes de Espinélio MnCo_2O_4

3.2.1 Caracterização Estrutural

A utilização da técnica de difração de raios X visou identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes sintetizados. Para esta análise foi utilizado um difratômetro XRD-7000, de fabricação SHIMADZU, através dos seguintes parâmetros de medida:

Comprimento de onda : 1,54 Å (radiação Cu-K α);

Passo em θ : 0,02°;

Tempo de contagem : 0,6 s;

2θ : 15° a 85°.

Foi utilizado o software OriginPro 8 para a obtenção dos difratogramas dos filmes produzidos. Para a identificação das estruturas e fases obtidas foram utilizados os arquivos JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraction Standards). Realizou-se, ainda, a estimativa do tamanho de cristalitos com uso dos difratogramas de raios X. Para tal foram feitos cálculos a partir da equação de Scherrer (11) (Mendelson, 1969).

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (11)$$

Na qual k é uma constante, relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material, cujo valor adotado será de 0,9 conforme encontrado na literatura, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura de pico a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg (Mendelson, 1969).

3.2.2 Análise Térmica

Em um sistema de termoanálise, a amostra será colocada em um ambiente no qual será possível observar uma modificação desta em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra serão monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador.

O perfil de perda de massa sob o efeito de transferência de calor, será avaliado em condições dinâmicas através de um sistema de Análise Térmica TG/DTA 6200 Seiko da Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

Neste trabalho serão utilizadas as seguintes técnicas de termoanálise:

- Análise Termogravimétrica (TGA) - Variação de massa (Δm)

Em sua curva observa-se a inflexão devido ao processo de degradação térmica do material, o qual depende da natureza química, ou seja, da estrutura e da extensão das forças de interação. Em outras palavras, baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da temperatura.

- Termogravimetria Derivada (DTG) - Variação de massa (dm/dt)

Na curva de DTG tem-se o comportamento mais detalhado do processo de degradação. Para uma melhor avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrarem, automaticamente, a derivada das curvas de TG, curvas essas que auxiliam a visualizar e esclarecer os passos das curvas TG, apresentadas na equação

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (12)$$

De acordo com a equação (12), que corresponde à primeira derivada da TG, uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. O máximo na curva de DTG é obtido quando a curva de TG tem ponto de inflexão, isto é, a velocidade

de variação de massa é maior. Os principais dados fornecidos pela DTG são: a temperatura inicial de cada decomposição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada.

- Análise Térmica Diferencial (DTA) - Variação da temperatura (ΔT)

Pela sua curva se obtém as informações sobre a estrutura e ordenação desta. Portanto, qualquer mudança gera uma informação preciosa sobre o material em análise. Nesta técnica, se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância de referência, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. Mudanças de temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, decomposição, dentre outras. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização e oxidação produzem efeitos exotérmicos.

3.2.3 Caracterização Morfológica

Para a análise morfológica, utilizou-se das técnicas de Microscopia Ótica (MO), Microscopia de Varredura a Laser (Confocal) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram analisadas características como: uniformidade do filme e presença de microdefeitos. A microscopia ótica proporcionou imagens em campo claro da superfície dos filmes. Isso permitiu uma avaliação prévia de sua morfologia. Obtiveram-se aumentos da ordem de 200 a 500X. O microscópio ótico utilizado para tal análise foi o NEOPHOT-32, acoplado a um sistema de captura de imagem com câmera CCD, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

A fim de se realizar uma análise mais minuciosa foram utilizados o microscópio de varredura a laser, Confocal (marca OLYMPUS, modelo LEXT OLS4000 3D), operando com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando

aumentos da ordem de até 17091X, e o microscópio eletrônico de varredura, MEV (marca SHIMADZU, modelo SSX-550), operando com elétrons secundários e voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV, gerando aumentos da ordem de até 10000X. Ambos os equipamentos se encontram disponíveis no LAMAV/CCT/UENF.

A rugosidade da superfície do substrato lixado e do substrato polido foi caracterizada pelo microscópio Confocal.

A rugosidade é o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências (picos) e reentrâncias (vales) que caracterizam uma superfície. A rugosidade desempenha um papel importante na qualidade da aderência que a superfície de uma estrutura oferece à camada protetora. (Conceição, 2012).

A rugosidade média (R_a) é o parâmetro mais utilizado para se determinar a rugosidade de um material. Matematicamente é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Pode-se também determinar a rugosidade máxima (R_z) que é definida como o maior valor das rugosidades parciais que se apresentam ao longo do caminho de medição.

Esta caracterização permitiu quantificar R_a e R_z para os substratos lixados e polidos

3.2.4 Caracterização Composicional

Para esta análise foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X, FRX, a qual é uma técnica não destrutiva, que se baseia na medida dos comprimentos de onda e intensidade das radiações emitidas pelos elementos. A caracterização se deu com uso do equipamento espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão em energia, modelo EDX 900 do fabricante Shimadzu disponível no LECIV/CCT/UENF, com o qual foi possível determinar quantitativamente os elementos presentes nas amostras em análise.

3.2.5 Caracterização Elétrica

3.2.5.1 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura

A caracterização elétrica de um filme consiste na medida de sua condutividade (ou resistividade) em função da temperatura. Desta forma, são analisadas as influências dos parâmetros de deposição e temperatura de tratamento térmico nas propriedades elétricas dos filmes.

No método utilizado a amostra é colocada em uma chapa aquecedora e dois contatos ôhmicos coplanares (ponteiras) são conectados ao filme com uso de cola de prata. A amostra é então ligada a um multímetro digital (marca HP Agilent Technologies, modelo 3458A) operando na função de medida de resistência, com impedância de entrada maior que 10 GΩ. Os valores de resistividade são obtidos entre 200 a 525° C em intervalos de 25° C e traçados em curvas $\ln \sigma T \times 10^3/T$ utilizando o software Origin. Através do ajuste das curvas é possível calcular a energia de ativação do processo, com uso da equação (13) abaixo.

$$\ln \sigma T = C - \frac{E_a}{kT} \quad (13)$$

Esta equação é do tipo Arrhenius, específica para sólidos iônicos polares onde mecanismo de condução por saltos predomina, ou seja, mecanismo de pequenos *polarons*. Um *polaron* é composto por um elétron e um campo de deformações associado. Quando um elétron se move lentamente pelo interior de um cristal pode produzir uma deformação na rede cristalina que o rodeia ao interagir com os átomos próximos. Esta deformação se liga ao elétron e se movimenta junto a ele através da rede, dando lugar a um *polaron* (Rabelo, 2009).

3.2.5.2 Medida da resistividade de folha pelo método das quatro pontas

As amostras de aço inoxidável AISI, com ou sem recobrimento de MnCo_2O_4 , após teste oxidativo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, terão sua resistividade de folha medida pelo método das quatro pontas.



Figura 25 - Exemplo de amostra a ser submetida ao método de medida quatro pontas para determinação de sua resistividade.

O método de medida sonda quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-39) para medidas de resistividade em materiais semicondutores. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente uma das outras (Giotto e Santos, 2002).

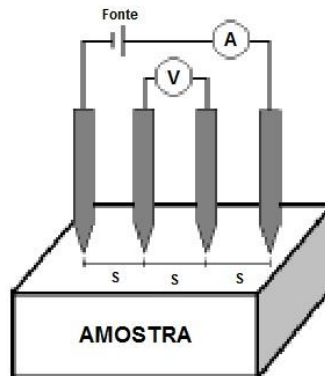


Figura 26 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas colineares. A letra "s" representa a distância entre as pontas que deve ser conhecida. (Giroto e Santos, 2002).

A geometria das pontas usualmente empregada na medida de quatro pontas é mostrada na figura 26. Quatro eletrodos são dispostos linearmente. A corrente é injetada através de dois dos eletrodos e é medida a tensão sobre os outros dois (V_{23}). A configuração mais usual é utilizar dois eletrodos externos (1 e 2) para injetar corrente e os dois internos (3 e 4) para medir a queda de tensão, como ilustra o esquema na figura 27.

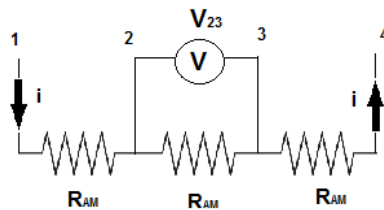


Figura 27 - Esquema do sistema de medida da resistência elétrica pelo método quatro pontas.

R_{AM} é a resistência do filme e/ou camada óxida e, pela segunda lei de ohm:

$$R_{AM} = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (14)$$

Para amostra com as dimensões L - comprimento; W - largura; t - espessura, como ilustra a figura 28, obtém-se então:

$$R_{AM} = \rho \cdot \frac{L}{t \cdot W} \quad (15)$$

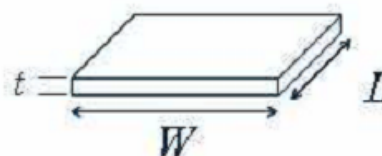


Figura 28 - Dimensões características para uma amostra do tipo filme fino.

Se $L = W$, caso de amostra quadrada, determina-se a resistência de folha R_{sh}

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (16)$$

Para medir a resistividade das amostra de aço inoxidável AISI 444, com ou sem recobrimento de $MnCo_2O_4$, após a realização do teste oxidativo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, a metodologia a ser utilizada compreende um circuito elétrico composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com a amostra sendo inserida na malha de realimentação. Este circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para alimentação do circuito, um potenciômetro e conectores. A fotografia de todo o equipamento é apresentada na figura 29.

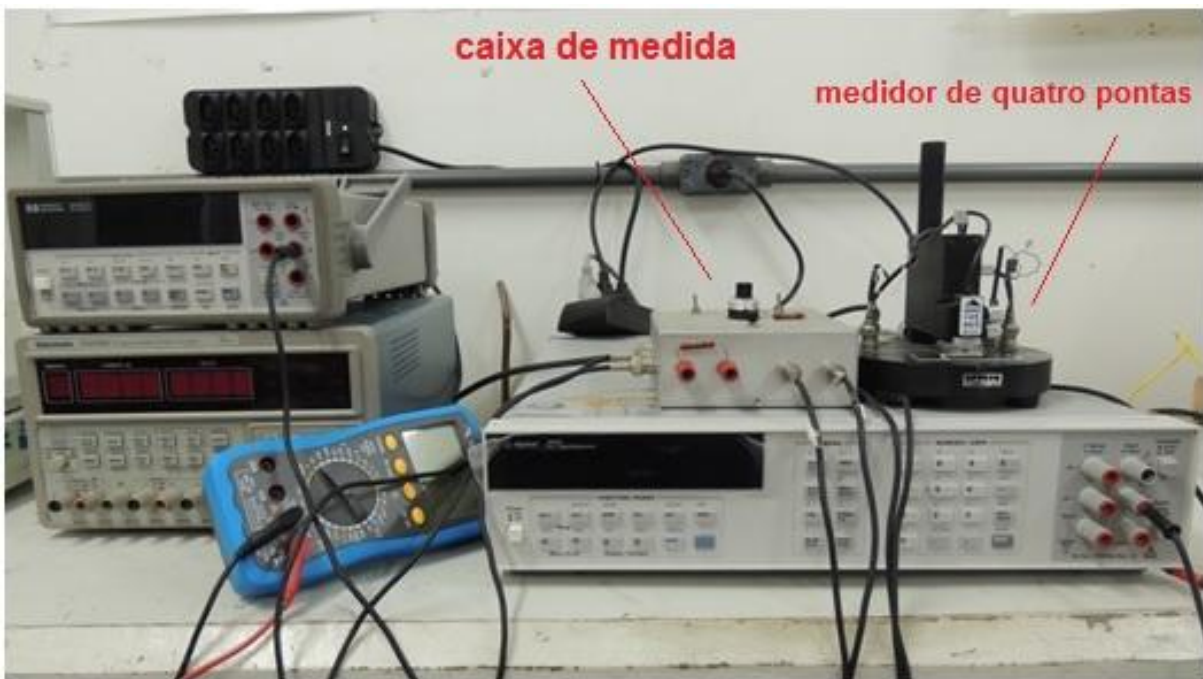


Figura 29 - Fotografia do equipamento disponível no LAMAV/UENF para medição da resistividade das amostras após teste oxidativo a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.5.3 Determinação da Resistência Específica de Área (REA) pelo método de quatro pontas

O parâmetro REA reflete a resistência, a espessura, bem como as propriedades elétricas das camadas de óxido. O cálculo da resistividade da camada de óxido requer correta medida da espessura. É geralmente aceito que a resistividade do substrato é desprezível se comparada à da cromia que surge em função da oxidação em alta temperatura (Cabouro *et al.*, 2006).

Na figura 30 é esquematizado o aparato experimental montado para a realização das medidas de resistência elétrica pela área (REA) pelo método das quatro pontas no Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC) do Departamento de Química da UFMG. Nota-se pelo esquema que a tensão é aplicada na extremidade direita, entre as duas telas, e na parte esquerda é realizada a leitura da corrente elétrica. A amostra fica no interior de um forno tubular a 800 °C.

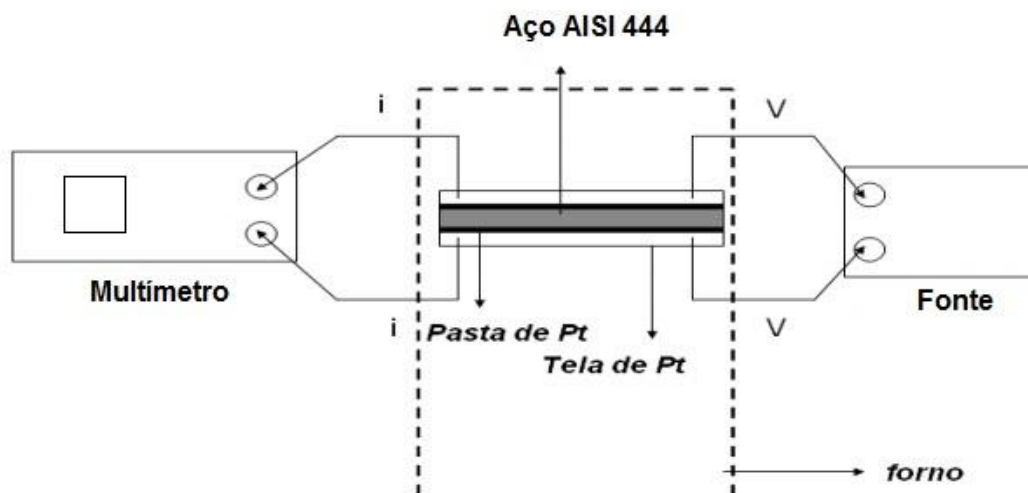


Figura 30 - Esquema experimental da medida de Resistência Específica de Área (REA) através da medida de quatro pontas para amostra de aço AISI 444.

A resistência (R) é obtida pela lei de Ohm com os valores de corrente "I" medidos para a voltagem "V" aplicada, a uma temperatura de 800 °C. A REA é então determinada dividindo-se o valor de R por 2 (para as superfícies das duas amostras) e multiplicada pela área (A) de contato, equação (17) (Piccardo *et al.*, 2007).

$$REA = \frac{(V / I) \cdot A}{2} \quad (17)$$

As amostras de aço inoxidável AISI 444, com e sem revestimento de $MnCo_2O_4$, foram analisadas quanto à sua resistência específica de área (REA). A figura 31 (a, b e c) mostra a sequência de imagens da montagem da parte superior do tubo de alumina onde se insere as amostras que situam-se entre duas telas de platina. Utiliza-se pasta de platina para a fixação das telas nas faces da amostra e, em seguida, o sistema é introduzido no forno que integra o equipamento disponível no LaMPaC/UFMG (figura 32).

