

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**Revestimentos de óxido do tipo espinélio à base de Fe-Ni como tratamento
superficial do aço inoxidável ferrítico para aplicação em interconectores de células
a combustível do tipo ITSOFC**

Gustavo Alberto Ludwig

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**Revestimentos de óxido do tipo espinélio à base de Fe-Ni como tratamento
superficial do aço inoxidável ferrítico para aplicação em interconectores de células
a combustível do tipo ITSOFC**

Gustavo Alberto Ludwig

Engenheiro Industrial Mecânico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola
de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientadora: Prof. Dra. Cláudia Trindade Oliveira

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider - Universidade Feevale

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

À Deus,

Por me guiar pelos caminhos da vida.

Aos meus pais Norval e Dirce Ludwig,

pelo amor, carinho e apoio.

A meus irmãos Diovane, Patrícia e à minha namorada

Mara Lúcia Ely

pelo permanente incentivo e exemplo de amor e perseverança.

A todos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa durante o mestrado.

À professora. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação, paciência e amizade.

À co-orientadora professora Dra. Cláudia Trindade Oliveira pela experiência, aprendizado, colaboração e amizade.

À professora Dra. Iduvirges Lourdes Müller e ao Dr. Roberto Schroeder pelo aprendizado, apoio e amizade.

Ao Msc. Matias de Angelis Korb pelo apoio e colaboração em todo meu trabalho.

A Msc. Sandra Raquel Kunst, pelo apoio e incentivo para realização deste trabalho.

Ao Eng. Israel Savaris pelo apoio, colaboração e realização das análises de difração de raio X.

Aos alunos de iniciação científica Karine Parise, José Carlos de Oliveira Jr., Carol Antunes, Lucas Ely, e Tiago Schmidt Souza que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

A Universidade Feevale, onde foram realizadas algumas das análises de microscopia eletrônica de varredura, e a técnica Greice de Oliveira pela paciência e amizade.

A todos meus amigos e profissionais do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pela amizade, auxílio e contribuição neste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Célula a Combustível	4
3.1.1. Histórico	4
3.1.2. Princípio de funcionamento.....	5
3.1.3. Tipos de Célula.....	6
3.2. Célula a combustível de alta temperatura (HTSOFC).....	8
3.2.1. Princípio de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido	8
3.2.2. Principais componentes	9
3.3. Célula a combustível de Temperatura Intermediária (ITSOFC)	13
3.3.1. Interconector para célula do tipo ITSOFC	13
3.4. Proteção para interconectores para alta temperatura	18
3.4.1. Espinélio	18
3.5. Obtenção dos Espinélios: Eletrodeposição.....	20
3.5.1. Eletrodeposição do grupo do Fe	23
3.5.2. Influência dos parâmetros de eletrodeposição.....	25
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.1. Influência do pré-tratamento do substrato metálico	27
4.2. Obtenção dos revestimentos à base de Fe-Ni por eletrodeposição.....	28
4.3. Tratamento térmico do revestimento para formação do espinélio	29
4.4. Caracterização morfológica e estrutural dos revestimentos	29
4.5. Caracterização quanto à aderência	30
4.6. Resistência à oxidação.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. Obtenção do revestimento Fe-Ni.....	32

5.2. Caracterização quanto à resistência à oxidação.....	48
6. CONCLUSÕES.....	56
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
8. TRABALHOS PUBLICADOS.....	58
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo SOFC [adaptado de 31].	6
Figura 2. Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo HTSOFC [adaptado de 25].	9
Figura 3. Ilustração de uma célula a combustível mostrando anodo, eletrólito, catodo e interconector [31].	12
Figura 4. Modelo estrutural do espinélio: (p) ordenados octaedricamente, (q) ordenados tetraedricamente [65].	19
Figura 5. Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição [adaptado de 68].	23
Figura 6. Fluxograma do processo.	26
Figura 7. Célula eletroquímica utilizando o método galvanostático.	29
Figura 8. Morfologia de topo do substrato: a) Lixado, b) Polido e c) Eletropolido.	32
Figura 9. Imagem tridimensional do substrato: a) Lixado, b) Polido e c) Eletropolido.	33
Figura 10. Rugosidade dos substratos com diferentes pré-tratamentos superficiais: a) Amostra Polida, b) Amostra Lixada e c) Amostra Eletropolida.	34
Figura 11. Ângulo de molhabilidade: a) amostra lixada #1200, b) amostra polida e c) amostra eletropolida.	35
Figura 12. Imagens dos substratos após eletrodeposição: a) Lixado #1200; b) Polido; c) Eletropolido.	36
Figura 13. Imagens fotográficas das amostras eletrodepositadas sobre substrato lixado: a) amostra pH 2,5; b) amostras pH 3 e c) amostra pH3,5.	37
Figura 14. Imagem obtida por MEV do substrato de aço inoxidável revestido com liga Fe-Ni eletrodepositada: a) 1000x e b) 5000x.	38
Figura 15. Imagens adquiridas por MEV/EDS do substrato revestido. a) Obtidos por emissão de elétrons secundários, b) Mapeamento de Fe; c) Mapeamento de Ni; d) Mapeamento de Cr.	39
Figura 16. a) Seção transversal do substrato revestido; b) Resultado de EDS da seção transversal.	40
Figura 17. a) Seção transversal do substrato revestido sem tratamento térmico, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr, d) Mapeamento elemento Fe e e) Mapeamento elemento Ni.	41

Figura 18. Difração de raios-X do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430: a) Com revestimento (eletrodepositada Fe-Ni) e b) Sem revestimento.....	42
Figura 19. Análise de DRX do substrato revestido e tratado termicamente por 2 horas: a) 400 °C; b) 500 °C; c) 650 °C; d) 800 °C; e) 900 °C.	43
Figura 20. Imagem obtida por MEV do substrato de aço inoxidável ferrítico revestido e tratado termicamente a 900 °C por 2h.	44
Figura 21. Imagem obtida por MEV/EDS do substrato de aço inox revestido e tratado termicamente a 900 °C a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe, c) imagem de mapeamento do elemento Ni, d) imagem de mapeamento do elemento Cr.	45
Figura 22. a) Seção transversal do substrato revestido e tratado a 900 °C por 2 horas; b) Imagem do mapeamento elemento níquel, c) Imagem do mapeamento do elemento oxigênio, d) Imagem do mapeamento elemento cromo e e) Imagem do mapeamento elemento ferro.	46
Figura 23. a) Seção transversal do substrato revestido e tratado termicamente; b) Resultado de EDS da seção transversal.	47
Figura 24. Difração de raios-X do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430: a) com revestimento após tratamento térmico na temperatura de 900 °C durante 2 horas, b) com revestimento (como eletrodepositada) e c) sem revestimento, substrato.	48
Figura 25. Imagem obtida por MEV do aspecto superficial após 43 horas a 800 °C; a) Substrato revestido com filme cerâmico (NiFe ₂ O ₄), b) Substrato lixado # 1200 sem revestimento.	49
Figura 26. Difração de DRX após ensaio de resistência a oxidação após 43 horas por 800 °C: a) do substrato metálico lixado # 1200 e b) Substrato revestido com óxido do tipo espinélio NiFe ₂ O ₄	50
Figura 27. Mapeamento de cores do substrato metálico lixado # 1200 e oxidado a 800 °C; a) Imagem obtida por elétrons secundários, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr e d) Mapeamento elemento Fe.	51
Figura 28. a) Seção transversal do substrato sem revestimento oxidado a 800 °C por 43 horas, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr e d) Mapeamento elemento Fe.	52
Figura 29. Mapeamento de cores do substrato metálico revestido com filme cerâmico de NiFe ₂ O ₄ e oxidado a 800 °C; a) Imagem obtida por elétrons secundários, b)	

Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr e d) mapeamento elemento Fe.
..... 53

Figura 30. a) Seção transversal do substrato revestido e oxidado a 800 °C por 43 horas,
b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr, d) Mapeamento elemento Fe
e e) Mapeamento elemento Ni..... 54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Diagrama das características das células a combustível [2,3].	7
Tabela 2. Eficiência energética das células a combustível [2,3].	8
Tabela 3. Propriedades das ligas metálicas em diferentes grupos, para aplicação em interconector em ITSOFC [8].	15
Tabela 4. Condutividade dos óxidos [41].	15
Tabela 5. Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430 (% massa).	27
Tabela 6. Pré-tratamento superficial das amostras.	27
Tabela 7. Composição da solução.	28
Tabela 8. Análise de rugosidade dos substratos.	33
Tabela 9. Medida de ângulo de contato.	35
Tabela 10. Ganho de massa do substrato metálico lixado # 1200 e revestido com NiFe ₂ O ₄ após 43 horas de oxidação a 800 °C ao ar.	49

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CaC	<i>Célula a combustível</i>
CCC	Cubica de corpo centrado
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
CFC	Cubica de face centrada
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DRX	Difração de Raios-X
EDS	<i>Energy-Disperse X-Ray</i>
HTSOFC	<i>High temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>
ITSOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LCr	Cromita de lantânio
LSC	Cobaltita de lantânio dopada com estrôncio
LSCr	Cromita de lantânio dopada com estrôncio
LSCr	Cromita de lantânio dopada com estrôncio
LSF	Ferrita de lantânio dopada com estrôncio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration)</i>
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TCC	Tetragonal de corpo centrado
YSZ	Zircônia Estabilizada com Ítrio

LISTA DE SÍMBOLOS - FÓRMULAS

°C	Graus Celsius
µm	Mícron
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
Ce	Cério
Cm	Centímetro
Co	Cobalto
Co ₃ O ₄	Óxido de cobalto
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
Cu	Cobre
LaCrO ₃	Cromita de Lantânio
e ⁻	Elétron
Fe	Ferro
g	Gramas
Gd	Gadolínio
H ⁺	Íon positivo de hidrogênio
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
La	Lantânio
Li	Lítio
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Nitrato de lantânio hexahidratado
La ₂ O ₃	Óxido de lantânio
min	Minutos
mm	Milímetros
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
(La,Sr)MnO ₃	Manganita de lantânio dopada com estrôncio

Nd	Neodímio
Ni	Níquel
NiFe ₂ O ₄	Óxido do tipo espinélio
NiO	Óxido de níquel
O ₂	Gás oxigênio
O ⁻²	Íon negativo de oxigênio
Pr	Praseodímio
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de silício
Sm	Samário
Sr	Estrôncio
ΔM/A	Varição de massa por área
Y	Ítrio
Zn	Zinco

RESUMO

Células a combustível são dispositivos de transformação de energia que convertem energia química em energia elétrica. Entre todos os tipos de células a combustível, as do tipo óxido sólido de alta temperatura (HTSOFC), que operam dentro de uma faixa de temperatura de 600 °C a 1000 °C são as que apresentam uma tecnologia mais promissora, devido a sua alta eficiência energética. Com a redução de temperatura de operação das células para faixa de 600 °C a 800 °C (célula a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária - ITSOFC) possibilitou a substituição de materiais cerâmicos por materiais metálicos na fabricação dos interconectores. Entre as ligas metálicas, o aço inoxidável ferrítico tem sido proposto por apresentar coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula, boa condutividade elétrica e baixo custo. Entretanto, em temperaturas elevadas, os interconectores metálicos de aço inoxidável ferrítico começam a oxidar, formando uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), a qual atua como isolante elétrico. Para resolver este problema, revestimentos cerâmicos protetores têm sido propostos. Entre os revestimentos propostos, óxidos do tipo perovskitas e do tipo espinélios, têm sido utilizados, no entanto, os espinélios apresentam maior estabilidade do que as perovskitas em altas temperaturas. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo obter revestimento cerâmico do tipo espinélio sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430. Para obtenção dos revestimentos foi utilizada a técnica de eletroposição, observando-se o efeito da variação do pH do eletrólito e do pré-tratamento superficial do substrato sobre a adesão e regularidade do revestimento. Após a obtenção do revestimento, realizou-se tratamento térmico em diferentes temperaturas a fim de verificar a influência da temperatura na obtenção do óxido do tipo espinélio, NiFe_2O_4 . Os revestimentos obtidos foram avaliados quanto às propriedades morfológicas, estruturais e químicas por meio de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), perfilometria, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Além disso, os filmes foram avaliados quanto à resistência à oxidação por 43 horas a 800 °C. Os resultados obtidos mostraram que foi possível obter o revestimento à base de Fe-Ni, e após o tratamento térmico houve a formação do óxido do tipo espinélio desejado (NiFe_2O_4). O revestimento obtido foi uniforme e contínuo sobre o substrato metálico, agindo como barreira para difusão do cromo, porém não impediu a difusão do oxigênio, permitindo a formação de Cr_2O_3 na interface entre o revestimento e o substrato.

ABSTRACT

Fuel cells are energy-generating devices that transform chemical energy into electrical energy. Considering all types of fuel cells, the high temperature solid oxide fuel cells (HTSOFC) that operate between the temperatures of 600 °C and 1000 °C are the ones that appear to offer the most promising technology, due to its high efficiency. However, the reduction on the operational temperature of this kind of cell to the 600 °C to 800 °C temperature range (intermediate temperature solid oxide fuel cell – ITSOFC) enabled the usual ceramic materials to be replaced by metallic materials on the manufacture of interconnectors. Among the metallic alloys, the ferritic stainless steel has been suggested as a valuable option, since it presents not only a thermal expansion coefficient compatible with the other components of the cell, but also good electrical conductivity and low cost. Nevertheless, at high temperatures the ferritic stainless steel interconnectors start to suffer oxidation, forming a chromium oxide layer (Cr_2O_3), which acts as an electrical insulator. In order to solve this problem, ceramic protective coatings have been considered. Among the proposed coatings, ceramic perovskite type and the spinel type oxide have been used. In high temperatures, however, the spinel has a higher stability than the perovskite. In this context, the present work aims to obtain a ceramic coating spinel on the AISI 430 ferritic stainless steel. An electrodeposition technique was employed for the synthesis of the coatings, starting from a Fe-Ni solution, observing parameters such as the electrolyte pH variation and pre-surface treatment on the adhesion of the substrate and the regularity of coating. After the coating production, a heat treatment was applied at different temperatures to verify the influence to obtain the NiFe_2O_4 spinel type oxide. The coatings which were obtained were assessed in regards to the morphological, structural and chemical properties by scanning electron microscopy (SEM), profilometry and energy dispersive spectroscopy (EDS). Moreover, the coatings were evaluated in regards to their oxidation resistance for 43 hours at 800 °C. The results showed that it was possible to obtain the coating based on Fe-Ni, and after the heat treatment, the NiFe_2O_4 spinel type oxide was formed. The coating was homogeneous and continuous over the entire surface, behaving as a barrier to chromium diffusion. However, they did not prevent the oxygen diffusional processes, allowing the formation of Cr_2O_3 in the interface between the coating and the substrate.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda energética apresenta um crescimento acelerado para atender a necessidade da humanidade. A constante de crescimento populacional, desenvolvimento socioeconômico, desenvolvimento tecnológico, requer uma melhor qualidade e um maior grau de confiabilidade da energia elétrica distribuída, seja em caráter estacionário, aplicações móveis ou portáteis. Dentre as mais diversas tecnologias de geração de energia elétrica renováveis, destacam-se as células a combustível (CaC). As células a combustíveis são dispositivos que convertem a energia química em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos disponíveis atualmente. As CaC operam com os mais variados tipos de combustível, sobretudo o hidrogênio [1].

Entre os vários tipos de célula a combustível, as células a combustível de óxido sólido (SOFC- “*Solid Oxide Fuel Cell*”), são as que apresentam tecnologia mais promissora para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica, pois são uma das que possuem maior eficiência de conversão energética, podendo chegar a 60% [2,3]. As SOFC são células que funcionam em temperaturas que variam de 600 °C a 1000 °C. Nestas condições de funcionamento, os interconectores são feitos convencionalmente de materiais cerâmicos [3] cromita de lantânio (LaCrO_3) [4]. Porém, com esta temperatura elevada de operação, alguns problemas são constatados, como a limitação na escolha de materiais, elevando o custo de fabricação e degradação térmica e corrosão dos materiais, diminuindo o tempo de vida útil do equipamento [5,6].

