



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

RELAÇÕES ENTRE AS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E A CINÉTICA DE
OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS PARA APLICAÇÕES NA ÁREA DE
GERAÇÃO DE ENERGIA COM ELEVADA EFICIÊNCIA

Ananda Moreira Vaz Ourique de Avila

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira.

Orientadores: Luiz Carlos Pereira

José Geraldo de Melo Furtado

Rio de Janeiro

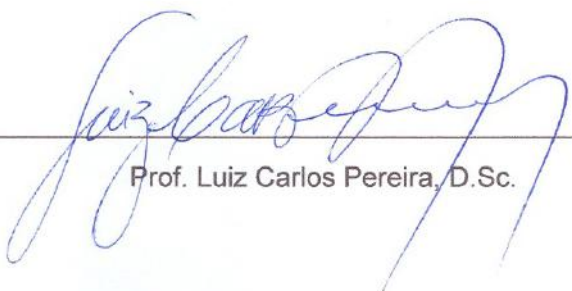
Fevereiro de 2014

RELAÇÕES ENTRE CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E A CINÉTICA DE
OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS PARA APLICAÇÕES NA ÁREA
DE GERAÇÃO DE ENERGIA COM ELEVADA EFICIÊNCIA

Ananda Moreira Vaz Ourique de Avila

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

Examinado por:



Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.



Eng. José Geraldo de Melo Furtado, D.Sc.



Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

Avila, Ananda Moreira Vaz Ourique de

Relações entre características microestruturais e a cinética de oxidação de aços inoxidáveis ferríticos para aplicações na área de geração de energia com elevada eficiência / Ananda Moreira Vaz Ourique de Avila. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

V, 63 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Coorientador: José Geraldo de Melo Furtado

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 60.

1. Introdução. 2. Objetivos. 3. Revisão Bibliográfica. 4. Materiais e Métodos. 5. Resultados e Discussão. 6. Conclusão. I. Pereira, Luiz Carlos II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Relações entre características microestruturais e a cinética de oxidação de aços inoxidáveis ferríticos para aplicações na área de geração de energia com elevada eficiência.

Aos meus pais, namorado, familiares e amigos.

Agradecimentos

A Deus pela vida.

Aos meus pais e minha irmã por todo o amor, apoio e incentivo durante toda a minha vida.

Ao meu namorado por todo o amor, companheirismo e ajuda em todas as dificuldades.

Aos meus amigos da faculdade pela companhia nos estudos e apoio nas horas mais difíceis.

Aos meus colegas do CEPEL por todo o apoio.

Aos técnicos Roberta Martins de Santana e Rodrigo Dias do CEPEL pelo suporte nas análises realizadas.

Aos meus orientadores Luiz Carlos Pereira e José Geraldo de Melo Furtado por toda ajuda nesse projeto.

À coordenadora Renata Antoun Simão pela ajuda nos contratemplos da faculdade e pelos conselhos dados.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Materiais.

Relações entre características microestruturais e a cinética de oxidação de aços inoxidáveis ferríticos para aplicações na área de geração de energia com elevada eficiência

Ananda Moreira Vaz Ourique de Avila

Fevereiro/ 2014

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Curso: Engenharia de Materiais

Atualmente, materiais para aplicações em altas temperaturas têm sido amplamente pesquisados, devido às barreiras técnicas e econômicas existentes ao desenvolvimento e aplicação de materiais que sejam resistentes a essa condição. No presente trabalho foram avaliadas características microestruturais e a cinética de oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI430, AISI441 e Crofer®22APU utilizados para aplicações na área de geração de energia com elevada eficiência, principalmente em sistemas de cogeração e ciclos combinados. As amostras foram submetidas a um ensaio a temperatura de 800°C durante 1000 horas. Após essa etapa, as amostras envelhecidas foram analisadas e comparadas com as como recebidas. As análises foram feitas através de microscópio ótico (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Através dos resultados dessas análises, foi possível observar que houve a formação de uma camada de óxido de cromo em toda a superfície das amostras. Já pelo ensaio de oxidação, foi observado que em todos os aços a cinética de oxidação obedece a uma lei parabólica. Os aços com menores constante parabólicas foram o AISI441 e Crofer®22APU.

Palavras-chave: Interconectores metálicos, células a combustível, aços inoxidáveis ferríticos, oxidação em altas temperaturas.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Relationships between microstructural characteristics and the oxidation kinetics of ferritic stainless steels for applications in the area of high efficiency electric power generation

Ananda Moreira Vaz Ourique de Avila

February/ 2014

Advisor: Luiz Carlos Pereira

Course: Materials engineering

Currently, materials for high temperature applications have been widely researched, due to technical and economic difficulties to develop and apply materials that are resistant to this condition. In this work we evaluate the microstructural characteristics and high temperature oxidation kinetics ferritic stainless steels AISI430, AISI441 and Crofer ® 22APU used for applications in the area of power generation with high efficiency, especially in cogeneration and combined cycle systems. The samples were subjected to a test temperature of 800°C for 1000 hours. After this step, the aged samples were analyzed and compared with the samples as received. The analyzes were done by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Through the results of these analyzes, it was observed that there was formation of a chromium oxide layer on the surface of the samples. Through the oxidation test, it was observed that in all steels, the oxidation kinetics follows a parabolic law. Steels with the lowest parabolic rate constant of oxidation were AISI441 and Crofer ® 22APU.

Keywords: metallic interconnects, ferritic stainless steels, fuel cells, high temperature oxidation.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Objetivo | 5 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 6 |
| 3.1. Células a Combustível | 6 |
| 3.2. Interconectores em células a combustível de alta temperatura..... | 15 |
| 3.3. Aços inoxidáveis..... | 17 |
| 3.4. Oxidação em altas temperaturas | 21 |
| 3.5. Cinética de oxidação | 22 |
| 4. Materiais e Métodos | 25 |
| 4.1. Materiais..... | 25 |
| 4.2. Métodos..... | 25 |
| 4.3. Preparação das amostras..... | 28 |
| 5. Resultados e Discussão | 30 |
| 5.1. Ensaio de oxidação dos aços a 800°C..... | 30 |
| 5.1.1. Constantes parabólicas de oxidação | 33 |
| 5.2. Microscopia Ótica (MO)..... | 36 |
| 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia..... | 41 |
| 5.3.1. MEV | 41 |
| 5.3.2. EDS..... | 46 |
| 5.4. Difração de raio X (DRX) | 55 |
| 4. Conclusão..... | 58 |
| 5. Referências Bibliográficas | 60 |

1. Introdução

A geração de energia com elevada eficiência tem sido apontada como a principal medida para minimização de impactos ambientais no setor elétrico-energético. Essa medida permite o melhor aproveitamento dos recursos energéticos utilizados, sendo assim também muito interessante nos âmbitos socioeconômico e ambiental. Dentre as tecnologias de geração de energia elétrica com elevada eficiência, sobressaem-se as células a combustível (CaC), notadamente aquelas que se caracterizam pela elevada temperatura de operação, as CaC de carbonatos fundidos ($600-700^{\circ}\text{C}$) e as CaC de óxido sólido ($650-900^{\circ}\text{C}$), as quais têm sido consideradas para sistemas de cogeração e ciclo combinado. Essas células a combustível são compostas por diferentes materiais dispostos em camadas (o eletrólito, os eletrodos e os interconectores), e por selantes (utilizados na vedação da célula a combustível, para evitar vazamentos e a mistura do agente oxidante com o combustível) (Figura 1). [1 - 3]

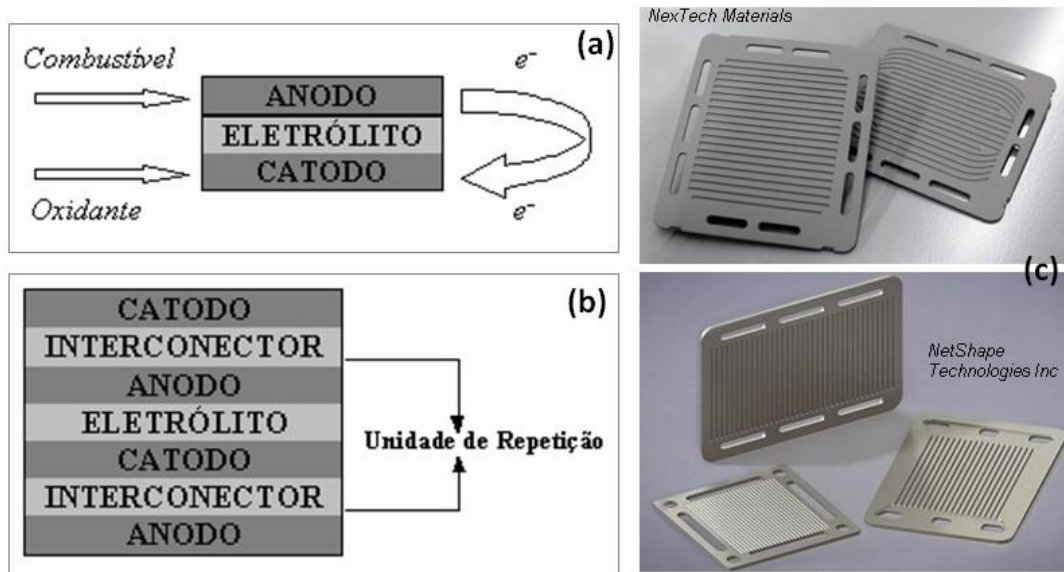


Figura 1 – (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível; (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de CaC; (c) Exemplos de interconectores metálicos para CaC. [1]

Além da função estrutural, os interconectores têm que atuar como elementos de conexão das CaC unitárias (formando um empilhamento) e coleta de corrente elétrica, bem como fornecer aos eletrodos os respectivos gases reagentes e separar os fluxos desses gases. As principais propriedades que os interconectores devem apresentar são: estabilidade dimensional, microestrutural e química das fases à temperatura de operação e ambiente, tanto em atmosfera redutora quanto oxidante; inércia química com os materiais dos eletrodos; alta condutividade elétrica; coeficiente de dilatação térmica próximo ao dos eletrodos e do eletrólito ao longo de toda a faixa de temperatura de operação; alta resistência mecânica a alta temperatura; resistência à fluência e baixo custo do material e da sua fabricação. [1, 4, 5]

Devido à elevada temperatura de operação dessas células a combustível é necessário realizar um estudo dos materiais a fim de avaliar se o mesmo é capaz de suportar todos os esforços térmicos, mecânicos e químicos aos quais os

interconectores são submetidos, bem como analisar os efeitos das elevadas temperaturas sobre as propriedades de interesse para dada aplicação.

A maioria dos materiais cerâmicos possui maior estabilidade quando submetidos a altas temperaturas. Isso ocorre principalmente devido ao alto ponto de fusão da maioria dos materiais cerâmicos, em geral superior a 2000°C. Dessa forma, eles sofrem menos alterações nas suas propriedades quando submetidos durante longos tempos a altas temperaturas, sendo assim mais indicado para as aplicações estudadas neste trabalho. [6]

Já os materiais metálicos possuem alta resistência à alta temperatura, porém essa energia fornecida pode ativar mecanismos que impactam nas propriedades do material, prejudicando o desempenho do mesmo. A fluência é um desses mecanismos e resulta em uma deformação plástica que ocorre quando o material está submetido a um carregamento constante e altas temperaturas, correspondentes a temperaturas acima da metade da sua temperatura de fusão. De forma geral, como, a temperatura de fusão dos materiais metálicos não é muito superior a 1500°C, na área de geração de energia de alta eficiência cuja temperatura de operação é em torno de 700°C, as ligas metálicas não são resistentes o suficiente. [7] Outro problema crítico é a corrosão, que pode ser minimizada a partir da aplicação de revestimentos e de mecanismos de proteção próprios do metal (formação da camada de passivação). [8]

Os materiais utilizados para essa função são cerâmicos, metais e ligas metálicas, sendo que atualmente os aços inoxidáveis ferríticos têm despertado grande interesse, uma vez que permitiriam a redução de custos e o incremento do desempenho das CaC consideradas. [1, 4, 5]

Com o desenvolvimento da área de CaC foi possível reduzir a espessura dos eletrólitos e conseqüentemente a temperatura necessária para operação também foi reduzida, permitindo, assim o emprego de interconectores metálicos no lugar dos

cerâmicos. [1, 5] Este trabalho apresenta um estudo da oxidação de três aços inoxidáveis ferríticos, AISI 430, AISI 441 e Crofer®22APU, candidatos a interconectores de células a combustível de alta temperatura. Este estudo foi realizado através de um ensaio termogravimétrico, no qual as amostras foram colocadas em um forno a 800°C durante 1000 horas, sendo então pesadas a cada 100 horas, da análise comparativa das microestruturas dos aços antes e depois do envelhecimento a partir análises com microscópios ótico e eletrônico de varredura e análise da composição química das microestruturas através de DRX e EDS.

Outras aplicações onde os aços AISI 430 e AISI 441 são empregados na área de geração de energia com elevada eficiência são em turbinas e caldeiras de termelétricas. É importante ressaltar que o aço Crofer®22APU foi idealizado e produzido para a aplicação em CaC de alta temperatura e possui elevado custo para ser utilizados em grandes componentes, como em turbinas.

2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é avaliar as relações entre características microestruturais e a cinética de oxidação em altas temperaturas de aços inoxidáveis ferríticos (AISI 430, AISI 441 e Crofer®22APU). Como o Crofer®22APU foi feito especialmente para essa aplicação, o principal objetivo deste trabalho é verificar se existem outros materiais (como, por exemplo, AISI 430 e AISI 441) que apresentem características em altas temperaturas tão boas quanto a dele.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Células a Combustível

A questão energética mundial é um tema muito importante e frequentemente discutido, devido ao crescimento da população no mundo e à intensificação do uso de energia. Projeções apontam que em 2030 haverá a produção de mais 45% de energia do que a produzida hoje em dia (Figura 2). Além desse crescimento da demanda de energia, a redução gradativa dos recursos naturais utilizados para a produção de energia e os impactos ao meio ambiente gerados a partir da utilização desses recursos são fatores que motivam o crescimento do investimento em pesquisas e desenvolvimento de fontes de energia renováveis e processos mais eficientes de geração. As pesquisas nesse setor estão voltadas para reduzir as perdas, aumentar a eficiência energética e reduzir os custos operacionais. Por isso, novas formas de produção de energia elétrica têm sido estudadas e desenvolvidas, como painéis fotovoltaicos para geração de energia a partir dos raios emitidos pelo sol e células a combustível. Na Figura 3, é possível observar a comparação entre a produção de energia por CaC, motogeradores a Diesel e a Gasolina, além de Turbinas a gás e a vapor, quanto a eficiência e a potência gerada. Analisando o gráfico, as Células a Combustível apresentam maior eficiência em comparação aos demais tipos de geradores de energia numa ampla faixa de potência. Contudo, esses geradores de energia ainda apresentam elevados custos de produção e instalação. [2, 9]

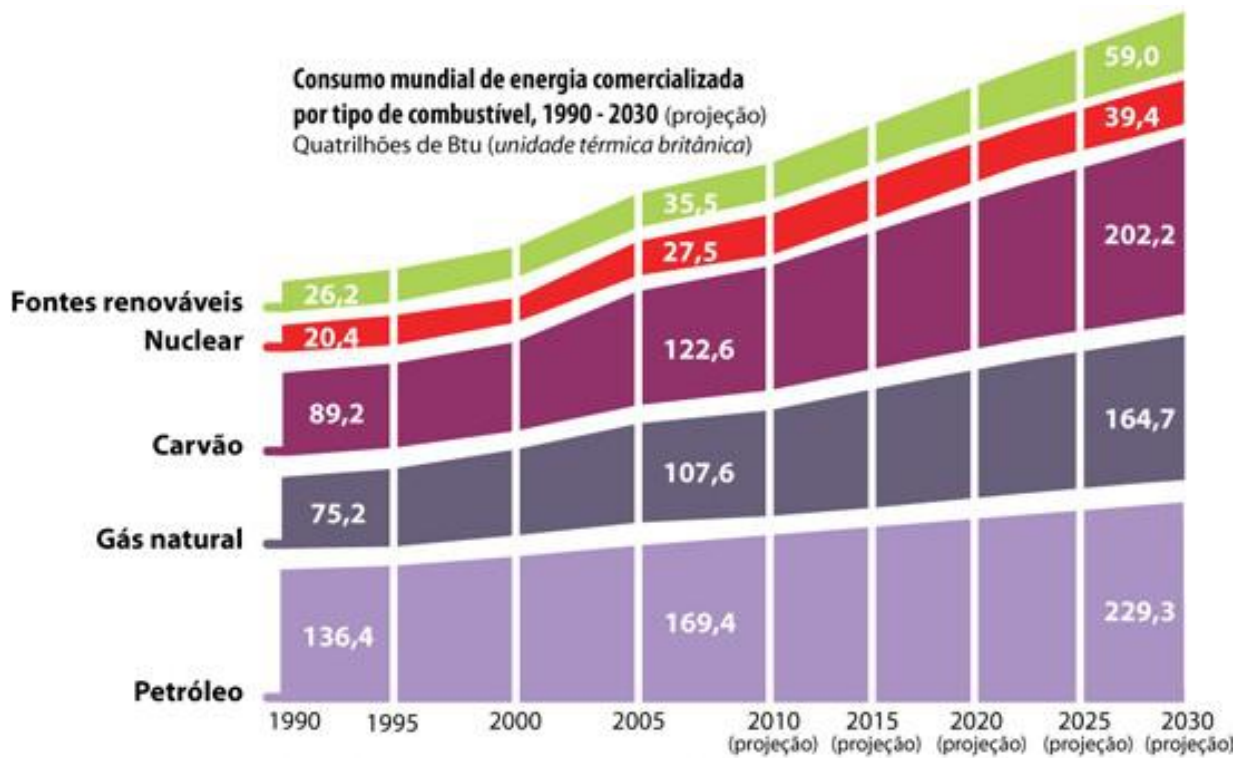


Figura 2 – Gráfico apresentando as projeções de consumo mundial de energia. [10]

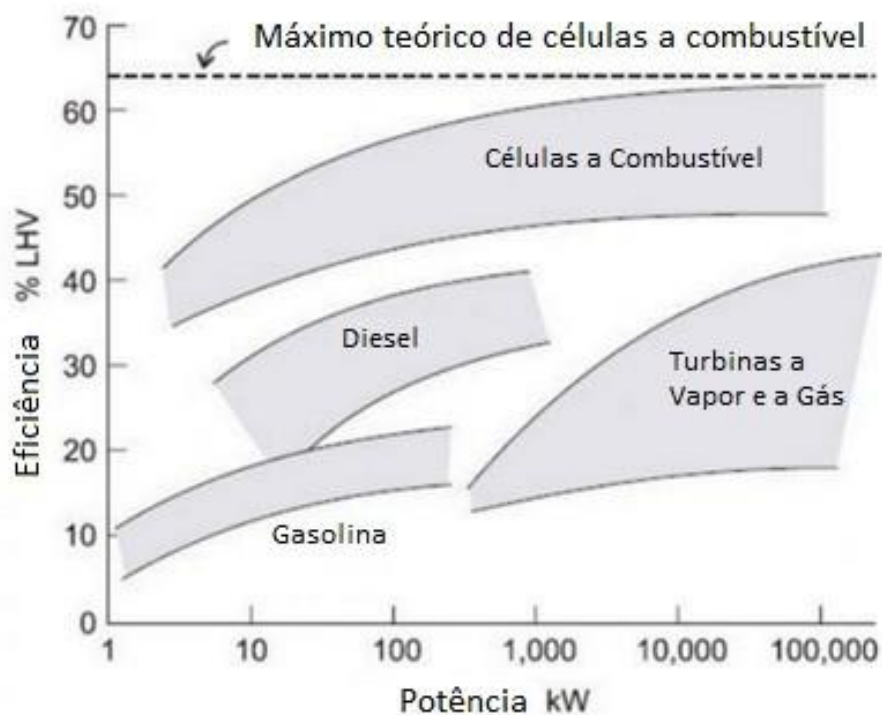


Figura 3 – Gráfico de eficiência por potência comparando CaC, Motores a Diesel e a Gasolina, além de Turbinas a Gás e a Vapor. [11]

Apesar de ser associada a tecnologias modernas, as primeiras pesquisas envolvendo os princípios e fundamentos das células a combustível datam do início do século XIX, antes do desenvolvimento do motor de combustão interna (1876). Em 1839, William Grove descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico era reversível. A primeira célula a combustível era composta de dois eletrodos de platina, um em contato com hidrogênio e o outro em oxigênio, submersos em uma solução ácida (ácido sulfúrico). Foi observado que o processo era o contrário da eletrólise da água, ou seja, a energia química era transformada em água e energia elétrica. Desde então já houve grande desenvolvimento das células a combustível. [2, 3]

Uma definição formal das células a combustível dada por FURTADO (2013) é [3]: “São dispositivos eletroquímicos que convertem a variação da energia livre de uma reação eletroquímica diretamente em energia elétrica e térmica, não envolvendo ciclos termodinâmicos (eletro-termo-mecânicos) de conversão indireta.”. Isso é feito ao reagir indiretamente um combustível (hidrogênio, em geral) e um agente oxidante e assim a troca de elétrons envolvida nas reações ocorre por um circuito externo, gerando energia elétrica e subprodutos (vapor d’água). [2, 3, 12] O esquema exemplificando o funcionamento de uma célula a combustível está na Figura 4.