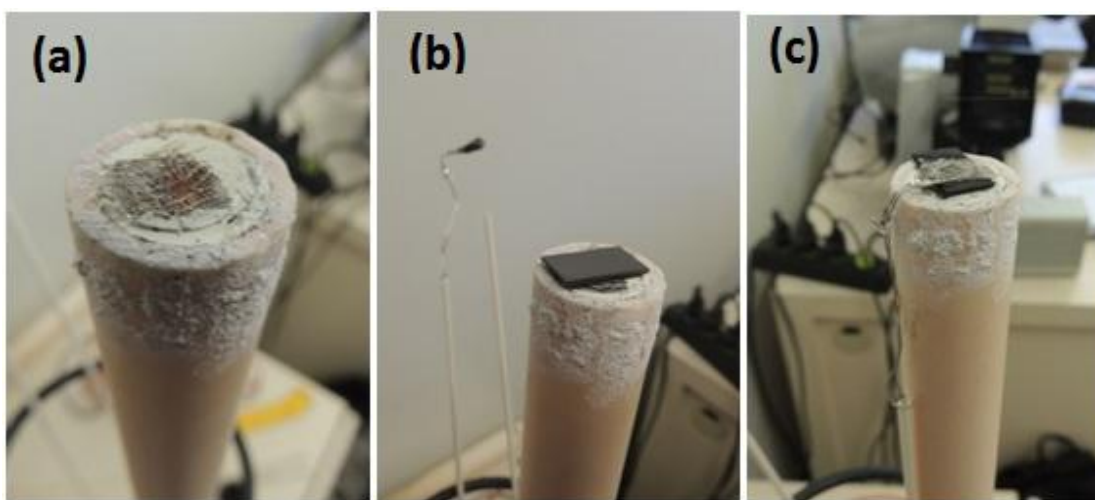


Figura 31 - Arranjo experimental utilizado nas medidas de Resistência Específica por Área (REA). A amostra de aço AISI 444 revestida apenas em uma face com o filme de espinélio é fixada, com pasta de platina, entre duas telas de platina.

As medidas de REA foram realizadas a 800 °C, em atmosfera ambiente, durante 75h. Aplicou-se uma tensão fixa de 0,5 V e os valores de corrente foram medidos por um amperímetro.

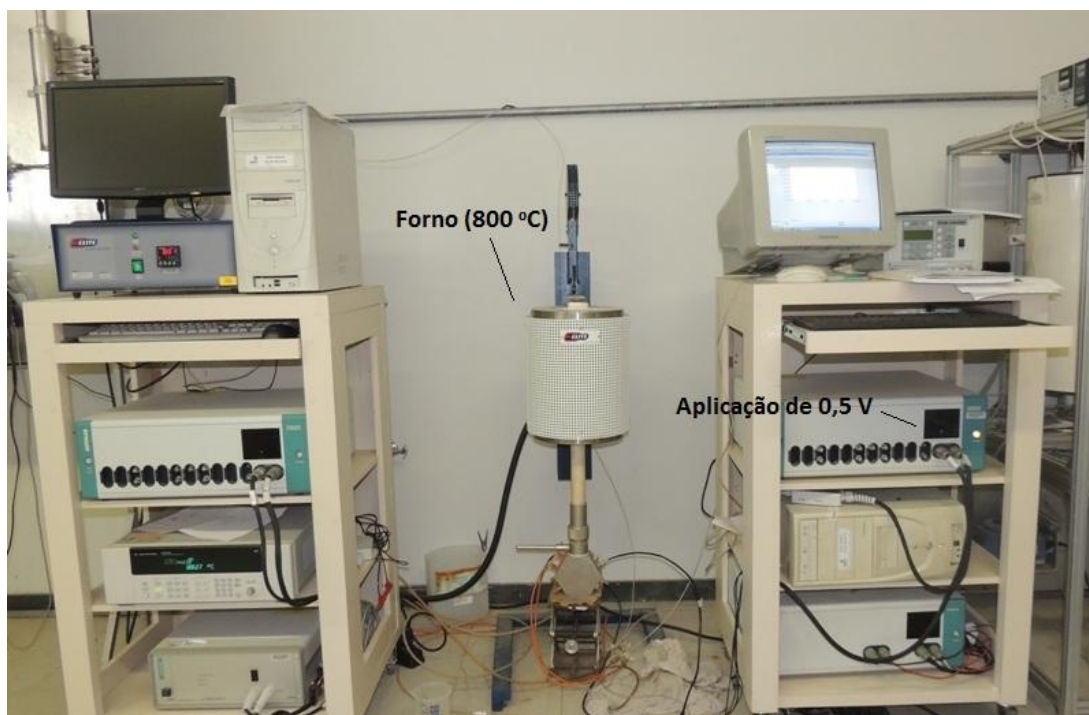


Figura 32 - Equipamento do LaMPaC (UFMG) utilizado para medir a resistência específica por área (REA).

3.2.7 Teste Oxidativo (avaliação do ganho de massa)

Assim como na etapa de tratamento térmico, o teste oxidativo foi realizado em forno *muflo* (marca EDG equipamentos, modelo FORNO F-3000 L 3P) na temperatura de 800°C, com tempo de 500 horas em atmosfera ambiente. Nesse intervalo de tempo, as amostras foram retiradas de 50 em 50 horas e pesadas em

uma balança de precisão da marca Sartorius modelo MC 210S com precisão de 0,00001 g. A partir desse ensaio foram avaliadas as alterações morfológicas ocorridas na superfície do substrato metálico e dos filmes depositados e tratados termicamente a 900°C por 6 horas, com uso das técnicas de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia de Varredura a Laser (Confocal), assim como descrito no item 3.2.3. Bem como foi realizada sua caracterização elétrica, como constou no item 3.2.5.

A espessura X da camada de óxido do tipo M_aO_b , formado no processo de oxidação, pode ser determinada pela equação (18) (Pardini, 2008) (Huntz *et al.*, 2007)

$$X = (M_{ox}/b\rho_{ox}M_o).(\Delta M/A) \quad (18)$$

Onde: 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 obtida experimentalmente, ρ_{ox} é a densidade do óxido de cromo e b é conforme o óxido M_aO_b .

A aplicação da equação ao óxido de cromo (Cr_2O_3) é feita com $M_{ox} = 152g$, $b = 3$, $\rho_{ox} = 5,21 g/cm^3$, $M_o = 16g$ e $\Delta M/A$ é obtido nos ensaios oxidativos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química do substrato.

A composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 444 foi determinada por um espectrômetro de emissão óptica Spectromax no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais (LAMAT - Itaúna/MG) . O resultado é apresentado na tabela 14.

Tabela 14 – Composição Química do aço inoxidável AISI 444 (% em massa)

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Co	Al	Nb	P	Ti	Fe
17,82	0,0023	0,2710	0,1370	1,6900	0,2170	0,0271	0,0070	0,1940	0,0328	0,0898	79,40

4.2 Definição da superfície do substrato e da temperatura de deposição.

Procurando determinar as melhores condições para à obtenção do filme de espinélio $MnCo_2O_4$ sobre o aço AISI 444, inicialmente foram testadas diferentes temperaturas de deposição (250 °C, 280 °C e 310 °C) e duas condições para a superfície do aço (polido e lixado) no processo de revestimento por *spray*-pirólise.

4.2.1 Preparação metalográfica do substrato

Numa primeira etapa, procurou-se obter um filme aderente utilizando-se o substrato polido. Contudo, mesmo modificando a temperatura de deposição, verificou-se um frequente desprendimento do filme, independentemente da solução precursora, deixando regiões desses substratos descobertas.

Assim, a utilização de substratos de aço AISI 444 lixados (até a lixa #600) foi avaliada para a obtenção de filmes mais aderentes.

Na figura 33 é possível observar a morfologia das superfícies dos aços nas duas condições, isto é, polido e lixado. As micrografias obtidas evidenciam a rugosidade da superfície lixada.

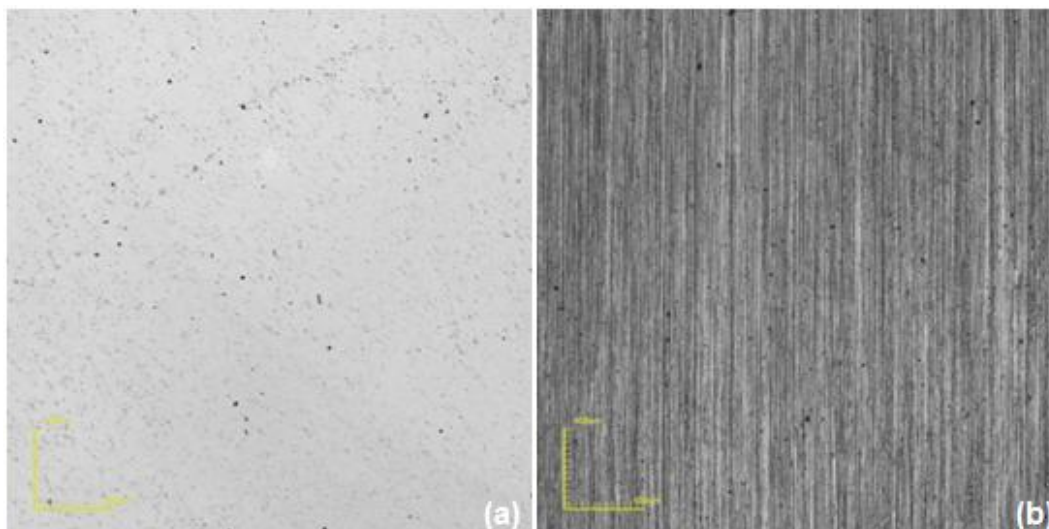


Figura 33 – Micrografias do aço AISI444 não recoberto, com aumento 108x obtidas por microscópio Confocal (a) substrato polido (b) substrato lixado.

A tabela 16 apresenta os valores de rugosidade determinados através do microscópio Confocal para os substratos utilizados.

Substrato	Ra (nm)	Rz (nm)
Aço AISI 444 lixado	88	207
Aço AISI 444 polido	15	44

Tabela 16 - Valores de rugosidade medidos para o aço AISI 444 lixado e polido.

A figura 34 permite comparar o efeito da substituição do substrato polido pelo substrato lixado para filmes depositados a 310 °C utilizando a solução precursora 2 (à base de nitratos). Os valores utilizados para os demais parâmetros de deposição dos filmes, tais como fluxo da solução e tempo de deposição, foram apresentados na tabela 15, capítulo 3, e mantidos fixos em todo o estudo.

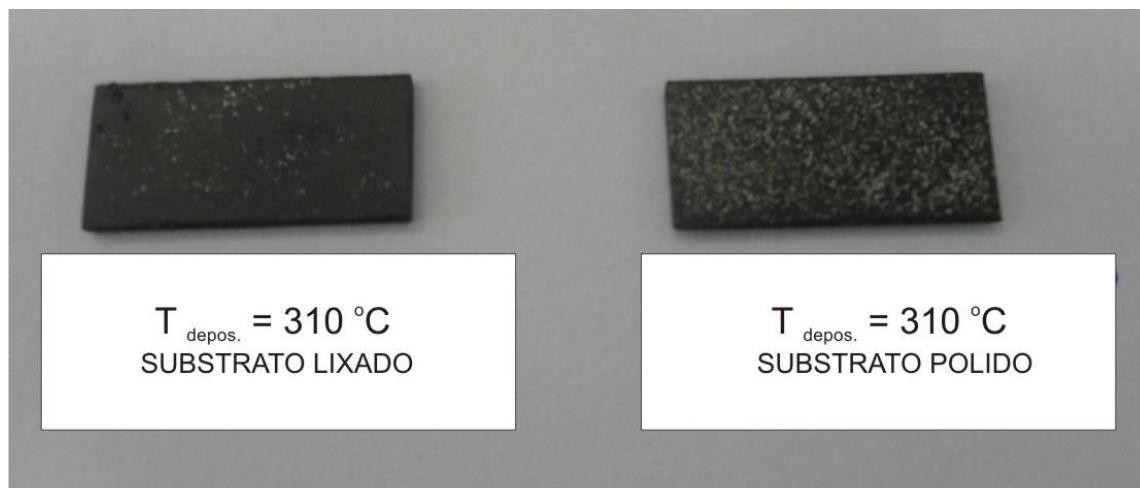


Figura 34 – Fotografia dos revestimentos depositados a $310\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir da solução à base nitratos, em substratos de aço lixado e polido, obtida após tratamento térmico a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6h em atmosfera ambiente.

Pode se notar que área descoberta no substrato polido é bem superior à do substrato lixado. O mesmo comportamento foi observado com o uso dos dois tipos de solução precursora. Assim, fez-se a opção por obter os revestimentos sobre o substrato lixado, o qual apresenta maior rugosidade (como ilustra a tabela 16) e dessa forma favorece o ancoramento do revestimento e, conseqüentemente, a maior aderência do mesmo ao substrato.

4.2.2 Temperatura de deposição

Além do estado da superfície, a temperatura de deposição é determinante para se obter filmes mais aderentes, conforme relatam Perednis *et al.* (2005) descrevendo os processos de deposição com o aumento da temperatura (figura 17, capítulo 2). Na figura 35 pode se comparar os revestimentos obtidos com temperaturas de deposição diferentes ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $280\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Figura 35 – Fotografia dos filmes depositados a 250 °C e a 280 °C em substratos lixados, obtidos após tratamento térmico a 900 °C por 6h em atmosfera ambiente.

É possível perceber que o aumento da temperatura de deposição de 250 °C para 280 °C favoreceu à obtenção de um filme mais aderente, deixando o substrato melhor recoberto após o tratamento térmico.

A figura 36 reúne as diferentes condições de deposição avaliadas nesse trabalho. As temperaturas testadas para aplicação do filme sobre o substrato foram 250 °C, 280 °C e 310 °C. Os demais parâmetros foram fixados conforme ilustra a tabela 15, capítulo 2, tais como tempo de deposição tempo de 20 min e fluxo da solução de 0,5 mL/min. As amostras presentes na fotografia foram obtidas a partir da solução 2, à base de nitratos, mas o mesmo padrão também foi observado quando utilizou-se a solução 1.

Pelas amostras obtidas, fez-se a opção pela deposição em substratos lixados (até lixa #600) na temperatura de 280 °C no prosseguimento dessa pesquisa pois foi a condição que apresentou o aço inoxidável AISI 444 mais bem recoberto e com um filme mais aderente.