Pesquisas recentes giram em torno do desenvolvimento de células a combustível que operam em temperaturas intermediárias (600 °C a 800 °C) (ITSOFC- “*intermediate temperature solid oxide fuel cell*”), pois apresentam diversas vantagens, como por exemplo, a utilização de materiais de menor custo para fabricação dos componentes da célula [7].

Nas células a combustível de temperatura intermediária, a temperatura de operação é reduzida para uma faixa de 600 °C a 800 °C, o que possibilita a substituição de materiais cerâmicos por materiais metálicos na fabricação dos interconectores, reduzindo significativamente o custo de fabricação desse componente [8], melhorando a estabilidade mecânica, a condutividade elétrica e térmica, e facilitando a fabricação de

geometrias complexas [9]. Diversas ligas resistentes a altas temperaturas, como: aços inoxidáveis, ligas de cromo e ligas de níquel têm sido estudadas [9].

Entre os materiais metálicos que mais se destacam na fabricação de interconectores estão os aços inoxidáveis ferríticos, os quais apresentam boas propriedades como coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com outros componentes da ITSOFC, resistência à oxidação, resistência mecânica e baixo custo. Contudo, nas condições de funcionamento da célula estes aços formam uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), representando problemas que prejudicam o funcionamento da célula: a volatilização do Cr e a diminuição da condutividade elétrica promovida do aumento da camada de óxido. Portanto para que se viabilize a utilização desse material como interconector, se faz necessário à modificação da composição da liga ou a aplicação de revestimentos superficiais [10] para proteção contra a oxidação, e nesse contexto, revestimentos cerâmicos do tipo perovskitas têm sido empregadas para a proteção do aço inoxidável ferrítico em elevadas temperaturas. No entanto, como têm sido relatados em alguns trabalhos publicados na literatura [11], em temperaturas elevadas estes revestimentos, sofrem degradação, comprometendo a proteção contra oxidação do aço inoxidável. Neste sentido, com o objetivo de aumentar a estabilidade dos revestimentos depositados sobre o aço inoxidável, os óxidos do tipo espinélio têm sido propostos devido ao seu coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes e estabilidade em temperaturas elevadas [12]. Além disso, os óxidos do tipo espinélio constituem uma barreira eficaz contra a difusão do cromo e difusão do oxigênio, protegendo dessa forma, o aço inoxidável contra a oxidação e redução da condutividade elétrica [13].

Seguindo neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de revestimentos cerâmicos de óxidos do tipo espinélio (NiFe_2O_4) sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430, utilizando a técnica de eletrodeposição. Os resultados foram caracterizados quanto à morfologia, quanto à estrutura, quanto à aderência e quanto à resistência a oxidação.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo a obtenção e caracterização de revestimento de óxido do tipo espinélio, NiFe_2O_4 , a partir da liga Fe-Ni obtida por eletrodeposição sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430, visando à aplicação em interconectores metálicos de células a combustível de temperatura intermediária (ITSOFC).

OBJETIVO ESPECÍFICO

- Estudar a influência do pré-tratamento do substrato e do pH do eletrólito visando obter revestimentos contínuos e densos aderentes ao substrato metálico.
- Obter o óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4).
- Caracterizar os revestimentos quanto à morfologia, composição química e estrutura.
- Estudar a influência do tratamento térmico na formação da fase NiFe_2O_4 .
- Avaliar a resistência à oxidação do substrato de aço inoxidável ferrítico revestido com óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Célula a Combustível

3.1.1. Histórico

Apesar da tecnologia moderna a qual as células a combustível são associadas, seu princípio de funcionamento já vem sendo estudado a mais de 150 anos [14,15]. A tecnologia da célula a combustível é anterior a do motor de combustão interna, inventado por Nikolau Otto em 1876, e a do motor de compressão/ignição, inventado por Rudolfo Diesel em 1892. O início dos estudos da célula a combustível ocorreu em 1839 pelo jurista e físico inglês Wiliam Roberto Grove (1811-1896), quando explorou a energia elétrica produzida por reações químicas. Ele verificou na ocasião que elétrons passavam por um circuito externo acoplado à célula a combustível, ou seja, que energia química era transformada em energia elétrica [16]. A célula produzida utilizava uma solução diluída de ácido sulfúrico como eletrólito, oxigênio como agente oxidante e hidrogênio como combustível. Grove verificou que combinando em série diversas células deste tipo, era possível produzir corrente elétrica suficiente para fazer a eletrolise da água, ficando conhecida como uma bateria gasosa, sendo, portanto produzida a primeira célula a combustível [14].

O químico Ludwig Mond (1839-1909) e seu assistente Langer, em 1889, relataram suas experiências ao tentar construir a primeira célula funcional utilizando ar e gás de carvão industrial [15,17,18]. Eles verificaram diversas dificuldades quando utilizaram eletrólitos líquidos, afirmando que obtinham maiores sucessos quando utilizavam eletrólitos em estado sólido [18].

Em 1893, o cientista e fundador da física-química Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), determinou experimentalmente muitas das teorias sobre as células a combustível, como a função de vários componentes de uma célula: eletrodos, eletrólito, agentes de oxidação e redução, cátions e ânions [18,19].

No final dos anos 30, Francis Thomas Bacon (1904-1992), construiu a primeira planta baseada em células a combustível alcalinas (AFC – *Alcaline Fuel Cell*) [19]. A partir daí, especialmente após a segunda guerra mundial, diversas pesquisas foram feitas para otimização e melhorias de desempenho dessas tecnologias para sua utilização industrial.

No entanto, somente na década de 60 esta tecnologia começou a ser mais empregada. Baseado no sistema apresentado por Bacon, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) utilizou células a combustível nos projetos espaciais Apollo e Gemini [19]. Além de ser uma fonte de energia eficiente, e que utilizava um combustível leve e com grande densidade de energia – o hidrogênio líquido, elas também tinham a vantagem de ter como subproduto a água pura, que os tripulantes poderiam consumir. Após as missões Apollo e Gemini, a construção de novas células a combustível operando com altas pressões foi paralisada e ficou claro que sua comercialização tinha como principais obstáculos o alto custo e a pequena vida útil [19].

Mas atualmente, as células a combustível apresentam uma evolução em durabilidade e diminuição dos custos, podendo ter inúmeras aplicações. Entre elas pode-se citar o setor de transportes, como em todos os tipos de veículos que poderiam ser movidos a motores elétricos. Além disso, pode ser utilizada também em todos os tipos de aparelhos portáteis, e em geração de energia estacionária, onde além da energia elétrica poderia ser utilizado o calor gerado.

3.1.2. Princípio de funcionamento

Uma célula a combustível transforma energia química de um combustível em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas, podendo assim ser considerada uma bateria [1].

Independente do tipo de célula a combustível, elas são formadas por três componentes principais: os eletrodos (catodos e anodos), o eletrólito e o interconector. Cada um deles possui características específicas, que determinarão o tipo de material a ser utilizado.

O eletrólito é posicionado entre dois eletrodos, o anodo e o catodo, formando uma junção anodo/eletrólito/catodo, sendo conhecida como uma célula unitária. O eletrólito possui a característica de determinar a temperatura de operação da célula, impede o fluxo de elétrons entre os eletrodos, obrigando os elétrons a passarem pelo circuito externo do anodo para o catodo. Esse componente permite o fluxo de íons, tanto positivos quanto negativos, de um eletrodo para o outro [9,20].

A Figura 1 apresenta o esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível do tipo SOFC.

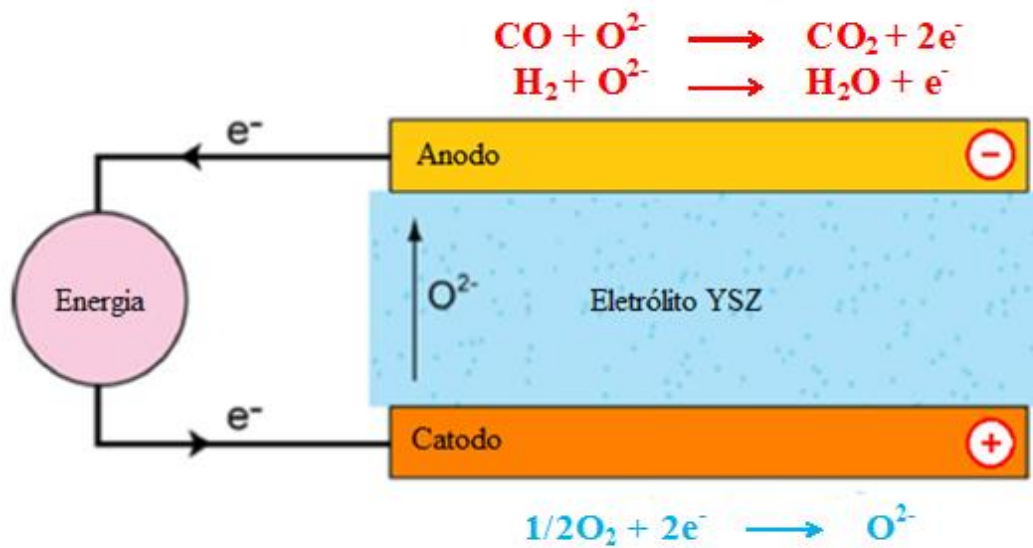


Figura 1. Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo SOFC [adaptado de 31].

Para geração de corrente elétrica, o combustível H_2 , é fornecido para a célula, no anodo (eletrodo negativo), e o combustível oxidante O_2 é fornecido pelo catodo (eletrodo positivo). No anodo o H_2 gasoso é oxidado, liberando elétrons para o circuito externo, no catodo o O_2 se reduz, liberando íons negativos, que se deslocam através do eletrólito e reagem com o H_2 , formando H_2O . Esse fluxo de elétrons que passa pelo circuito externo gera a corrente elétrica [2,20,21,22].

Para que uma célula a combustível produza maior potência é necessário conectar várias células em série, formando um empilhamento. A conexão de uma pilha a outra, é feita por meio de um interconector, que conecta o anodo de uma célula com o catodo da célula adjacente [19].

3.1.3. Tipos de Célula

As células a combustível se classificam pelo tipo de eletrólito e combustível utilizado. Na Tabela 1, estão descritos os principais tipos de células, o eletrólito utilizado, o nome da célula e a sigla de identificação.

Tabela 1. Diagrama das características das células a combustível [2,3].

Tipos de Célula a combustível	AFC (Alcalina)	PAFC (Ácido Fosfórico)	PEMFC (Membrana Polimérica)	DMFC (Metanol Direto)	MCFC (Carbonato Fundido)	SOFC (Óxido Sólido)
Temperatura de operação	90 – 100 °C	150 – 200°C	50 – 100 °C	60 – 200 °C	600 – 700 °C	600 – 1000 °C
Eletrólito	Hidróxido de Potássio	Ácido Fosfórico	Membrana Polimérica	Membrana Polimérica	Mistura de Carbonatos de Lítio e Potássio	Zircônia Estabilizada com Ítrio
Reação anódica	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}^{2-}(\text{S}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^-$
Reação catódica	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$3/2\text{O}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{s})$
Íons de Transporte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Combustível	H_2	H_2 ou GN	Metanol, H_2 ou GN	Metanol	H_2 , GN, Gás de Síntese	H_2 , GN, Gás de Síntese
Oxidante	O_2 ou ar	O_2 ou ar	O_2 ou ar	O_2 ou ar	O_2 ou ar	O_2 ou ar
Cogeração	Não	Sim	Não	Não	Sim	Sim
Necessário Reformador	Sim	Sim	Sim	-	-	-
Tensão da Célula	1,0	1,1	1,1	0,2 – 0,4	0,7 – 1,0	0,8 – 1,0

Cada tipo de célula a combustível opera numa faixa de temperatura. As AFC, PAFC, PEMFC e a DMFC, são conhecidas como a 1ª geração de células, devido à estreita faixa de temperatura em que operam. As MCFC e a SOFC, são conhecidas como a 2ª geração de células (600 °C a 1000 °C), sendo que nestas é realizado a reforma interna de combustível, onde se produzira o H_2 . Isso provoca reações químicas diferentes para cada tipo de célula a combustível, sem que o princípio de funcionamento seja modificado [3].

O combustível utilizado nas células pode ser: hidrogênio, gás natural, metanol ou etanol, e o oxidante poder ser o oxigênio ou o ar. Uma das vantagens em relação à bateria, é que na teoria uma célula a combustível poder gerar continuamente energia elétrica enquanto houver combustível e oxidante fornecido à mesma [3].

Como este trabalho tem como objetivo principal o tratamento superficial do aço inoxidável ferrítico aplicado em interconectores de célula a combustível de óxido sólido, será dado maior enfoque para este tipo de célula.

3.2. Célula a combustível de alta temperatura (HTSOFC)

As HTSOFC (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) são conhecidas assim por possuírem como eletrólito um composto de óxido sólido. Mekhilefa [3] mencionou que Nernst, verificou que a zircônia dopada com íons de valência menor era isolante em temperaturas ambientes, mas com a elevação da temperatura se tornava um condutor de íons [3,23]. No entanto a 1ª célula a combustível de óxido sólido só foi construída em 1930 por Baur e Piers [23].

Nos últimos tempos as células a combustível de óxido sólido, vem atraindo atenção, devido a sua alta eficiência na conversão de energia, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Eficiência energética das células a combustível [2,3].

AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	HT-SOFC
55 – 60%	35 – 45%	35 – 45%	35 – 45%	45 – 55%	50 – 60%

3.2.1. Princípio de funcionamento da célula a combustível de óxido sólido

As células a combustível de óxido sólido, apresentam praticamente o mesmo princípio de funcionamento das demais células, porém seguem algumas características específicas. A temperatura de operação das células varia de 600 °C a 1000 °C, seus eletrodos porosos (catodo e anodo), facilitam a passagem do gás combustível e oxidante, e ambos são separados por um eletrólito sólido [3].

Os íons que transitam pelo eletrólito de cerâmica densa, podem ser de oxigênio ou hidrogênio. No caso de eletrólitos condutores de oxigênio, os íons de oxigênio são fornecidos pelo lado do catodo, e quando este encontra a interface do catodo com a do eletrólito, são reduzidos pelos elétrons do circuito externo. No anodo (eletrodo poroso), o combustível hidrogênio é oxidado, reagindo com os íons de oxigênio oriundos do eletrólito, liberando elétrons, que seguem no circuito externo, gerando corrente elétrica [2,3,24].

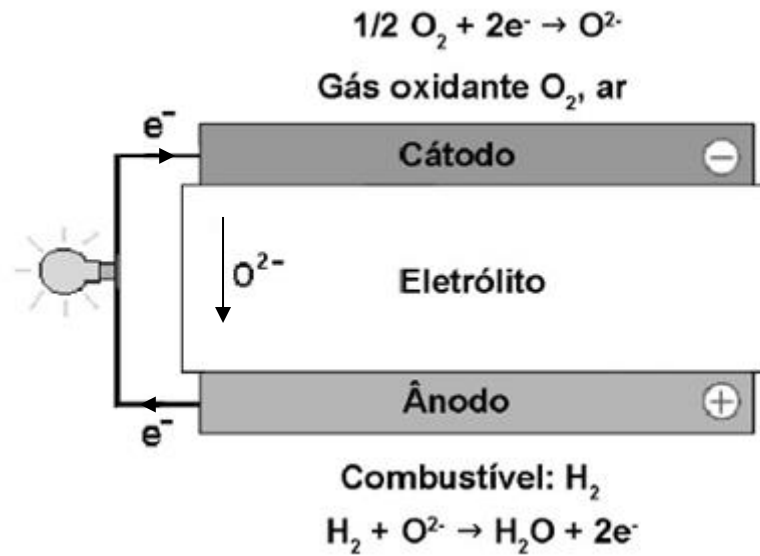


Figura 2. Diagrama esquemático de uma célula a combustível do tipo HTSOFC [adaptado de 25].