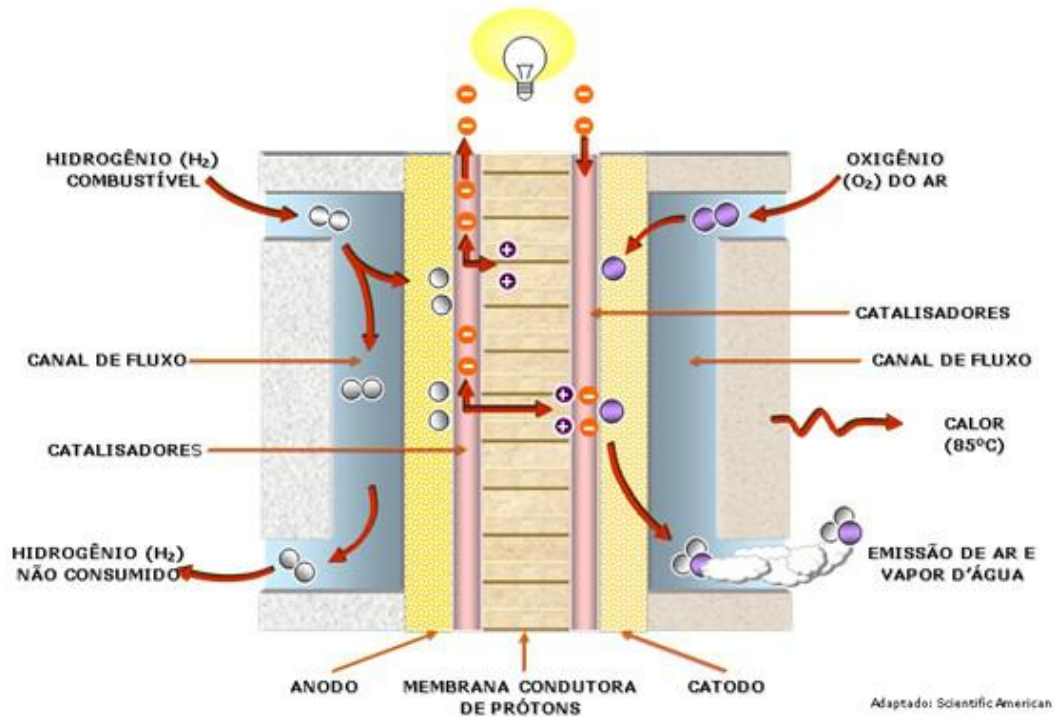


Figura 4 – Esquema da geração de energia elétrica em uma célula à combustível de membrana polimérica. [3]

CaC são dispositivos de alta energia, superior rendimento elétrico em comparação a outras formas de geração (Figura 3), baixo níveis de ruídos e vibrações, pequena emissão de poluentes, como monóxido de carbono, além de não conter partes móveis, levando a redução das manutenções e causa de falhas. Esses dispositivos têm amplo campo de aplicação na área de geração distribuída de energia elétrica, porém apresentam como desvantagens a ainda reduzida vida útil, alto custo e decrescente eficiência elétrica ao longo de sua vida útil. [5, 13] Na Figura 5 está exposto o crescimento do investimento nesse tipo de geração de energia.

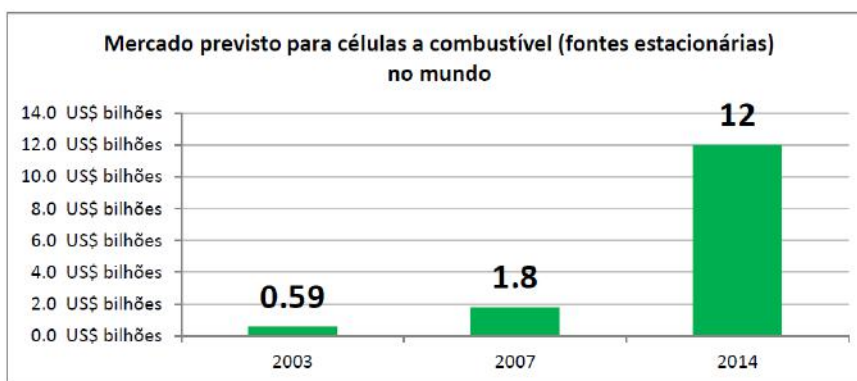


Figura 5 – Previsão de crescimento do mercado de CaC. [14]

Como apresentado na introdução, as células a combustível são compostas, em geral, por um par de eletrodos (catodo e anodo), um eletrólito, camadas de contato (entre o eletrólito e os eletrodos e entre os eletrodos e os interconectores), selantes (utilizados na vedação da célula a combustível, para evitar a mistura do agente oxidante com o combustível) e interconectores que proporcionam a conexão entre as CaC unitárias (Figura 1). [1-3, 5, 10]

Os principais tipos de células a combustível são: Alcalinas (AFC), Ácido Fosfórico (PAFC), Membrana Polimérica (PEMFC), Óxidos Sólidos (SOFC) e Carbonatos Fundidos (MCFC). Basicamente, as diferenças entre elas são os materiais dos quais seus componentes são compostos e as reações anódica e catódica que ocorrem, bem como suas típicas temperaturas de operação. [2, 3] As principais características de cada tipo de CaC se encontram na Figura 6.

| Célula Combustível (Tipo) | Eletrólito | Temperatura (°C) | Características | Combustível e Oxidante | Ion de Transp. | Reação Anódica e Reação Catódica |
|-----------------------------|---|------------------|---|---|------------------|--|
| AFC (Alcalina) | Hidróxido de Potássio | 50 - 120 | Intolerante ao CO ₂ (< 50 ppm) | Comb.: H ₂ Oxidante: O ₂ +(H ₂ O) | OH ⁻ | H ₂ +OH = H ₂ O+2e ½ O ₂ +H ₂ O+2e = 2OH ⁻ |
| PAFC (Ácido Fosfórico) | Ácido Ortofosfórico | 180 - 210 | Moderadamente e tolerante ao CO (< 2 %) | Comb.: GN ou H ₂ Oxidante: Ar | H ⁺ | H ₂ = 2H ⁺ + 2e ½ O ₂ +H ₂ O+2e = 2OH ⁻ |
| PEMFC (Membrana Polimérica) | Ácido Sulfônico em Polímero | 60 - 110 | Intolerante ao CO (< 10 ppm) | Comb.: GN, Metanol ou H ₂ Oxidante: Ar | H ⁺ | H ₂ = 2H ⁺ + 2e ½ O ₂ +H ₂ O+2e = 2OH ⁻ |
| DMFC (Metanol Direta) | Ácido Sulfúrico ou Polimérico | 45 - 100 | | Comb.: Metanol Oxidante: Ar | H ⁺ | CH ₃ OH+H ₂ O=CO ₂ +H ⁺ +6e 1 ½ O ₂ +6H ⁺ +6e = 3H ₂ O |
| MCFC (Carbonato Fundido) | Mistura de Carbonatos de Lítio e Potássio | 630 - 650 | Totalmente tolerante ao CO | Comb.: GN, Gás de Síntese Oxidante: Ar + CO ₂ | CO ³⁻ | H ₂ +CO ₃ =H ₂ O+CO ₂ +2e ½ O ₂ +CO ₂ +2e = CO ₃ ⁻² |
| SOFC (Óxido Sólido) | Zircónia estabilizada com Ytria | 900 - 1000 | Totalmente tolerante ao CO | Comb.: GN, Gás de Síntese Oxidante: Ar | O ⁻ | H ₂ +2O ²⁻ =2H ₂ O+4e O ₂ +4e = 2O ²⁻ |

Figura 6 – Características dos principais tipos de células a combustível. [3]

As células a Combustível do tipo SOFC (*solid oxide fuel cell*) e MCFC (*molten carbonate fuel cell*) operam a altas temperaturas (900 a 1000°C e 630 a 650°C, respectivamente) em função de suas configurações e dos materiais envolvidos, possibilitando aumentar a eficiência energética das mesmas. [2, 3] Porém com o aperfeiçoamento dos componentes das CaC foi possível reduzir as espessuras dos eletrólitos, permitindo que a célula opere a menores temperaturas (tipicamente 600 a 800°C). Principalmente para as SOFC, essa redução de temperatura permitiu que os interconectores deixassem de ser feitos de materiais cerâmicos a base de cromita de lantânio, que são de alto custo, difícil processamento e têm piores propriedades mecânicas, e passassem a ser feitos de material metálico, como aços inoxidáveis ferríticos. [1]

Apesar de boas propriedades, os aços inoxidáveis ferríticos se oxidam a temperaturas altas, como 600°C, e, por isso é necessário estudar a cinética de oxidação desses aços e seus efeitos sobre as propriedades desses materiais. Além da questão da temperatura, outro ponto crítico quanto ao uso de materiais metálicos nessa aplicação é que o interconector fica exposto a uma atmosfera redutora de um lado, e do outro,

oxidante, o que aumenta a corrosão do mesmo. [1, 3, 5] Atualmente, estão sendo pesquisados diferentes revestimentos para reduzir a deterioração dos interconectores metálicos e a compreensão acerca dos processos degradativos que ocorrem em temperaturas elevadas é de grande importância nessa área. [5, 13]

Células a Combustível de Alta Temperatura

Conforme já mencionado, as células a combustível de alta temperatura são a de carbonato fundido (MCFC) e de óxido sólido (SOFC). A sua principal aplicação é na geração estacionária de energia elétrica e em sistemas avançados de cogeração. A vantagem dessas células sobre as demais CaC é principalmente a maior eficiência. Além disso, devido a alta temperatura é possível processar internamente combustíveis, como gás natural (reforma direta), enquanto nas outras CaC é apenas utilizado hidrogênio. Dessa forma, não é necessário reformadores de combustíveis, que aumentam consideravelmente o custo do sistema de geração. Outra vantagem é que os catalisadores das reações não precisam ser tão nobres quanto os das células a combustível de baixa temperatura. [2, 3]

- **Célula a Combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* – MCFC)**

O eletrólito da célula a combustível de carbonato fundido é composto por uma matriz de LiAlO_2 porosa com uma mistura de carbonato fundido em suspensão. Devido à alta temperatura e aos materiais utilizados nos eletrodos e eletrólitos, é possível utilizar combustíveis ricos em monóxido e dióxido de carbono, realizando assim a reforma desses combustíveis internamente. A sua temperatura de operação é entre 600°C e 700°C , o que favorece a cinética das reações. Uma desvantagem da MCFC é a sua curta vida útil devido à corrosão consequente da exposição dos materiais às altas temperaturas. [2, 5, 9] Como apresentado na Figura 6, é necessário CO_2 para o seu funcionamento.

- **Célula a Combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)**

O nome “Célula a Combustível de óxido sólido” vem do fato de ser utilizado um material cerâmico denso condutor iônico como eletrólito. Além do eletrólito, comumente de zircônia estabilizada por ítria, a SOFC é composta por um catodo e um anodo porosos que também são feitos a partir de materiais cerâmicos. As reações catódicas e anódicas acontecem no contorno de tripla fase (região de encontro do eletrodo, eletrólito e do gás). O catodo é alimentado com oxigênio ou ar, que é reduzido em íons de oxigênio. Este íon migra através do eletrólito até o anodo, onde oxida o hidrogênio ou hidrocarboneto. Este processo está apresentado na Figura 7. A temperatura de operação varia entre 600°C e 900°C. Como já explicado, melhorias construtivas, principalmente relativas ao eletrólito, permitiram a redução da espessura do mesmo, e em consequência a redução da temperatura de operação sem comprometer a sua eficiência. Atualmente, a relativa curta vida útil da célula é um problema também para as SOFCs. [1, 3, 5, 15, 16]

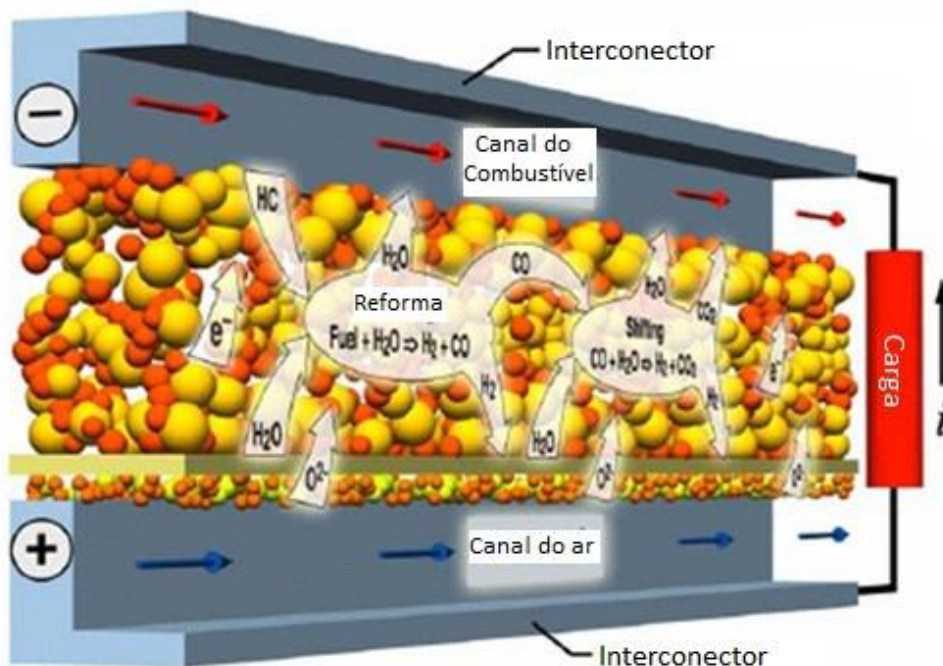


Figura 7 – Esquema do funcionamento de uma SOFC. [3]

As duas principais geometrias de SOFCs são: tubular e plana (Figura 8). A temperatura de operação da primeira se encontra entre 900 e 1000°C, o que requer materiais mais caros, que sejam resistentes à temperatura. Por outro lado, é necessário gerenciar apenas uma célula, enquanto no caso da planar é feito um empilhamento (Figura 9) para gerar a quantidade de energia elétrica necessária. A planar pode operar em temperaturas entre 600 e 800°C. [5]

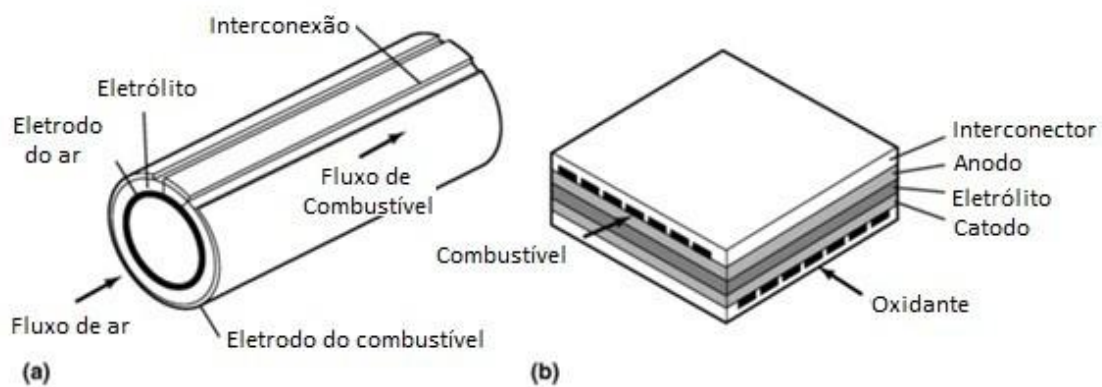


Figura 8 – SOFCs de diferentes geometrias: a) Tubular e b) Plana. [5]



Figura 9 – Típico empilhamento de um Célula a Combustível de Óxido Sólido Planar. [3]

3.2. Interconectores em células a combustível de alta temperatura

Células a Combustível planares são empilhadas a fim de gerar uma quantidade de energia elétrica suficiente para determinada aplicação. Para isso, é necessário utilizar interconectores para unir várias células unitárias. Dessa forma, este componente fica em contato com atmosfera redutora de um lado e oxidante do outro. O material escolhido para essa aplicação deve apresentar as seguintes características: impermeabilidade a gases e íons, coeficiente de expansão térmica próximo ao dos materiais cerâmicos que ela está em contato, estabilidade dimensional, microestrutural e química à temperatura de operação e ambiente e condutividade térmica e eletrônica adequadas, inércia química em relação aos materiais dos eletrodos, alta resistência mecânica a alta temperatura, resistência à fluência e menor custo possível do material e da sua fabricação. O interconector deve apresentar todas as características citadas tanto na temperatura ambiente quanto na de operação e em atmosferas oxidantes e redutoras. [1, 3 - 5]