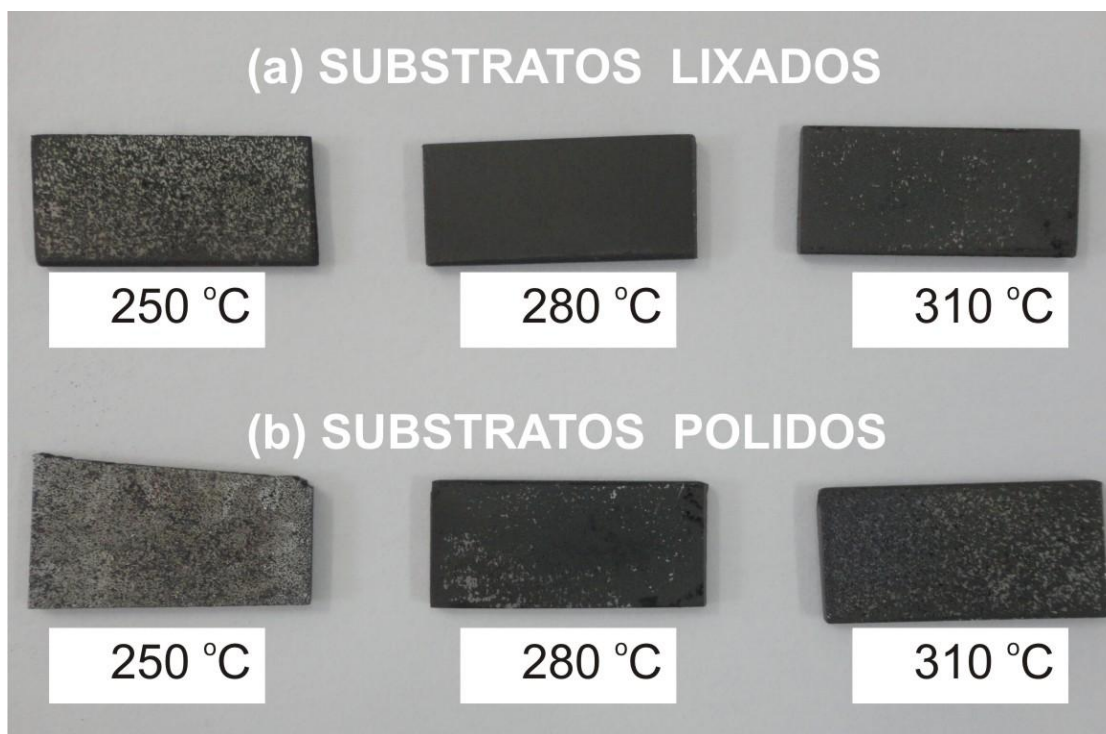


Figura 36 – Fotografia dos revestimentos obtidos para o aço AISI 444, a partir da solução precursora 2, em diferentes temperaturas de deposição (250 °C, 280 °C e 310 °C), com superfícies do substrato em (a) lixadas e em (b) polidas. Todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a 900 °C por 6h.

Após a identificação das melhores condições para à obtenção do filme de espinélio MnCo_2O_4 sobre o aço AISI 444, tentou-se a deposição nas duas faces da amostra. Contudo, virando o substrato para recobrir o outro lado, observou-se que o filme aplicado na primeira face ficava comprometido. Assim, o estudo prosseguiu apenas com o revestimento de uma face do aço AISI 444.

4.2 Caracterização Estrutural

Utilizando a técnica de difração de raios X, foi possível obter informações sobre as fases cristalinas através dos difratogramas.

Em virtude dos filmes serem pouco espessos (com espessura de dezenas de μm), é necessário ter o padrão de DRX do substrato (figura 37) para identificar os seus picos nas amostras recobertas com filme e tratadas termicamente.

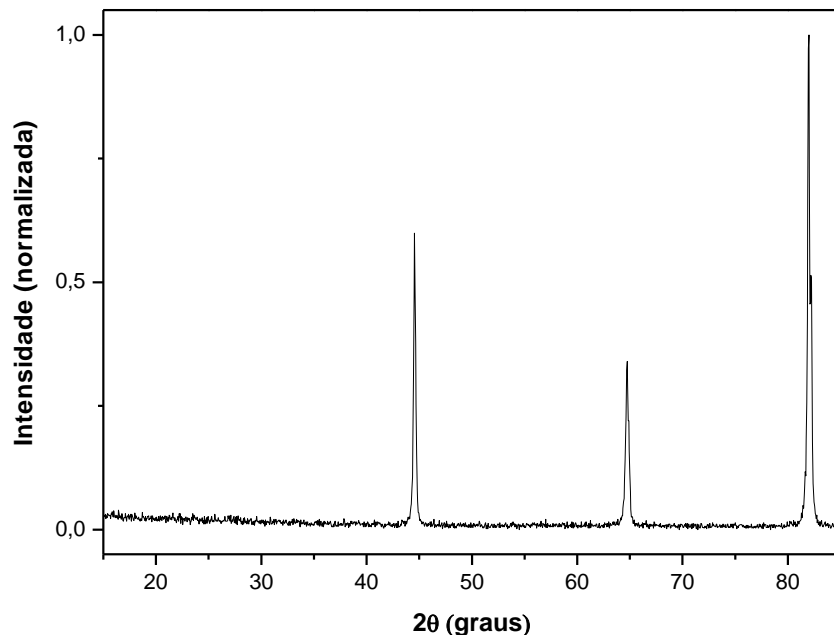


Figura 37 – Difratoograma de raios X do aço inoxidável AISI 444 utilizado como substrato para as deposições por *spray*-pirólise.

Os dois tipos de solução precursora possibilitaram, para os filmes depositados, a formação da fase cristalina desejada, ou seja, o espinélio MnCo_2O_4 , após o tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h. Isso é evidenciado na figura 38. Contudo, os picos característicos do espinélio de manganês e cobalto para o filme depositado a partir da solução 2 (à base de nitratos) se mostraram com intensidades superiores às daquele depositado com a solução 1, inclusive com seu pico mais intenso se destacando em relação ao pico mais intenso do aço (substrato). Esta observação indica que a formação da fase cristalina do espinélio MnCo_2O_4 é mais satisfatória com o uso da solução precursora 2.

A identificação dos índices hkl referentes à fase cristalina do espinélio MnCo_2O_4 foi realizada a partir da comparação entre os difratogramas experimentais e a ficha padrão JCPDS 84-0482. A orientação preferencial dos filmes de MnCo_2O_4 , correspondente ao pico de maior intensidade (na posição 2θ igual a $35,899^\circ$), foi identificada como (311).

Observa-se ainda os picos correspondentes ao substrato de aço inoxidável AISI 444 e à estrutura da cromia (Cr_2O_3), proveniente da oxidação do aço, o que provavelmente ocorre devido à existência de porosidade e à baixa espessura do filme. Para a identificação dos picos relativos ao óxido de cromo foi utilizada a ficha padrão JCPDS 38-1479

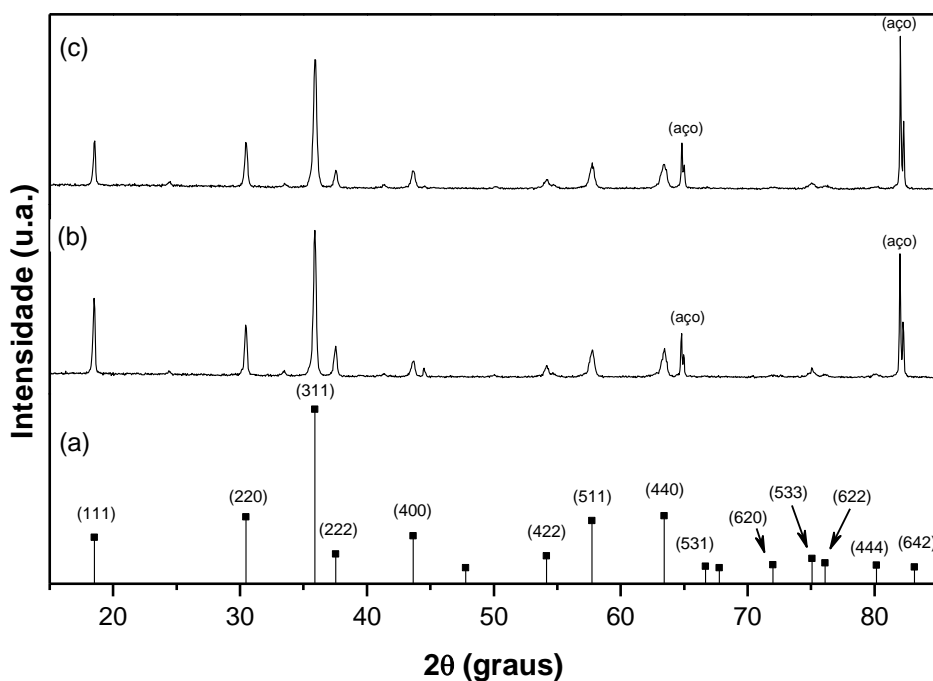


Figura 38 - Comparação entre (a) o padrão JCPDS 84-0482 do espínelio MnCo_2O_4 e os difratogramas dos filmes depositados a 280 °C e submetidos a tratamento térmico a 900 °C por 6h (b) a partir da solução precursora 2 (nitrato de Mn + nitrato de Co) (c) a partir da solução precursora 1 (sulfato de Mn + nitrato de Co).

A análise de difratogramas correspondentes a diferentes condições de tratamento térmico das amostras, permitiu a determinação dos parâmetros (tempo e temperatura) ideais.

A figura 39 apresenta os difratogramas obtidos para os filmes depositados a partir da solução precursora 1 através da técnica *spray*-pirólise. Tais filmes foram tratados termicamente a 900 °C por 6 horas e a 900 °C por 3 horas.

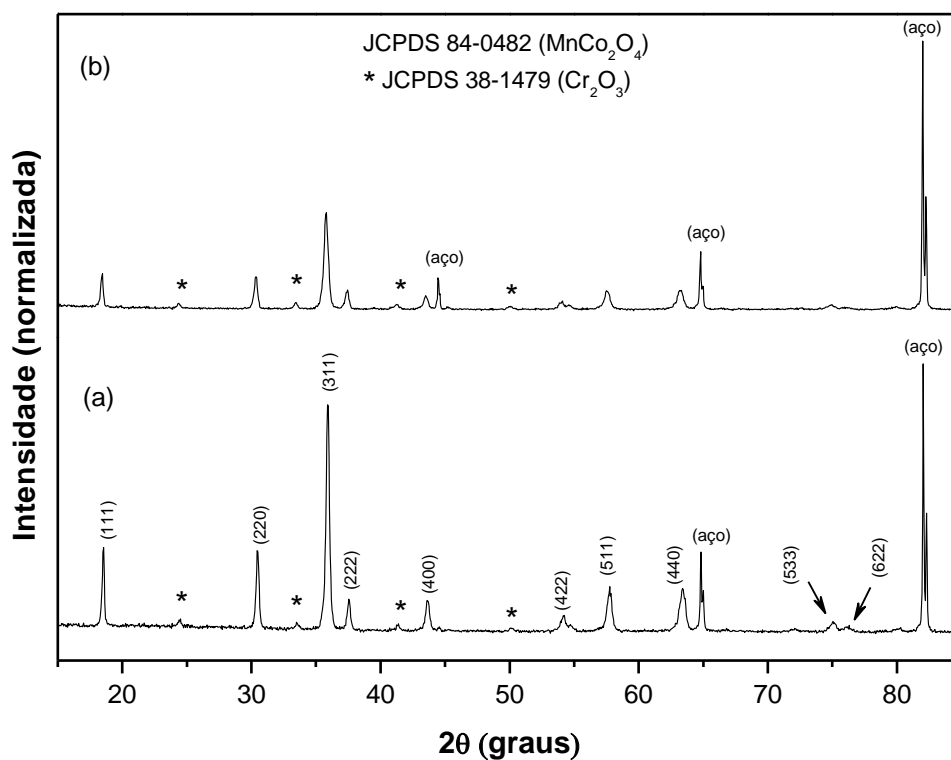


Figura 39 - Comparação entre os difratogramas de raios X filmes depositados a 280 °C a partir da solução 1 (sulfato de Mn + nitrato de Co) (a) com tratamento térmico a 900 °C por 6h (b) com tratamento térmico a 900 °C por 3h.

Ao analisar os difratogramas da figura 39 foi possível identificar picos correspondentes à estrutura do espinélio de composição MnCo₂O₄, confirmando a formação da fase cristalina desejada. No entanto, ficou claro que a redução do tempo de tratamento térmico de seis para três horas não permitiu a formação completa da estrutura cristalina do espinélio MnCo₂O₄, havendo diminuição das

intensidades dos picos relacionados a esta fase, e houve uma maior evidência dos picos que identificam a formação de cromia.

Na figura 40 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para os filmes depositados a partir da solução precursora 2 através da técnica *spray*-pirólise. Foram realizados nestes filmes os tratamentos térmicos a 900°C por 6 horas e a 850°C por 6 horas.

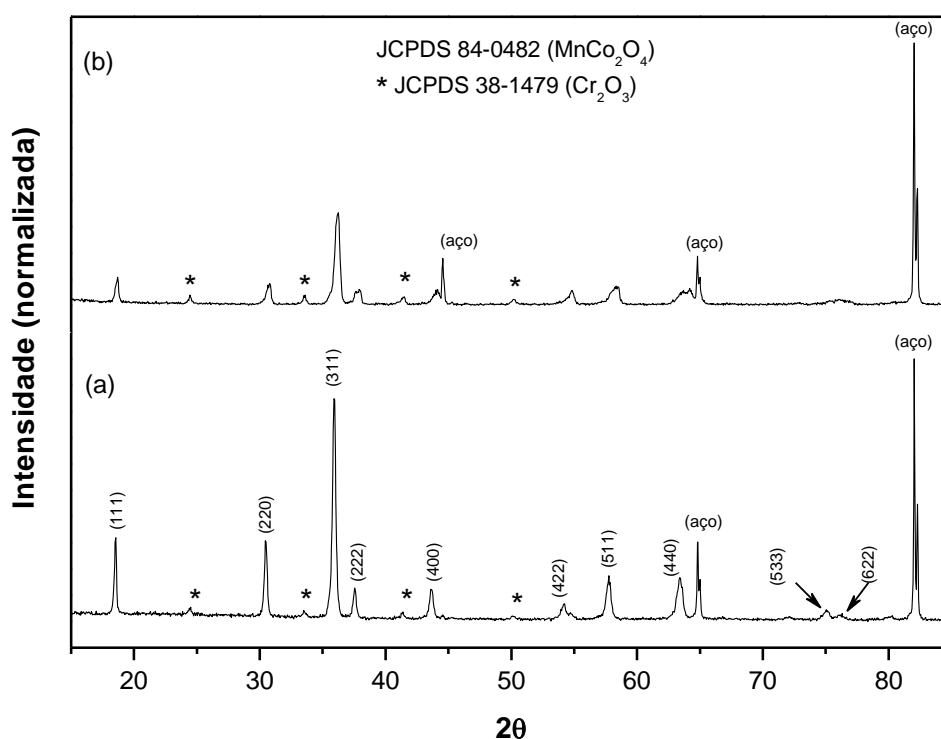


Figura 40 - Comparação entre os difratogramas de raios X para os filmes depositados a 280 °C a partir da solução 2 (nitrato de Mn + nitrato de Co) (a) com tratamento térmico a 900 °C por 6h (b) com tratamento térmico a 850 °C por 6h.

A análise do difratograma do filme produzido a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas evidenciou a satisfatória formação da estrutura cristalina do espinélio MnCo_2O_4 , porém, ainda foram notados picos da formação de cromia, além dos picos do aço.

Não houve resultado satisfatório com a redução da temperatura de tratamento térmico de 900°C para 850°C. É possível identificar no difratograma os picos principais correspondentes ao espinélio MnCo_2O_4 , contudo apresentam-se com baixa intensidade, indicando que a formação da estrutura cristalina está incompleta.

As alterações nas condições de tratamento térmico refletiram negativamente nos resultados no que diz respeito à diminuição do grau de cristalinidade (figuras 39 e 40). Tomando este fato como critério de seleção, as amostras cujos parâmetros de tratamento térmico sofreram mudanças não foram submetidas a todos os métodos de caracterização, já que os problemas na formação da fase cristalina desejada condenam tais amostras. Ainda assim, fica claro que a técnica *spray*-pirólise, em conjunto com o adequado tratamento térmico, são aptos à produção de filmes policristalinos.

Considerando as análises anteriores, conclui-se que o tratamento térmico com temperatura de 900 °C por 6h permite a melhor formação do espinélio.

Ainda com uso dos difratogramas de raios X foi possível estimar o tamanho de cristalitos dos filmes do espinélio MnCo_2O_4 depositados tanto pela solução precursora 1 quanto pela solução 2. Para esta análise foi aplicada a equação de Scherrer (equação 8, item 3.2.1). Os valores de tamanho de cristalito dos filmes estão apresentados na tabela 17.