No entanto, a elevada temperatura de operação, gera algumas desvantagens que devem ser observadas, como a limitação do uso de materiais, em que a vida útil fica comprometida devido à degradação térmica [5,6], corrosão acelerada e devido a reações que ocorram na interface eletrodo e eletrólito [26]. Os problemas apresentados diminuí o tempo de vida da célula a combustível e aumenta o custo dos materiais.

Neste sentido, é importante conhecer os principais componentes e suas funções dentro de uma CaC.

3.2.2. Principais componentes

Como as células a combustível de óxido sólido trabalha em altas temperaturas, é necessário que os componentes para estas células apresentem algumas características peculiares, como expansão térmica compatível entre si e compatibilidade química em atmosfera redutora e oxidante [25].

Os principais componentes da HTSOFC são: anodo, catodo, eletrólito, interconector e selantes. Feitos principalmente de materiais cerâmicos, metálicos e vitrocerâmicos [25].

3.2.2.1. Anodo

O eletrodo anódico de uma célula a combustível é responsável por permitir o transporte do combustível até a interface eletrólito/eletrodo, e o transporte dos produtos

da oxidação do combustível para fora do eletrodo. Para isso é importante que o anodo seja condutor eletrônico, tenha uma porosidade entre (20 e 40%), seja ativo eletronicamente, tenha compatibilidade química e térmica com os demais componentes da célula em que está em contato [27].

O anodo deve permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface, transportar para o interconector os elétrons que são gerados no circuito externo e prover sítios para as reações eletroquímicas de oxidação do gás combustível [25,27].

A maioria das células a combustível de óxido sólido, que utilizam zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) como eletrólito, têm anodos de composto cerâmico-metal [27, 28]. Entre eles o material para anodo mais utilizado atualmente é o cerâmico-metal de níquel com zircônia estabilizada com ítrio [27,28].

3.2.2.2. Catodo

O eletrodo catódico de uma célula a combustível é a interface entre o oxidante e o eletrólito, tendo como função catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sitio da reação de redução [25].

As principais características que o catodo deve possuir são:

- ter uma boa condutividade eletrônica;
- expansão térmica compatível com o eletrólito;
- alta condutividade iônica;
- porosidade entre 20 e 40%;
- compatibilidade com os outros componentes da célula;
- estabilidade química durante operação da célula;
- alta atividade catalítica para redução do oxigênio;
- ser estável em atmosferas altamente oxidantes;

Atualmente um dos materiais utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido é o LSM, manganita de lantânio dopada com estrôncio, $(La,Sr)MnO_3$

[29]. Entretanto, outros materiais têm sido estudados, como por exemplo, a família dos condutores mistos $(\text{La,Sr}(\text{Co,Fe}))\text{O}_{3-\delta}$, assim como uma grande variedade de composições alternativas incluindo $(\text{Sm,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ e $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ [29].

3.2.2.3. Eletrólito

Eletrólitos sólidos são compostos que devem possuir características específicas, pois serão expostos em ambientes com altas temperaturas. As propriedades esperadas do eletrólito devem ser: bom condutor iônico e isolante eletrônico, não permitindo a passagens de elétrons do anodo para catodo, obrigando os elétrons a fluir no circuito externo, sendo balanceada pelo fluxo interno de íons [3].

Outra propriedade importante dos eletrólitos é servir como barreira de gases entre os eletrodos, sendo impermeável aos gases combustível e oxidante [4,25]. A estabilidade química e o coeficiente de expansão térmica, devem ser compatíveis entre os demais componentes, levando em consideração o ambiente com atmosferas redutoras e oxidantes [4,25].

3.2.2.4. Interconector

Para aumentar a potência das células a combustíveis de óxido sólido, é necessário, que sejam empilhadas várias células unitárias, quantas forem preciso para se obter o potencial desejado. A célula unitária é composta por anodo-eletrólito-catodo, e o contato elétrico entre elas é através de um material chamado interconector [2,3,25].

Para realizar esta função, os interconectores precisam ter algumas propriedades específicas, como ser excelentes condutores elétricos, mesmo operando em temperaturas elevadas, apresentar estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes, possuir boas propriedades mecânicas e ter compatibilidade química com os outros componentes da célula [3,25]. Além disso, os interconectores devem ter o coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes, eletrodos e eletrólito [30], sendo impermeável aos gases combustível e oxidante [4,25].

As células a combustível do tipo HTSOFC, operam em temperaturas entre 600 °C e 1000 °C. Nestas situações, o interconector convencionalmente é de material cerâmico [3]. Cromitas de lantânio (LaCrO_3) dopadas com metais alcalinos terrosos têm sido extensamente utilizadas nessas células [4].

3.2.2.5. Selante

Ao se montar uma célula unitária, os componentes anodo-eletrólito-catodo, são envolvidos pelos interconectores, como mostra na Figura 3.

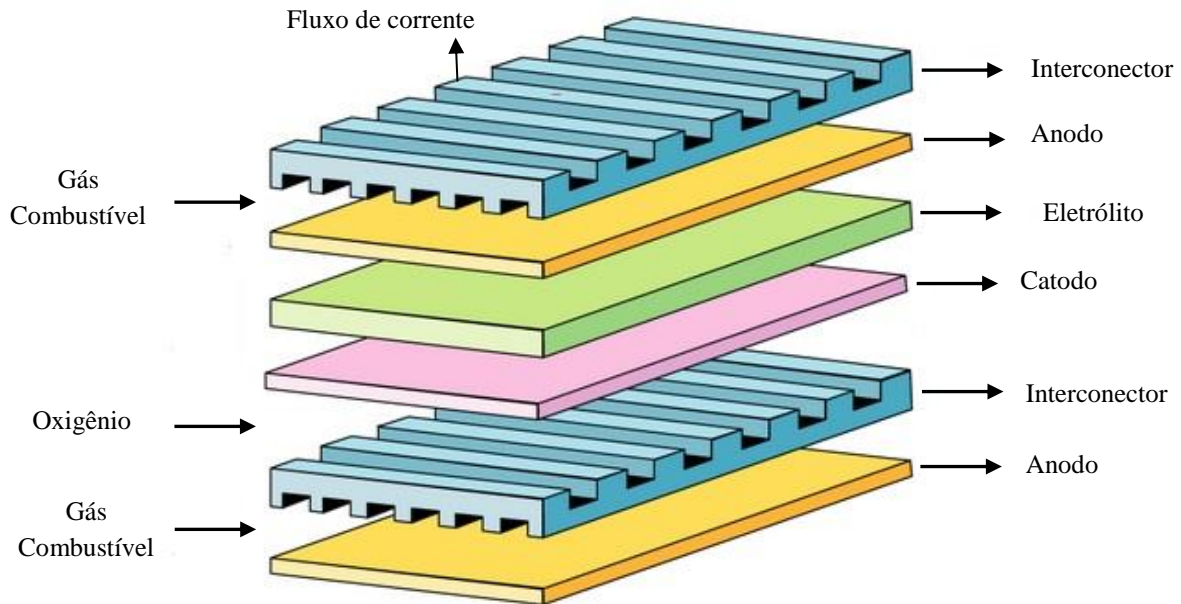


Figura 3. Ilustração de uma célula a combustível mostrando anodo, eletrólito, catodo e interconector [31].

Para que o gás combustível não se misture com o comburente, utiliza-se um selante o qual é responsável pela vedação das células unitárias e pela conexão do interconector a célula [25].

Entre todos os requisitos que o selante deve atender, pode-se citar: apresentar um bom isolamento elétrico [32], ser compatível quimicamente com os demais componentes da célula e do empilhamento [33], ser estável em atmosferas oxidantes e redutoras [32] e possuir um coeficiente de expansão térmica próximo aos coeficientes dos outros componentes da célula, evitando assim tensões mecânicas [25,34].

Os materiais mais comuns utilizados como selante em HTSOFC's, são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, pois este material tem resistido a mais de 1000 horas de operação da célula [33]. Podem-se citar como exemplos de materiais de vidro, aqueles que contem óxidos de Sr, La, Al e Li ($\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), silicatos alcalinos e alcalinos terrosos, além dos borossilicatos alcalinos [32,33].

3.3. Célula a combustível de Temperatura Intermediária (ITSOFC)

A grande dificuldade no desenvolvimento das células a combustível de óxido sólido – HTSOFC é a alta temperatura de operação, dificultando a seleção dos componentes da célula. Para isso, tem se buscado projetar células que operem em temperaturas intermediárias, na faixa de 600 - 800 °C, (ITSOFC) [35,36].

Essa redução de temperatura de operação da CaC pode ser feita reduzindo-se a espessura do eletrólito convencional (YSZ), ou utilizando-se novos eletrólitos com melhor condutividade e novos eletrodos [35,36].

Vantagens na utilização de ITSOFC [35,36]:

- Melhora do equilíbrio térmico do processo de reforma. A temperatura nominal do reformador depende da composição do combustível;
- Menos precipitação e arraste de material no interior da célula – ajuda a manter a área de superfície da reação.
- Tensão térmica – a temperatura de operação mais baixa permite a utilização de menos material, aumentando a área de resistência específica e facilitando a selagem da estrutura.
- Flexibilidade de material – a disponibilidade de tipos de materiais é maior em temperatura intermediária.
- Menor tempo para atingir a temperatura de operação.

3.3.1. Interconector para célula do tipo ITSOFC

O interconector de uma célula a combustível de temperaturas intermediárias – ITSOFC, tem a função de criar uma barreira física intransponível aos gases, evitando o envenenamento cruzado, separando o anodo do catodo, estabelecendo uma conexão elétrica entre o anodo de uma célula unitária e o catodo da célula unitária subsequente num empilhamento, aumentando assim o potencial total da célula [4,25]. Outra função dos interconectores é a distribuição dos gases combustível e oxidante na superfície dos eletrodos [37].

Em ITSOFC, os requisitos que os interconectores devem atingir, são os mesmos das HTSOFC, que são:

- Estabilidade química,
- Alta condutividade elétrica,
- Alta condutividade térmica,
- Excelente impermeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio,
- Adequada resistência mecânica e resistência à influência em temperaturas elevadas,
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula,
- Não deve ter reação ou inter-difusão entre os interconectores e os outros componentes,
- Fácil fabricação e modelagem,

Seguindo estas especificações, os materiais utilizados para fabricação de interconectores do tipo SOFC, baseiam-se em materiais cerâmicos e ligas metálicas resistentes a corrosão. Nas HTSOFC que operam entre 800 °C e 1000 °C, um dos materiais cerâmicos mais utilizados é a cromita de lantânio (LaCrO_3) [38], que possui alta condutividade elétrica, boa estabilidade química, alta resistência à degradação em atmosfera oxidante e redutora [39]. No entanto, seu alto custo de fabricação, dificuldades de processo para formas mais complexas e mecanicamente frágeis [7], fazem com que o interesse pelos interconectores de materiais cerâmicos diminua.

Nas células a combustível de temperatura intermediária, a temperatura de operação é reduzida para uma faixa de 600 °C a 800 °C, possibilitando a substituição de materiais cerâmicos por materiais metálicos na fabricação dos interconectores, reduzindo significativamente o custo de fabricação desse componente [8], melhorando a estabilidade mecânica, a condutividade elétrica e térmica, e facilitando a fabricação de geometrias complexas [9].

Entre os materiais metálicos que mais se destacam na fabricação de interconectores estão os aços inoxidáveis ferríticos, os quais apresentam boas propriedades como coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com outros

componentes da ITSOFC, resistência à oxidação, resistência mecânica e baixo custo (Tabela 3).

Tabela 3. Propriedades das ligas metálicas em diferentes grupos, para aplicação em interconector em ITSOFC [8].

Ligas	CET $\times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (800 °C)	Resistência a oxidação	Resistência Mecânica	Custo
Aço Inox Ferrítico	11,5 - 14	Muito boa	Média	Baixo*
Aço Inox Austenítico	18 - 20	Excelente	Muito Alta	Baixo - Médio
Ligas Fe-Ni-Cr	15 - 20		Alta	Muito Alto
Ligas Ni(Fe)-Cr	14 - 19			Alto**

*Custo de 2 US\$/Kg **Custo de 38 a 45 US\$/Kg, Fonte [40].

Outra vantagem da utilização das ligas à base de Fe-Cr em relação a outras ligas, como ligas de Al e Si, é que estas ligas, mesmo apresentando melhor resistência à oxidação, quando expostas ao ar ou água, formam óxidos espontaneamente, Al_2O_3 e SiO_2 , que possuem menor condutividade elétrica do que o Cr_2O_3 , como mostrado na Tabela 4. Isto faz com que o aço inoxidável ferrítico seja um ótimo candidato para usos como interconector metálico para ITSOFC [9,41,42].

Tabela 4. Condutividade dos óxidos [41]

Óxido	Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot m$) a 25 °C	Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot m$)
SiO_2	1×10^{14}	7×10^6 a 600 °C
Al_2O_3	3×10^{14}	5×10^8 a 700 °C
Cr_2O_3	$1,3 \times 10^3$	1×10^2 a 800 °C
NiO	1×10^{13}	5 – 7 a 900 °C

3.3.1.1. Aço inoxidável Ferrítico

O aço inoxidável ferrítico tem sido utilizado em diversas aplicações e vem ganhando destaque na aplicação como interconectores de células a combustível de temperatura intermediária ITSOFC, devido as suas propriedades [9,43].

Em se falando em resistência à oxidação, as ligas de níquel, apresentam melhor desempenho ao aço inoxidável ferrítico, no entanto seu coeficiente de expansão térmica são maiores (Tabela 3), podendo ocasionar tensão térmica, vindo a fissurar a célula, devido à incompatibilidade entre conectores e demais componentes. Seguindo nesta mesma característica, estão os aços inoxidáveis austeníticos, que devido a sua estrutura cristalina, cúbico de face centrada (CFC), apresentam maiores coeficientes de expansão térmica (Tabela 3), e ainda em relação aos aços inoxidáveis ferrítico, os austeníticos apresentam menores condutividades elétricas e maiores custos.

Nas ligas contendo cobalto, que possuem alta resistência à oxidação, seu alto custo desfavorece sua utilização.

Os aços inoxidáveis ferrítico são ligas compostas basicamente de ferro e cromo, com teores de 10,5% a 27% de cromo conferindo a estas ligas boa resistência à corrosão. Sua microestrutura possui outros elementos, como alumínio, nióbio, molibdênio e titânio, constituindo a fase ferrita, solução sólida de carbono em ferro α , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente [44]. O elemento cromo exerce grande influência na estabilidade da fase ferrita. As ligas ferríticas apresentam boa competitividade devido a seu baixo custo, devido a pouca quantidade de níquel [44]. Esses elementos adicionados na liga tem a função de inibir a formação de precipitados e a formação da fase austenita (fase com estrutura cúbica de face centrada – CFC, não sendo endurecida com tratamento térmico) durante o aquecimento. A fase austenita pode ter um efeito benéfico de retardar o crescimento do grão, que afeta a fragilidade, contudo, esta fase tende a se transformar em martensita durante o tratamento térmico [44].

Os aços inoxidáveis ferrítico AISI 430, formam uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) quando exposto ao ar ou água, entretanto, esta camada de óxido de cromo formado no decorrer de seu funcionamento, prejudica o desempenho da célula a combustível, pois este óxido permite a volatilização do cromo, envenenando o catodo e aumentando à resistência elétrica, provocado pela própria camada de óxido formada [45,46,47]. Este envenenamento do cromo no catodo é ocasionado devido ao vapor CrO_3 liberado na formação do Cr_2O_3 exposto a temperaturas superiores a 600 °C ao ar, sendo agravado na presença de pequena quantidade de vapor de água contida no ar [41,48,49].

A camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) criada na superfície do aço inoxidável ferrítico, cresce de forma contínua durante toda operação da célula a combustível, proporcionando um aumento na resistência elétrica, sendo a espessura do óxido proporcional à resistência oferecida, sendo que esta resistência elétrica está relacionada com a taxa de crescimento e a adesão da camada de óxido [50]. Outro fator que aumenta a resistência elétrica é o deslocamento da camada de óxido (Cr_2O_3) e o substrato do aço inoxidável ferrítico, ocasionado pela tensão térmica compressiva desenvolvida pela diferença do coeficiente de expansão térmica do óxido com a liga metálica durante o resfriamento [51].