Os primeiros materiais utilizados para essa função foram cerâmicos com estrutura do tipo perovskita, como a cromita de lantânio - LaCrO_3 . [17] Cerâmicos apresentam todos os critérios requeridos para interconectores, porém eles são frágeis e a fabricação de componentes cerâmicos densos, sem poros, compactas e de geometria complexa é muito custosa. [6] Devido a essas desvantagens, foram substituídos por metais, que preenchem os requisitos, são mais baratos, tem boas conformabilidade e ductilidade.[1, 7] No entanto, a oxidação dos mesmos em altas temperaturas e a exposição a atmosferas oxidantes e redutoras são questões importantes a serem estudadas. [1, 4, 5, 13]

Inicialmente foram estudadas as ligas já consideradas para aplicações em altas temperaturas, como os aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, superligas de níquel e ligas com alto teor de cromo (maior que 30%). [1]

Na temperatura de operação da célula a combustível de altas temperaturas (800°C), o aço inoxidável ferrítico sofre degradação devido à difusão e volatilização do cromo e o respectivo crescimento da camada óxido de cromo. A camada de Cr_2O_3 formada possui alta resistência elétrica, o que resulta em perda de desempenho e diminuição da vida útil da CaC. O uso de um aço inoxidável austenítico foi descartado, pois o coeficiente de expansão térmica é diferente dos materiais utilizados como eletrodos das CaC. Já as ligas com alto teor de cromo são muito frágeis e duras, tornando assim difícil a fabricação de peças com geometrias complexas, ocasionando ainda maior volatilização do Cr, contaminando os eletrodos e também é necessário considerar que a camada de óxido de cromo formada possui baixa condutividade elétrica. Superligas de níquel também são boas opções quando se deseja alta resistência à corrosão, porém o preço no níquel é elevado e muito instável. O principal motivo para que as ligas de níquel não sejam utilizadas em CaC é pelo fato do coeficiente de expansão térmica ser diferente dos demais materiais que compõem a célula a combustível. [1]

Devido aos fatos expostos e considerando que o coeficiente de expansão térmica típico de aços inoxidáveis ferríticos é baixo, próximo aos dos demais componentes de uma SOFC, e sua condutividade elétrica é alta, esse metal é o mais indicado para interconectores de células a combustível de altas temperaturas. A partir da Tabela 1, é possível comprovar que o interconector cerâmico e de aço inoxidável ferrítico são os mais adequados quando considerado os coeficientes de expansão térmica. [1, 4, 5, 13]

Tabela 1 – CET médio dos materiais do catodo, anodo e eletrólito de uma SOFC e dos materiais candidatos para a função de interconector. [13]

| Material | Coefficiente médio de expansão térmica na faixa de 20°C – 800°C (µm/m.°C ou 10⁻⁶ °C⁻¹) |
|--|---|
| ZrO ₂ /8%Y ₂ O ₃ (ZEI = zircônia estabilizada com 8% de ítria = material do eletrólito) | 10,8 |
| Ni-ZEI (<i>cermet</i> de Ni em matriz de ZEI = material do anodo) | 12,5 |
| La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ (LSM, manganita de lantânio dopada com 20% de estrôncio = material do catodo) | 11,4 |
| La _{1-x} (Ca,Sr) _x CrO ₃ (Cromita de lantânio dopada com até 10% de Ca ou Sr = material do interconector cerâmico) | 9,5 - 10,7 |
| Aços inoxidáveis ferríticos | 11,0 - 12,7 |
| Aços inoxidáveis austeníticos | 19,0 - 19,5 (valores para AISI 304 e AISI 316) |
| Haynes 230 | 15,2 |
| Inconel 600 e 718 | 16,1 |
| Inconel 783 | 14,3 |

3.3. Aços inoxidáveis

O termo “aço inoxidável” é a tradução do inglês *stainless steel*, que significa aço sem mancha. O fato desse aço “não manchar” se dá pela sua composição química composta por um alto teor de cromo.[18]

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro, carbono e cromo, sendo o cromo o principal elemento de liga. Eles possuem pelo menos 11,5% de cromo além de outros elementos de liga que promovem diferentes propriedades ao mesmo, como aumentar mais a resistência a corrosão. Como os aços-carbono possuem baixa resistência à

corrosão e à oxidação, os aços inoxidáveis são utilizados para aplicações em ambientes hostis. [18, 19]

Quando o cromo está em solução sólida, há a formação de uma fina camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) contínua na superfície do aço, denominada camada passiva. Essa mesma ocorre praticamente de forma instantânea e protege o metal da corrosão. [8, 20, 21, 22]

Os aços inoxidáveis podem ser separados em cinco grupos principais de acordo com a composição química, fase predominante na sua microestrutura e processamento termomecânico: Austenítico, Ferrítico, Martensítico, Duplex e Endurecíveis por precipitação. [20]

Os elementos de liga são os responsáveis por estabilizar fases: Cr, Si, Mo, Nb são estabilizadores de ferrita, enquanto Ni, C, N, Mn e Cu são estabilizadores de austenita. [18, 19, 20]

Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são aços compostos de 11 a 27% de cromo, baixo teor de carbono e nitrogênio e têm estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Por causa dos elementos de liga, sua microestrutura pode conter martensita também. A propriedade que torna os aços inoxidáveis ferríticos mais atrativos é a sua alta resistência à corrosão. Como esses aços possuem baixa concentração de níquel (ou até mesmo nula) e os elementos de liga utilizados não são custosos, o preço do aço inoxidável ferrítico é uma grande vantagem para o uso desse material. [1, 18, 19]

O aço inoxidável ferrítico é utilizado como interconector devido ao fato do seu coeficiente de expansão térmica (CET) ser semelhante ao dos materiais utilizados como catodo e anodo, já os aços inoxidáveis austeníticos possuem CET maiores. [1, 5]

Apesar de ser a forma mais comum dos aços inoxidáveis, a sua produção representa 26% da total dos aços inoxidáveis. Aços inoxidáveis ferríticos são utilizados em diversas aplicações. Os mais simples, como o AISI 430 e 410, são utilizados até em sistemas de exaustão. Mais recentemente, foram desenvolvidos novos tipos com melhores propriedades para nichos mais específicos de aplicação, como o Crofer®22APU. [5]

Na Figura 10 se encontra o diagrama Fe-Cr e em azul a faixa de composição química usual para os aços inoxidáveis ferríticos. A partir desse gráfico, é possível observar que se a concentração de cromo fosse menor a microestrutura seria austenítica, dependendo da temperatura de operação, e caso o teor de cromo fosse superior, começaria a surgir a fase sigma, que é frágil e faz com que o aço tenha menor resistência a corrosão e menor tenacidade. [20]

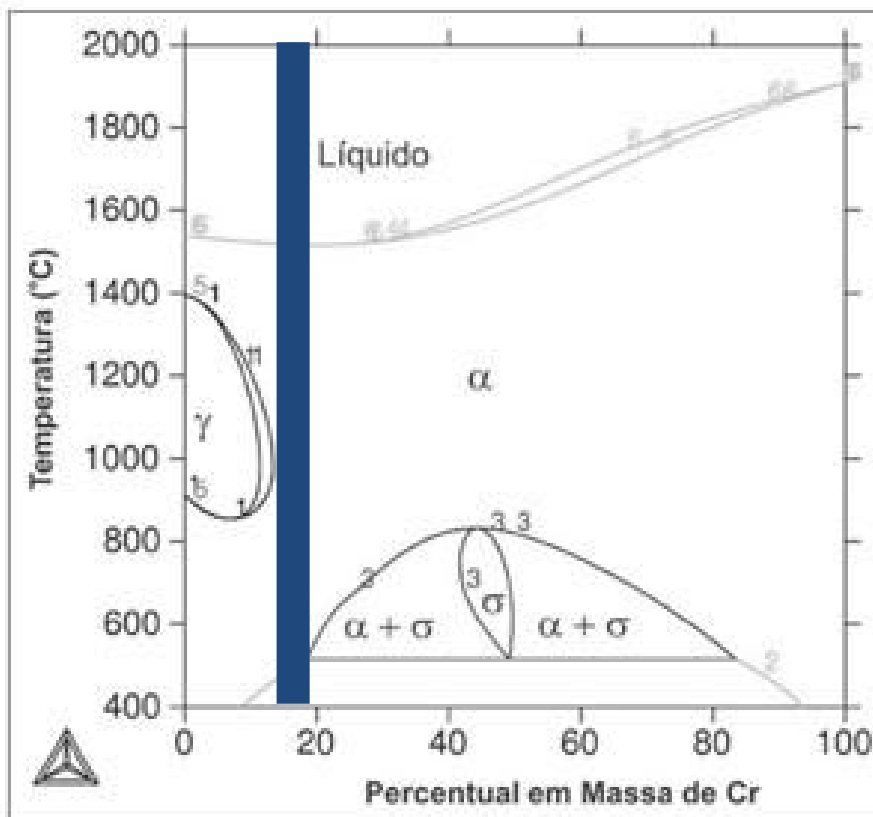


Figura 10 – Diagrama Fe-Cr com destaque para a faixa de composição química usual dos aços inoxidáveis ferríticos. [20]

Efeito dos elementos de liga

A influência dos elementos de liga nas características dos aços inoxidáveis ferríticos é imensa. É sabido que Al e Si formam filmes de alta resistência, o que é indesejável para os interconectores. O Nb e o Ti são elementos estabilizadores da fase ferrítica e apresentam alta reatividade com elementos residuais, como Si, S e P. O Nb e o Ti atuam de forma a capturar o Si, impedindo que o mesmo forme uma camada SiO_2 de alta resistência na interface entre substrato metálico e o filme de óxido de cromo. A adição de Ti reduz problemas na interface óxido/substrato devido a tensões residuais e também influencia na camada de oxidação mais externa do aço inoxidável ferrítico, melhorando as suas características e devido a ele, a condutividade elétrica do óxido é maior e inibe a volatilização do cromo do substrato. [5, 20, 23]

A adição de Mn em aços inoxidáveis ferríticos promove a formação de uma camada de um espinélio de composição MnCr_2O_4 sobre a camada de Cr_2O_3 . Essa camada apresenta condutividade elétrica diferente do óxido de cromo e maior capacidade de impedir a volatilização do cromo do que a camada de Cr_2O_3 . Dependendo da composição química, outros espinélios podem ser formados, contendo Cr, Mn, Fe, Ni, Co e O. [5]

A adição de elementos terras-raras, como o La no caso do Crofer®22APU, reduz a velocidade de oxidação e tende a promover maior aderência do óxido ao substrato. [5]

Analisando os aços estudados no presente trabalho, quanto a sua composição química (Tabela 2), o AISI 430 não tem Ti nem Nb e por isso há a formação de um filme de SiO_2 na interface óxido de cromo/substrato metálico e o crescimento da camada de óxido de cromo na sua superfície é geralmente irregular e apresenta baixa aderência. Já o aço AISI 441, tem Nb e Ti na sua composição, o que faz com que ele seja melhor que o aço AISI 430. O Crofer®22APU tem La na sua composição química,

além de Ti, Cu e Al, e por isso deve apresentar um desempenho superior em comparação aos demais aços.

3.4. Oxidação em altas temperaturas

Quando expostos a agentes oxidantes, os materiais metálicos tendem a sofrer corrosão. A reação entre metais e esses agentes, como vapor d'água e oxigênio, são exotérmicas. Logo, com o aumento da temperatura, a velocidade de oxidação aumenta. A partir do cálculo de energia livre do sistema (metal e o meio) é possível calcular a possibilidade de formação do composto sobre o metal. Para poder saber se a oxidação vai prosseguir, é necessário analisar como a película é formada, como ela cresce e suas características estruturais, morfológicas e composicionais. [6, 20, 24]

Em um ambiente rico em oxigênio, é necessário que haja difusão dentro da película de óxido para que a mesma possa crescer e isto está diretamente ligado com o transporte de íons e elétrons através da película. Dessa forma, a condutividade iônica e eletrônica do filme formado ditam como será o crescimento da película. Como o íon metálico normalmente é menor que o íon oxigênio, o primeiro atravessa a camada de óxido, facilitando o crescimento da mesma. [8]

No caso dos aços inoxidáveis ferríticos, a camada formada na superfície é o óxido de cromo III (Cr_2O_3) que apresenta resistividade alta. Esta característica é maléfica ao funcionamento das células a combustível, como já mencionado. Dependendo da composição química dos aços inoxidáveis ferríticos, pode ocorrer a formação espinélio na superfície do óxido de cromo. [20]

3.5. Cinética de oxidação

A cinética de oxidação é representada pelas equações de oxidação que são funções do ganho de massa do óxido e o tempo (Figura 11).

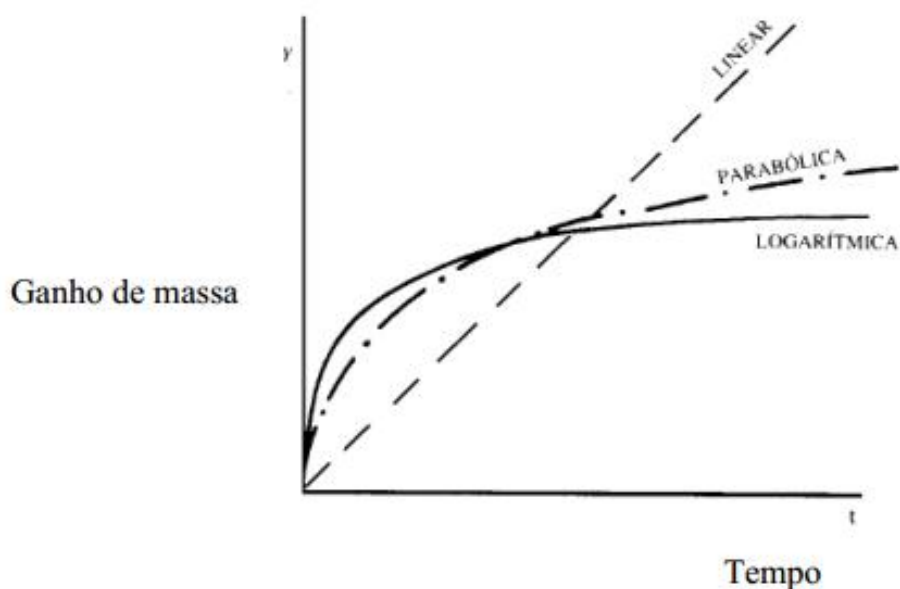


Figura 11 – Curvas de oxidação. [24]

Cinética de oxidação linear

Para o caso de películas porosas ou trincadas, o oxigênio está sempre disponível para a reação com o metal, já que o óxido não atua como barreira a oxidação. Nesse caso, o produto da oxidação é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante. [8]

Cinética de oxidação logarítmica

Para a cinética de oxidação que segue à lei logarítmica, a velocidade de oxidação é muito elevada no início e após certo tempo se torna constante. Esse tipo de cinética de oxidação é mais aplicado a questões de baixas temperaturas. [8]

Cinética de oxidação parabólica

Nos casos de metais, cuja cinética de oxidação é parabólica, o produto formado na superfície protege o substrato da oxidação. Isso ocorre pois o produto da oxidação formado não é solúvel, é aderente a superfície da liga metálica e não é poroso. [8]

Esse tipo de cinética de oxidação pode ser representado pela equação 1:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = cte + k_p \cdot t \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

Δm : ganho de massa (g)

A: área exposta (cm²)

cte: constante (g²cm⁻⁴)

k_p : constante parabólica de oxidação (g²cm⁻⁴s⁻¹)

t: tempo (s)

A partir dessa equação e tendo o valor da constante parabólica de cada material, é possível saber qual material tem maior velocidade de oxidação e, portanto, tende a se degradar mais rapidamente, comprometendo suas propriedades físico-químicas, o que, no caso dos interconectores, pode levar a problemas de contaminação dos eletrodos e de incremento das perdas ôhmicas (resultando em falhas eletrotérmicas e redução de desempenho). [8]

É ainda importante considerar que o conhecimento acerca da cinética de oxidação em temperaturas elevadas dos materiais e substratos metálicos é importante para os estudos que visam à aplicação de revestimentos sobre esses materiais metálicos, pois permitem tanto definir os parâmetros dos processos de revestimento quanto se estudar as características das interfaces substrato/revestimento formadas; uma vez

que para aplicações em geração estacionária de energia elétrica os tempo envolvidos e a vida útil esperada para as CaC dificilmente permitiria o emprego de materiais metálicos sem revestimentos.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

O presente trabalho foi realizado utilizando os aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU®. A composição química dos mesmos está apresentada na Tabela 2. Os aços foram fornecidos pelas empresas Cavallo Aços Especiais (o AISI 430 e o AISI 441) e Thyssen Krupp (Crofer22APU®).

Tabela 2 - Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis ferríticos avaliados (exceto Fe).

| Substrato (AIF) | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni |
|-----------------------------|------|---------|------|------|-----|-----------|------|
| AISI 430 | 0,12 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | 1,0 | 16,0-18,0 | 0,75 |
| AISI 441 ^(a) | 0,03 | 1,0 | 0,04 | 0,03 | 1,0 | 17,5-19,5 | 1,0 |
| Crofer22APU ^{®(b)} | 0,03 | 0,3-0,8 | 0,05 | 0,02 | 0,5 | 20,0-24,0 | |

Outros - (a): $Ti=0,1-0,5$, $9xC+0,3 \leq Nb \leq 0,9$ (b): $Cu \leq 0,5$, $0,03 \leq Ti \leq 0,2$, $Al \leq 0,5$, $0,04 \leq La \leq 0,2$

Fontes: ASTM A 240/240M – 07; American Society for Metals – ASM [25]; Thyssen Krupp [26].

4.2. Métodos

Para o ensaio de oxidação foi utilizado um porta-amostra de alumina (pois suporta bem altas temperaturas) com algumas canaletas (Figura 12) e foram colocadas doze amostras de cada aço (Figura 13).