Tabela 17 – Tamanho de cristalitos para os filmes de MnCo_2O_4 calculados pela equação de Scherrer em função dos parâmetros de tratamento térmico.

Solução Precursora	1		2	
	900 °C (6h)	900 °C (3h)	900 °C (6h)	850 °C (6h)
Tamanho de Cristalito (nm)	56	35	64	25

Observa-se que o uso do nitrato de manganês (presente na solução 2) no lugar do sulfato manganês (presente na solução 1) proporcionou um aumento no tamanho médio do cristalito do filme com o tratamento térmico a 900 °C por 6 horas.

O valor encontrado, 64 nm, é bem superior ao obtido por Rios e colaboradores (Rios *et al.*, 2010) e pouco menor que o tamanho de cristalito obtido por Gavrilov e colaboradores (Gavrilov *et al.*, 2011), como ilustra a tabela 18.

Tabela 18 – Tamanho médio de cristalitos para filmes de $MnCo_2O_4$ encontrados na literatura

Técnica para produção do $MnCo_2O_4$	Tamanho de Cristalito	Autores/ano
Decomposição térmica de nitratos	13 nm	Rios <i>et al.</i> , 2010
Pulverização Catódica (<i>sputtering</i>)	74 nm	Gavrilov <i>et al.</i> , 2011

4.3 Caracterização Composicional

O uso da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), forneceu os valores reais de concentração dos elementos que compõem os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados sobre substrato de aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 444 a partir das soluções precursoras 1 e 2, tratados termicamente a 900°C por 6 horas. Na tabela 19 são apresentadas as porcentagens em peso (%p) correspondentes a cada elemento avaliado (Mn, Co, Cr e Fe). A partir destes resultados, observa-se que os filmes depositados apresentaram a proporção de duas partes de cobalto para uma parte de manganês, mantendo a razão destes elementos adotada no cálculo estequiométrico para as soluções precursoras. Para estas três amostras foi observada uma presença significativa de ferro e cromo, o que corresponde à composição química do aço.

Tabela 19 – Avaliação composicional para os filmes de MnCo_2O_4 depositados sobre substrato de aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 444 a partir das soluções precursoras 1 e 2 (tratados termicamente a 900°C por 6 horas).

Solução Precursora		1	2
Porcentagens em Peso (%p)	Mn	5,552	5,338
	Co	10,629	11,202
	Cr	19,064	18,753
	Fe	62,952	62,496

4.3 Caracterização Morfológica

Para a caracterização morfológica foram utilizadas as técnicas de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica e Varredura (MEV) e Microscopia de Varredura a Laser (Confocal).

As micrografias obtidas com o microscópio Confocal para o filme como depositado, a partir da solução precursora 2 (à base de nitratos), são apresentadas na figura 41. Com a varredura a laser, é possível notar que, durante a deposição, as gotículas formam núcleos de aglomeração após atingirem o substrato.

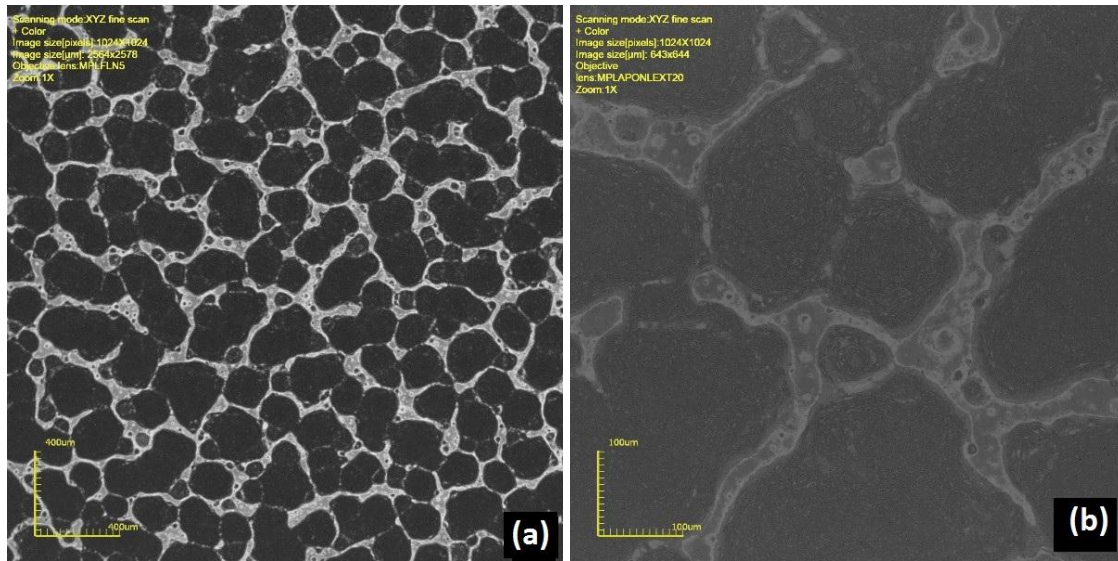


Figura 41 - Micrografias obtidas com microscópio Confocal, com varredura laser, da superfície do filme como depositado em substrato lixado, a partir da solução precursora 2, em aumentos de (a) 108x e (b) 430x

4.3 Comportamento Térmico do filme como depositado

A figura 32 mostra o resultado das análises termogravimétrica e térmica diferencial em uma amostra obtida pela raspagem de parte do filme, depositado a 280 °C, antes de ser submetido ao tratamento térmico.

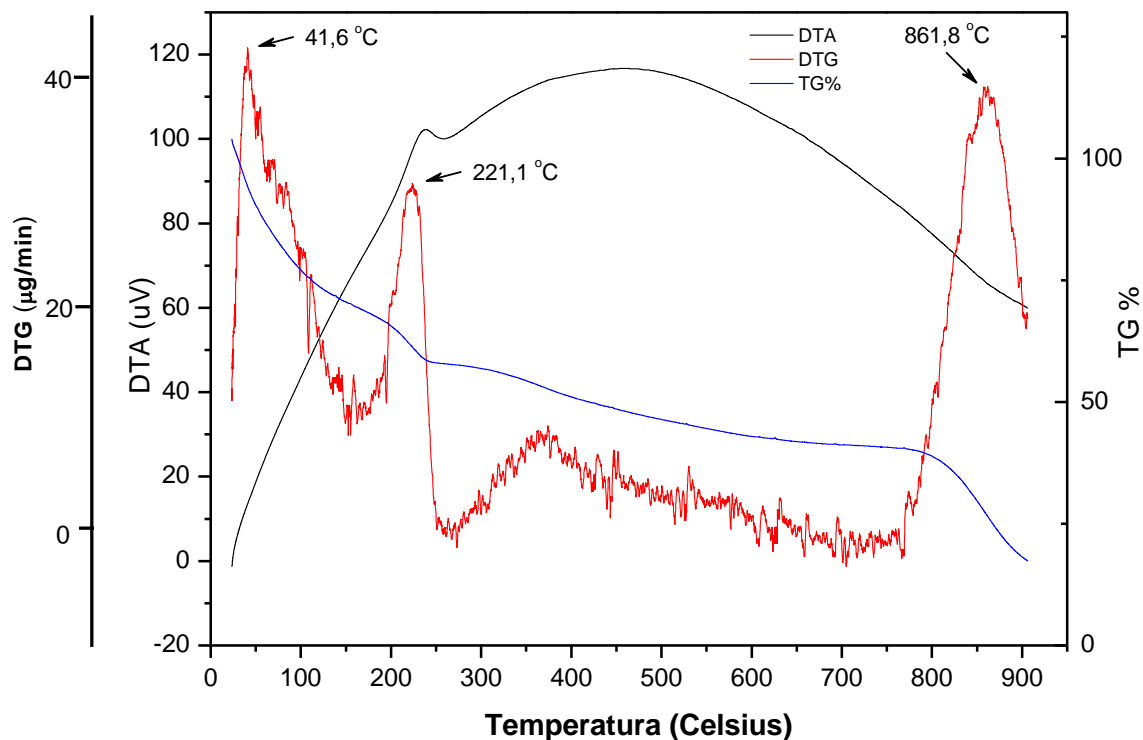


Figura 32 - Comportamento térmico do filme como depositado.

As curvas revelam três estágios significativos de decomposição. No primeiro estágio, percebe-se uma perda de massa ocorrendo em torno de 41 °C, indicando a desidratação do pó precursor. Um segundo estágio é identificado na temperatura de 221 °C. A maior temperatura de decomposição da amostra é em torno de 860 °C. Essa temperatura corresponde ao início da formação do espinélio MnCo_2O_4 .

Assim, para manter uma margem de segurança, a temperatura de tratamento térmico mínima adotada foi 900 °C, já que a temperatura no interior do forno não é uniforme.

A análise térmica esclarece porque não houve a formação completa da fase cristalina do espinélio quando utilizou-se a temperatura de 850 °C no tratamento térmico.

----- fim da análise térmica

As micrografias óticas obtidas para os filmes tratados termicamente podem ser visualizadas na figura 34 (c,e).

O filme depositado a partir da solução precursora 1 (à base de sulfato de Mn e nitrato de Co) apresentou em sua superfície a presença de uma quantidade significativa de trincas. Já a deposição realizada com uso da solução precursora 2 (à base de nitrato de Mn e nitrato de Co) produziu filme em cujas micrografias praticamente não observou a existência de trincas, quando comparado ao filme depositado a partir da solução precursora 1.

Os filmes depositados por ambas as soluções precursoras e tratados termicamente a 900 °C por 6 horas, assim como o aço inoxidável AISI 444, também tiveram suas superfícies micrografadas por meio da MO após serem submetidos ao teste oxidativo a 800 °C por 100h. Estas micrografias podem ser visualizadas na figura 34 (b, d, f).

Para o aço exposto ao ensaio oxidativo ficou clara a formação de uma camada de óxido, provavelmente de cromia (Cr_2O_3). Já para os filmes que foram submetidos ao mesmo ensaio, não foi possível perceber significativas modificações em sua morfologia a das micrografias obtidas por MO.

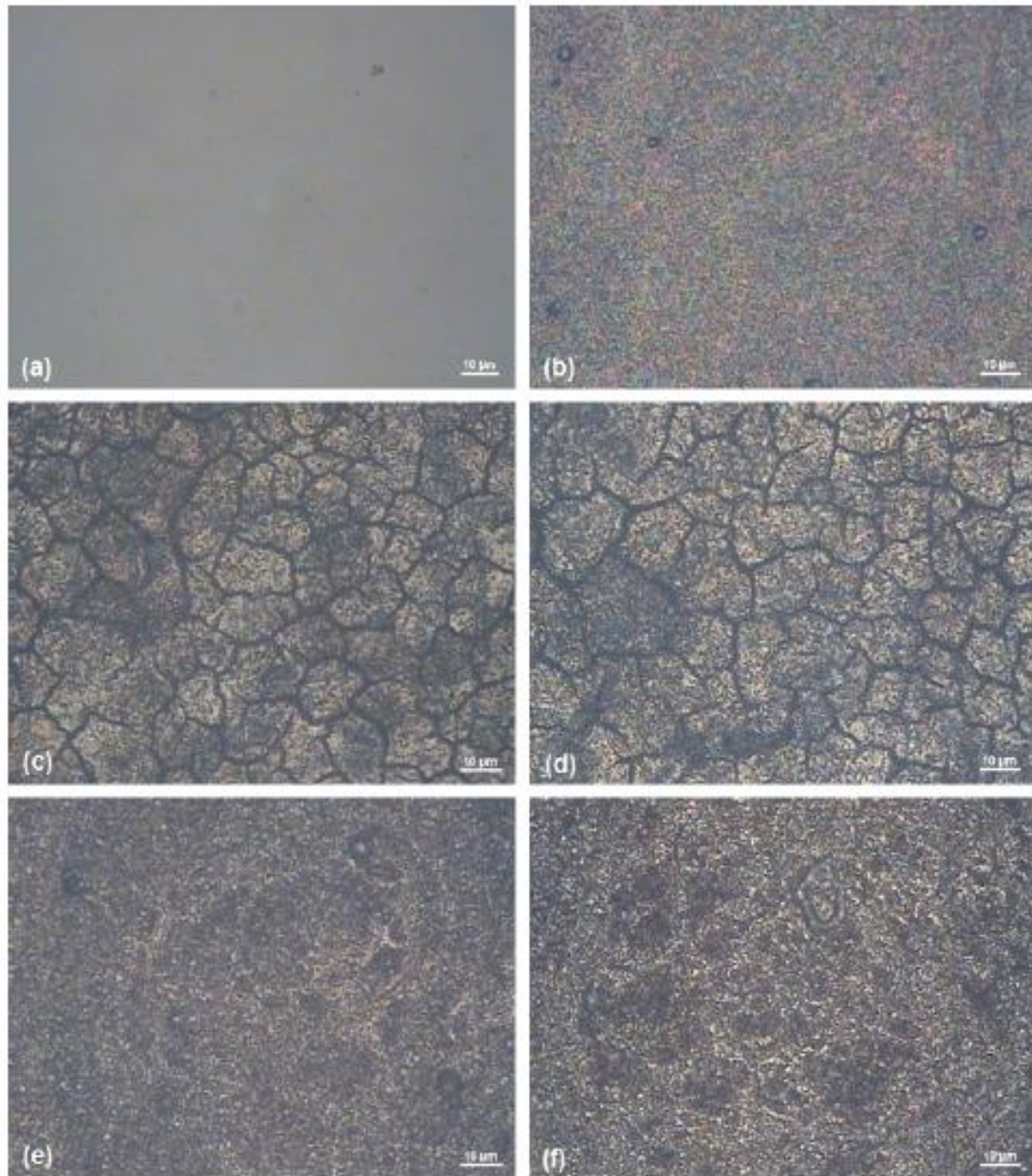


Figura 34 – Micrografias obtidas por MO da superfície do aço antes (a) e após (b) o teste oxidativo a 800 °C por 100h, e dos filmes de espinélio MnCo_2O_4 depositados a partir das soluções precursoras 1 e 2 e tratados termicamente a 900°C por 6 horas, antes (c, e) e após (d, f) o teste oxidativo a 800 °C por 100h, respectivamente, em aumento de 500X.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes depositados e tratados termicamente podem ser visualizadas nas figuras 35 e 36 e também evidenciam uma grande diferença entre as morfologias.

Na deposição em que se usou a solução precursora 1 (figura 35), o filme apresenta inúmeras trincas, distribuídas igualmente em toda a superfície da amostra. Já o filme obtido a partir da solução precursora 2 (figura 36), apresenta uma morfologia bem diferente, com ausência de trincas.

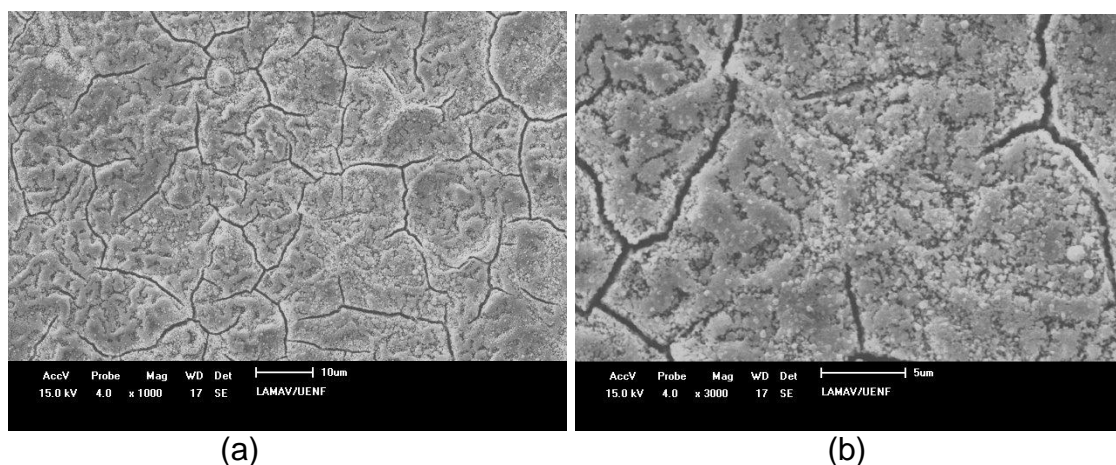


Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 1 e tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas em aumentos de (a) $1000\times$ e (b) $3000\times$.