Para que o aço inoxidável ferrítico possa ser utilizado como interconectores de células a combustível de temperatura intermediária ITSOFC, é necessário modificar a superfície do metal [12]. Para modificar a superfície do metal, alguns materiais são usados como revestimento, a fim de minimizar o crescimento da camada de óxido de cromo, melhorar a condutividade elétrica, melhorar a adesão da camada de óxido com o metal, evitando assim a migração do cromo. Dentre os principais materiais mais utilizados como revestimento, estão: óxidos de elementos reativos, perovskitas e espinélios [43,48].

Em proteção ao substrato metálico que contém cromo, como no caso do aço inoxidável, os elementos reativos La, Nd, Sm, Gd, Yb, Y, Pr e Ce, promovem os seguintes efeitos: reduzem a quantidade de cromo necessária na liga para formar uma camada de óxido de cromo contínua, reduzem 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 de oxigênio para o interior do óxido. Outro fato importante, é que a presença desses elementos aumentam 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 [52].

Os óxidos do tipo perovskitas possuem a fórmula básica ABO_3 e tem estrutura ideal cúbica, onde A e B são cátions de diferentes tamanhos, onde A como metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras, e B com menor raio iônico, como metal de transição. Um grande número de elementos possibilita uma grande variedade de família de perovskitas com diferentes aplicações [53]. Sua composição varia pela ampla faixa de dopagem nos sítios da estrutura, sendo constituído por diferentes propriedades físicas

e químicas [54]. Os materiais que mais são utilizados para aplicação como revestimento são a cromita de lantânio (LCr; LaCrO_3), cromita de lantânio dopada com estrôncio (LSCr, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$), manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSC; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSC; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) e ferrita de lantânio dopada com estrôncio (LSF; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$) [11,43,55]. Contudo, há trabalhos anteriores realizados no LAPEC [11], relataram que em temperaturas elevadas os revestimentos do tipo perovskitas sofrem degradação, comprometendo a proteção contra oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos. Neste sentido, vem sendo proposto à utilização dos óxidos do tipo espinélio [12].

Os óxidos do tipo espinélios possuem uma fórmula geral AB_2O_4 , englobando mais de 20 compostos. As propriedades térmicas e elétricas de uma grande variedade de espinélios binários contendo Al, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn vêm sendo estudadas [43,56]. Ultimamente os óxidos do tipo espinélio estão sendo estudados e utilizados como revestimento aplicado sobre o aço inoxidável ferrítico, pelo fato destes óxidos possuírem características que diminuem a volatilização do cromo, diminuem o crescimento da camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) e aumenta a condutividade elétrica da camada de óxido [57]. Estudos vêm utilizando vários tipos de espinélios, onde se destaca os principais sistemas, como Co_3O_4 [58], NiCo_2O_4 [59], CoFe_2O_4 [60], $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$ [61,62], NiFe_2O_4 [12,63].

Neste sentido, para proteção do aço inoxidável ferrítico, utilizado como interconector em células a combustível de temperatura intermediária (ITSOFC), serão utilizados os óxidos do tipo espinélio de NiFe_2O_4 .

3.4. Proteção para interconectores para alta temperatura

3.4.1. Espinélio

Óxidos com estrutura do tipo espinélio estão sendo há muito tempo investigados pelo fato de que suas características possibilitarem uma ampla gama de aplicações, como materiais magnéticos, semicondutores, pigmentos e refratários e também uma variedade de propriedades elétricas, magnéticas, catalíticas e ópticas interessante. Além disso, sua estrutura permite o uso como referência para estudos que exploram a alta estabilidade de íons em concentrações octaédrica e tetraédrica, sem falar que muitos deles são estáveis termicamente até 1400 °C [64].

O grupo de espinélio, de fórmula AB_2O_4 , na maioria dos casos, o elemento A representa um íon bivalente de metal e o elemento B representa um íon de metal trivalente. Os cátions A e B abrangem uma larga variedade de átomos, onde os sítios de A podem ser ocupados por íons como magnésio, cobalto, ferro, níquel, manganês, zinco ou chumbo, enquanto que os sítios do elemento B podem ser ocupados por elementos como alumínio, ferro, cromo e manganês. Alguns metais de transição como Fe, Cr e Mn, podem se posicionar em sítios tanto do elemento A quanto de B [64].

Em um composto com estrutura do tipo espinélio, há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica de face centrada, destes 64 são interstícios tetraédricos e o restante, 32 são interstício octaédrico. Entretanto, apenas 24 destes interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. Desta forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura que, conceitualmente, poderia conter um cátion [65]. Observamos na Figura 4 a estrutura do espinélio.

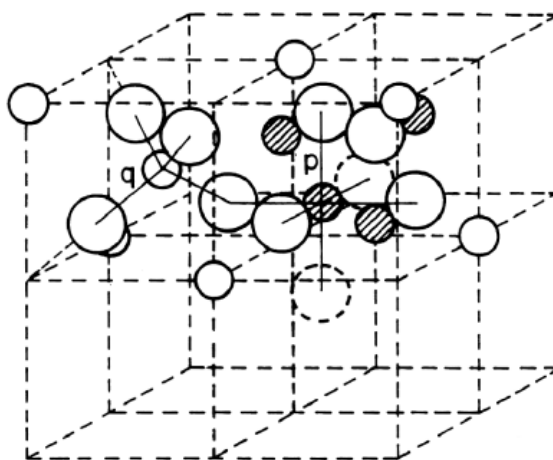


Figura 4. Modelo estrutural do espinélio: (p) ordenados octaedricamente, (q) ordenados tetraedricamente [65].

Os espinélio podem ser distinguidos em dois tipos: espinélio normal (AB_2O_4) e o inverso ($B(AB)O_4$). No espinélio normal, todos os íons de B^{3+} estão em uma ordenação octaédrica, com uma simetria local $D3d$, e todos os íons de A^{2+} estão em uma coordenação tetraédrica com uma simetria local Td . Desta forma, a fórmula geral pode ser escrita como $(A)[B_2]O_4$ para a célula cúbica onde $()$ e $[\]$ denotam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Desta forma, o espinélio normal é escrito como segue $A_{tet}B_{2oct}O_4$. Se os íons A e a metade dos íons B trocam de posição. O espinélio inverso

é obtido como $Btet[AB]octO_4$, podendo ser escrito pela fórmula $(B)[AB]O_4$. O A^{2+} e o B^{3+} ocupam os sítios octaédricos em proporções iguais. Entre estes dois extremos existem a fase intermediária com distribuição randômica de cátions [65].

Os óxidos do tipo espinélio com composições Fe-Ni tem sido estudadas para aplicações em dispositivos eletroquímicos de temperaturas intermediárias, como por exemplo, em células a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias [13,63].

GENG *et al.* [63] estudaram a aplicação de revestimento de Fe-Ni sobre o aço inoxidável ferrítico utilizando a técnica de eletrodeposição. Após ensaios de oxidação na temperatura de 800 °C por três semanas ao ar, os revestimentos metálicos foram basicamente oxidados a $NiFe_2O_4$ e Fe_2O_3 , mostrando boa estabilidade e aderência ao substrato. Eles atuaram como barreira protetora para reduzir a evaporação do Cr e melhoram significativamente o desempenho elétrico do espinélio em relação ao óxido de cromo (Cr_2O_3).

3.5. Obtenção dos Espinélios: Eletrodeposição

Os espinélios podem ser obtidos por diversas técnicas: sol-gel, deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition, CVD*), deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition, PLD*), plasma spray (*plasma spraying*), *screen printing and slurry coating*, *large area filtered arc deposition*, *sputtering*, *spray-pirólise* e eletrodeposição [43,48]. Neste trabalho a técnica a ser estudada é a eletrodeposição.

A eletrodeposição é um processo pelo qual a deposição se dá a partir de uma reação química, através da transferência de carga de uma interface eletrodo/eletrólito onde ocorrem reações químicas, resultando em um material sólido depositado no eletrodo. A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações, desde que os depósitos obtidos apresentem propriedades convenientes, como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas, etc. Essas características apresentadas, vão depender da composição química e da microestrutura obtida em revestimentos do metal tratado. Sendo assim, os processos de eletrodeposição vêm sendo intensivamente estudados [66] com o intuito de adquirir propriedades que melhorem o desempenho de microestruturas e composição para diversas aplicações.

Para que ocorra a eletrodeposição com as características físicas e químicas desejadas é necessário inicialmente entender o processo de eletrodeposição, para isso é importante salientar que são grandes o número de variáveis presentes na técnica de eletrodeposição, como: concentração dos metais no banho, agentes complexantes, pH da solução, densidade de corrente, temperatura do banho, tipo de substrato, eficiência da corrente e agitação da solução. Segundo Brenner [67], o processo de eletrodeposição de ligas metálicas poderia ser dividido em duas categorias: codeposição normal e anormal. A primeira tem como característica o fato de os teores relativos dos metais na liga estarem quantitativamente relacionados aos potenciais de equilíbrio dos metais em solução. Isso significa que o metal cujo potencial é mais reativo se deposita em maiores quantidades na liga. Na segunda categoria a classificação termodinâmica dos metais não se reflete a sua composição.

De todas as categorias citadas a cima, Brenner [67] subdividiu os processos de eletrodeposição em cinco tipos: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala e induzida. Os tipos de eletrodeposição codeposição regular, irregular e de equilíbrio, podem se encaixar no tipo normal de codeposição, e nos casos anômalas e induzidas podemos classificar como anormais. De todas estas, as que serão detalhadas são a codeposição regular e a codeposição anômala, que frequentemente são observadas nas ligas compostas por metais do grupo do Fe.

- Codeposição regular é caracterizada por ser controlada por difusão. As variáveis do banho eletrolítico sobre a composição dos filmes obtidos são determinadas pela concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica. O aumento da concentração da camada de difusão acaba aumentando o teor do metal mais nobre, como por exemplo: aumento da concentração metálica total no eletrólito, diminuição da densidade de corrente e agitação. A codeposição regular ocorre mais provavelmente em eletrólitos mais simples, mas também pode ocorrer em soluções mais complexas [67].
- Codeposição anômala se caracteriza pelo metal menos nobre se depositar preferencialmente no metal mais nobre. A codeposição anômala ocorre sob certas condições de concentração e das variáveis de deposição, este tipo de codeposição pode ocorrer em eletrólitos contendo sais simples ou íons metálicos complexos. O fenômeno de codeposição anômala é

comumente associado à eletrodeposição de ligas que contêm pelo menos um metal do grupo do Fe (Fe, Ni e Co) [67].

A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções fazem com que seja induzida a codeposição, mesmo no caso em que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos [67].

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição, a próxima etapa a ser controlada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na eletrodeposição. Estas variáveis são de dois tipos: a) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e b) variáveis de operação, como densidade de corrente, temperatura e agitação [67].

Landolt [68] propôs três principais mecanismos de eletrodeposição de ligas que explicam os principais tipos de deposições proposto por Benner. Landolt na década de 90 se mostrava envolvido em uma série de estudos relacionados a processos de eletrodeposição de ligas, assim como Brenner na década de 60.

A partir deste trabalho os sistemas de eletrodeposição passaram a ser classificados como:

- Sistemas acoplados por transporte de massa (onde a corrente parcial de um metal depende do transporte de massa do outro);
- Sistemas acoplados por transferência de carga (onde as correntes de deposição de cada metal são dependentes uma da outra);
- Sistemas não interativos (onde as correntes de deposição de cada metal são independentes uma da outra).

A teoria apresentada por Landolt [68], esta baseada na teoria de potencial misto e nos processos que envolvem a reação de eletrodeposição, como o fenômeno de transferência de elétrons e a difusão dos íons até a superfície do eletrodo.

A Figura 5 é um modelo esquemático do fenômeno que ocorre na interface/solução durante um processo de eletrodeposição. Para se obter eletrodepósitos com características desejadas, devemos compreender estes fenômenos. A região de interface é conhecida como dupla camada elétrica, sendo nesta região, o valor do potencial eletrostático difere do potencial dos íons no interior da solução. Nesta camada é que ocorrem todas as reações de transferência de carga, e a espessura é na ordem de nanômetros [68].

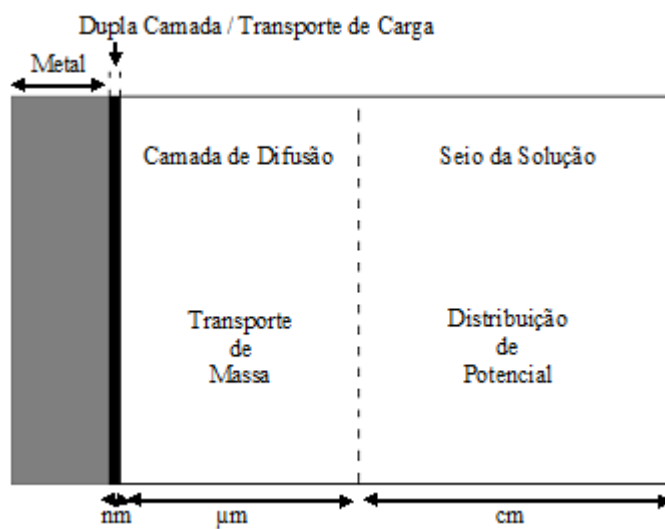


Figura 5. Representação esquemática dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no processo de eletrodeposição [adaptado de 68].

A obtenção de depósitos com as características desejadas só é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição, como já mencionado anteriormente. Os principais parâmetros a serem controlados são: a concentração das espécies a serem reduzidas/oxidadas; o pH e a temperatura da solução e o potencial ou a corrente de deposição. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos [13]. Estes parâmetros agem diretamente ou indiretamente no processo de eletrodeposição. Tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos [67].

3.5.1. Eletrodeposição do grupo do Fe

Conforme descrito em capítulos anteriores, a obtenção de ligas por eletrodeposição a partir dos metais do grupo do Fe é um processo de grande importância tecnológica, sendo que esta liga compõe um dos principais exemplos de codeposição anômala [69].

Quando Brenner [67] investigava a eletrodeposição da liga Fe-Ni observou uma inversão nos valores da densidade de corrente parcial de Fe e Ni, calculada a partir da corrente total da liga, em comparação às correntes obtidas para a eletrodeposição dos metais individualmente. Neste caso a corrente parcial do ferro obtida a partir da liga foi maior do que a corrente do ferro obtida durante a eletrodeposição de ferro, embora se esperasse que o níquel por ser um metal mais nobre apresentasse maior corrente parcial. Essa inversão se dá pelas características da codeposição anômala: a inibição da deposição do metal mais nobre durante a codeposição.

Dahm e Croll [70] investigaram a influência do pH da superfície do catodo sobre o processo de codeposição. Observaram que a eletrodeposição da liga Ni-Fe seria acompanhada de aumento de pH na interface, sendo este capaz de alcançar valores suficientes para formar hidróxidos metálicos sobre a superfície do eletrodo de trabalho, variando o pH durante o processo. Foi observada uma relação entre a elevação do pH interfacial e a diminuição da velocidade de redução do Ni, esse aumento do pH provocaria a precipitação de Fe(OH)_2 e Ni(OH)_2 sobre a superfície do eletrodo.

A redução de Ni^{2+} ocorreria devido à adsorção preferencial de Fe(OH)_2 , formado pela alcalinização da superfície do eletrodo. Essa espécie bloqueia a descarga dos íons de Ni, mas não inibiria a redução do Fe, resultando em um maior teor de ferro na liga. Na literatura são encontradas diversas controvérsias no que diz respeito à codeposição anômala da liga Fe-Ni, principalmente sobre a necessidade de uma alcalinização da superfície do eletrodo para que ocorra o fenômeno de codeposição anômala.

Para Horkans [71], a quantidade de Fe nos depósitos está associada ao aumento na densidade de corrente, sendo este aumento responsável pela evolução de H_2 , aumentando assim o pH, que desta forma precipita a espécie Fe(OH)_2 , provocando a inibição da redução de Ni^{2+} e um aumento na quantidade de Fe na liga.