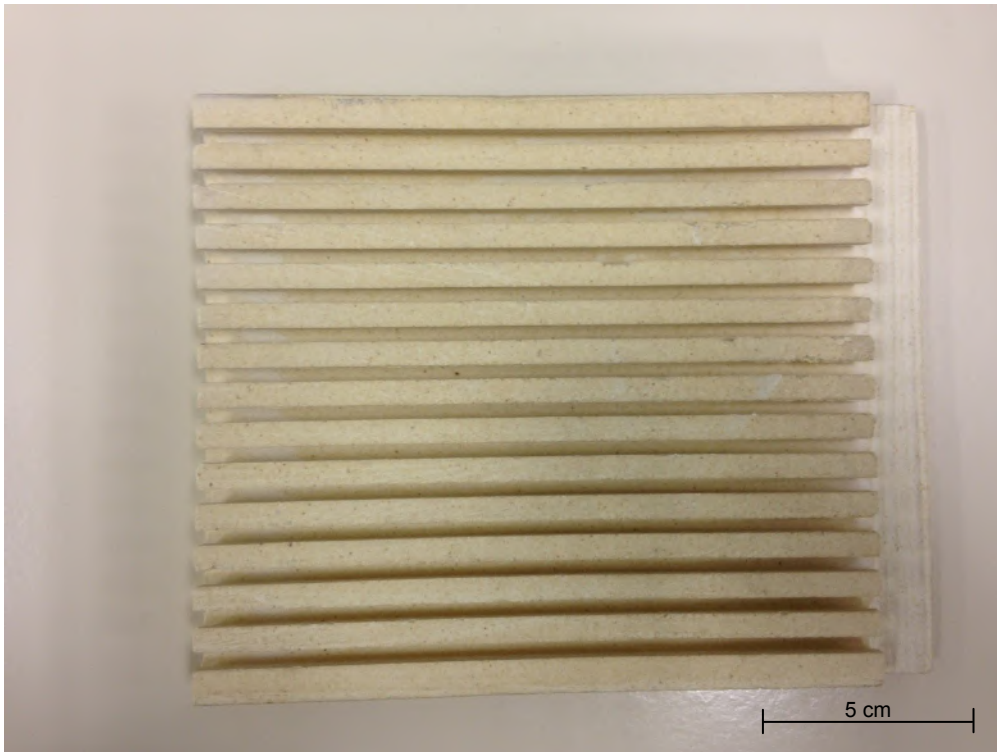


Figura 12 – Porta-Amostra utilizado para o ensaio de oxidação.

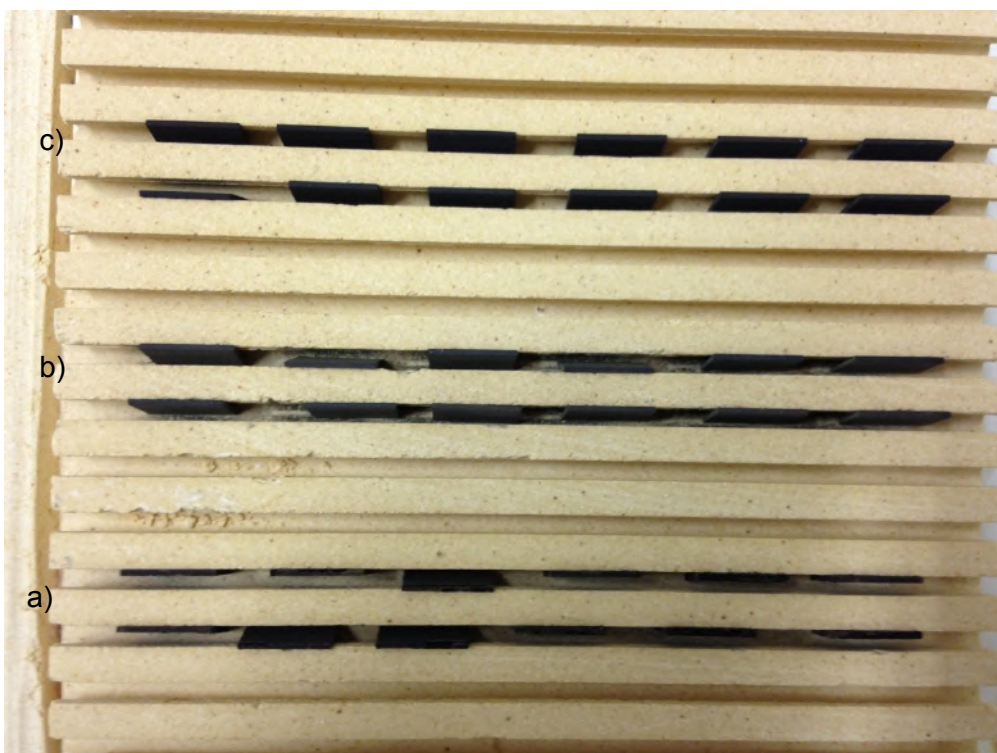


Figura 13 – Porta-amostra com as amostras envelhecidas após 1000 horas. a) Aço AISI 430, b) Aço AISI 441 e c) Aço Crofer®22APU.

O ensaio de oxidação foi realizado em um forno tipo mufla da marca Lindberg/Blue (Figura 14) ao ar e a 800°C durante 1000 horas. A cada 100 horas, o porta-amostra era retirado e deixado resfriar durante aproximadamente uma hora. Após esse tempo as amostras eram pesadas em uma balança analítica de quatro casas decimais. Como durante a primeira pesagem foi observado que os aços AISI 430 e AISI 441 deixavam um fino pó sobre o porta-amostra, foi utilizado um vidro de relógio diferente para cada aço durante a pesagem e no intervalo entre as pesagens de cada amostra a balança era realizada a calibração novamente.

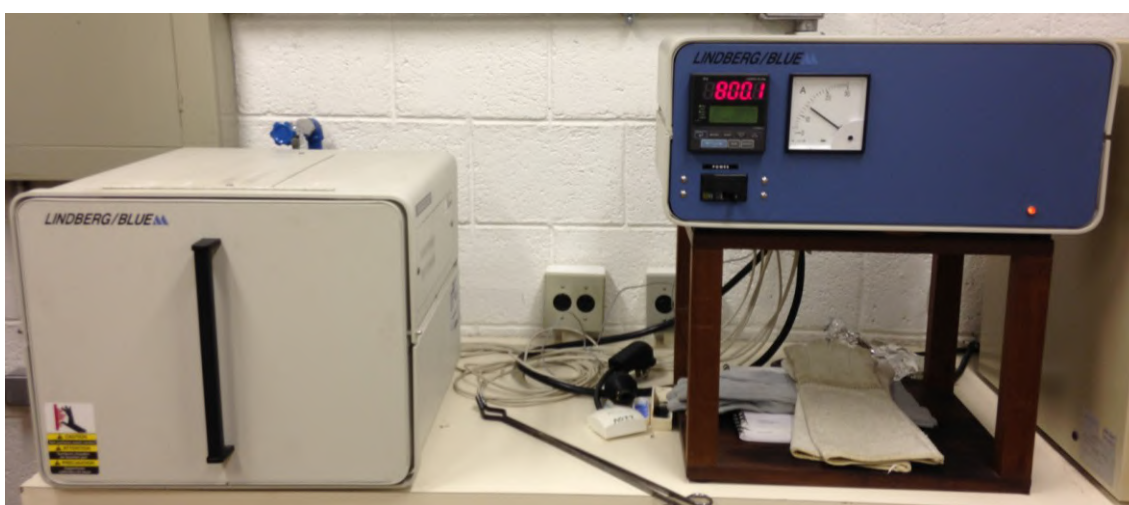


Figura 14 – Forno tipo mufla utilizado para o ensaio de oxidação.

Os resultados da diferença de massa e do respectivo tempo de oxidação foram plotados em um gráfico a fim de obter a constante da cinética de oxidação parabólica.

Após as 1000 horas de oxidação, algumas amostras foram selecionadas para a caracterização tanto microestrutural quanto da composição química, por meio do MO, MEV, EDS e DRX. Para as análises por MO, MEV e EDS, as amostras escolhidas foram cortadas na metade para evitar que as bordas influenciassem no resultado. Foi feito um corte a frio com fio de ouro, as mesmas foram preparadas metalograficamente e analisadas.

4.3. Preparação das amostras

Os corpos de prova foram obtidos a partir do corte de uma chapa com espessura de 1 mm para cada aço considerado. As amostras têm dimensões de 15 mm (comprimento) x 10 mm (largura) x 1 mm (espessura) (Figura 15).

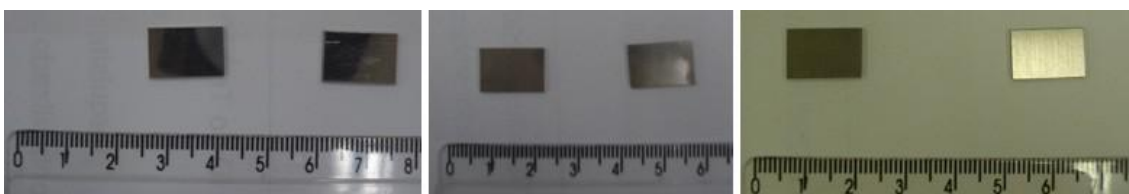


Figura 15 – Corpos de prova dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 441 e Crofer22APU®, respectivamente.

Após o corte, as amostras foram limpas e passaram por lixamento em todas as superfícies com lixas metalográficas #600 e #1200.

Para realizar a caracterização microestrutural dos aços como recebidos, uma amostra de cada aço foi embutida a quente com baquelite. Após a baquelite endurecer, foi realizado o método usual de lixamento das mesmas com lixas d'água. A ordem de uso das lixas foi: #220, #320, #400 e #600.

O polimento foi feito em duas etapas: a primeira com diferentes suspensões de partículas de diamante (9, 3 e 1 μm) e a segunda com suspensão de partículas coloidais de sílica, garantindo assim, uma superfície lisa e livre de riscos. Nesse estágio já foi possível observar alguns contornos de grão.

Com a superfície preparada foi realizado o ataque químico. Primeiramente foram testados diversos ataques a fim de revelar os contornos de grão e possíveis carbonetos ou fases segregadas. Essa etapa foi de grande dificuldade, pois ataques considerados fortes não revelavam os contornos de grãos e os possíveis precipitados. Após alguns testes, o ataque que teve um bom desempenho para os aços não envelhecidos foi seguindo o tópico 212 da norma ASTM E407_99, cuja composição é

50% HCl em água, 1 g metabissulfito de potássio para 100 ml de HCl em água (solução), 1 g CuCl_2 e 3 g FeCl_3 . Para cada aço o tempo de exposição ao ataque foi diferente, em função dos resultados alcançados mediante avaliação por MO. Porém para as amostras já envelhecidas o ataque não pode ser o mesmo, já que o ataque da norma ASTM E407_99 (212) superatacou as amostras, escurecendo a superfície. Finalmente foi possível revelar a microestrutura das amostras, tanto como recebido quanto envelhecido, a partir do ataque eletrolítico com potencial de 8,4 V por um minuto e quarenta segundos em solução de ácido oxálico 10%. [27-29]

A etapa do ataque foi crítica para o desenvolvimento do projeto, já que, mesmo com base em referências da literatura, houve dificuldades para descobrir a solução e o tempo adequados. É importante ressaltar que o ataque bem sucedido foi realizado após as amostras serem batidas com a face preparada para cima em uma superfície, a fim de quebrar uma possível camada de óxido formada no intervalo de tempo do fim do preparo das mesmas e do ataque. É provável que alguns dos outros ataques químicos também fossem capazes de revelar a microestrutura, caso tivesse sido feito o procedimento para quebrar a camada de óxido.

As amostras foram observadas tanto em um microscópio óptico (MO) quanto em um eletrônico da varredura (MEV). Em paralelo ao uso do MEV, foram realizadas análises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para poder-se estudar a composição de diferentes regiões da amostra e difração de raios X para avaliação de fases.

5. Resultados e Discussão

5.1. Ensaio de oxidação dos aços a 800°C

AISI 430

A partir dos dados obtidos durante o ensaio de oxidação do aço inoxidável AISI 430, foi possível plotar o gráfico do ganho de massa sobre a área ($\Delta m/A$) em função do tempo do ensaio. Observando a Figura 16 é possível confirmar que a cinética de oxidação é parabólica.

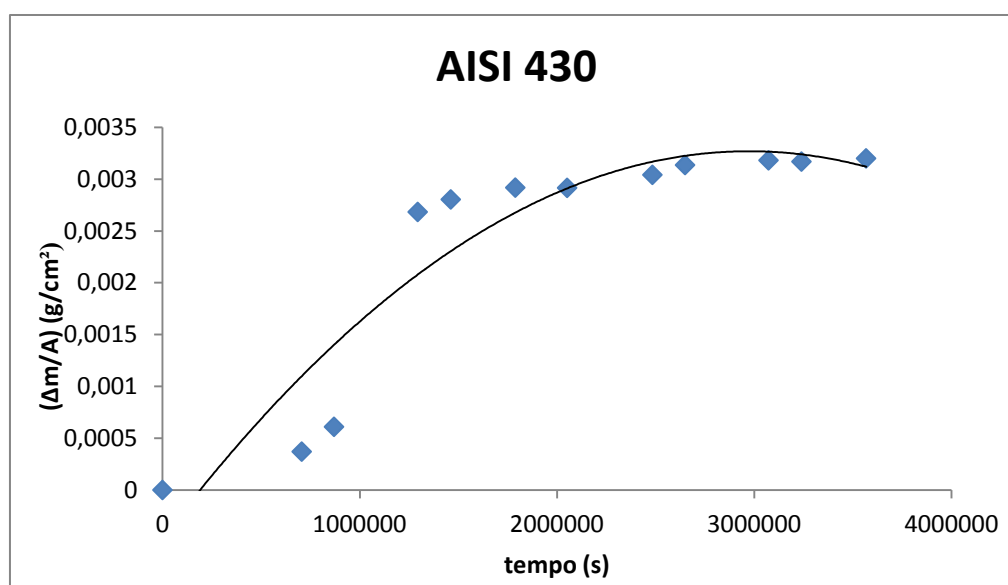


Figura 16 – Comportamento de oxidação do aço inoxidável AISI 430 a 800°C.

AISI 441

O mesmo foi feito para o aço inoxidável ferrítico AISI 441. A Figura 17 representa o ganho de massa sobre a área ($\Delta m/A$) em função do tempo. É possível observar que para o aço AISI 441 a cinética de oxidação também é parabólica e com valores típicos de ($\Delta m/A$) significativamente inferiores.

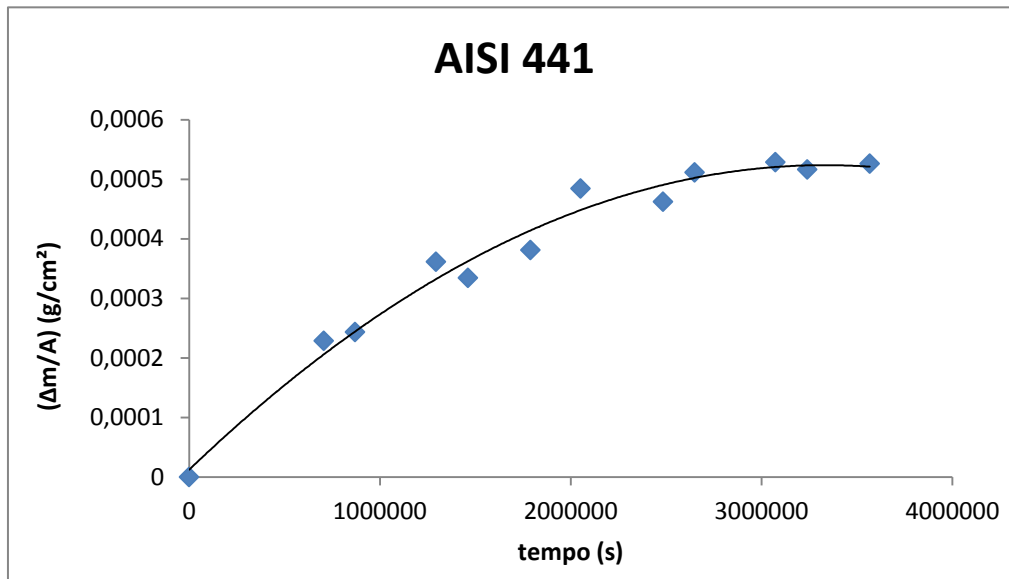


Figura 17 - Comportamento de oxidação do aço inoxidável AISI 441 a 800°C.

Crofer®22APU

Na Figura 18 estão plotados os resultados do ensaio de oxidação do aço inoxidável Crofer®22APU. Novamente é possível observar que a cinética de oxidação do Crofer®22APU é parabólica e os valores típicos de ($\Delta m/A$) são da ordem dos obtidos com o AISI 441.

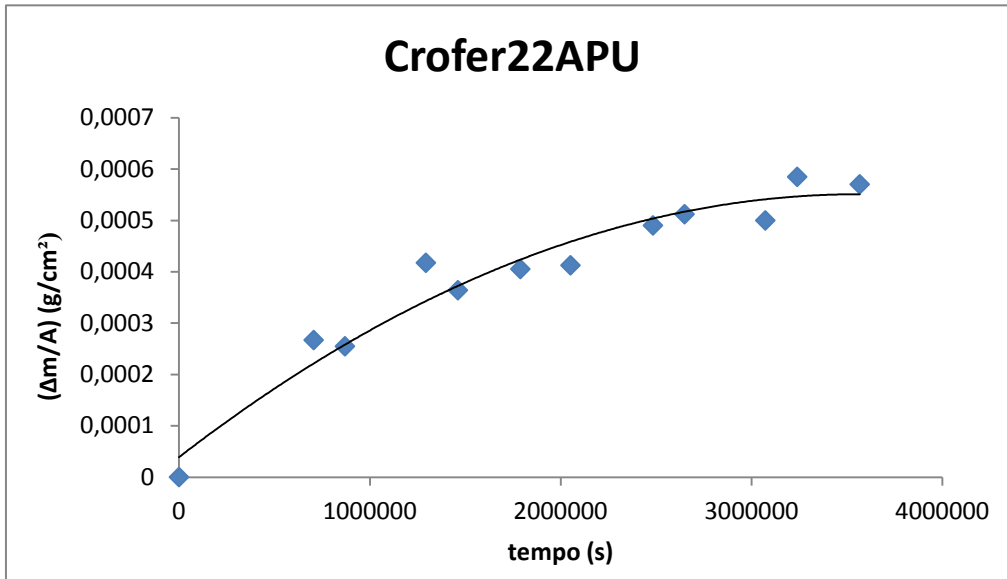


Figura 18 - Comportamento de oxidação do aço inoxidável Crofer®22APU a 800°C.

Na Figura 19 é possível comparar o comportamento de oxidação dos três aços. O gráfico evidencia que o aço AISI 430 tem maior velocidade de oxidação do que os demais.