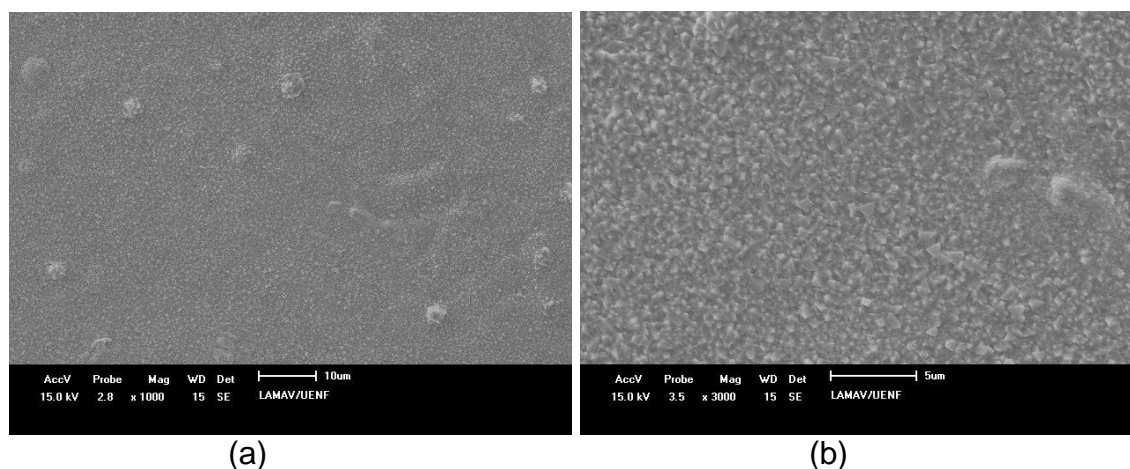


Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas em aumentos de (a) $1000\times$ e (b) $3000\times$.

Na figura 37, as micrografias obtidas com uso do microscópio Confocal na varredura laser evidenciam, para o filme obtido com a solução 2 e tratado termicamente, o mesmo padrão observado para o filme como depositado (figura 33).

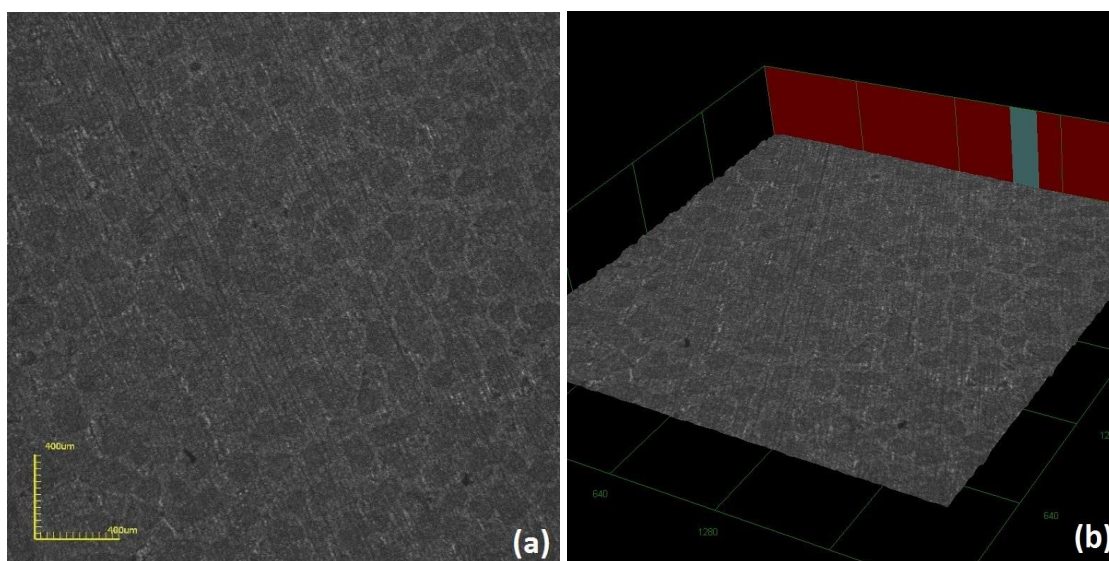


Figura 37 - Micrografias obtidas com microscópio Confocal, na varredura laser, da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, em aumento de 108x em (a) vista de topo e (b) vista 3D.

Observa-se que o substrato se apresenta bem recoberto pelo filme. O tratamento térmico para a formação da fase cristalina do espinélio de MnCo_2O_4 conduziu ao preenchimento dos pequenos espaços que existiam entre as gotículas ao final da deposição.

As micrografias obtidas com uso do microscópio Confocal após os filmes terem sido submetidos ao teste oxidativo a 800°C , por 100h, podem ser visualizadas com maior fator de aumento nas figuras 38 e 39.

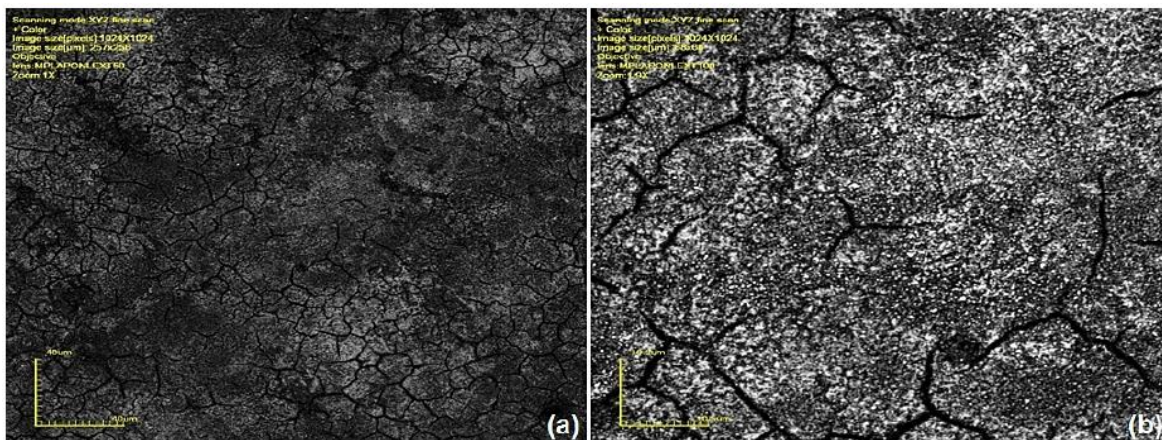


Figura 38 – Micrografias obtidas com microscópio Confocal, na varredura laser, da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 1 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, após o teste oxidativo a 800°C por 100h, em aumentos de (a) 1075X e (b) 4059X.

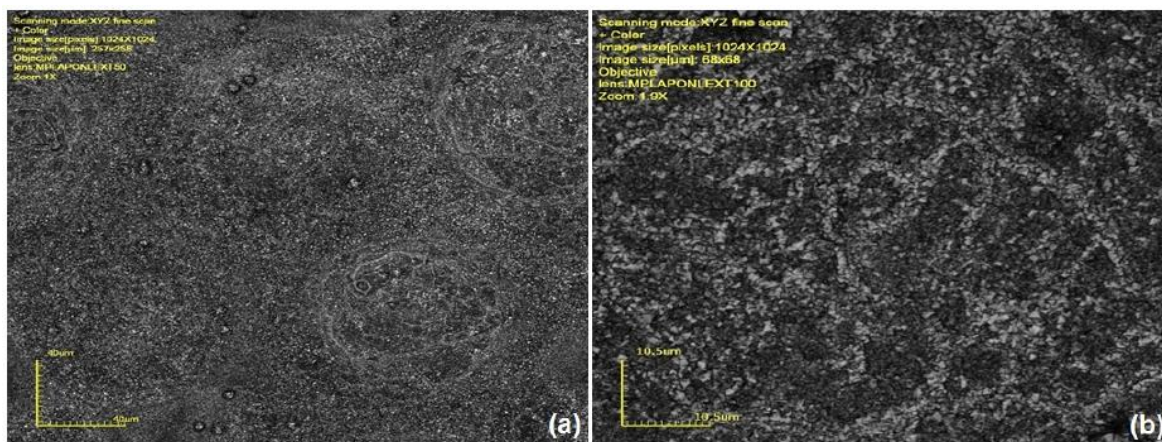


Figura 39 – Micrografias obtidas com microscópio Confocal, na varredura laser, da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, após o teste oxidativo, em aumentos de (a) 1075X e (b) 4059X.

Na deposição em que se usou a solução precursora 1 (figura 38), são observadas muitas trincas, assim como evidenciaram as micrografias obtidas por MEV (figura 35) e MO (figura 34). A maior ampliação oferecida pela microscopia Confocal deixa mais ressaltada a aparência porosa do filme.

A deposição na qual foi usada a solução precursora 2 (figura 39) produziu um filme em cuja superfície pode-se notar a presença de pequena quantidade de trincas não mostradas nas micrografias. Tais características também foram observadas através das micrografias obtidas por MO (figura 34) e MEV (figura 36). Percebeu-se ainda que o filme é, aparentemente, menos poroso.

Estabelecendo-se uma comparação entre as morfologias dos filmes depositados por ambas as soluções precursoras, ficou claro que para os dois casos os filmes apresentaram porosidade e microtrincas. No entanto, percebeu-se que para os filmes produzidos pela solução 1 (sulfato de Mn + nitrato de Co) houve maior presença de microdefeitos, o que pode ser observado nas micrografias de topo das figuras 34 (c, d), 35 e 38, em comparação às micrografias das figuras 34 (e, f), 36 e 39, que correspondem a filmes produzidos com a solução 2 (nitrato de Mn + nitrato de Co). A existência de tais defeitos não é interessante para este trabalho, pois para que o filme exerça a proteção do substrato metálico ele deve ser isento de trincas, e ainda deve ser denso.

A figura 40, uma micrografia obtida com o microscópio Confocal, apresenta uma imagem 3D do filme produzido com a solução 2 recobrindo totalmente a área do substrato lixado. Evidencia-se a presença de ranhuras produzidas no lixamento do aço inoxidável AISI 444 que foram fundamentais para assegurar o ancoramento do filme depositado, possibilitando assim sua maior aderência ao substrato.

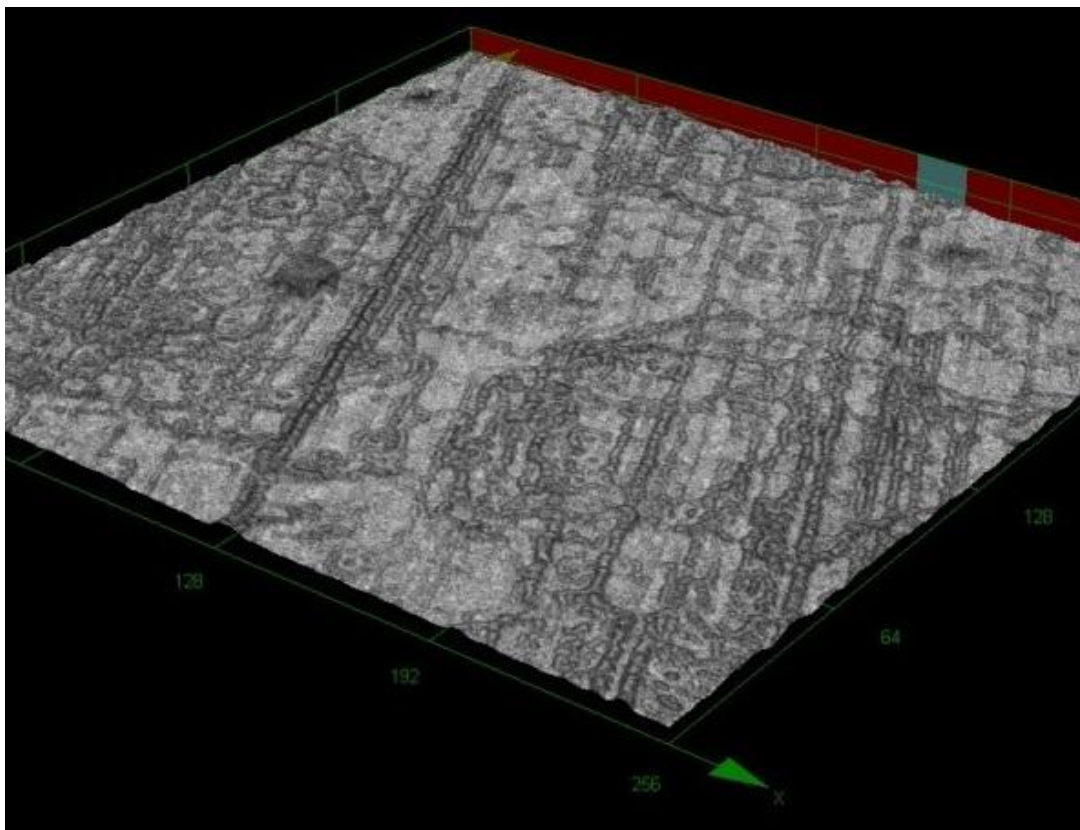


Figura 40 - Imagem 3D obtida com microscópio Confocal, na varredura laser, da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 , depositado no substrato de aço inoxidável AISI 444 lixado, a partir da solução precursora 2 e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, em aumento de 1075X.

A figura 41 é a fotografia dessa mesma amostra (figura 40) após o seu tratamento térmico. A imagem revela o substrato inteiramente recoberto pelo filme de MnCo_2O_4 .



Figura 41 - Fotografia do substrato lixado de aço inoxidável AISI 444 revestido com o filme depositado a 280 °C, a partir da solução precursora 2, e tratado termicamente a 900°C por 6 horas.

As figuras 42 e 43 apresentam micrografias obtidas com maior aumento para o filme de espinélio MnCo_2O_4 . A observação dessas imagens reforça a conclusão de que os revestimentos produzidos com a solução 2 apresentam-se mais densos que os revestimentos produzidos a partir da solução 1. É possível também perceber a diferença na morfologia das partículas dos filmes. As partículas do filme produzido com a solução 1 apresentam-se como pequenos cubos de quinas arredondadas, enquanto que as partículas do filme produzido pela solução 2 revelam-se mais achatadas e pontiagudas.