Yin e Lin [72] investigaram os efeitos do ácido bórico (H_3BO_3) na eletrodeposição da liga Fe-Ni. Foi observado que a presença do ácido bórico facilita a redução do Fe, agindo como uma membrana seletiva que bloqueia as espécies intermediárias à redução de Ni e facilita a deposição do Fe, resultando num aumento do teor do metal menos nobre na liga.

Contudo, apesar da grande importância da codeposição anômala e individual dos metais do grupo do Fe (níquel, cobalto, ferro), não existe ainda uma certeza única sobre os mecanismos de eletrodeposição, e muito menos um modelo que descreva todos os aspectos referentes ao processo. Dentro deste contexto o objetivo do trabalho foi estudar sistematicamente o mecanismo de codeposição da liga Fe-Ni em soluções de sulfatos e cloretos, afins que após as amostras serem tratadas termicamente, formarem um óxido barreira do tipo espinélio para proteger o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 para uso em células a combustível de temperaturas intermediárias.

3.5.2. Influência dos parâmetros de eletrodeposição

A eletrodeposição, como vimos, é uma técnica sensível a vários fatores. Diversos parâmetros, internos e externos acabam influenciando o processo, como [67]:

- Potencial ou corrente de deposição – é o potencial (ou corrente) onde ocorre a deposição no substrato das espécies na composição desejada. Podendo ser utilizado o modo potencioestático, onde o potencial é constante ou o modo galvanostático, onde a corrente é constante.
- Concentração das espécies a serem oxidadas ou reduzidas – A composição do eletrólito, sendo função da concentração dos reagentes, será responsável pela composição do depósito.
- pH – O pH afeta a quantidade de íons metálicos disponíveis na solução, assim como na composição da liga metálica depositada.
- Temperatura da solução – influi na velocidade de difusão dos íons do eletrólito, assim como na difusão dos átomos já reduzidos na superfície do substrato.
- Agitação da solução – Favorece a manutenção do pH na interface eletrólito/substrato e a difusão dos íons.
- Campo magnético – A aplicação de um campo magnético externo longitudinal pode impor durante a deposição uma orientação de crescimento do filme podendo aumentar sua maciez magnética [73].

Os parâmetros mostrados a cima, agem de maneira direta ou indireta nos processos de eletrodeposição, influenciando nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos. Desta maneira, é fundamental o controle de todos os parâmetros do processo para que consiga atingir o depósito com as características desejadas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os revestimentos estudados neste trabalho foram obtidos pela técnica de eletrodeposição. O substrato utilizado foi o aço inoxidável ferrítico AISI 430. Nesta seção serão abordados os detalhes do processo de produção das amostras, como preparação do substrato, preparação do banho de eletrodeposição, parâmetros da eletrodeposição e tratamento térmico para formação da fase espinélio. Na Figura 6 segue o fluxograma de todo o processo.

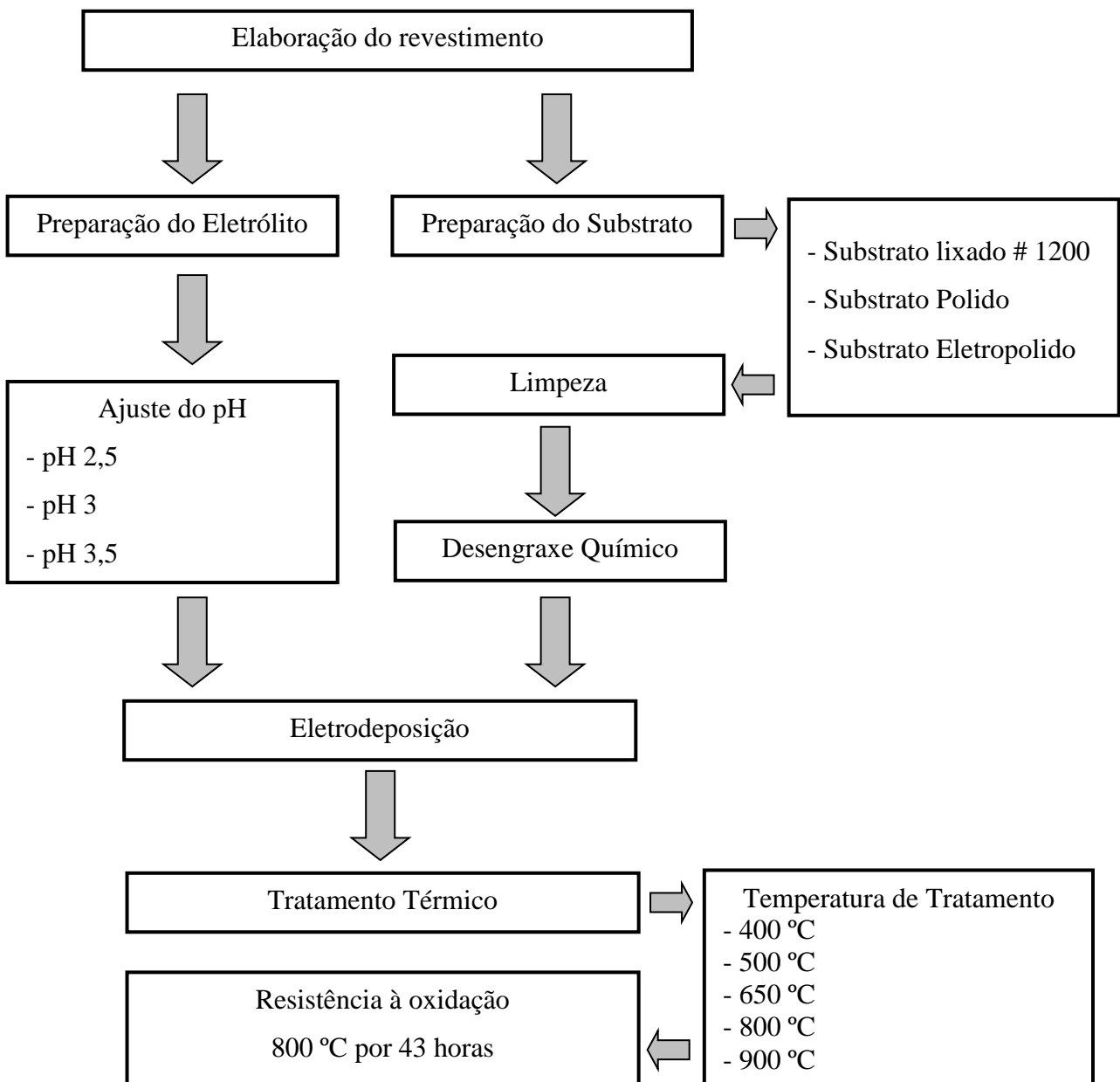


Figura 6. Fluxograma do processo.

4.1. Influência do pré-tratamento do substrato metálico

Neste trabalho foi utilizado como substrato o aço inoxidável ferrítico AISI 430. A composição química da liga foi fornecida pelo fornecedor Aços Riograndense LTDA e mostrada na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430 (% massa).

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Co	Al	Nb	Fe
16,03	0,05	0,32	0,4	0,01	0,26	0,018	0,001	0,02	Bal.

Para o processo de eletrodeposição, as amostras foram cortadas com dimensão de 20x20x1 mm.

Para a obtenção do revestimento, as amostras de aço inoxidável ferrítico AISI 430 foram preparadas conforme mostra na Tabela 6.

Tabela 6. Pré-tratamento superficial das amostras.

Amostra	Preparação do substrato
Lixada	Substrato lixado # 1200
Polida	Substrato lixado # 1200 e Polido mecanicamente com pasta de diamante de 1 μ m
Eletropolida	Substrato lixado até a grana # 600 e eletropolida

A amostra eletropolida foi lixada até a grana # 600 e posteriormente eletropolida, utilizando uma solução ácida cuja formulação está sendo patenteada, aplicando 150 V por 10 minutos.

Após o preparo do substrato as amostras seguiram um processo bastante criterioso com o intuito de garantir a retirada completa de impurezas aderidas ao substrato, como segue abaixo:

- Lavagem com água deionizada;
- Limpas em ultrassom com acetona por 5 minutos;
- Lavagem novamente com água deionizada;
- Desengraxadas quimicamente com detergente a 55 °C por 10 minutos;
- Lavagem novamente com água deionizada;

- Secagem com ar forçado a temperatura ambiente.

4.2. Obtenção dos revestimentos à base de Fe-Ni por eletrodeposição

O preparo das soluções de Fe-Ni utilizadas na eletrodeposição baseou-se na dissolução dos sais listados na Tabela 7 em água. A composição empregada foi baseada na composição apresentada na literatura [63].

Não foi utilizado qualquer tipo de estabilizador específico para o eletrólito empregado para a eletrodeposição da liga Fe-Ni, embora alguns autores tenham mencionado a necessidade de sua utilização [13].

Tabela 7. Composição da solução.

Substância	Fórmula Química	Concentração (g/L)
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ .6H ₂ O	40
Cloreto de Níquel	NiCl ₂ .6H ₂ O	5
Sulfato de Ferro	FeSO ₄ .7H ₂ O	20
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	10

Para avaliação do efeito do pH na eletrodeposição foram obtidos revestimentos a partir de eletrólitos com diferentes valores de pH (2,5; 3 e 3,5). Para o ajuste de pH foi utilizado uma solução ácida com HCl.

Para o processo de eletrodeposição foi utilizada uma célula eletroquímica de dois eletrodos, empregando-se placas de níquel como ânodo e os substratos de aço inoxidável ferrítico como cátodo. A distância entre os eletrodos foi mantida constante em todos os experimentos.

Os eletrodos foram conectados em uma fonte marca Minipa, modelo MPC-303DI, onde foi aplicada uma corrente constante e monitorado o potencial pelo tempo, a Figura 7, mostra a representação esquemática do sistema empregado.

Para a eletrodeposição da liga Fe-Ni sobre as amostras de aço inoxidável ferrítico, foi utilizado um béquer contendo 500 ml do banho de Fe-Ni, temperatura de 60 °C, com agitação magnética. Aplicou-se a densidade de corrente de 5,5 mA/cm² durante 60 minutos.

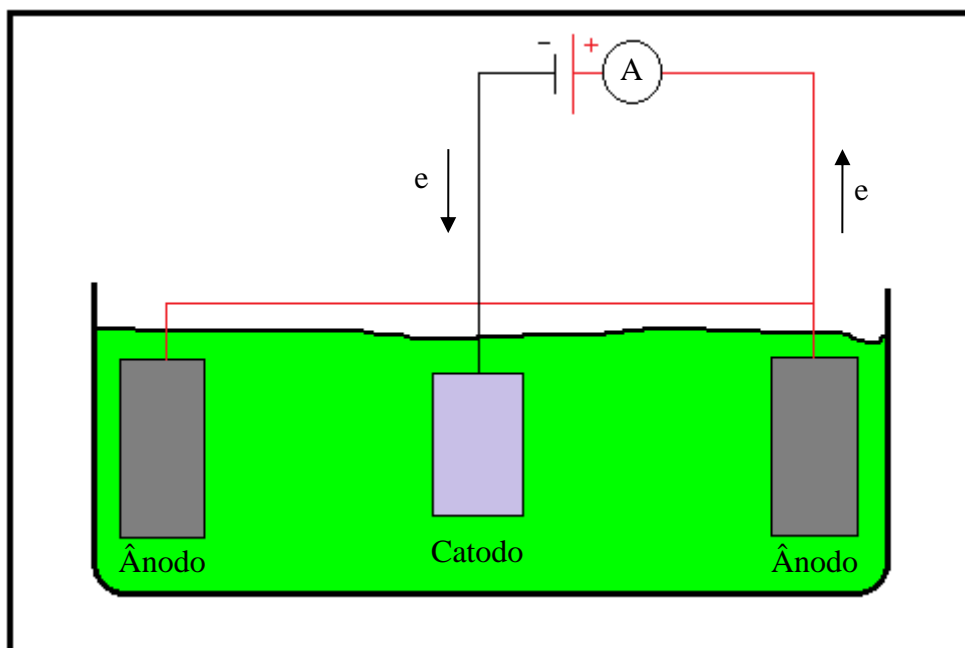


Figura 7. Célula eletroquímica utilizando o método galvanostático.

4.3. Tratamento térmico do revestimento para formação do espinélio

Os revestimentos foram tratados termicamente em cinco diferentes temperaturas 400, 500, 650, 800 e 900 °C, ao ar em um forno do tipo mufla, com controlador programável de temperatura (marca Novus, modelo N1200) A taxa de aquecimento foi de 5 °C por minuto, com tempo de permanência de 120 minutos. As amostras foram resfriadas ao forno.

Essa variação de temperatura de tratamento foi realizada com o objetivo de observar o efeito da temperatura sobre a formação do espinélio.

4.4. Caracterização morfológica e estrutural dos revestimentos

A caracterização morfológica dos revestimentos obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio modelo JSM 6510LV, marca JEOL. Foram observadas as superfícies dos substratos revestidos, como depositados e tratados termicamente, em corte transversal a fim de verificar a espessura do revestimento. A caracterização estrutural dos substratos sem revestimento e com revestimento, antes e após o tratamento térmico e ensaio de oxidação, também foi realizada empregando-se a técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando um raios-X

analítico modelo X'Pert-MPD da Philips. A radiação utilizada foi $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA.

Para avaliar a rugosidade superficial dos substratos com diferentes pré-tratamentos superficiais (Tabela 6), os revestimentos foram caracterizados por um perfilômetro de contato, modelo CETR – PRO5003D. Para cada amostra foram selecionadas três áreas diferentes e realizado uma média. Esta caracterização permitiu quantificar R_a (rugosidade média), R_z (rugosidade pico-a-pico) e R_{ms} (rugosidade quadrática média).

A molhabilidade foi caracterizada em um equipamento montado no laboratório LAPEC (Laboratório de pesquisa em corrosão – UFRGS). A molhabilidade é avaliada pelo ângulo de contato do líquido com a superfície sólida, que quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade, isto é, mais o líquido molha a superfície sólida em contato. Como líquido, foi utilizado água.

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (MEV/EDS marca JEOL, modelo JSM 6510LV), utilizando uma voltagem de 20 kV, foi empregada para a caracterização química dos revestimentos. A caracterização morfológica e química foi realizada em amostras de topo, em cortes transversais, tanto tratada termicamente, como somente eletrodepositadas, e após o ensaio de oxidação.

4.5. Caracterização quanto à aderência

Para a caracterização quanto à aderência do revestimento eletrodepositado, foi utilizado a técnica de dobramento de 180° . Para esta técnica, a amostra é dobrada com ângulo de 180° e verificado a aderência do revestimento na superfície do substrato. A ausência de fissuras ou deslocamento no filme demonstra que o mesmo obteve uma boa aderência.

4.6. Resistência à oxidação

O ensaio de oxidação foi realizado em atmosfera ao ar a uma temperatura de 800°C e taxa de aquecimento de 10°C por minuto num período de 43 horas em um forno do tipo mufla. O ganho de massa das amostras foi medido através de pesagens antes e após o ensaio, onde foram verificadas as diferenças entre a massa final e inicial em uma balança da marca SARTORIUS, modelo BP210D com uma precisão de 0,00001g. Para

cada sistema (substrato lixado e substrato com revestimento de espinélio) foram utilizadas duas amostras e o resultado apresentado corresponde à média do resultado obtido para cada amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Obtenção do revestimento Fe-Ni

Influência do pré-tratamento superficial:

A partir da Figura 8a está apresentada a morfologia do aço inoxidável ferrítico AISI 430 após o processo de lixamento utilizando a lixa d'água SiC até a grana # 1200. Na Figura 8b, observamos a morfologia da superfície da amostra polida com pasta de diamante de 1 μm e limpa com álcool, posteriormente lavada em ultrassom com acetona, desengraxada quimicamente e seca com ar frio. Na da Figura 8c é apresentada a morfologia superficial da amostra eletropolida.