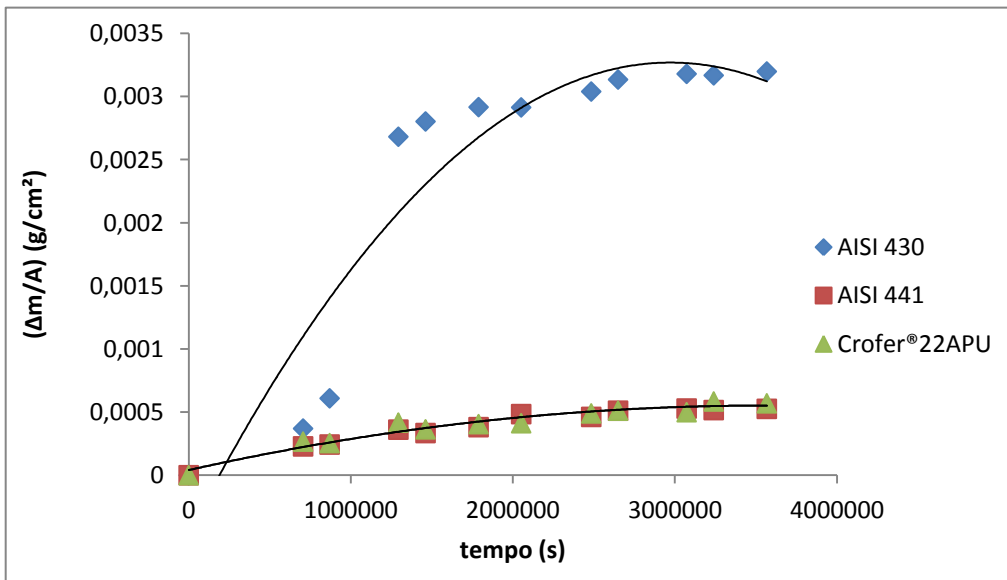


Figura 19 – Comparação dos comportamentos de oxidação dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 441 e Crofer®22APU.

5.1.1. Constantes parabólicas de oxidação

Como exposto acima, a partir dos resultados mostrados pode-se considerar que a cinética de oxidação dos três aços estudados é parabólica. Dessa forma, para obter as constantes parabólicas de oxidação (k_p) dos mesmos é preciso plotar o gráfico do quadrado da razão do ganho de massa dividido pela área oxidada $(\Delta m/A)^2$ contra o tempo do ensaio (Equação 1). O coeficiente angular da reta traçada é a constante de oxidação. A partir das Figuras 20, 21 e 22 foi possível obter os k_p de cada aço.

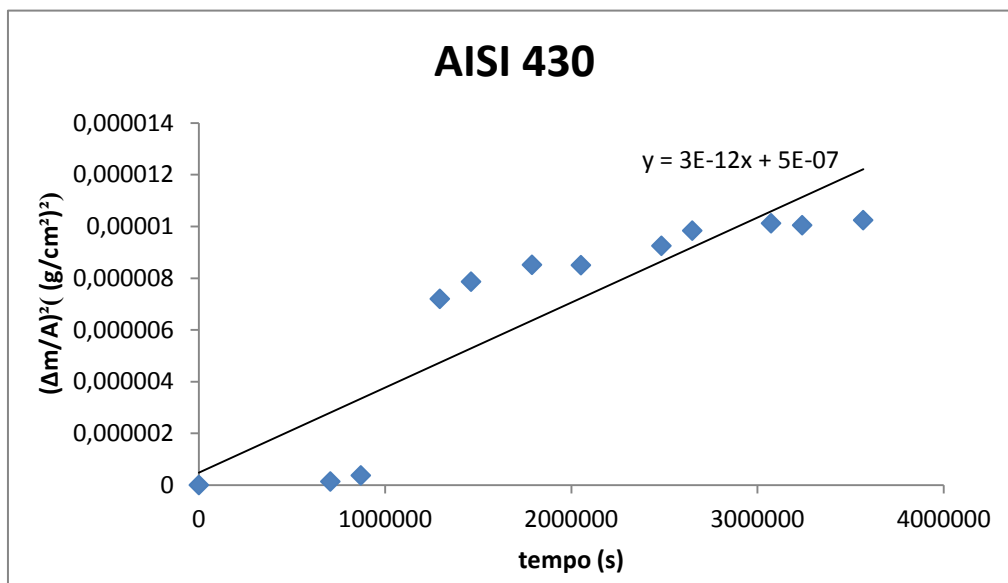


Figura 20 – Gráfico $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo do aço AISI 430 a 800°C.

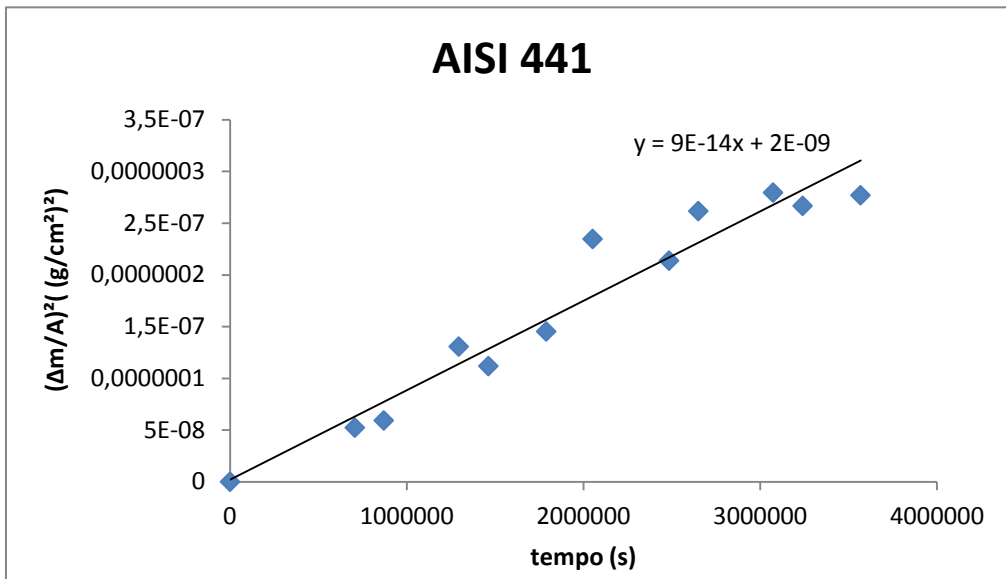


Figura 21 - Gráfico $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo do aço AISI 441 a 800°C.

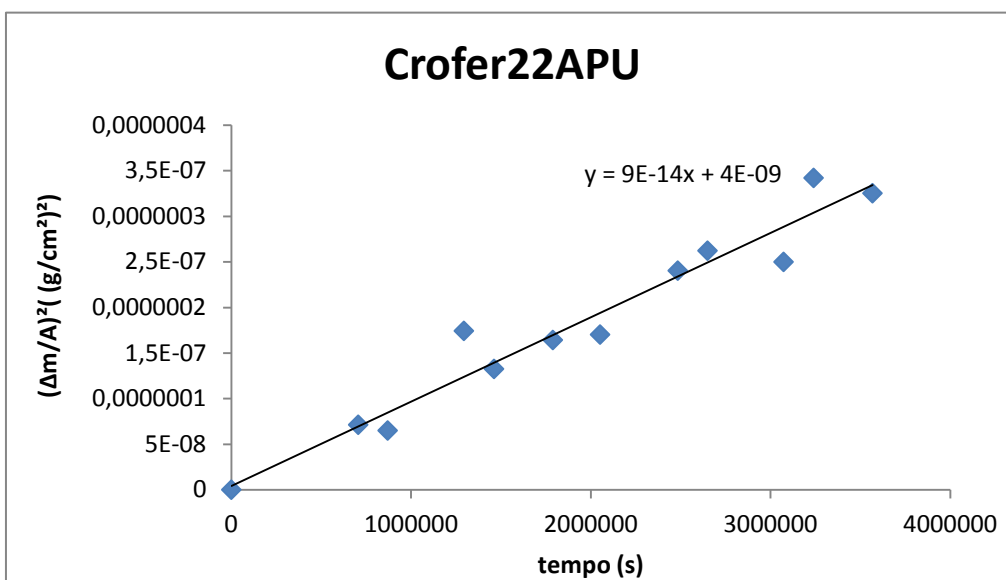


Figura 22 - Gráfico $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo do aço Crofer®22APU a 800°C.

As constantes parabólicas de oxidação obtidas para cada aço são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Constantes parabólicas de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430, AISI 441 e Crofer®22APU.

| Aço inoxidável | k_p (g². cm⁻⁴. s⁻¹) |
|-----------------------|--|
| AISI 430 | 3×10^{-12} |
| AISI 441 | 9×10^{-14} |
| Crofer®22APU | 9×10^{-14} |

A partir dos resultados na Tabela 3, é possível observar que o aço AISI 430 possui menor resistência à oxidação a altas temperaturas, pois a sua constante parabólica é cerca de trinta vezes maior que a dos demais aços. Já os aços AISI 441 e Crofer®22APU apresentaram ganhos de massa semelhante e, conseqüentemente, constantes parabólicas essencialmente iguais. Já na Figura 19 se pode observar que as cinéticas de oxidação (comportamentos associados às respectivas curvas) desses aços apresentam-se de forma muito próxima. Essa menor resistência à temperatura do aço AISI 430 foi possível ser observada na Figura 23, pois houve a formação de uma camada passiva irregular sobre a superfície das amostras e isso foi confirmado com o cálculo da sua constante parabólica de oxidação.



Figura 23 – Comparação de amostras do aço AISI 430 (a) envelhecida e (b) como recebida.

O aumento da espessura da camada de oxidação leva ao aumento da resistência elétrica da mesma, o que é indesejável. À parte desta questão, a espessura alcançada pela camada de óxido ao longo do tempo de operação da CaC deve ser tão pequena quanto possível, restrição esta automaticamente aplicável ao ganho de massa específico. O crescimento excessivo da camada de óxido resulta em alterações dimensionais e facilita seu desprendimento (*spalling*) total ou parcial do substrato, devido a tensões térmicas, além de poder bloquear os canais de ar e combustível do interconector.

5.2. Microscopia Ótica (MO)

Amostras de cada aço foram analisadas através do microscópio ótico tanto na condição como recebida quanto após 1000 horas de envelhecimento.

Abaixo são apresentadas algumas micrografias de cada aço nas duas condições.

AISI 430

A partir das Figuras 24 e 25, é possível observar o coalescimento e crescimento dos pontos escuros após o envelhecimento. Isso ocorre devido a possível difusão de algumas espécies para essas regiões. Para estudar melhor a composição dessas áreas, foi realizada análise por EDS, cujo resultado está exposto no item 5.3.2.. Na Figura 26, é possível observar a camada de óxido formada na superfície da amostra de forma irregular.

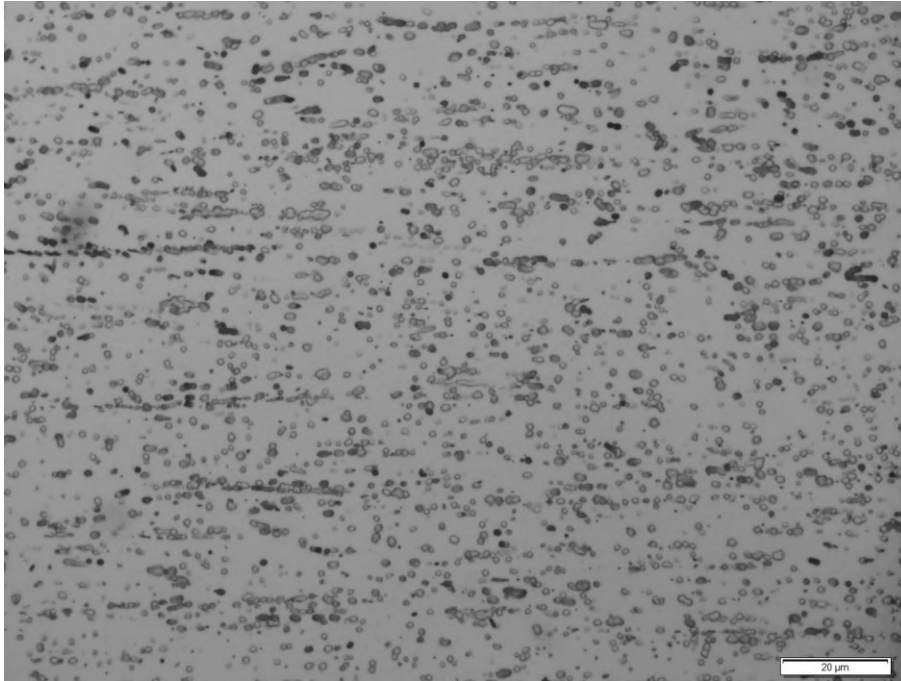


Figura 24 – Micrografia ótica do aço AISI 430 como recebido.

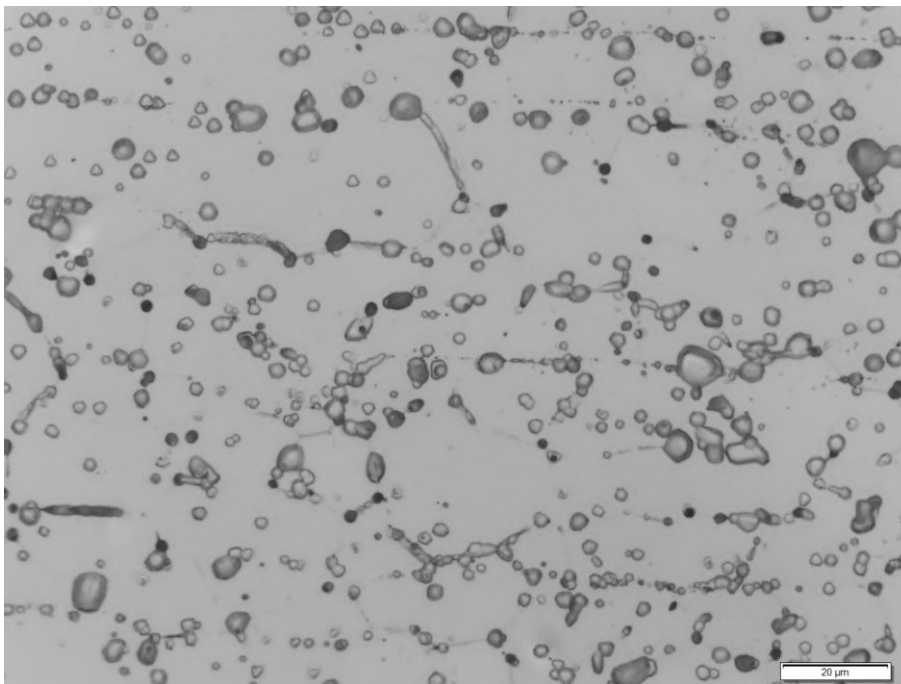


Figura 25 - Micrografia ótica do aço AISI 430 envelhecido.

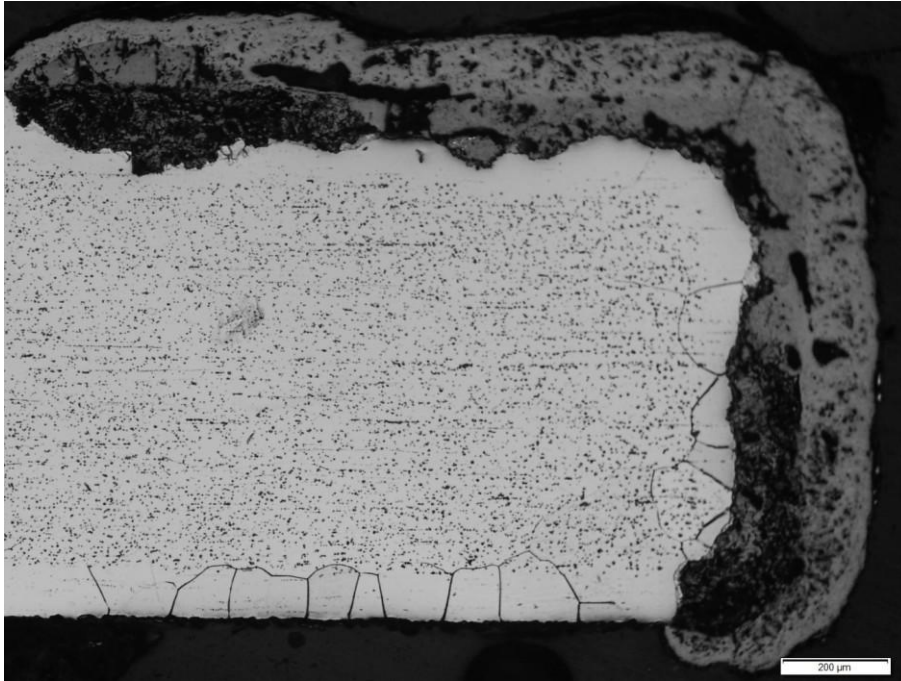


Figura 26 - Micrografia ótica do aço AISI 430 envelhecido apresentando a carepa formada.

AISI 441

Nas Figuras 27 e 28, observa-se que após o envelhecimento houve uma forte erosão nos contornos de grão e, dessa forma, os mesmos aparecem mais marcados e falhados. Essa descontinuidade nos contornos de grão pode representar uma possível sensitização, o que pode ser indicativo de corrosão intergranular.

Os grãos cresceram, assim como os pontos escuros observados na micrografia do aço como recebido aumentaram em quantidade. Assim como no caso do aço AISI 430, esses pontos também foram analisados por EDS e os resultados estão compilados no item 5.3.2..

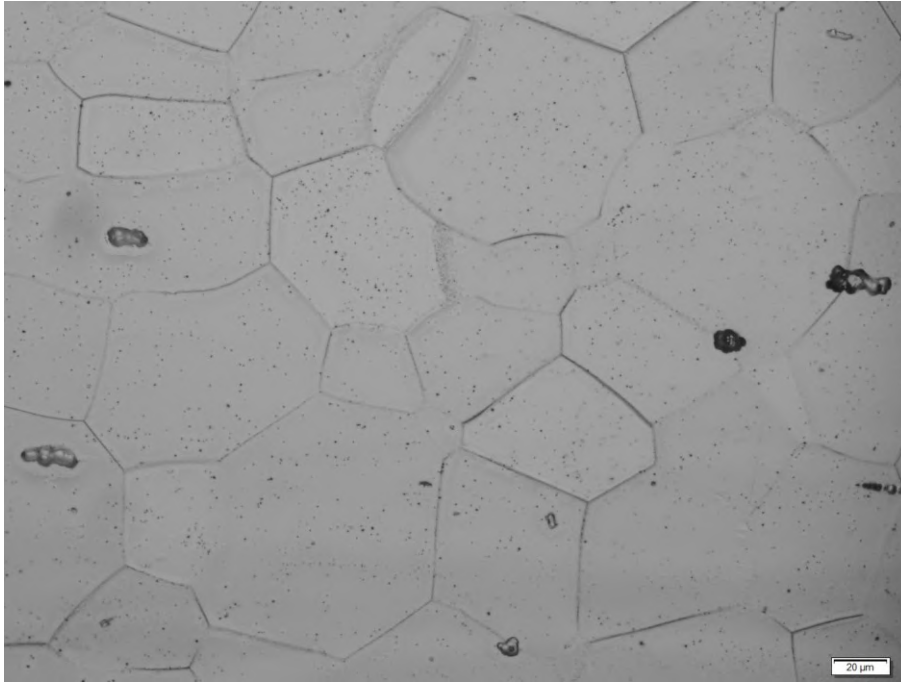


Figura 27 - Micrografia ótica do aço AISI 441 como recebido.