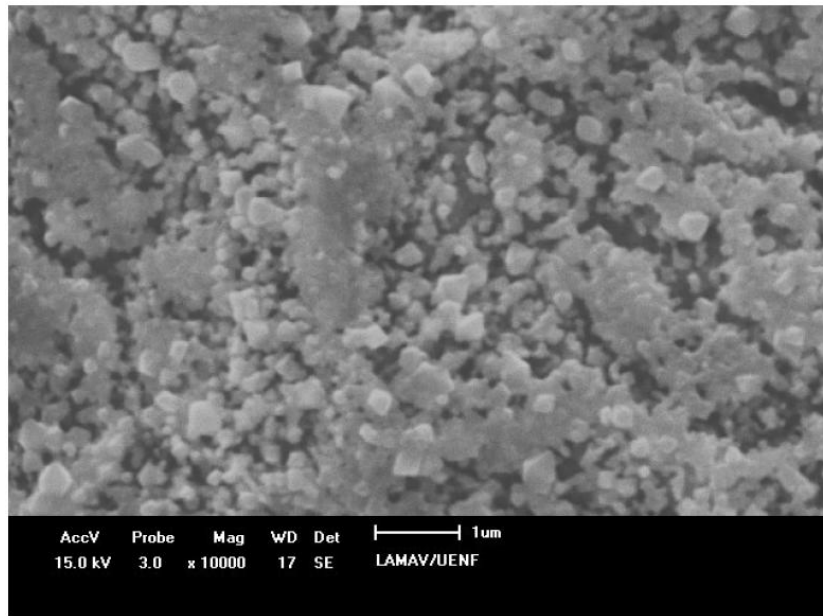


Figura 42 – Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 1 (sulfato de Mn + nitrato de Co) e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, em aumento de 10000X.

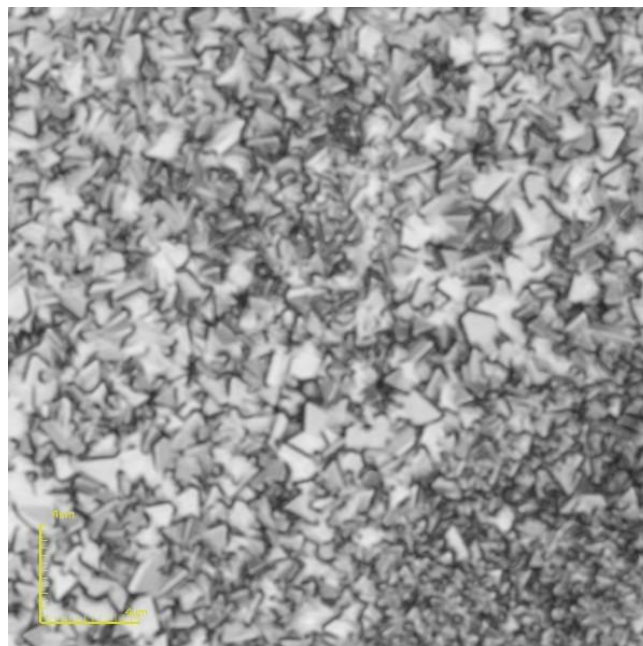


Figura 43 – Micrografia obtida no microscópio Confocal da superfície do filme de espinélio MnCo_2O_4 depositado a partir da solução precursora 2 (sulfato de Mn + nitrato de Co) e tratado termicamente a 900°C por 6 horas, aumento de 10682X.

A espessura dos filmes depositados por spray-pirólise foi determinada através de micrografias da seção transversal das amostras (figuras 44 e 45). Os valores obtidos ficaram entre 10 μm e 15 μm (dependendo do local da medida) para deposições de 20 minutos de duração.

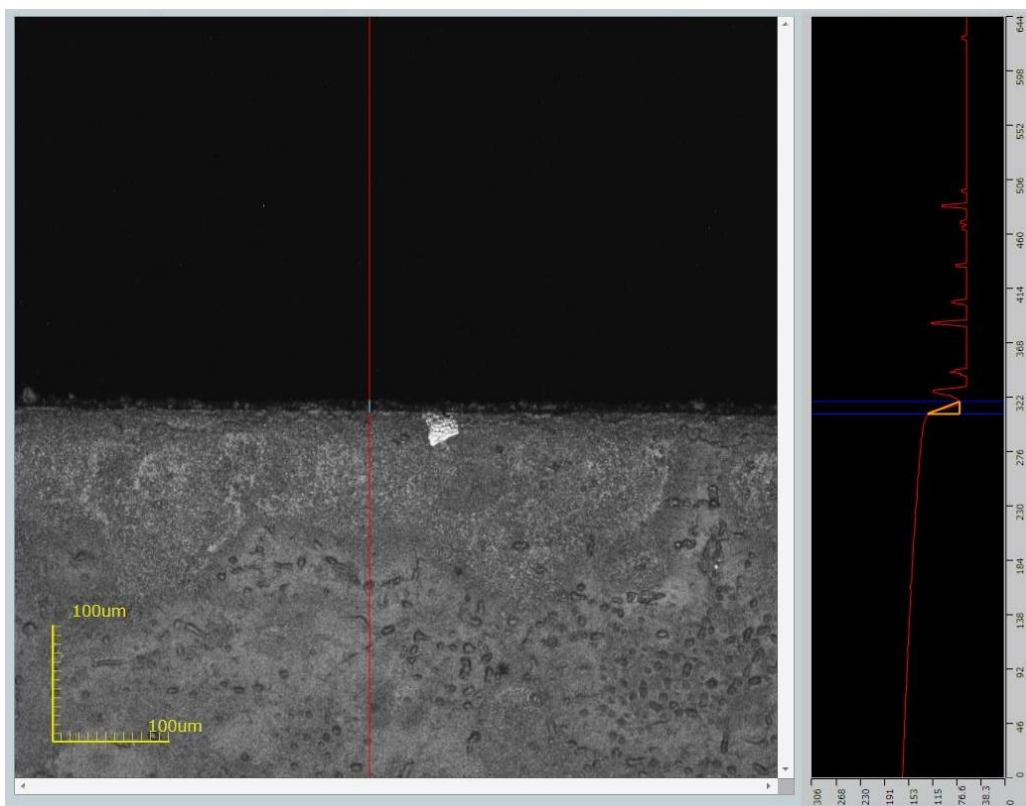


Figura 44 - Seção transversal obtida por microscopia Confocal, com medida da espessura de 10,7 μm do filme, depositado por 20 min, a partir da solução 2, sobre o aço AISI 444 (aumento de 430X).

Na figura 45 a micrografia permite identificar com mais facilidade o filme sobre o aço inoxidável porque previamente a lateral do substrato foi polida.

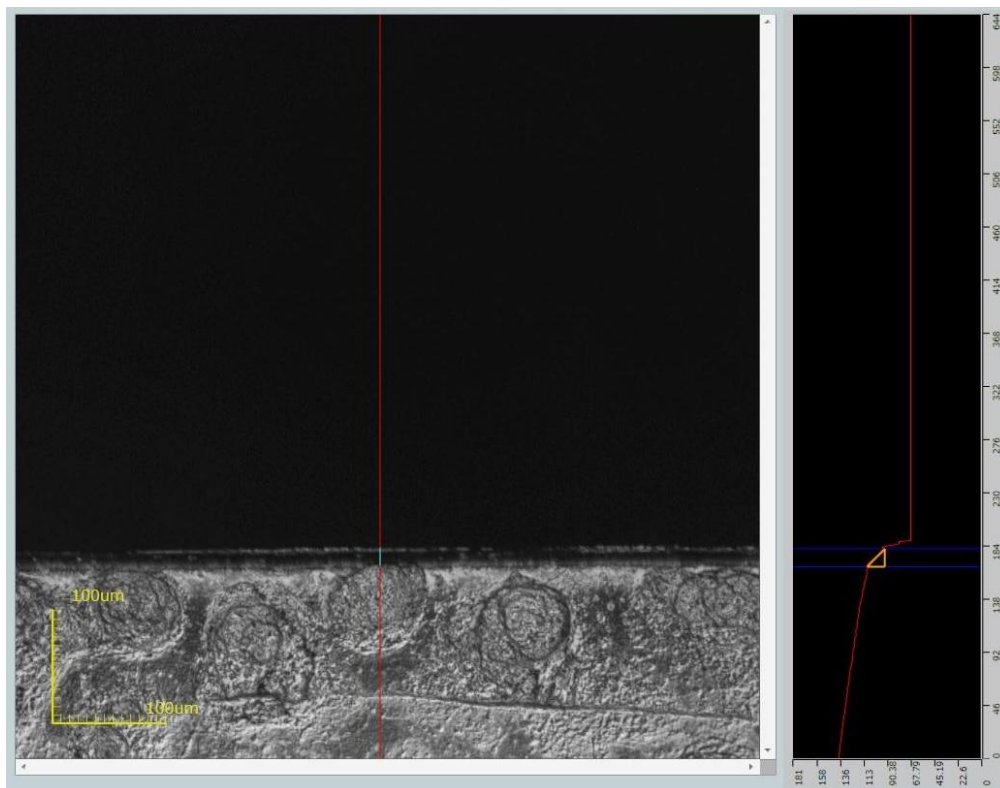


Figura 45 - Seção transversal obtida por microscopia Confocal, com medida da espessura de 15 µm do filme, depositado por 20 min, a partir da solução 2, sobre o aço AISI 444 (aumento de 430X).

Substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 sem recobrimento foram submetidos à temperatura elevada para avaliação da sua morfologia através de micrografias.

Um substrato não recoberto sofreu tratamento térmico nas mesmas condições daqueles revestidos com filme de espinélio de MnCo_2O_4 . Sua superfície polida (não atacada) e oxidada foi metalografada com uso da MEV, o que é apresentado na figura 46. Pelas micrografias identificou-se a presença de grande quantidade de precipitados, além da camada de óxido, assim como relatado em outros trabalhos (Tavares *et al.*, 2008; Nuss, 2009).

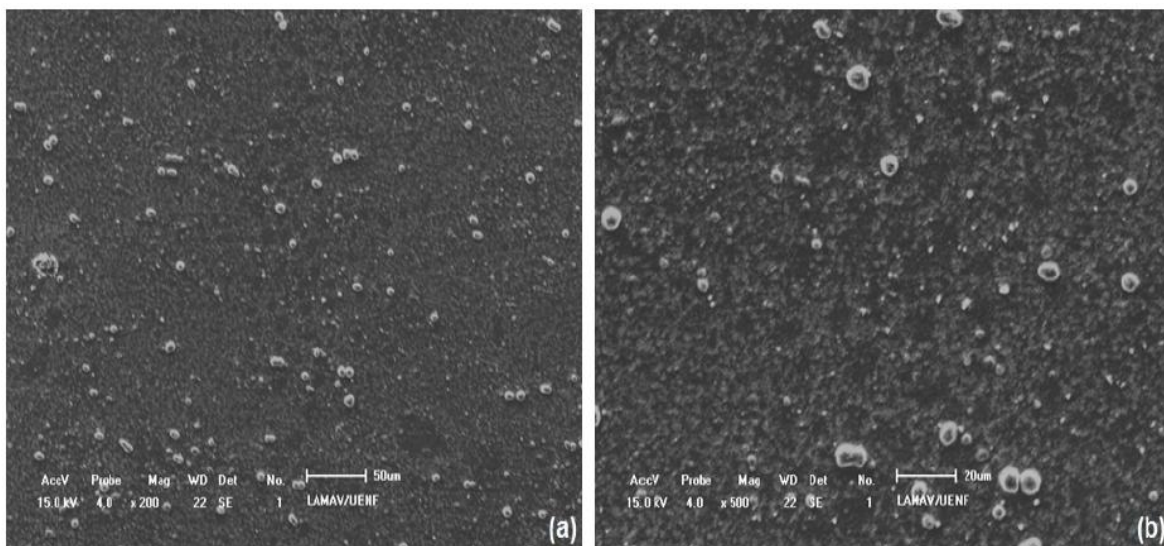


Figura 46 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444 tratado termicamente a 900°C por 6 horas, em aumentos de (a) 200X e (b) 500X.

Observam-se também indícios de pequenas fissuras na camada óxida de Cr_2O_3 formada. Esse fato indica que em um processo de oxidação prolongado podem ocorrer quebras e descolamento (*spallation*) da camada de óxido protetora e reforça claramente a necessidade de se aplicar um recobrimento protetor estável numa eventual operação de pilhas do tipo PaCOS-TI.

4.6 Caracterização Elétrica

A partir dos valores de resistência elétrica dos filmes de espínlio MnCo_2O_4 depositados com uso de ambas as soluções precursoras e, posteriormente, tratados termicamente a 900°C por 6 horas foi possível avaliar o comportamento de sua condutividade elétrica em função da temperatura. Para tal avaliação foram construídas curvas de $\ln(R^{-1} \cdot T) \times 1/T$, mostradas nas figuras 47 a 49. As energias de ativação estão indicadas na tabela 19.

Ficou claro que ambos os filmes apresentaram comportamento comum a semicondutores, com constante elevação da condutividade elétrica em função do

aumento da temperatura, como mostra a figura 47. Foram calculadas, ainda, as energias de ativação (E_a) do processo de condução para tais filmes, sendo obtida 0,56 eV para o filme depositado com uso da solução precursora 1 e 0,61 eV para aquele em que foi utilizada a solução 2.

Os filmes foram também avaliados por meio de medida elétrica após o teste oxidativo, apresentando o comportamento de um semicondutor, como ilustra a figura 48. Suas energias de ativação são 0,64 eV, aquele depositado com uso da solução precursora 1, e 0,63 eV, para o depositado com uso da solução precursora 2.

Um substrato de aço submetido ao teste oxidativo e um outro nu, tiveram suas medidas elétricas realizadas, apresentando E_a de 0,56 eV e 0,40 eV, respectivamente. O aço oxidado mostrou comportamento semelhante ao dos filmes, devido à formação do óxido em sua superfície. Já o aço nu teve um comportamento atípico, com aumento da condutividade para maiores temperaturas, o que pode ser explicado pelo fato de já se formar uma fina camada de óxido sobre sua superfície na temperatura alcançada para a medida elétrica (até 525°C), o que teria mascarado a medida elétrica (figura 48). Tal comportamento não seria observado se a medida fosse realizada em uma câmara de vácuo ou em atmosfera inerte.

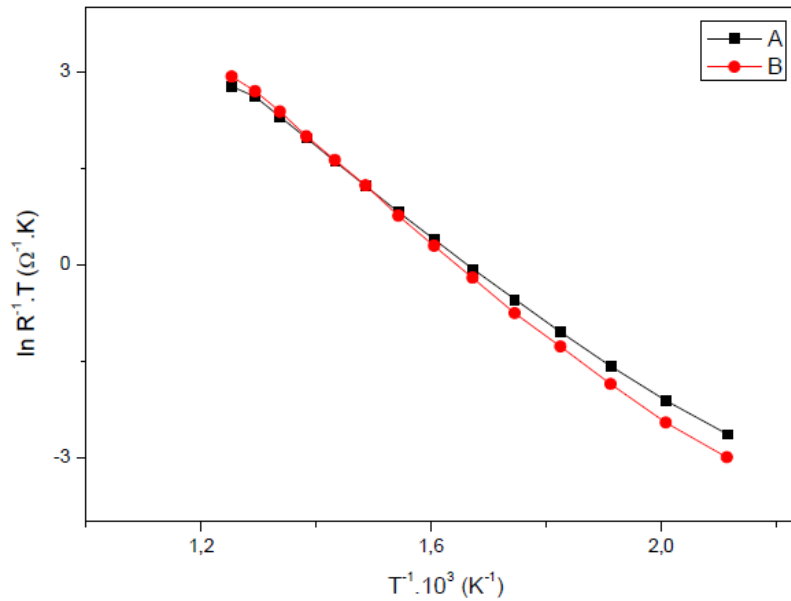


Figura 47 – Variação de $\ln (R^{-1}.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados com uso da solução precursora 1 (A) e 2 (B), sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e tratados termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas.