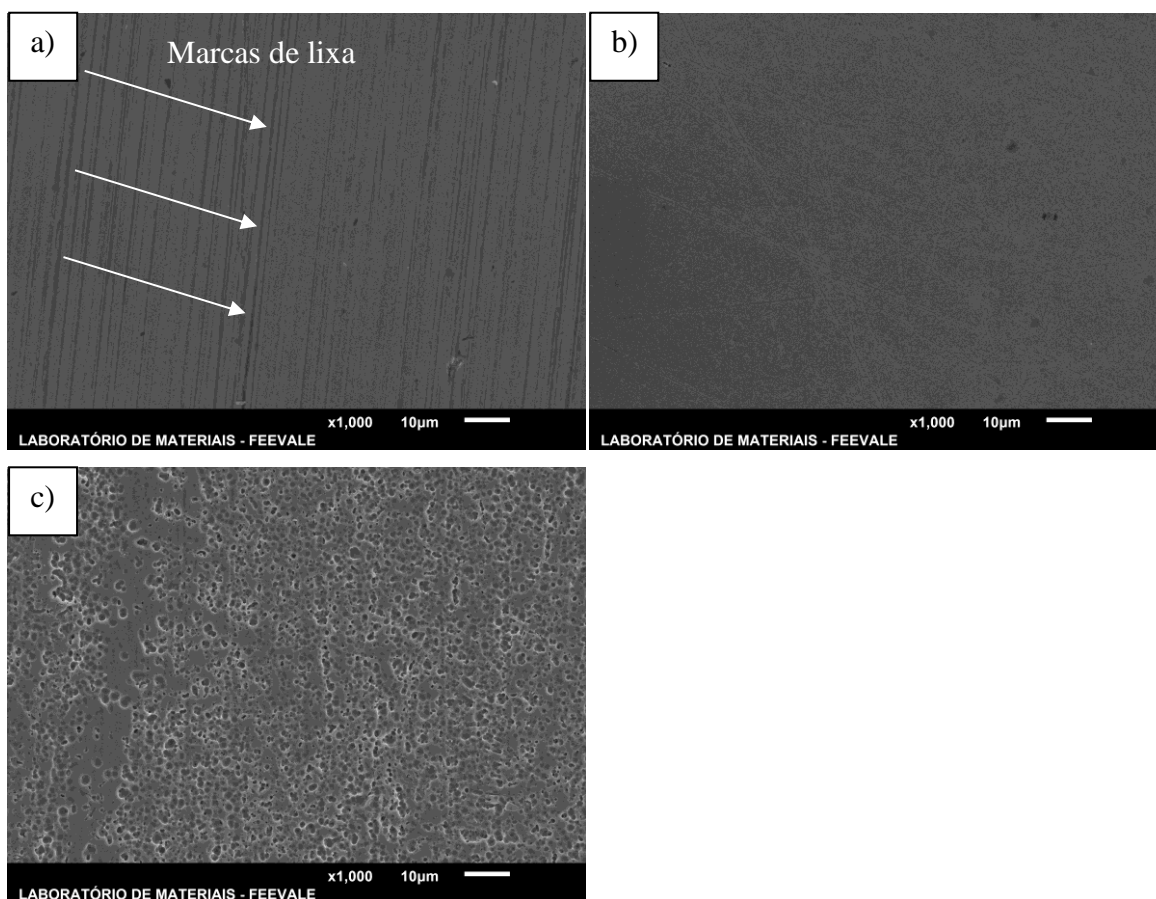


Figura 8. Morfologia de topo do substrato: a) Lixado, b) Polido e c) Eletropolido.

Como se pode observar (Figura 8) o pré-tratamento tem importante influência sobre a morfologia do substrato. Enquanto na amostra lixada (Figura 8a) observam-se as marcas contínuas de lixa ao longo do substrato, na amostra eletropolida (Figura 8c) observa-se uma texturização pontual agrupada e na amostra polida mecanicamente (Figura 8b) percebe-se uma maior regularidade do substrato.

A partir da Figura 9, Figura 10 e Tabela 8 é possível observar a rugosidade dos substratos com diferentes pré-tratamentos. Como pode-se observar os maiores valores de rugosidade foram observados para a amostra eletropolida seguida pela amostra lixada e polida mecanicamente.

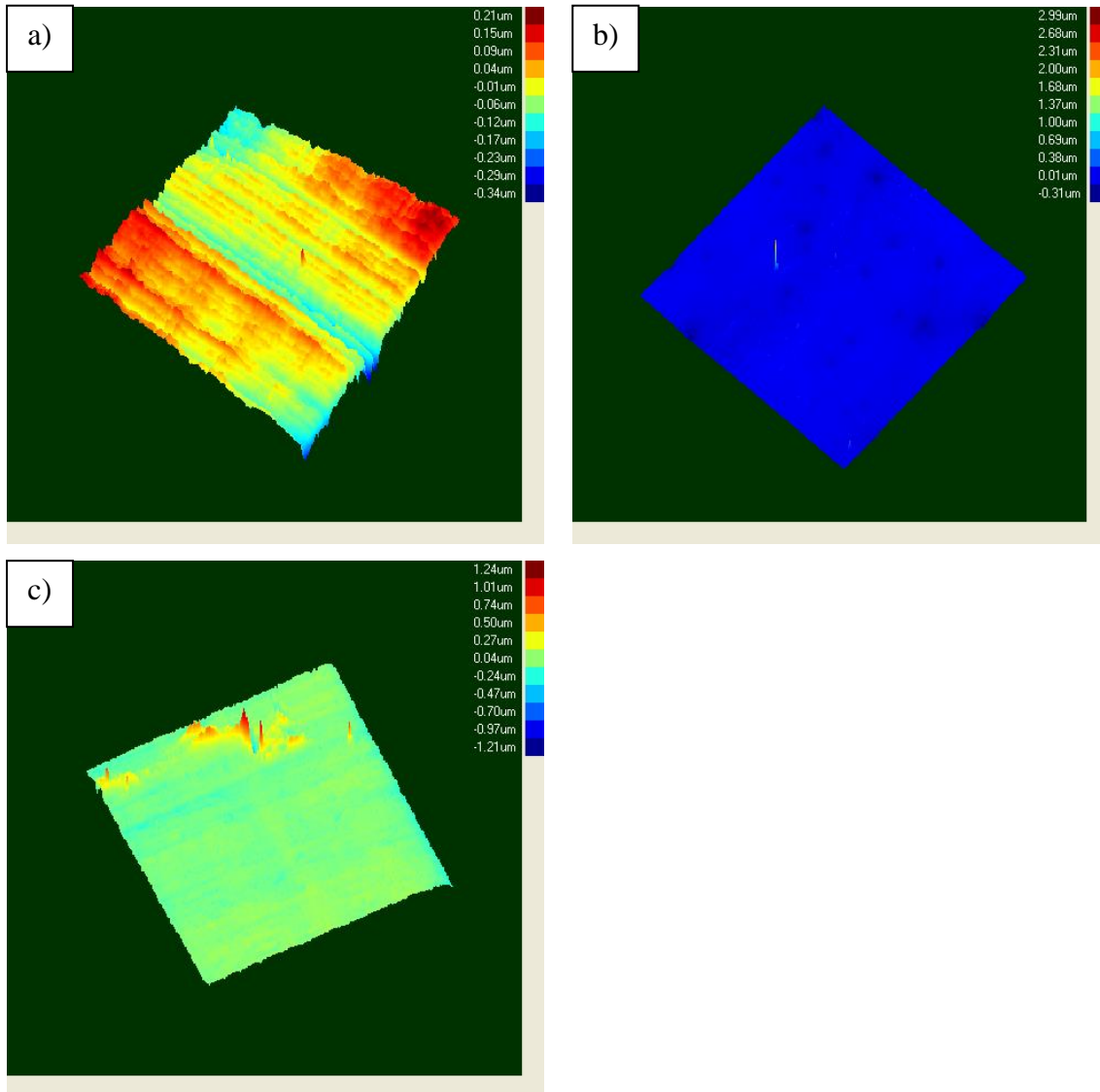


Figura 9. Imagem tridimensional do substrato: a) Lixado, b) Polido e c) Eletropolido.

Tabela 8. Análise de rugosidade dos substratos.

Amostra	Ra (μm)	Rms (μm)	Rz (μm)
Lixada	0,02 ± 0,002	0,03 ± 0,033	0,29 ± 0,117
Polida	0,02 ± 0,001	0,02 ± 0,001	0,15 ± 0,020
Eletropolida	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,015	0,51 ± 0,111

Os valores do desvio de rugosidade são dados por cálculos e o equipamento não possui precisão para essa ordem de grandeza, portanto as variações obtidas abaixo da segunda casa decimal após a virgula devem ser considerados zero.

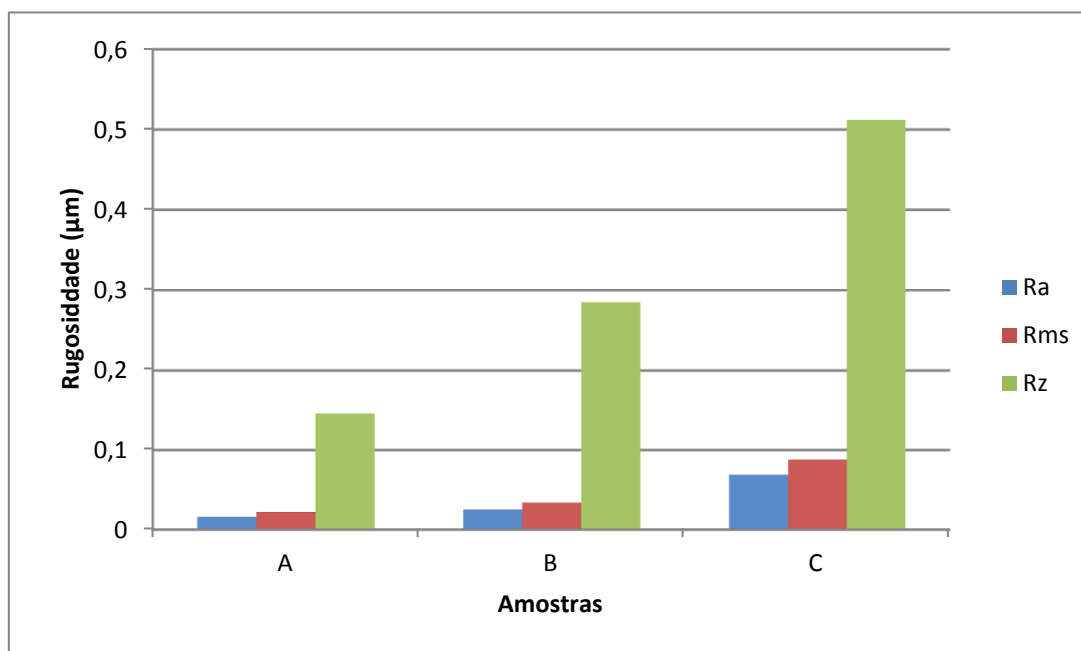


Figura 10. Rugosidade dos substratos com diferentes pré-tratamentos superficiais: a) Amostra Polida, b) Amostra Lixada e c) Amostra Eletropolida.

Considerando que o pré-tratamento superficial influencia na adesão do revestimento e que o aumento da rugosidade do substrato deve contribuir para o ancoramento mecânico do revestimento, esperava-se que os revestimentos obtidos sobre a amostra eletropolida tivessem maior adesão. Contudo, outro fator que exerce influência sobre a adesão e formação dos revestimentos obtidos por eletrodeposição é a molhabilidade do substrato. Nesse sentido, com objetivo de avaliar a molhabilidade do substrato, foram realizadas medidas do ângulo de contato.

Na Figura 11 e

Tabela 9, estão mostrados os resultados da análise de ângulo de contato para os diferentes pré-tratamentos superficiais (Tabela 6). Foi possível observar que o ângulo de contato ficou semelhante para a amostra lixada e para a amostra polida. No entanto, a amostra eletropolida foi a que apresentou o menor valor para o ângulo de contato. Esses resultados mostram que todas as superfícies apresentaram, independentemente do pré-tratamento empregada, um comportamento hidrofílico (ângulo menor que 90°), o que favorece a molhabilidade da superfície pelo eletrólito e conseqüentemente a deposição

regular do filme. Contudo, o substrato eletropolido foi o que apresentou maior molhabilidade.

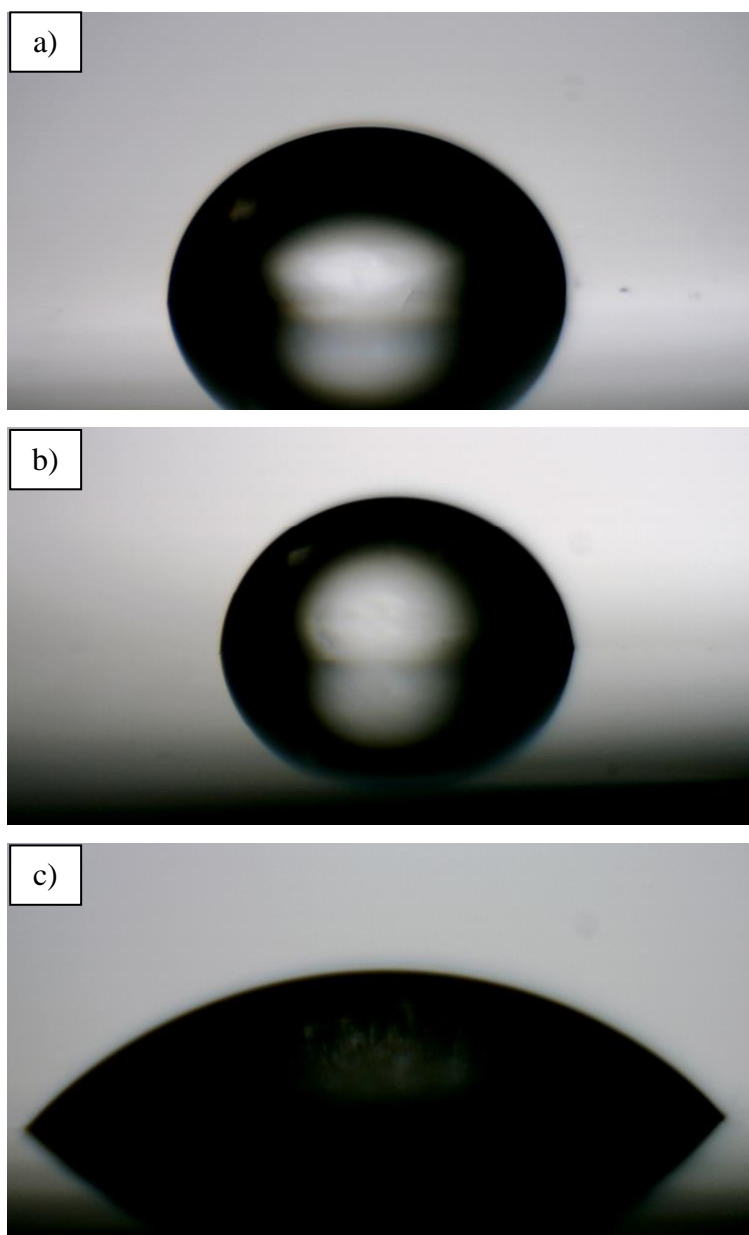


Figura 11. Ângulo de molhabilidade: a) amostra lixada #1200, b) amostra polida e c) amostra eletropolida.

Tabela 9. Medida de ângulo de contato.

Amostra	Ângulo de contato (°)
Lixada	65 ± 7
Polida	60 ± 2
Eletropolida	51 ± 7

Na Figura 12 estão apresentadas às imagens dos revestimentos obtidos sobre os substratos com diferentes pré-tratamentos superficiais. Para a eletrodeposição, o pH utilizado foi 2,5. Pode ser observado um revestimento contínuo na Figura 12a, ao contrário dos revestimentos observados na Figura 12b e na Figura 12c, que apresentaram imperfeições no revestimento.