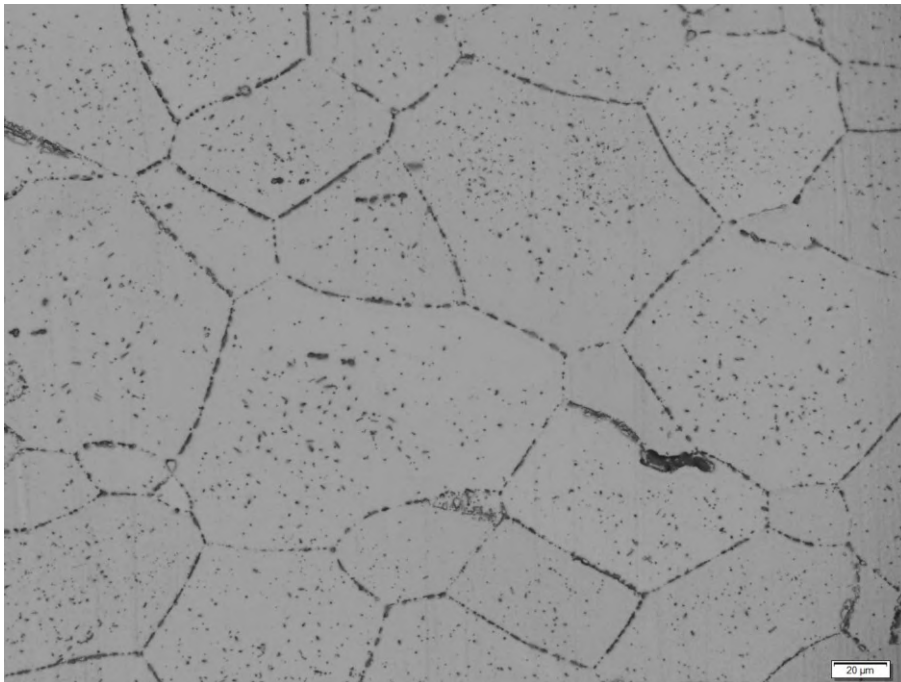


Figura 28 - Micrografia ótica do aço AISI 441 envelhecido.

Crofer®22APU

Já no aço Crofer®22APU, foi possível observar a partir das Figuras 29 e 30 que o aspecto da microestrutura permaneceu semelhante entre as amostras como recebido e envelhecidas. Os contornos de grão permaneceram finos, contínuos e homogêneos. É possível observar que o tamanho dos pontos mais escuros não mudou muito. Todas essas análises permitem concluir que o aço Crofer®22APU apresentou boa estabilidade microestrutural quando submetido a altas temperaturas ao longo do tempo ensaiado.

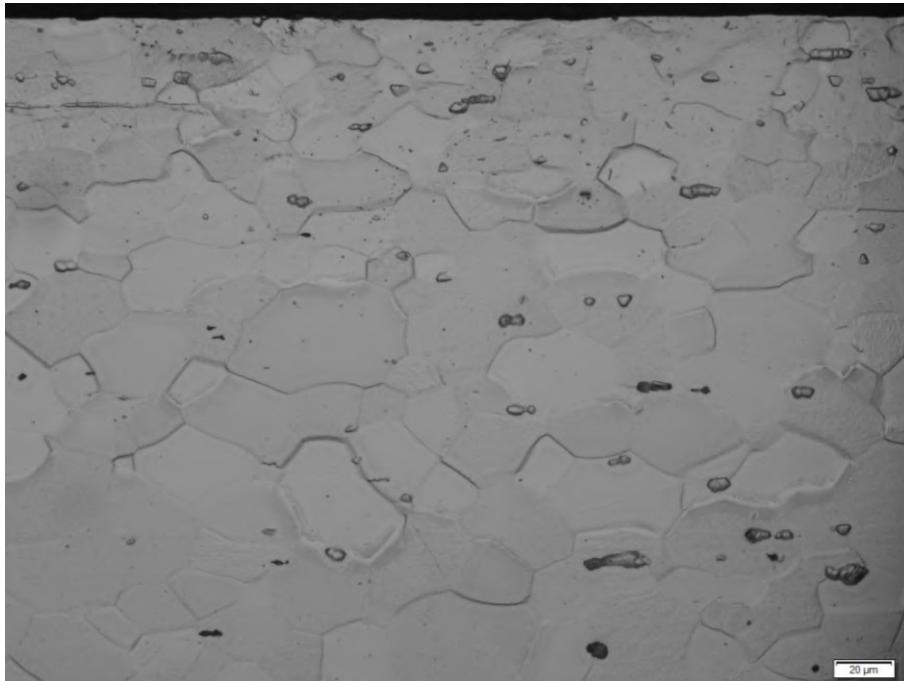


Figura 29 - Micrografia ótica do aço Crofer®22APU como recebido.

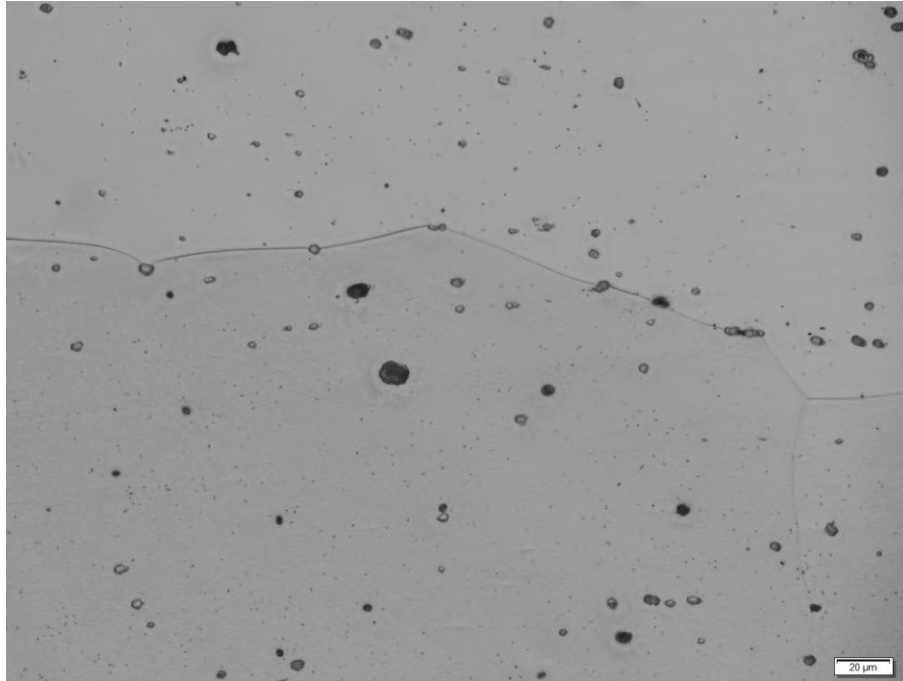


Figura 30 - Micrografia ótica do aço Crofer®22APU envelhecido.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Além do microscópio ótico, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura para analisar a microestrutura dos aços como recebidos e envelhecidos. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi utilizada para determinar qualitativamente qual era a composição química de pontos com diferentes aspectos nas micrografias. Os elementos quantificados foram escolhidos com base na composição química original de cada aço (cf. Tabela 2).

5.3.1. MEV

AISI 430

A partir das Figuras 31 e 32, o crescimento dos pontos escuros do aço AISI 430 com o envelhecimento foi confirmado a partir da micrografia eletrônica de varredura, assim

como observado na comparação das micrografias óticas (Figura 24 e 25). Através da análise pelo MEV também foi possível observar a formação da camada irregular e espessa de carepa (Figura 33).

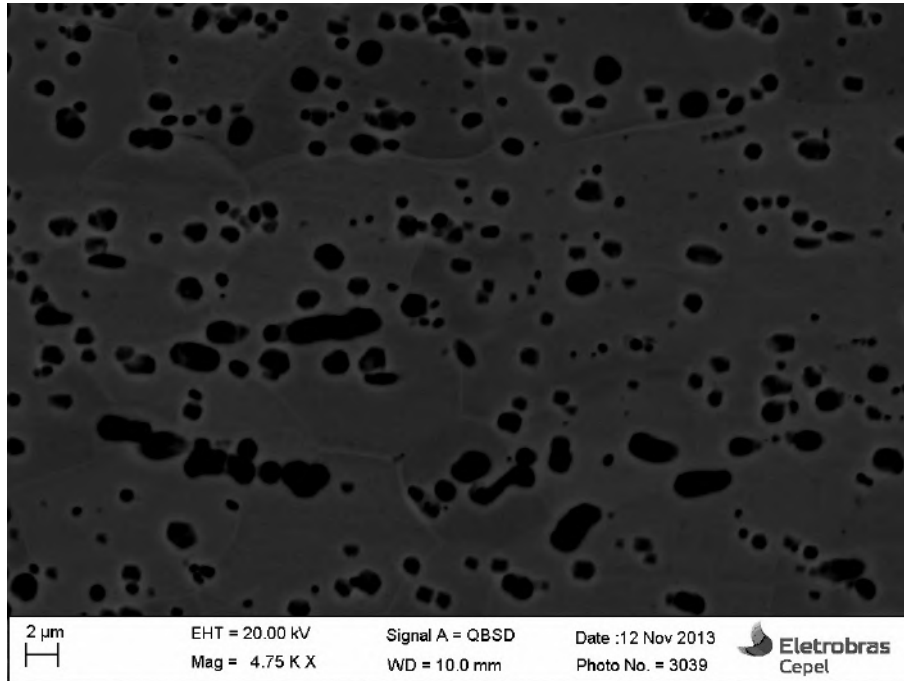


Figura 31 – Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 430 como recebido.

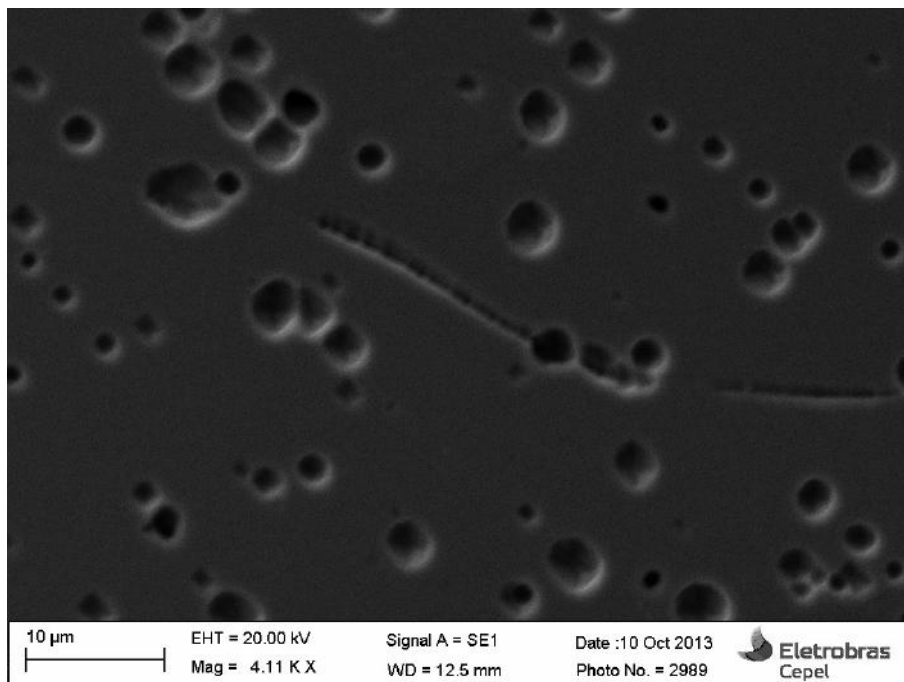


Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 430 envelhecido.

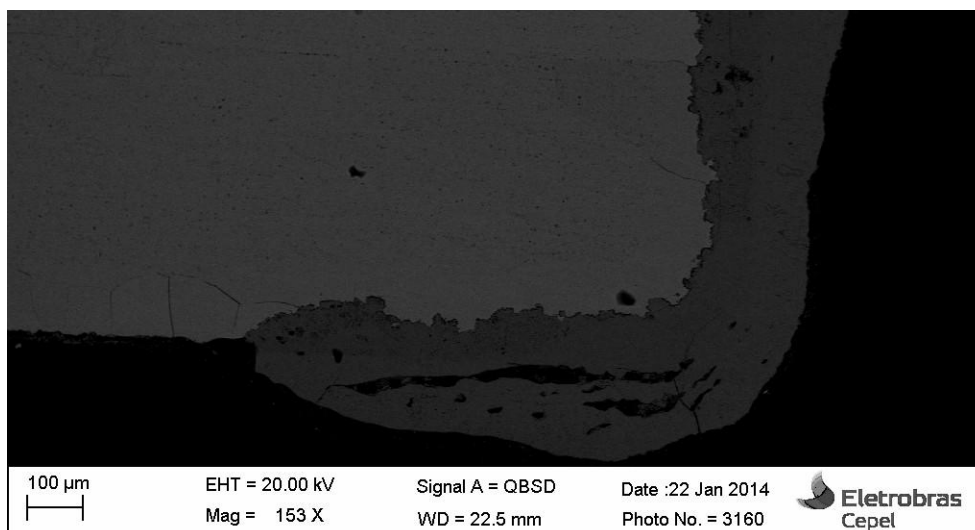


Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 430 envelhecido.

AISI 441

O crescimento do tamanho de grão e a erosão dos contornos do aço AISI 441 após o envelhecimento ficaram bem claros ao comparar as Figuras 34 e 35. Nota-se que sob as condições estudadas ocorreram modificações nas regiões de contornos de grãos que podem estar relacionadas à difusão de cromo para essas regiões.

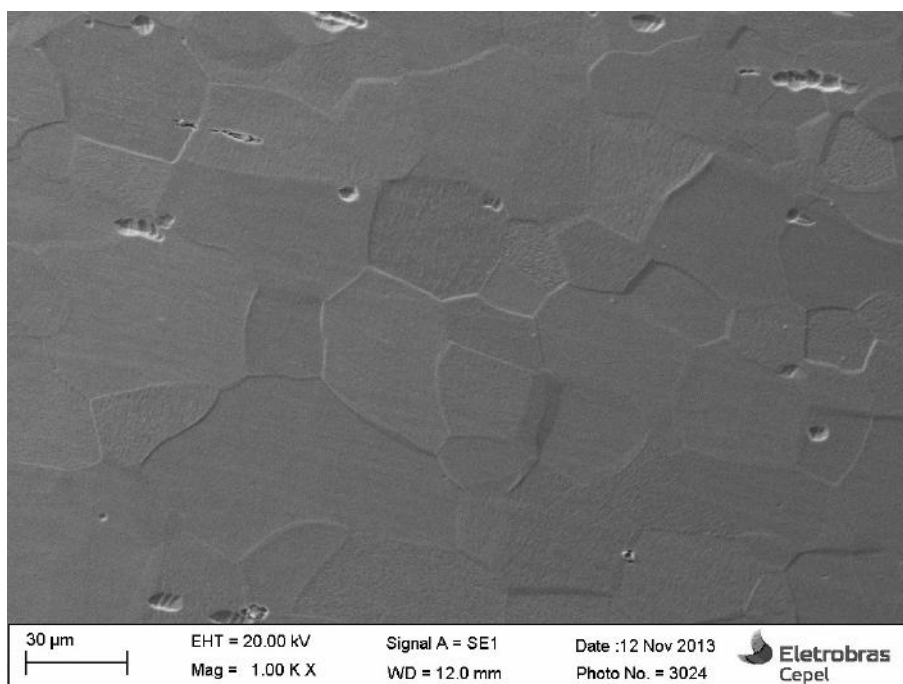


Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 441 como recebido.

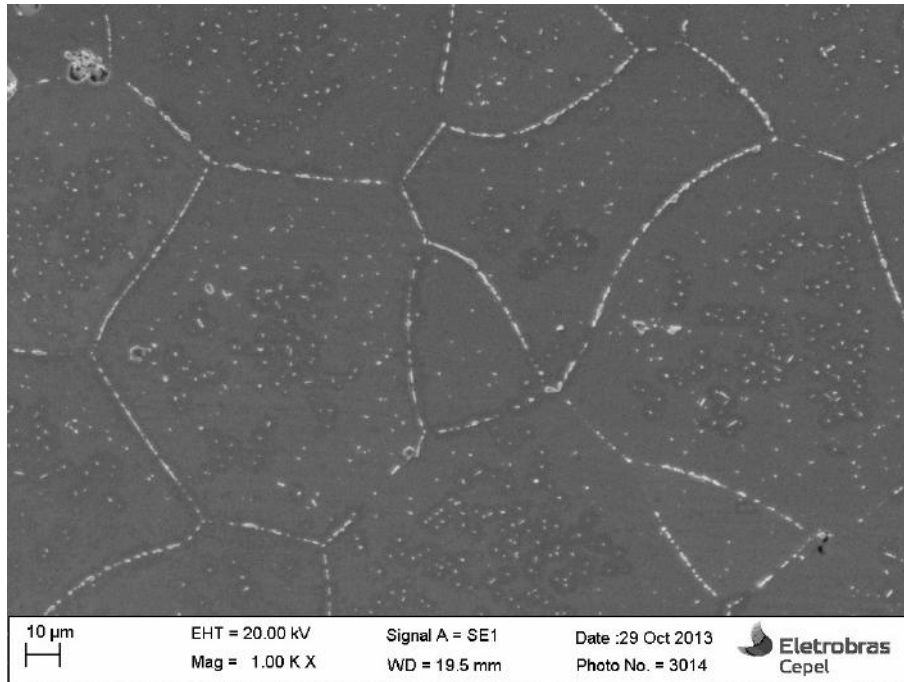


Figura 35 - Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 441 envelhecido.

Crofer®22APU

A partir da comparação das micrografias eletrônicas de varredura do aço Crofer®22APU (Figuras 36 e 37) foi possível observar a continuidade dos contornos de grão, mostrando que, essencialmente, não houve erosão dos mesmos após o envelhecimento pelo tempo considerado neste trabalho.