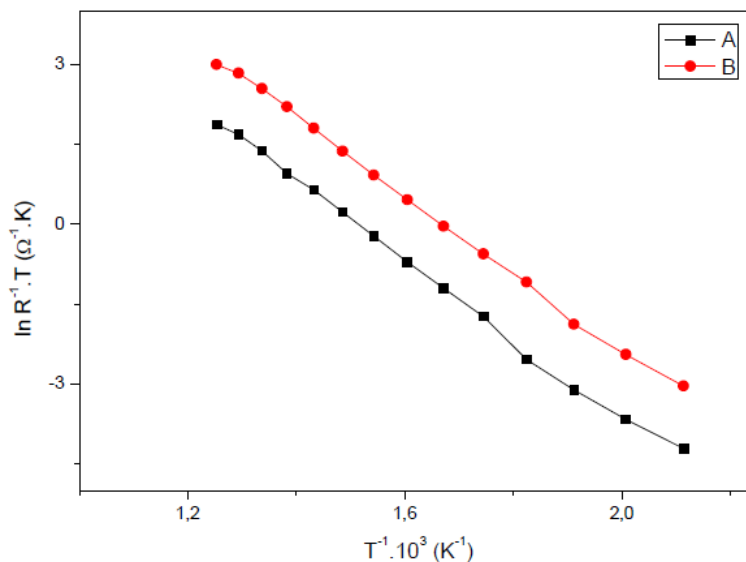


Figura 48 – Variação de $\ln (R^{-1}.T)$ com o inverso da temperatura de medida para os filmes de $MnCo_2O_4$ depositados com uso da solução precursora 1 (A) e 2 (B), sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444, tratados termicamente a $900^\circ C$ por 6 horas, os quais foram submetidos a teste oxidativo a $800^\circ C$ por 100h.

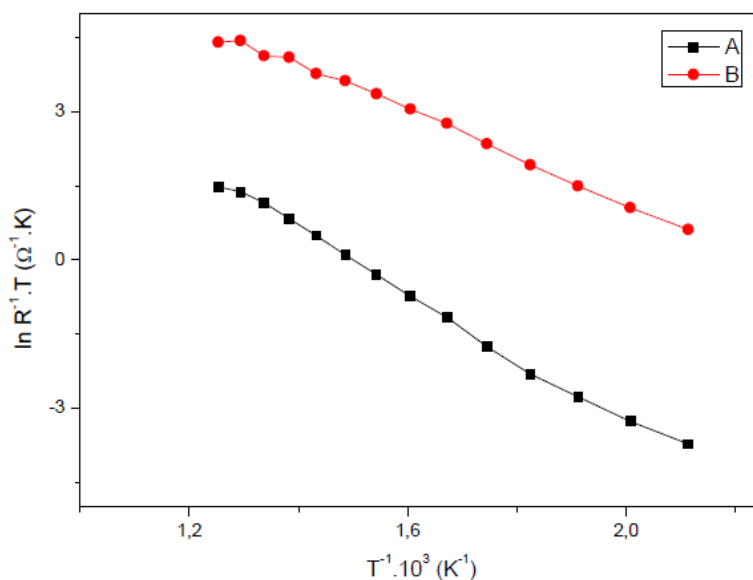


Figura 49 – Variação de $\ln (R^{-1} \cdot T)$ com o inverso da temperatura de medida para os substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido ao teste oxidativo (A) e não exposto a este (B).

Tabela 19 – Energias de ativação do processo de condução para os filmes de MnCo_2O_4 depositados com uso das soluções precursoras 1 e 2, sobre substratos de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e tratados termicamente a 900°C por 6 horas, e para os substratos metálicos, ambos não expostos e expostos ao teste oxidativo.

Amostra	Solução Precursora 1		Solução Precursora 2		Aço Inoxidável AISI 444	
	Convencional	Teste Oxidativo	Convencional	Teste Oxidativo	Nu	Teste Oxidativo
E_a (eV)	0,56	0,64	0,61	0,63	0,40	0,56

Estabelecendo-se uma comparação entre o comportamento elétrico dos filmes depositados pelas soluções precursoras 1 e 2 e tratados termicamente a 900°C por 6 horas, como mostra a figura 47, ficou evidente que ambos

apresentam comportamento semelhante, típico de semicondutores. No entanto, o filme depositado a partir da solução 1 apresentou menor energia de ativação para o processo de condução e maiores valores de condutividade elétrica para uma extensa faixa de temperatura, caracterizando em uma ligeira superioridade em relação ao filme produzido pela solução precursora 2

Quanto aos filmes expostos ao teste oxidativo, a curva $\ln(R^{-1}.T) \times T^{-1}$, ver figura 48, indica que o filme produzido pela solução 2 teve menos deterioração de suas propriedades elétricas, pois apresentam maiores valores de condutividade elétrica, os quais são bem próximos aos dos filmes não submetidos ao teste oxidativo.

4.7 Determinação da Resistência Específica de Área (REA) pelo método de quatro pontas

A resistência específica de área (REA) é uma propriedade importante para os interconectores elétricos das PaCOS. Como mostrado na revisão bibliográfica, o valor para a REA dos interconectores elétricos das PaCOS deve estar abaixo de $0,10 \text{ ohm.cm}^2$ (Zhu *et al.*, 2003).

Apesar da maioria dos artigos encontrados na literatura apresentar as medidas de REA sendo realizadas por um período de 500h a 1000h para avaliar a eficiência do recobrimento, há trabalhos que com apenas 100h (Fontana *et al.*, 2007) ou mesmo 24h (Cabouro *et al.*, 2006) de medidas de REA já permitem identificar uma tendência de comportamento para os revestimentos empregados em aços inoxidáveis ferríticos.

Assim, considerando a disponibilidade do equipamento do LaMPaC da Departamento de Química da UFMG, foi possível realizar medidas de REA para o

aço AISI 444 com e sem recobrimento de espinélio MnCo_2O_4 a $800\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera ambiente, por um período de 75h.

Nas figuras 50 e 51 são apresentados os resultados obtidos. Nas primeiras horas observou-se um grande irregularidade nos valores das medidas de resistência elétrica para as amostras (aço com e sem recobrimento), provavelmente pela estabilização do contato elétrico criado, entre a amostra e a tela de platina do sistema de medida, através da pasta de platina aplicada.

Desse modo, os valores iniciais identificados foram assumidos como uma resistência de contato e deduzidos de toda a medição realizada. Assim, o gráfico da figura 50 apresenta os valores de REA no intervalo de 5h a 8,5h onde é possível perceber, nos estágios iniciais da oxidação do aço, que a amostra recoberta com MnCo_2O_4 apresenta um comportamento melhor, revelando uma menor variação de sua REA o que pode ser atribuído à proteção exercida pelo revestimento.

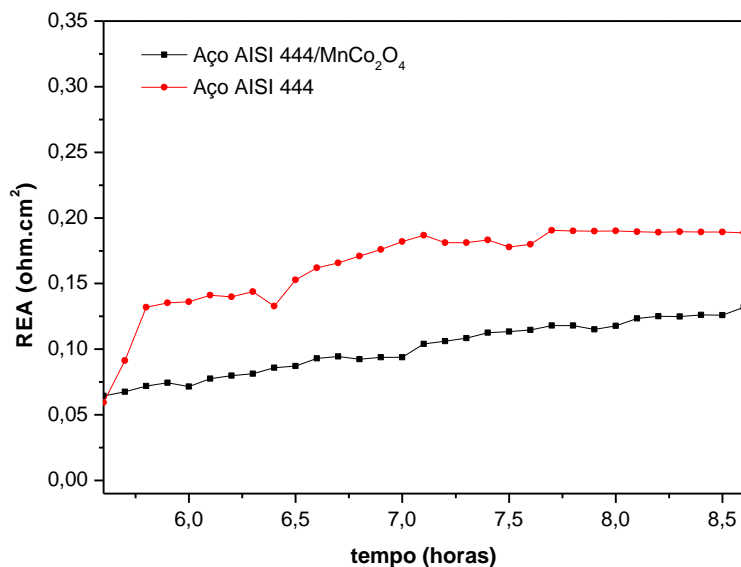


Figura 50 – Resistência elétrica de área (REA) das amostras de aço AISI 444 sem e com recobrimento de MnCo_2O_4 à $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente no intervalo de 5h a 8,5h.

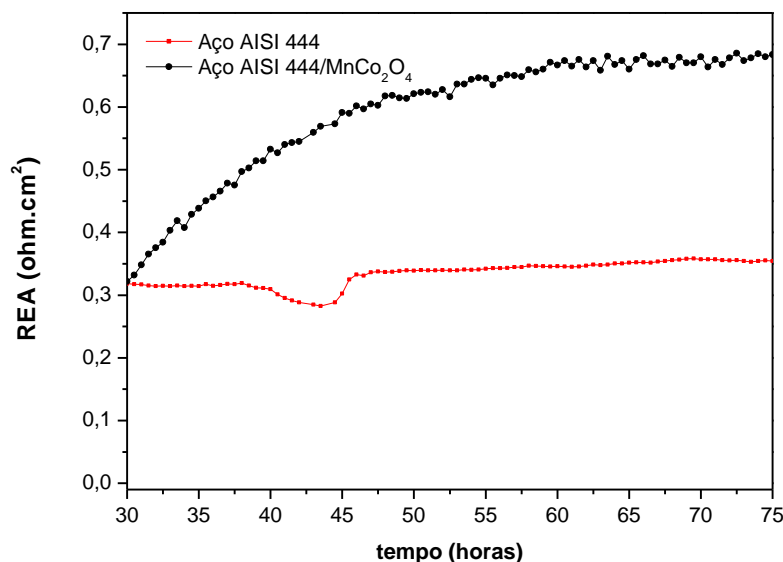


Figura 51 – Resistência elétrica de área (REA) das amostras de aço AISI 444 sem e com revestimento de MnCo_2O_4 à $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente no intervalo de 30h a 75h.

Contudo, numa análise da figura 50, é possível perceber que os valores de REA encontrados nesse curto intervalo de tempo, de 5h a 8,5h, já ultrapassam o limite recomendável de $0,10\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ o que inviabilizaria o uso comercial do aço AISI 444 com o revestimento de MnCo_2O_4 nas condições em que foi produzido.

O prosseguimento das medidas revelou que a amostra recoberta com o espinélio sofre uma brusca variação no seu valor de REA, ultrapassando consideravelmente, após 30h a $800\text{ }^\circ\text{C}$, o valor encontrado para o aço sem revestimento (figura 51). Esse fato pode estar associado a uma perda de contato do filme com o aço em alguns pontos do revestimento da amostra.

4.8 Teste Oxidativo (avaliação do ganho de massa)

As medidas de ganho de massa em alta temperatura são importantes devido à determinação do grau de oxidação do substrato em função do tempo.

Comparando as amostras de aço AISI 444 sem e com o recobrimento de espinélio MnCo_2O_4 quanto ao ganho de massa (figura 52), nota-se um crescimento do tipo parabólico ($\Delta m = k_p \cdot t^{1/2}$) nos dois casos. Contudo, em todo o intervalo observado (500h), a amostra com recobrimento de MnCo_2O_4 apresentou menor ganho de massa que o aço sem recobrimento, indicando um aumento da resistência à oxidação.

Os gráficos " $(\Delta m/A)^2$ versus tempo de oxidação (t)", traçados a partir dos valores experimentais obtidos, são apresentados nas figuras 53 e 54 para o aço AISI 444 sem recobrimento e com recobrimento de MnCo_2O_4 . Uma relação linear entre $(\Delta m/A)^2$ e (t) significa que a cinética de oxidação segue uma lei parabólica

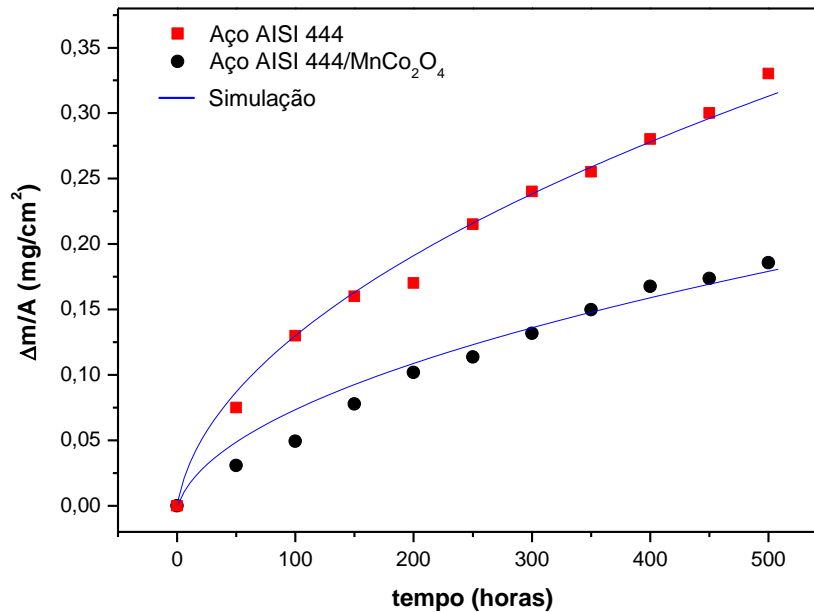


Figura 52 - Ganho de massa do aço AISI 444 com e sem recobrimento de MnCo_2O_4 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 500 horas.

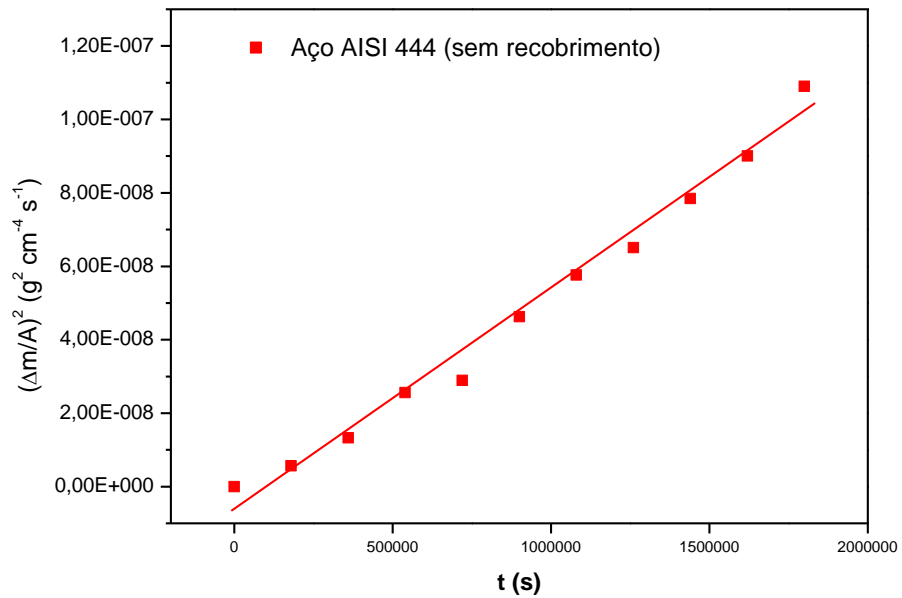


Figura 53 - Gráfico de $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo t do aço AISI 444, sem recobrimento, a 800 °C.