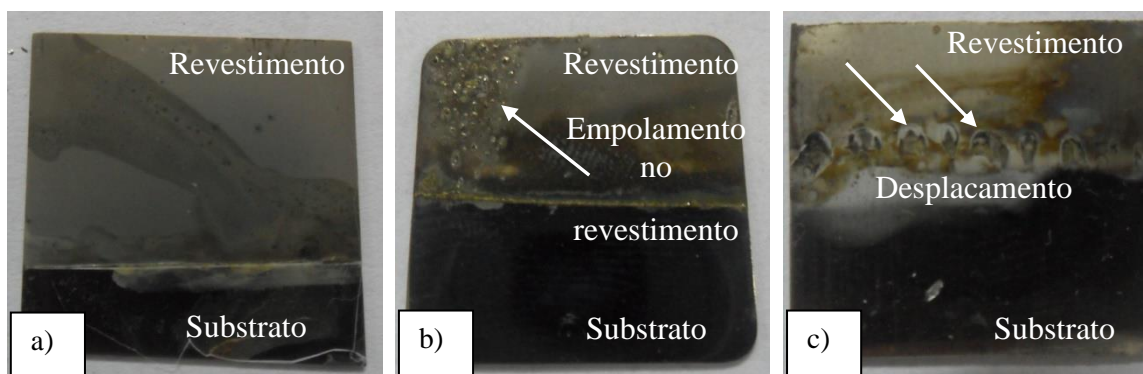


Figura 12. Imagens dos substratos após eletrodeposição: a) Lixado # 1200; b) Polido; c) Eletropolido.

Como foi mencionado anteriormente, uma superfície com maior rugosidade e maior molhabilidade (menor ângulo de contato) favoreceria a obtenção de um revestimento contínuo e aderente ao substrato. Como pode-se observar na Figura 12, os revestimentos obtidos apresentam-se aderentes ao substrato com cobertura regular. No entanto, os revestimentos obtidos sobre a amostra lixada (Figura 12a) foram aqueles que não apresentaram defeitos, enquanto os revestimentos obtidos tanto sobre a amostra polida e sobre a amostra eletropolida apresentaram os defeitos indicados na Figura 12b e Figura 12c, respectivamente.

A presença de defeitos no revestimento obtido sobre o substrato eletropolido pode estar associada com as características químicas da superfície, porque durante o processo de eletropolimento a dissolução do substrato e o processo de formação de óxido na superfície ocorrem simultaneamente e de forma concorrente, portanto, uma possível alteração na composição química da superfície, pode ter prejudicado a formação do revestimento em alguns pontos, mesmo que o revestimento tenha apresentado aderência ao substrato.

A presença de defeitos na amostra polida pode estar associada à diminuição da reatividade química do substrato, devido a possíveis encruamentos superficiais resultantes dos processos de polimento mecânico.

Além disso, pela análise de aderência do revestimento sobre o substrato da amostra lixada e amostra eletropolida por meio de teste de dobragem de 180°, não foi constatado nenhum deslocamento de revestimento ou formação de fissura, o que aponta para uma boa aderência entre o revestimento e o substrato. No entanto para a amostra polida, o teste de dobragem resultou em descolamento do revestimento.

Considerando os resultados obtidos quanto ao pré-tratamento superficial, o substrato lixada foi selecionado para estudos seguintes.

Efeito da variação do pH:

Para estudar a influência do valor de pH do banho de eletrodeposição, o pH da solução foi ajustado de 4 para 2,5, 3, 3,5 adicionando HCl diluído. Como foi mencionado anteriormente, empregou-se uma densidade de corrente de 5,5 mA/cm² para a eletrodeposição.

Na Figura 13 são mostradas as imagens dos revestimentos obtidos, onde observa-se que as amostras obtidas com eletrólito com valores de pH 3 (Figura 13b) e pH 3,5 (Figura 13c) apresentam áreas onde houve falhas e descontinuidades no revestimento, enquanto a amostra com valor de pH 2,5 apresentou a formação de filme regular e sem defeitos. Não foi caracterizada a variação ou composição da liga [67], optou-se por escolher a liga com cobertura regular.

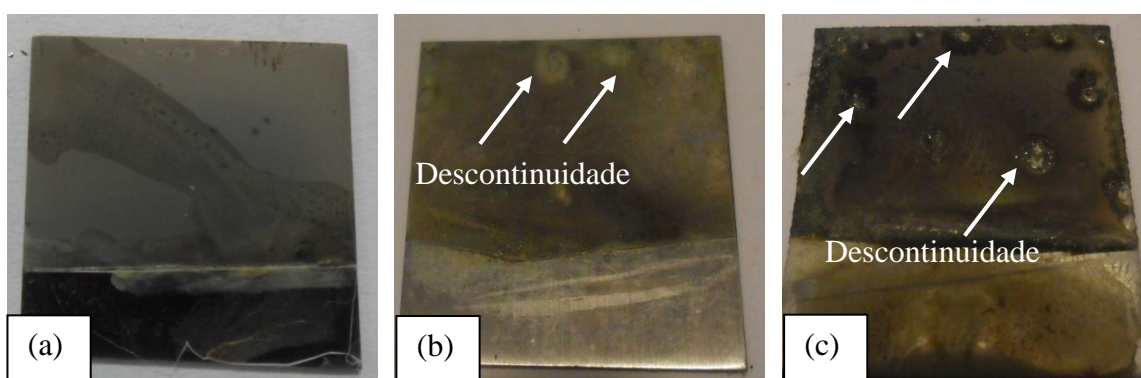


Figura 13. Imagens fotográficas das amostras eletrodepositadas sobre substrato lixada: a) amostra pH 2,5; b) amostras pH 3 e c) amostra pH 3,5.

A Figura 14 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da morfologia da superfície do aço inoxidável ferrítico com revestimento eletrodepositado de Fe-Ni.

A partir da Figura 14 é possível observar que o filme Fe-Ni eletrodepositado foi contínuo e denso sobre a superfície do aço inoxidável ferrítico. Essas são propriedades necessárias para a aplicação como revestimento para proteção contra oxidação de interconector metálico em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC). Para este trabalho o pH do banho selecionado foi o de valor 2,5 por apresentar um revestimento uniforme, sem fissuras e aderente ao substrato.

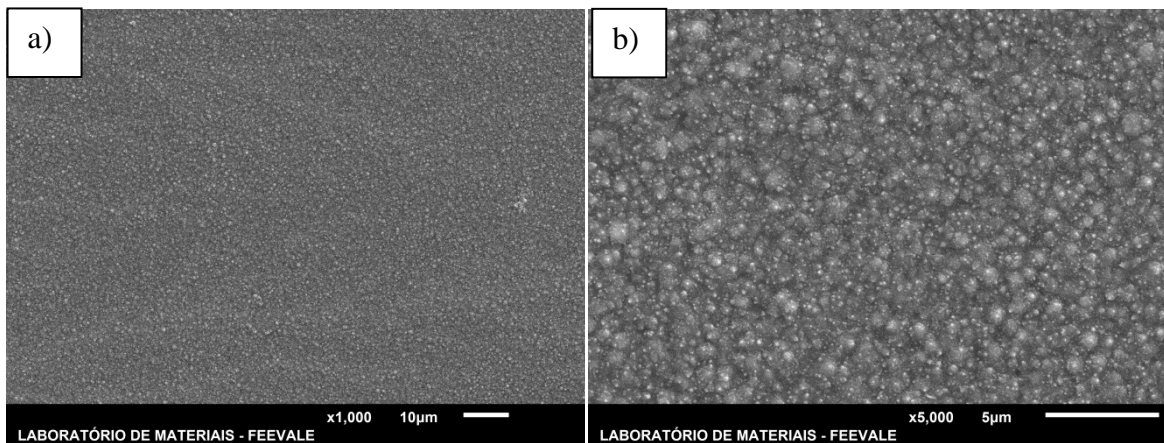


Figura 14. Imagem obtida por MEV do substrato de aço inoxidável revestido com liga Fe-Ni eletrodepositada: a) 1000x e b) 5000x.

A Figura 15 apresenta a análise de distribuição elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada, por mapeamento de cores na superfície do substrato revestido mostrando uma região recoberta pelo revestimento de Fe-Ni e uma região do substrato metálico (aço inoxidável ferrítico) não revestido.

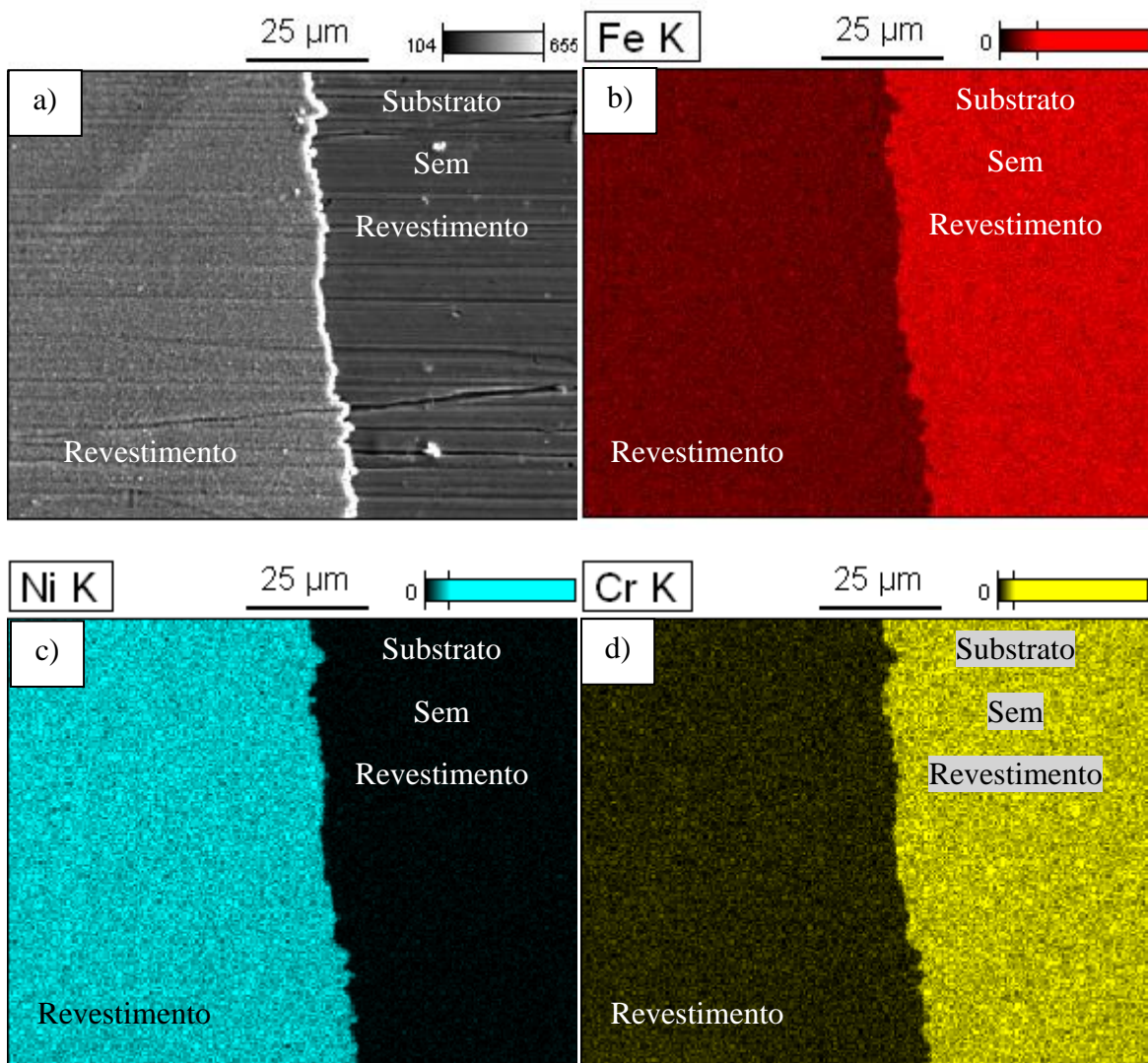


Figura 15. Imagens adquiridas por MEV/EDS do substrato revestido. a) Obtidos por emissão de elétrons secundários, b) Mapeamento de Fe; c) Mapeamento de Ni; d) Mapeamento de Cr.

O mapeamento do elemento Fe (Figura 15b) indica que este elemento foi identificado tanto na região do substrato quanto na região do revestimento, como era esperado, pois o elemento Fe é constituinte do substrato de aço inoxidável ferrítico e do revestimento obtido por eletrodeposição. Na Figura 15c, como já era o esperado, o elemento níquel foi identificado apenas na região do revestimento, pois este elemento é basicamente constituinte da liga Fe-Ni eletrodepositada. Na Figura 15d, a intensidade do elemento Cr foi superior na região do substrato de aço inoxidável ferrítico sem revestimento (Fe-Cr), o que era esperado, considerando que o mesmo é constituinte do substrato.

A seção transversal do substrato metálico revestido com Fe-Ni (como eletrodepositado) é mostrada na Figura 16 o mapeamento linear com análise de composição por MEV/EDS.

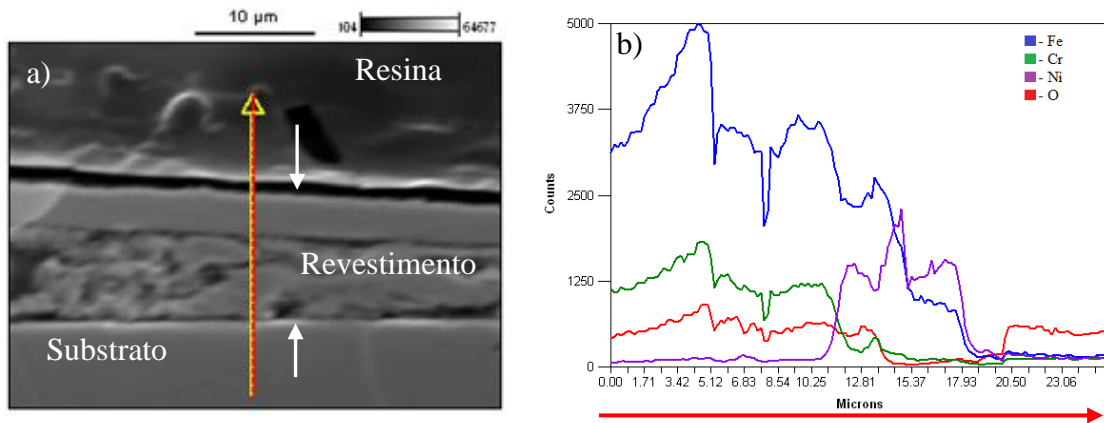


Figura 16. a) Seção transversal do substrato revestido; b) Resultado de EDS da seção transversal.

É possível observar na Figura 16a uma espessura de camada da liga Fe-Ni eletrodepositada sobre o substrato metálico de $11,21 \pm 0,80 \mu\text{m}$. Percebe-se que na Figura 16b, seguindo no sentido da seta (Figura 16b) que ao atingir aproximadamente $11,5 \mu\text{m}$ (na escala da Figura 16b) a intensidade do elemento Cr começa a decair, e a intensidade do elemento Ni aumenta, indicando a região de interface entre o substrato e o revestimento Fe-Ni eletrodepositado. Ainda, é possível observar o sinal mais intenso para o níquel em relação ao ferro (Figura 16b) na região mais externa do revestimento (Figura 16a), que aparentemente também se apresenta mais compacta. Esse comportamento indica um possível gradiente de composição do revestimento desde o substrato até a camada mais externa. Para o elemento Fe, observa-se a intensidade decrescente, no entanto, estão presentes em ambas as regiões do substrato e do revestimento, assim como mostrado na Figura 15b, já que esse elemento está presente tanto no substrato como no revestimento.

Na Figura 17, está mostra a 1 seção transversal do substrato revestido sem tratamento térmico. Observa-se a região do revestimento enriquecido em Fe, na região próxima ao substrato (Figura 17d), região que coincide com o empobrecimento de Ni no revestimento (Figura 17e), evidenciando a formação de um gradiente de composição na liga eletrodepositada de Fe-Ni. A presença de cromo é detectada apenas no substrato (Figura 17c).