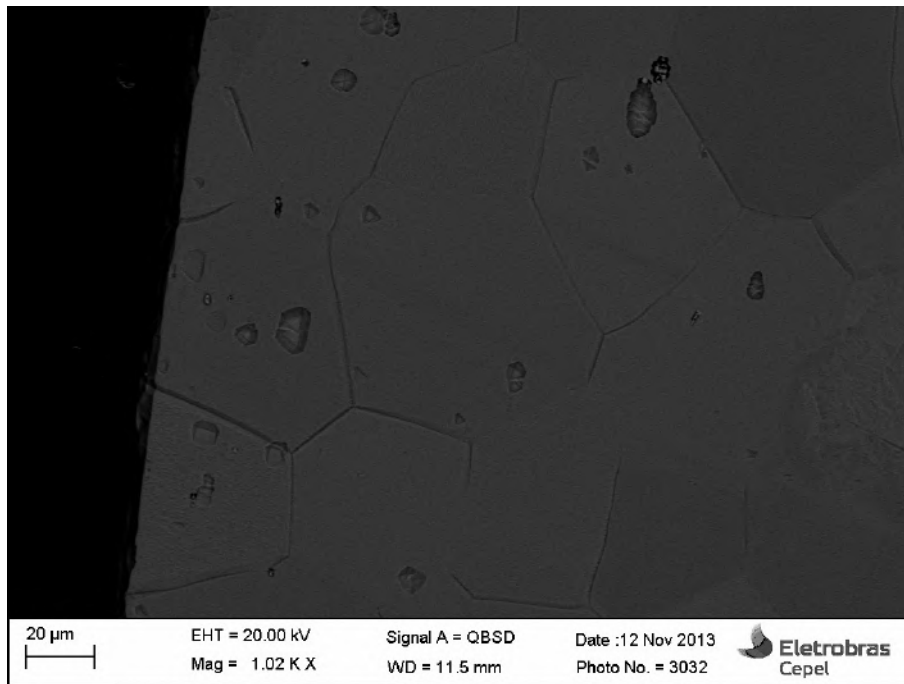


Figura 36- Micrografia eletrônica de varredura do aço Crofer®22APU como recebido.

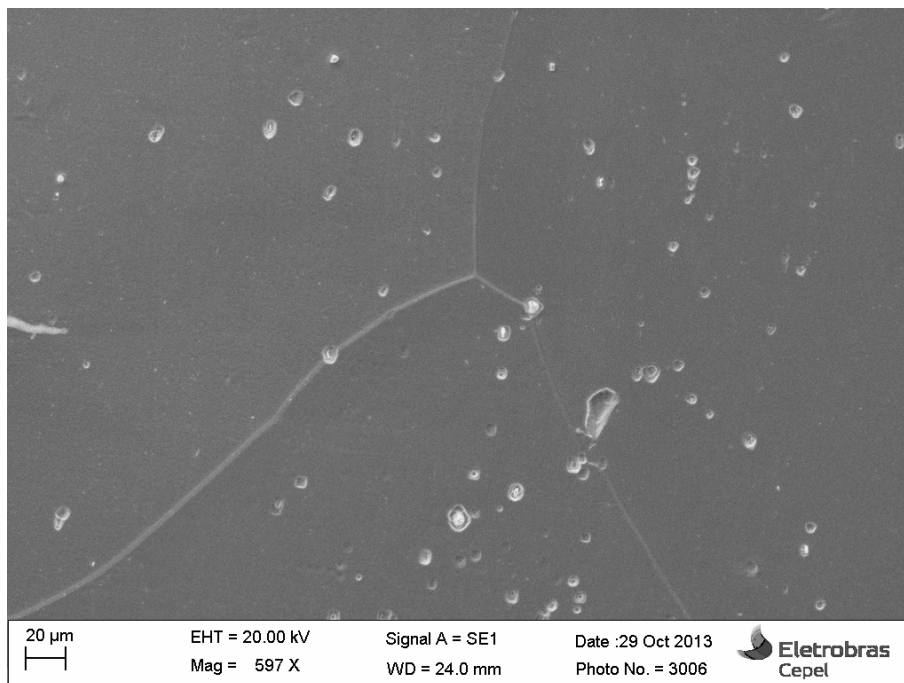


Figura 37 - Micrografia eletrônica de varredura do aço Crofer®22APU envelhecido.

5.3.2. EDS

AISI 430

- **Como recebido**

A partir da comparação das espectroscopias EDS (Tabela 4) do ponto escuro (ponto 1) e da matriz (ponto 2) da micrografia abaixo (Figura 38), é possível concluir que os pontos escuros possuem maior teor em cromo.

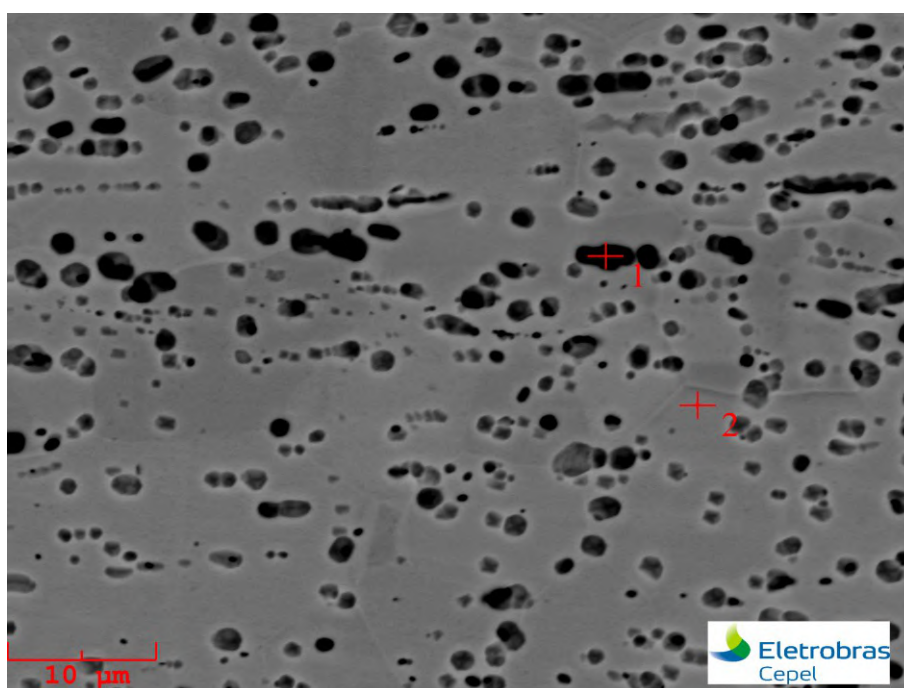


Figura 38 – Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 430 como recebido com os dois pontos onde foram realizados os EDS.

Tabela 4 – Concentração (% em peso) de cada elemento em cada ponto da micrografia da Figura 38.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 1 | Concentração (% em peso) - Ponto 2 |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|
| O | 0,102 | 0,962 |
| Cr | 18,248 | 14,992 |
| Fe | 81,650 | 84,046 |
| Total | 100 | 100 |

- **Envelhecido**

Através dos resultados de EDS da Figura 39 é possível comparar o resultado dos pontos 1 (superfície), 2 (dentro do grão e próximo da superfície) e 3 (parte central da amostra) considerando-se cada elemento (Tabela 5).

O ponto 1 apresenta alto teor de carbono devido a fita de carbono que contornou a amostra, e devido a essa influência, os resultados do ponto 1 foram desconsiderados. Porém é interessante ressaltar o alto teor de cromo que pode ter ocorrido devido à formação e crescimento da camada passiva de Cr_2O_3 formada na superfície. Já os outros pontos apresentam a concentração de cromo dentro da esperada.

A concentração dos outros elementos no ponto 2 e 3 são semelhantes, considerando que é uma análise qualitativa e semiquantitativa.

Comparando as duas espectroscopias EDS referentes ao aço AISI 430 como recebido e envelhecido, é possível concluir que durante o envelhecimento a altas temperaturas, há difusão do cromo para os pontos que aparecem mais escuros nas micrografias.

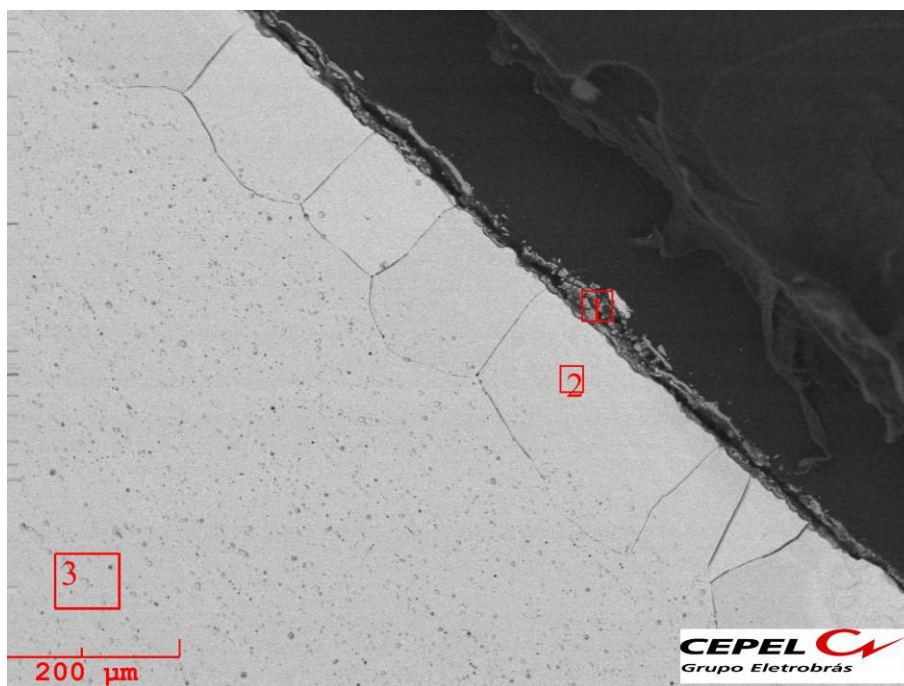


Figura 39 - Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 430 envelhecido com os três pontos onde foram realizados os EDS.

Tabela 5 – Concentração (% em peso) de cada elemento em cada ponto da micrografia da Figura 39.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 1 | Concentração (% em peso) - Ponto 2 | Concentração (% em peso) - Ponto 3 |
|-----------------|---|---|---|
| C | 24,262 | 1,222 | 0 |
| O | 27,806 | 1,408 | 1,261 |
| Si | 1,247 | 0,305 | 0,498 |
| S | 0,096 | 0,052 | 0,074 |
| Cr | 34,813 | 13,903 | 15,140 |
| Mn | 3,414 | 0 | 0,136 |
| Fe | 7,933 | 82,826 | 82,660 |
| Ni | 0,427 | 0,284 | 0,231 |
| Total | 100 | 100 | 100 |

AISI 441

- **Como recebido**

A comparação (Tabela 6) entre os pontos 1 (grão escuro) e 2 (grão claro) da micrografia (Figura 40) mostra que a concentração dos elementos analisados é parecida, apesar da diferente coloração na figura, mostrando que são apenas dois grãos diferentes.

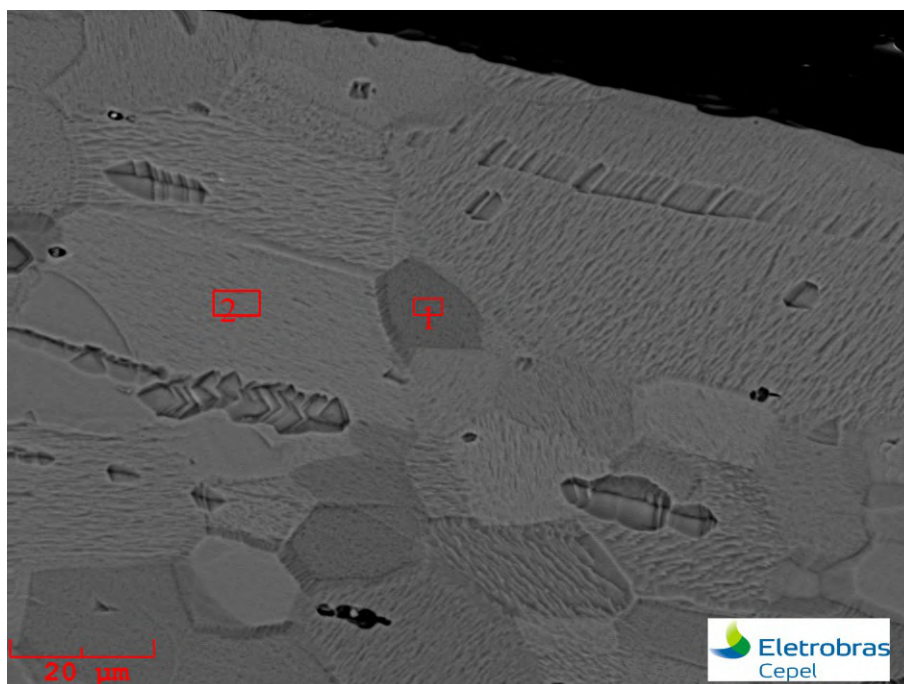


Figura 40 - Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 441 como recebido com os dois pontos onde foram realizados os EDS.

Tabela 6 – Concentração (% em peso) de cada elemento em cada ponto da micrografia da Figura 40.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 1 | Concentração (% em peso) - Ponto 2 |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|
| O | 1,474 | 1,631 |
| Cr | 22,902 | 22,268 |
| Fe | 75,624 | 76,101 |
| Total | 100 | 100 |

- **Envelhecido**

Novamente, a concentração dos elementos analisados na Figura 41 (Tabela 7) do centro do grão (ponto 1) e contorno de grão (ponto 2 e 3) foram próximas. A única diferença entre a composição com contorno de grão e o centro do grão é o teor de manganês: no contorno, essa concentração é nula, já no centro do grão existe certa concentração. Porém esta diferença é tão pequena que não pode ser levada em conta para maiores conclusões. As pequenas variações apresentadas ocorrem pelo fato da EDS ser uma análise qualitativa e por não ser totalmente quantitativa.

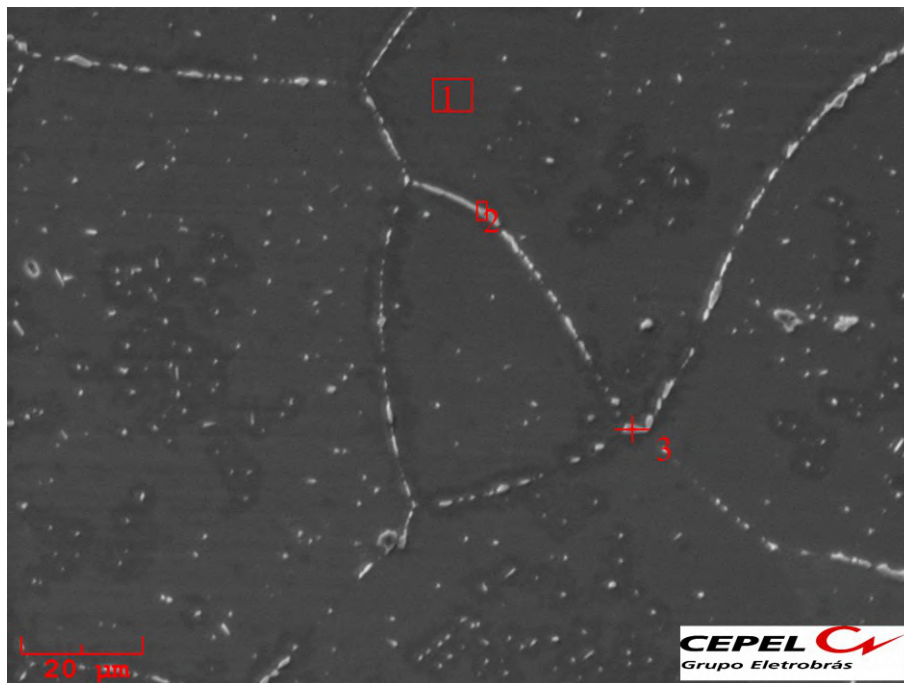


Figura 41 - Micrografia eletrônica de varredura do aço AISI 441 como recebido com os dois pontos onde foram realizados os EDS.

Tabela 7 - Concentração (% em peso) de cada elemento em cada ponto da micrografia da Figura 41.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 1 | Concentração (% em peso) - Ponto 2 | Concentração (% em peso) - Ponto 3 |
|-----------------|---|---|---|
| Si | 0,525 | 0,618 | 0,395 |
| Ti | 0,191 | 0,191 | 0,169 |
| Cr | 17,315 | 17,199 | 17,481 |
| Mn | 0,167 | 0 | 0 |
| Fe | 81,802 | 81,992 | 81,955 |
| Total | 100 | 100 | 100 |

Crofer®22APU

- **Como recebido**

Os pontos 1 (centro do grão), 2, 3 (pontos claros, respectivamente) e 4 (contorno de grão) da Figura 42 apresentam a concentração dos elementos analisados muito próxima (Tabela 8). Dessa forma, não é possível tirar maiores conclusões quanto aos pontos mais claros na micrografia do aço Crofer®22APU.

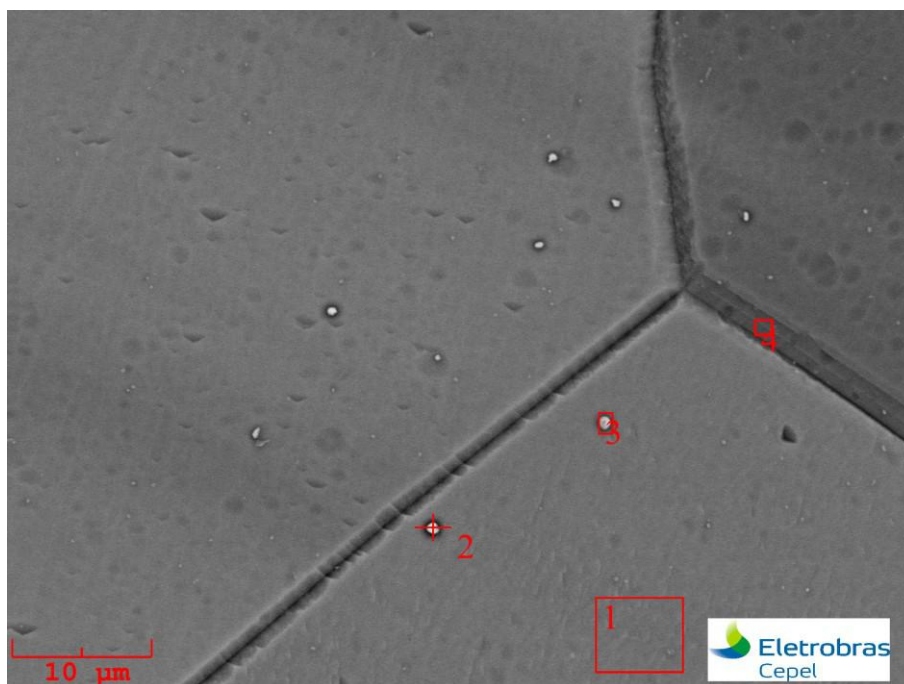


Figura 42 - Micrografia eletrônica de varredura do aço Crofer®22APU como recebido com os dois pontos onde foram realizados os EDS.