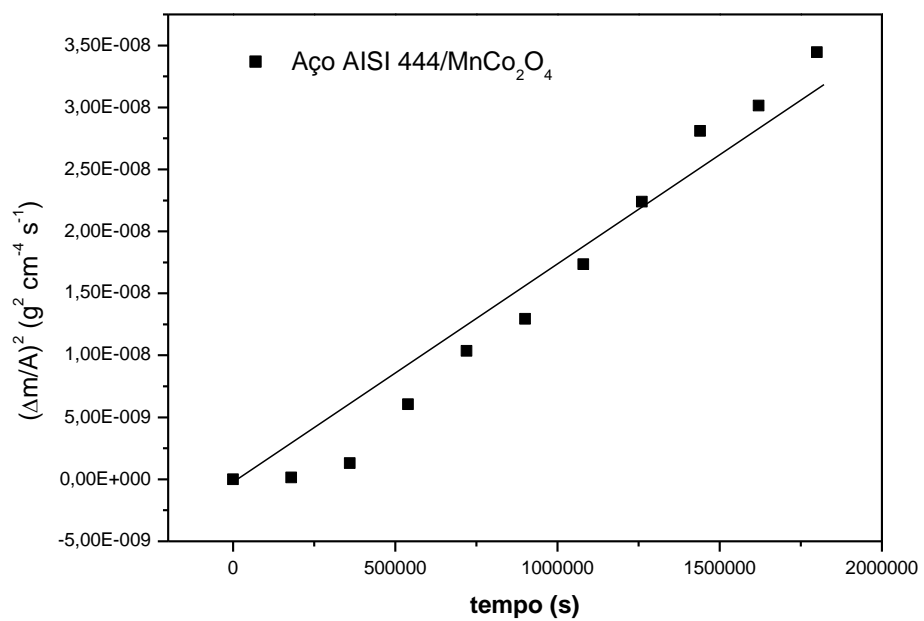


Figura 54 - Gráfico de $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo t do aço AISI 444 com recobrimento $MnCo_2O_4$ a 800 °C.

As linearizações do ganho de massa por área em função do tempo de oxidação para o aço inoxidável AISI 444 (figuras 53 e 54) permitem a determinação dos valores das constantes parabólicas de oxidação k_p que são apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Constante parabólica de oxidação na temperatura de 800 °C.

AMOSTRA	k_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
AÇO AISI 444	$6,2 \times 10^{-13}$
AÇO AISI 444/ $MnCo_2O_4$	$1,8 \times 10^{-14}$

Portanto, o aço com recobrimento de espinélio apresentou menor k_p , indicando o efeito positivo na redução da taxa de oxidação comparativamente ao aço não recoberto.

Para a utilização do aço inoxidável ferrítico como interconector em pilhas do tipo PaCOS-TI, a literatura recomenda que o valor da constante parabólica de oxidação seja menor que $10^{-14} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ e, preferencialmente, abaixo de $10^{-15} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ (Antepara, 2005).

A proposta desse estudo é avaliar o uso da técnica spray-pirólise para recobrir o aço inoxidável ferrítico e a eficiência do espinélio de $MnCo_2O_4$ nessa função. Pelos valores da constante parabólica de oxidação apresentados na tabela 18, conclui-se que o resultado foi positivo mesmo com o aço AISI 444 estando recoberto apenas em uma de suas faces. Assim, é possível considerar que, com um recobrimento por completo do aço inoxidável ferrítico com o espinélio de $MnCo_2O_4$ se alcance valores de k_p ainda melhores, atingindo a faixa desejável para a função de interconector em pilhas do tipo PaCOS-TI.

Com os valores do ganho de massa por unidade de área ($\Delta m/A$), na temperatura de 800 °C, para o aço AISI 444 sem e com recobrimento, foi possível estimar a espessura da camada de cromia (Cr_2O_3) através da equação 15, apresentada previamente no capítulo 3, $X = (M_{\text{ox}}/b\rho_{\text{ox}}M_0).(\Delta m/A)$. Os resultados em intervalos de 50 horas de oxidação são apresentados na tabela 21 e a comparação evidencia o efeito positivo do espinélio de MnCo_2O_4 na redução da espessura da camada de cromia.

Tabela 21 - Espessura dos filmes de Cr_2O_3 formados durante a oxidação a 800 °C dos aços AISI 444 sem e com recobrimento de MnCo_2O_4 .

TEMPO DE OXIDAÇÃO (a 800 °C)	AÇO AISI 444 Espessura (μm)	AÇO AISI 444/MnCo_2O_4 Espessura (μm)
50 h	0,46	0,18
100 h	0,79	0,30
150 h	0,97	0,47
200 h	1,03	0,62
250 h	1,31	0,69
300 h	1,46	0,80
350 h	1,55	0,91
400 h	1,70	1,02
450 h	1,82	1,06
500 h	2,00	1,13

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ASM Speciality Handbook (1994) *Stainless Steels*, 1^a ed., Materials Park.

Badwal, S. P. S. (2001) Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics*. 143:39–46.

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

Belogolovsky, I; Hou, P.Y.; Jacobson, C.P. Visco, S.J. (2008) Chromia scale adhesion on 430 stainless steel: Effect of different surface treatments. *Journal of Power Sources*. 182:259-264.

Bi Z. H., Zhu J. H., Batey J. L. (2010) CoFe_2O_4 spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co–Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application. *Journal of Power Sources*. 195:3605–3611.

Brandom N.P., Skinner S., e Steele B.C.H. (2003) Recent advances in materials for fuel cell”, *Annual Review Materials Research*. 33:183-213.

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 Darcy Ribeiro, UENF.

Brylewski T., Nanko M., Maruyama T., Przybylski K. (2001) Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*. 143:131–150.

Cabouro G., Caboche G., Chevalier S., Piccardo P. (2006) Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property, *Journal of Powers Sources*. 156:39-44.

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.

Chu C., Wang J., Lee S. (2008) Effects of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ protective coating on SOFC interconnect by plasma-sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33:2536–2546.

Chu C., Lee J., Lee T., Cheng Y. (2009) Oxidation behavior of metallic interconnect coated with La–Sr–Mn film by screen painting and plasma sputtering, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34:422-434.

Conceição L. (2012) *Filmes cerâmicos a base de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ 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}MnO₃-coated SS444 alloy dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 241:159-167.

Eisentra K.J., Sievers R.E. (1965) Volatile Rare Earth Chelates. *Journal of the American Chemical Society*. 87: 5254–5256.

Fang Y., Wu C., Duan X., Wang S. (2011) High-temperature oxidation process analysis of MnCo₂O₄ coating on Fe-21Cr alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36: 5611-5616.

Feng, Z. J., Zeng C. L. (2010) LaCrO₃-based coatings deposited by high-energy micro-arc alloying process on a ferritic stainless steel interconnect material. *Journal of Power Sources*. 195:4242–4246.

Feng, Z.J.; Zeng, C.L. (2010) Oxidation behavior and electrical property of ferritic stainless steel interconnects with a Cr-La alloying layer by high-energy micro-arc alloying process. *Journal of Power Sources*. 195:7370-7374.

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

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.

Gannon P., Deibert M., Whitea P., Smith R., Chen H., Priyantha W., Lucas J., Gorokhovskiy V. (2008) Advanced PVD protective coatings for SOFC interconnects. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33:3991-4000.

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.

Gemelli, E. (2001) *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. Rio de Janeiro: LTC, 183p.

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

Giosa, J. A. (2003) *Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de Um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430*. Tese de Doutorado - Belo Horizonte - MG, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 158p.

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

Hoshino K., Peterson N. L. (1983) Self Diffusion in Cr₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 66:202-203.

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.; Kong, Y.; Zhang, W.; Pu, J.; Chi, B.; Jian, L. (2011) The effect of Mn on the oxidation behavior and electrical conductivity of Fe-17Cr alloys in solid oxide fuel cell cathode atmosphere, *Journal of Power Sources*. 196:7627-7638.

Hua, B.; Pu, J.; Lu, F.; Zhang, W.; Chi, B.; Jian, L. (2010) Development of a Fe-Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*. 195:2782-2788.

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.

Huang K., Hou P.Y., Goodenough J.B. (2001) Reduced area specific resistance for iron-base metallic interconnects by oxide coating. *Materials Research Bulletin*. 36:81-95

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) Dissertação de mestrado "SOFC metallic Interconnect Introduction", West Virginia University/Mechanical Aerospace Engineering.

Konysheva E., Laatsch J., Wessel E., Tietz F, Christiansen N., Singheiser L., Hilpert K. (2006) Influence of different perovskite interlayers on the electrical conductivity between $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and Fe/Cr-based steels, *Solid State Ionics*, 177:923–930.

Korb, M. A. (2011) *Tratamento superficial do aço inoxidável ferrítico com revestimento $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ para aplicação como interconectores em células a combustível do tipo ITSOFC*, Tese de Mestrado - Porto Alegre - RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 75p.

Kurokawa, H., Jacobson, C.P., DeJonghe, L.C., Visco, S.J. (2007) Chromium vaporization of bare and of coated iron-chromium alloys at 1073K. *Solid State Ionics*. 178:287-296.

Lee E. A., Lee S., Hwang H. J., Moon J.W. (2006) Sol-gel derived $(\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2})\text{CrO}_3$ (M=Ca, Sr) coating layer on stainless-steel substrate for use as a separator in intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*. 157:709–713.

Lee S., Chu C., Tsai M., Lee J. (2010) High temperature oxidation behavior of interconnect coated with LSCF and LSM for solid oxide fuel cell by screen printing. *Applied Surface Science*. 256:1817–1824.

Lim D.P., Lim D.S., Oh J.S., Lyo I.W. (2005) Influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ coating on SOFC metallic interconnector. *Surface & Coatings Technology*. 200:1248-1251.

Mendelson M.I. (1969) Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *Journal Am. Ceram. Soc.* 52:443–446.

Mikkelsen L., Chen M., Hendriksen P. V., Persson A., Pryds N., Rodrigo K. (2007) Deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$ and MnCr_2O_4 thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application. *Surface & Coatings Technology*. 202:1262–1266.

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

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.

Nuss, F.F.N. (2009) *Alterações Microestruturais a Altas Temperaturas de um Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444 Duplamente Estabilizado*. Projeto de Graduação - Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF.

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.

Perednis, D., (2003) *Thin Films Deposition Using Spray Pyrolysis and Application in Solid Oxide Fuel Cells*. Tese de Doutorado – Zurique - Suíça, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 161p.

Petric A., Ling H. (2007) Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*. 90:1515–1520.

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., Li H., Ivey D.G. (2004) Sol-gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 138:162-173.

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.

Rios, E. (1995) Preparation and characterization of thin Co_3O_4 and $MnCo_2O_4$ films prepared on glass/ $SnO_2:F$ by spray pyrolysis at 150 °C for the oxygen electrode. *Thin Solid Films*. 264:18-24.

Rios E., Chartier P., Gautier J.L. (1999) Oxygen evolution electrocatalysis in alkaline medium at thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films on glass / $SnO_2 : F$ prepared by spray pyrolysis. *Solid State Sciences*. 1:267-277.

Rios E., Reyes H., Ortiz J., Gautier J.L. (2005) Double channel electrode flow cell application to the study of HO_2^- production on $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) spinel films, *Electrochimica Acta*. 50:2705–2711.

Rios E., Lara P., Serafini D., Restovic A., Gautier J.L. (2010) Synthesis and characterization of manganese-cobalt solid solutions prepared at low temperature. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 55:261-265.

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.

Shannon R.D., Prewitt C.T. (1970) Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica*. B26:1046-1048.

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

Singhal, S. C. (2002) Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*. 152:405–410.

Shaigan N., Ivey D. G., Chen W. (2008) Co/LaCrO₃ composite coatings for AISI 430 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*. 185:331-337.

Smith, W. F. (1998) *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. Lisboa: McGraw-Hill de Portugal Ltda, 892p.

Stanislawski M., Froitzheim J., Niewolak L., Quadackers W.J., Hilpert K., Markus T., Singheiser L. (2007) Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by effective coatings. *Journal of Power Sources*. 164:578-589.

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.

Uehara T., Yasuda N., Okamoto M., Baba Y. (2011) Effect of Mn-Co spinel coating for Fe-Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation. *Journal of Power Sources*. 196:7251-7256.

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.

Wei P., Deng X., Bateni M.R., Petric A. (2007) Oxidation and Electrical Conductivity Behavior of Spinel Coatings for Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells. *Corrosion*. 63:529–536.

Wu J., Jiang Y., Johnson C., Liu X. (2008), DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application. *Journal of Power Sources*. 177:376-385.

Wu J., Johnson C. D., Jiang Y., Gemmen R. S., Liu X. (2008) Pulse plating of Mn–Co alloys for SOFC interconnect applications. *Electrochimica Acta*. 54:793–800.

Wu J., Johnson C. D., Jiang Y., Gemmen R. S., Liu X. (2009) The performance of solid oxide fuel cells with Mn–Co electroplated interconnect as cathode current collector. *Journal of Power Sources*. 189:1106-1113.

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

Xin X., Wang S., Zhu Q., Xu Y., Wena 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

Yang Z.G., Xia G.G., Simner S.P., Stevenson J.W. (2005) Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects. *Journal of the Electrochemical Society*, 152:A1896–A1901.

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) $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32:3648 – 3654.

Yoon J. S., Lee J., Hwang H. J., Whanga C. M., Moonb J., Kimc D. (2008), Lanthanum oxide-coated stainless steel for bipolar plates in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 181:281-286.

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

Zhu J.H., Zhang Y., Basu A., Lu Z.G., Paranthaman M., Lee D.F., Payzant E.A. (2004) LaCrO₃-based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect application. *Surface & Coatings Technology*. 177:65–72.

5. CONCLUSÕES

Considerando os resultados apresentados no capítulo anterior, foi possível estabelecer as seguintes conclusões sobre o estudo realizado no presente trabalho:

- ❖ Através da técnica spray-pirólise foi possível a obtenção do revestimento cerâmico sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e, após tratamento térmico a 900 °C, por 6h, foi possível obter a fase desejada, o espinélio MnCo_2O_4 .
- ❖ As condições que permitiram obter o filme com maior aderência foram o uso de substrato lixado (em lugar do substrato polido) e temperatura de deposição de 280 °C.
- ❖ Foi observado com todas as técnicas de microscopia (MO, MEV e Confocal) que os filmes depositados por ambas as soluções precursoras apresentaram em sua superfície a presença de porosidade e de microdefeitos como trincas. Contudo, essa situação ocorre em menores proporções para o filme depositado a partir da solução precursora 2, a base de nitratos. Isto o torna mais apto à utilização como recobrimento protetor do interconector metálico, pois tal filme teria mais capacidade de reduzir a taxa de oxidação, bem como atuar como barreira para a volatilização do cromo.
- ❖ O comportamento das curvas $\ln(R^{-1}.T) \times T^{-1}$ para os filmes depositados com uso tanto da solução precursora 1, quanto da solução 2, antes de serem expostos ao teste oxidativo, apresentaram comportamento muito semelhante, típico de um material semicondutor. Após o teste oxidativo, as propriedades elétricas do filme depositado com a solução 1 foram degradadas. Tal degradação não ocorreu para o filme em que se usou a solução 2 na deposição, para o qual a curva $\ln(R^{-1}.T) \times T^{-1}$ pouco se diferenciou daquela obtida para o filme depositado por igual solução precursora e não exposto ao ensaio oxidativo;
- ❖ O teste oxidativo revelou que o recobrimento de apenas uma face do aço AISI 444 com o espinélio MnCo_2O_4 foi capaz de reduzir significativamente o ganho de massa e a espessura da camada de óxido de cromo;

- ❖ A medida de resistência específica por área (REA) para a amostra recoberta com espinélio MnCo_2O_4 apresentou um aumento indesejável, sendo superior ao mínimo aceitável de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ indicando, provavelmente, uma perda de contato do filme com o substrato em alguns pontos do recobrimento da amostra.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Depositar o filme de espinélio MnCo_2O_4 sobre o aço AISI 444 lixado até a lixa de 400 mesh com objetivo de avaliar o efeito do aumento da rugosidade nas propriedades do filme;
- ❖ Variar os parâmetros de deposição para a obtenção de recobrimentos com propriedades mais adequadas para a aplicação como camada de proteção sobre materiais metálicos para utilização como interconectores em pilhas do tipo PaCOS-TI;
- ❖ Realizar ensaios oxidativos com maiores tempos;
- ❖ Aplicar como recobrimento protetor o espinélio de manganês e cobalto na variação $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ através da técnica spray pirólise.