Tabela 8 - Concentração (% em peso) de cada elemento em cada ponto da micrografia da Figura 42.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 1 | Concentração (% em peso) - Ponto 2 | Concentração (% em peso) - Ponto 3 | Concentração (% em peso) - Ponto 4 |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| O | 1,167 | 1,531 | 1,446 | 1,277 |
| Si | 0,581 | 0,609 | 0,586 | 0,516 |
| Cr | 17,237 | 17,165 | 17,567 | 17,376 |
| Fe | 81,016 | 80,696 | 80,402 | 80,831 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

- **Envelhecido**

Na Figura 43, foi realizado EDS em diferentes particulados (pontos 1 - Tabela 9, 2 e 3 - Tabela 10) e em uma região no centro do grão (região 4 - Tabela 11). Nessa última, os elementos Lantânio, Titânio e Alumínio não foram observados.

Os particulados 2 e 3 apresentaram uma pequena concentração de alumínio. Quanto ao titânio, foi medida uma pequena concentração desse elemento nos três particulados. O lantânio foi observado nos três particulados, porém no primeiro, a sua concentração foi superior aos demais. Os particulados 1 e 2 apresentaram pequenas quantidades de manganês. O cobre está em pequena concentração no particulado 1, porém não está nos demais particulados. A concentração de cromo nos particulados 2 e 3 é superior a do particulado 1 e da região no interior do grão. Se considerarmos que a concentração de cada elemento está quantificada em porcentagem, a concentração de cromo no particulado 1 é possivelmente maior que o da região no centro do grão.

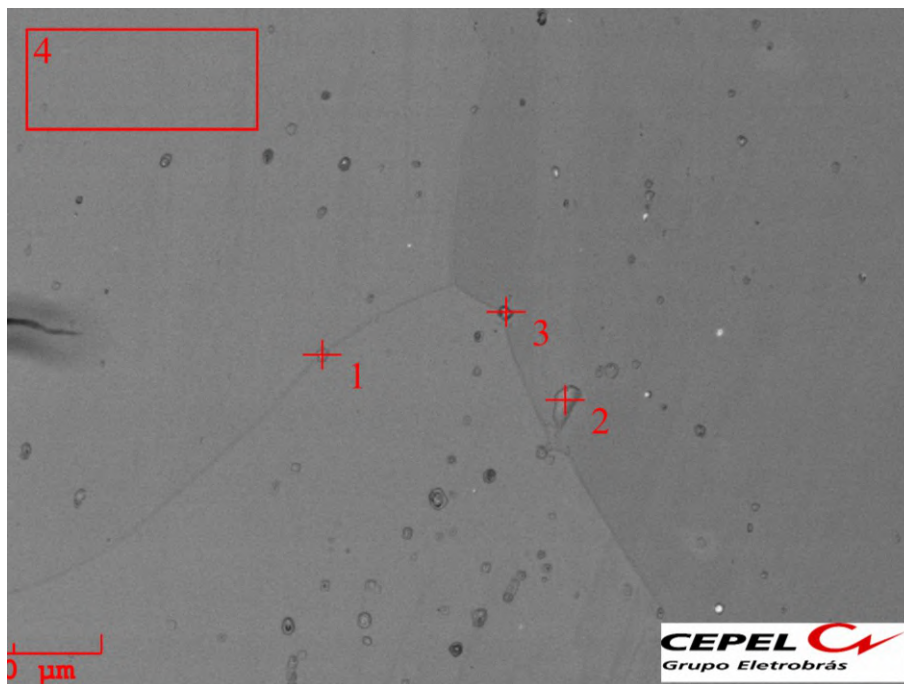


Figura 43 - Micrografia eletrônica de varredura do aço Crofer®22APU envelhecido com os quatro pontos onde foram realizados os EDS.

Tabela 9 - Concentração (% em peso) de cada elemento do ponto 1 da micrografia da

Figura 43.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 1 |
|-----------------|---|
| Al | 0 |
| Ti | 0,248 |
| Cr | 22,201 |
| Mn | 0,349 |
| Fe | 69,568 |
| Cu | 0,387 |
| La | 7,247 |
| Total | 100 |

Tabela 10 - Concentração (% em peso) de cada elemento dos pontos 2 e 3 da micrografia

da Figura 43.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 2 | Concentração (% em peso) - Ponto 3 |
|-----------------|---|---|
| Al | 0,261 | 0,307 |
| Ti | 0,366 | 0,128 |
| Cr | 23,800 | 23,155 |
| Mn | 0,555 | 0 |
| Fe | 74,749 | 75,596 |
| La | 0,269 | 0,814 |
| Total | 100 | 100 |

Tabela 11 - Concentração (% em peso) de cada elemento do ponto 4 da micrografia da

Figura 43.

| Elemento | Concentração (% em peso) - Ponto 4 |
|-----------------|---|
| Cr | 22,488 |
| Mn | 0,043 |
| Fe | 77,469 |
| Total | 100 |

5.4. Difração de raio X (DRX)

Nas Figuras 44, 45 e 46 são apresentados os difratogramas de raio X das superfícies dos aços como recebidos e após o envelhecimento.

AISI 430

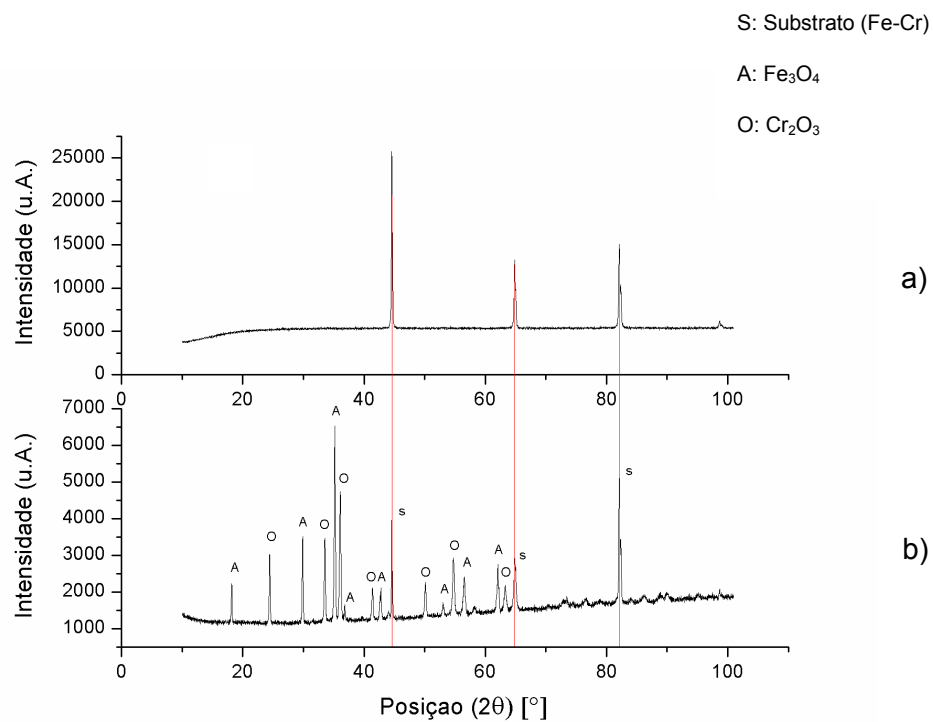


Figura 44 – Espectro da DRX do aço AISI 430 como recebido (a) e após 1000 horas de envelhecimento (b).

AISI 441

S: Substrato (Fe-Cr)

A: Fe_3O_4

O: Cr_2O_3

F: Fe_2O_3

I: Não identificado

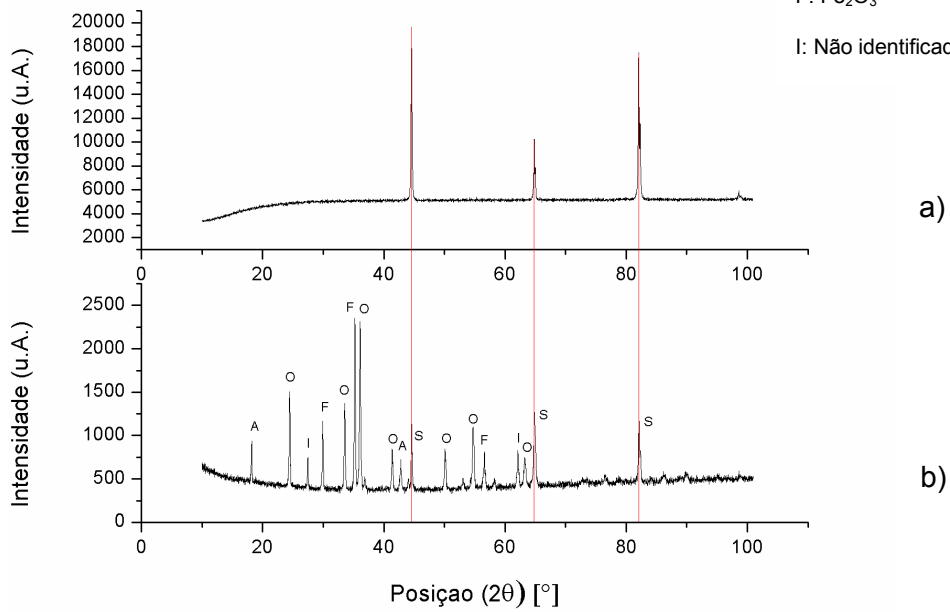


Figura 45 - Espectro da DRX do aço AISI 441 como recebido (a) e após 1000 horas de envelhecimento (b).

Crofer®22APU

S: Substrato (Fe-Cr)

A: Fe_3O_4

O: Cr_2O_3

F: Fe_2O_3

I: Não identificado

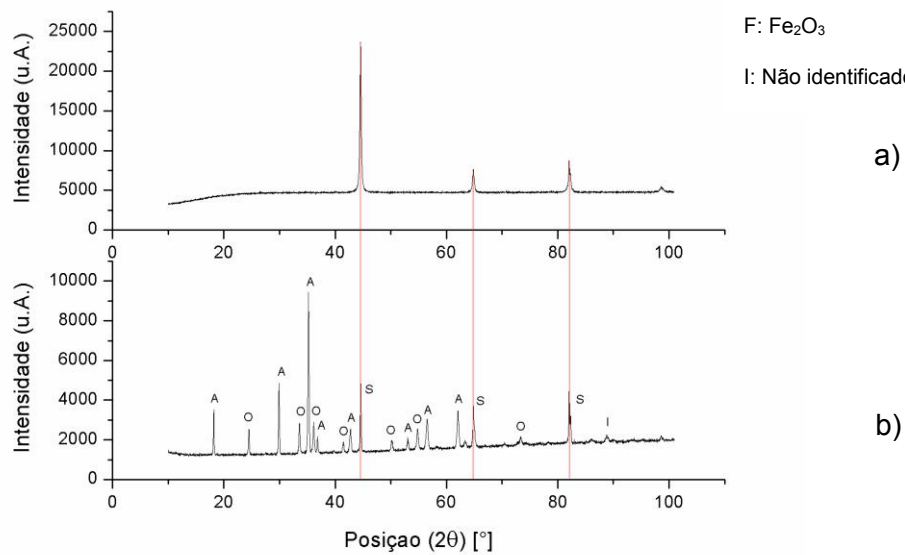


Figura 46 - Espectro da DRX do aço Crofer®22APU como recebido (a) e após 1000 horas de envelhecimento (b).

A partir dos difratogramas obtidos foi possível obter os compostos formados na superfície dos diferentes aços estudados.

Nos três aços foi possível observar a formação de óxidos metálicos, principalmente Cr_2O_3 e Fe_2O_3 , devido a exposição dos materiais a alta temperatura e ao oxigênio, como comentado na revisão bibliográfica. De fato, o excessivo crescimento da camada de óxidos, notadamente de Cr_2O_3 , de alta resistividade elétrica, tende a aumentar as resistências elétricas superficial específica por área (REA) (do material do interconector) e àquela de contato (REC) entre o interconector e os eletrodos da CaC, causando perda de desempenho e favorecendo a degradação do dispositivo. Dessa forma, as análises de DRX corroboram os resultados e observações tanto das análises microscópicas quanto da avaliação gravimétrica, uma vez que a espessura da camada de óxido de cromo (ou mesmo de óxidos mistos) pode ser determinada diretamente por microscopia ou estimada a partir do conhecimento da cinética de oxidação dos materiais em questão (valores de k_p).

4. Conclusão

A partir do estudo realizado, é possível elaborar algumas conclusões sobre os materiais estudados. O aço AISI 430 foi o que apresentou, mediante as análises realizadas, o pior desempenho quanto à resistência a alta temperatura, pois a camada de óxido formada na superfície do aço era irregular e se desprendia facilmente, apresentando baixa aderência.

Já o aço AISI 441, mostrou que tem um bom desempenho em altas temperaturas. Apesar disso, foi possível observar que provavelmente houve difusão de cromo para os contornos de grão após o envelhecimento, o que poderia ocasionar a fragilização do material. Outro ponto importante foi o fato da camada de óxido de cromo formada descolar facilmente da sua superfície, mostrando a baixa aderência da mesma.

O material que apresentou maior resistência à alta temperatura foi o Crofer®22APU. Essa conclusão se dá por ele ter a menor constante parabólica de oxidação e por apresentar maior integridade microestrutural, observada através das análises por MEV e MO. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura, pois, de fato, o Crofer®22APU é um aço que foi desenvolvido especificamente para aplicação em células a combustível de altas temperaturas de operação. No entanto, o Crofer®22APU, como toda liga especial, apresenta alto custo e, por isso, muito se tem pesquisado em escala mundial acerca do desenvolvimento de materiais metálicos para essa aplicação que possam apresentar menores custos, possibilitando a fabricação das células a combustível em altas escalas.

Dessa forma, sob as condições desse estudo, foi verificado que o Crofer®22APU se apresenta como o material de melhor desempenho em comparação aos materiais alternativos - aços AISI 430 e AISI 441, para aplicações de células combustível na área de geração de energia com elevada eficiência. Este material apresentou maior

estabilidade e homogeneidade da microestrutura e da camada de Cr_2O_3 formada na superfície após o envelhecimento.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Ferreira, F. C. G., Silva, A. L. da, Furtado, J. G. M., Soares, G. F. W., “Desenvolvimento e caracterização de interconectores metálicos para células a combustível de altas temperaturas de operação”. *68° Congresso anual da ABM*, Belo Horizonte, MG, Brasil. 30 de Julho a 02 de agosto de 2013.
- [2] Serra, E. T., Furtado, J. G. M., Soares, G. F. W., Codeceira, A. N., ***Células a Combustível: Uma Alternativa para a Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro***. 1 ed. Rio de Janeiro, CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 2005.
- [3] Furtado, J. G. M., “Curso Básico – Células a Combustível e Tecnologias do Hidrogênio: Materiais e Sistemas Energéticos”. CEPEL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.
- [4] Fergus, F. W., “Metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, ***Materials Science and Engineering*** v. 397, pp. 271-283, Fev. 2005.
- [5] Shaigan, N., *Protective/Conductive Coatings for Ferritic Stainless Steel Interconnects Used in Solid Oxide Fuel Cells*. Tese de doutorado. University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, 2009.
- [6] Callister, W. D. J., ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução***. 8 ed. John Wiley & Sons, 2002.
- [7] Dieter, G. E., ***Mechanical Metallurgy***. SI Metric ed. Singapore, McGraw-Hill Book Co, 1988.
- [8] Gentil, V., ***Corrosão***. 6 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos S.A, 2011.

[9] Gomes, C. A. P. M., *Estudo de cogeração em ciclo com células a combustível de óxido sólido*. Trabalho de Conclusão de Curso, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

[10]<http://revistaescola.abril.com.br/geografia/pratica-pedagogica/questao-energia-brasil-mundo-507241.shtml>. Acesso em: 28 jan. 2014

[11] Hydrogen-fc.com. Automation and Global Partnerships for Hydrogen Power [S.l.]: Advantage of Fuel Cell Technology, 2013. Disponível em: <http://www.hydrogen-fc.com/advantage-of-fuel-cell-technology/>. Acesso em: 15 jan. 2014

[12] Steele, B. C. H., Heinzl, A., "Materials for fuel-cell technologies", **Nature**, v.414, pp. 345-352, 2001.

[13] Soares, G. F. W., *Eletrodeposição de revestimentos compósitos para interconectores de pilhas a combustível de óxido sólido*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

[14] Carvalho, J., O., R. "Mercado Previsto para células a combustível (fontes estacionárias) no mundo", *Gazeta Mercantil*, 18 de Junho.2003.

[15] Jacobson, A. J., "Materials for Solid Oxide Fuel Cells", **Chemistry of Materials (Review)**, v.22, pp. 660-674, 2010.

[16] Furtado, J. G. M., "Development of Materials for Solid Oxide Fuel Cells". 67° *Congresso anual da ABM*, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

[17] Furtado, J. G. M., Oliveira, R. N., "Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects". 62° *Congresso anual da ABM*, Vitória, Espírito Santo, Brasil, 2007.

[18] Charles, J., Mithieux, J. D., Santacreu, P.O., Peguet, L., "The ferritic stainless steel family: the appropriate answer to nickel volatility?"

- [19] Leffler, B., STAINLESS - stainless steels and their properties
- [20] Castro, G. M., *Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430*. Tese de MSc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2005.
- [21] Horita, T., Kshimoto, H., Yamaji, K., Sakai, N., Xiong, Y., Brito, M. E., Yokokawa, H., “Anomalous oxidation of ferritic interconnects in solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, pp. 3962-3969, 2008.
- [22] Li, Y., Wu, J., Johnson, C., Gemmen R., Scott, X. M., Liu, X., “Oxidation behavior of metallic interconnects for SOFC in coal syngas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 1489-1496, 2009.
- [23] Souza, S. A., **Composição Química dos Aços**. 1 ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA., 2001.
- [24] Pardini, A. C. P., *Estudo da Oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar*. Tese de M.Sc., REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2008.
- [25] ASTM A 240/240M – 07; American Society for Metals
- [26] http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/VDM%20Data%20Sheet%20Crofer%2022%20APU_e.pdf Acesso em: 01 fev. 2014
- [27] Voort, G. F. V., **ASM Handbook: Volume 9: Metallography And Microstructures**. 10 ed.
- [28] Struers.com. Metallographic preparation os stainless steels. Disponível em: <http://www.struers.com/resources/elements/12/101820/Application%20Notes%20Stainless%20Steel%20English.pdf>. Acesso em: 8 de abril de 2013

[29] Silva, E. F., Oliveira, L. F. C., “Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes”, ***Acta Ortopédica Brasileira***,v. 19(5), pp. 280-285, 2011.