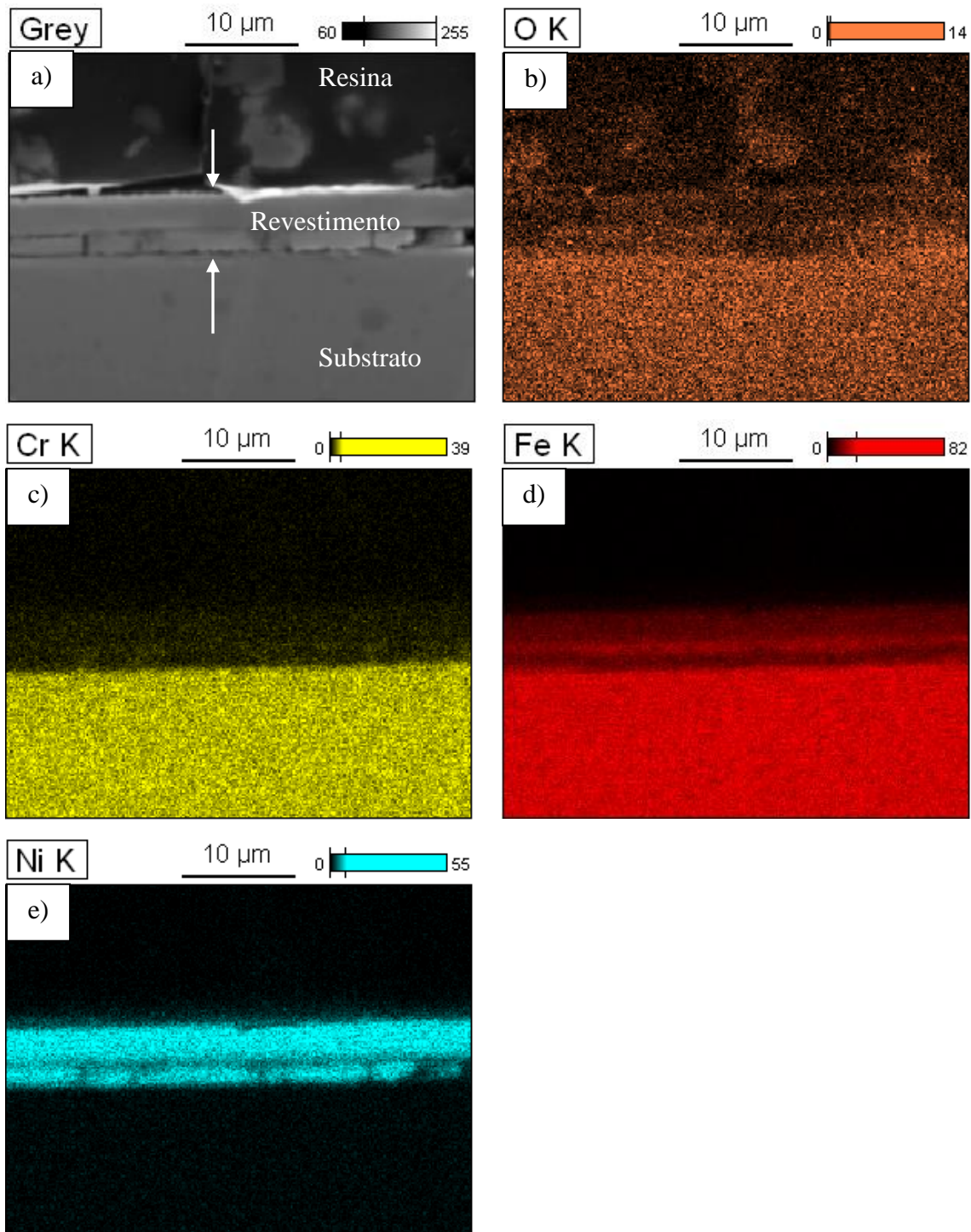


Figura 17. a) Seção transversal do substrato revestido sem tratamento térmico, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr, d) Mapeamento elemento Fe e e) Mapeamento elemento Ni.

A Figura 18 apresenta a análise por difração de raios-X para o substrato metálico sem revestimento e para o substrato metálico com revestimento (como eletrodepositada, ou seja, antes do tratamento térmico empregado para a obtenção do óxido espinélio).

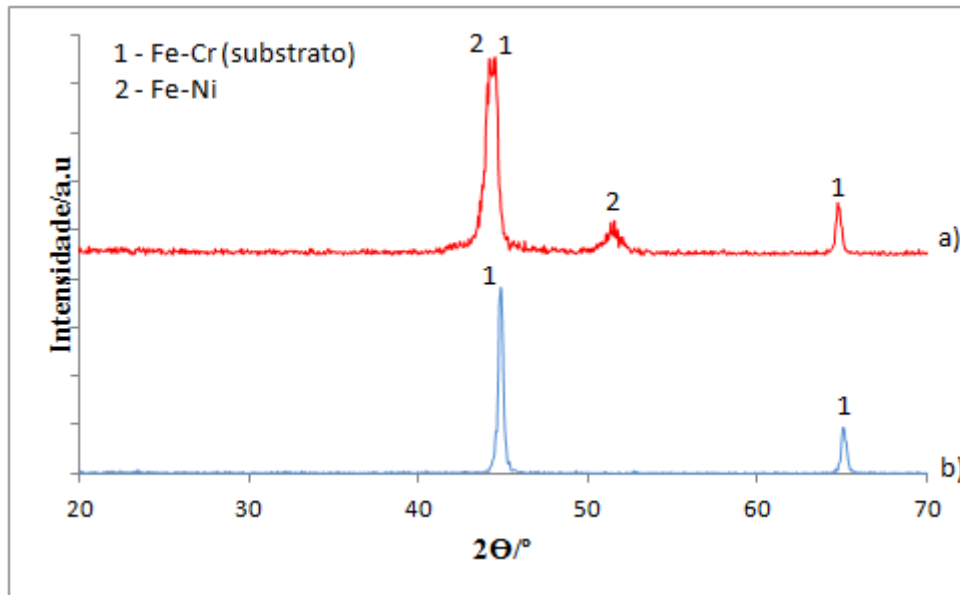


Figura 18. Difração de raios-X do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430: a) Com revestimento (eletrodepositada Fe-Ni) e b) Sem revestimento.

A partir da análise de difração de raios-X (DRX) (Figura 18), foi possível identificar as fases presentes. A Figura 18b, somente substrato metálico, mostra os picos relacionados com a fase do substrato de Fe-Cr. Para o aço inoxidável ferrítico revestido (Figura 18a), verificou a presença de pico da fase Fe-Ni, confirmando mais uma vez a obtenção do revestimento. Nesse mesmo difratograma (Figura 18), a presença de Fe-Cr, está associada ao sinal do substrato, devido à baixa espessura do revestimento, e aos parâmetros de difração de raios-X empregados.

A partir da Figura 19, observa-se a análise de difração de raios-X para os revestimentos obtidos após tratamento térmico, em diferentes temperaturas, para formação do óxido do tipo espinélio.

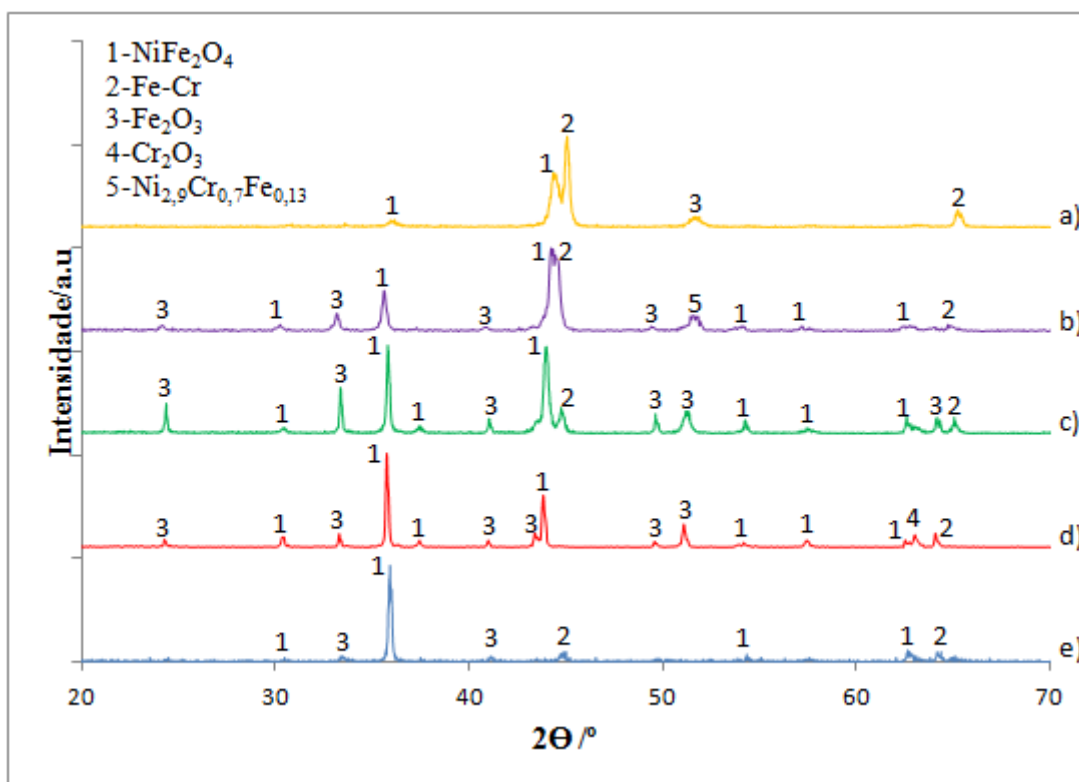


Figura 19. Análise de DRX do substrato revestido e tratado termicamente por 2 horas: a) 400 °C; b) 500 °C; c) 650 °C; d) 800 °C; e) 900 °C.

Observa-se na Figura 19, que o óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) já se forma desde temperaturas baixas, como em 400 °C (Figura 19a). No entanto, o aumento da temperatura favorece a formação do óxido do tipo espinélio (NiFe_2O_4) em relação às demais fases secundárias. Comparativamente às demais temperaturas empregadas nos tratamentos térmicos, a temperatura de 900 °C (Figura 19e), foi aquela para a qual observou-se a maior intensidade do pico de NiFe_2O_4 em relação aos outros picos dos demais compostos identificados no mesmo DRX, indicando a diminuição das fases secundárias. Nas Figuras 19c e 19d, além da presença do óxido de espinélio, ficou evidenciada a presença do óxido de ferro (Fe_2O_3). De acordo com alguns autores o óxido de ferro (Fe_2O_3) junto com o óxido de espinélio age como barreira para a volatilização do Cr e melhoram a condutividade elétrica [62,63].

Considerando-se os resultados apresentados, na sequência deste trabalho será utilizada a temperatura de 900 °C por duas horas para o tratamento térmico das amostras revestidas. A Figura 20 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da morfologia da superfície do aço inoxidável ferrítico com revestimento de Fe-Ni após tratamento térmico à 900 °C por duas horas. Comparativamente à amostra revestida sem tratamento térmico (Figura 14) é possível observar uma alteração da morfologia do

revestimento após o tratamento térmico (Figura 20), o que pode estar associado ao processo de cristalização do revestimento para a formação do óxido espinélio.

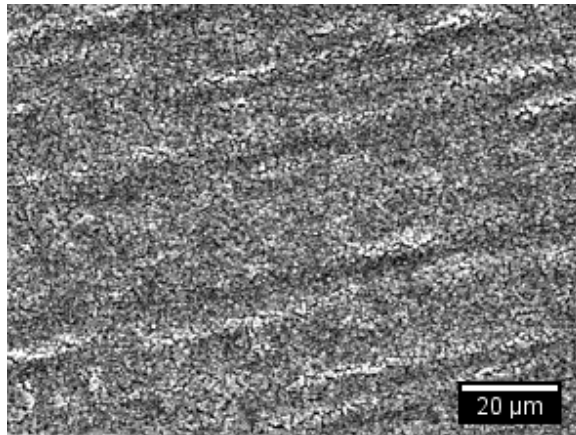


Figura 20. Imagem obtida por MEV do substrato de aço inoxidável ferrítico revestido e tratado termicamente a 900 °C por 2 horas.

A Figura 21 apresenta a análise de distribuição elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeamento por cores, na superfície do substrato revestido mostrando uma região recoberta pelo revestimento tratado termicamente e em uma região do substrato metálico (aço inoxidável ferrítico) não revestido.

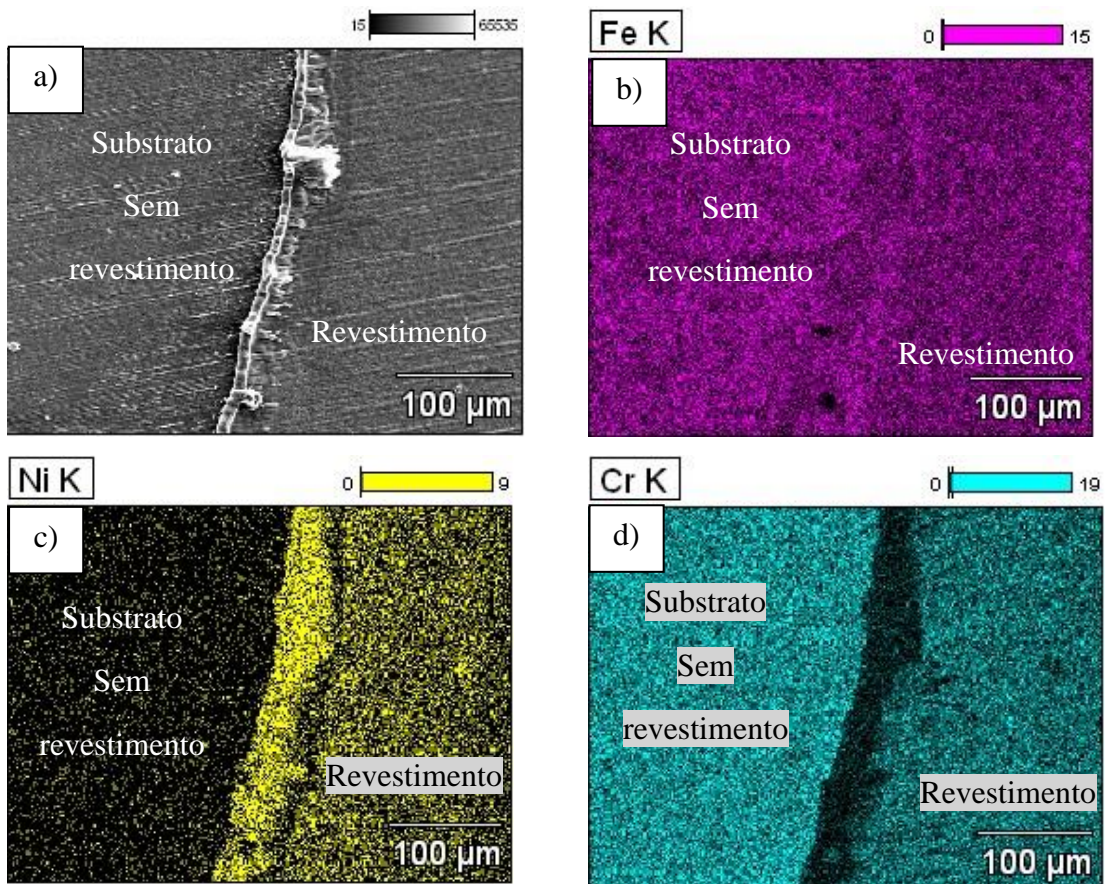


Figura 21. Imagem obtida por MEV/EDS do substrato de aço inox revestido e tratado termicamente a 900 °C
a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe, c) imagem de mapeamento do elemento Ni, d) imagem de mapeamento do elemento Cr.

No mapeamento do elemento Fe (Figura 21b) foi identificada a mesma intensidade para esse elemento na região revestida e não revestida, pois o elemento Fe compõe tanto o substrato quanto o revestimento, como mencionado anteriormente. Analisando-se a Figura 21c, observa-se a presença do elemento Ni, identificado apenas na região onde o filme Fe-Ni foi eletrodepositado. Para a Figura 21d, onde o elemento mapeado foi o Cr, é possível verificar uma maior intensidade para o Cr na região do substrato de aço inoxidável ferrítico (Fe-Cr) não revestido, pois o cromo é constituinte do substrato.

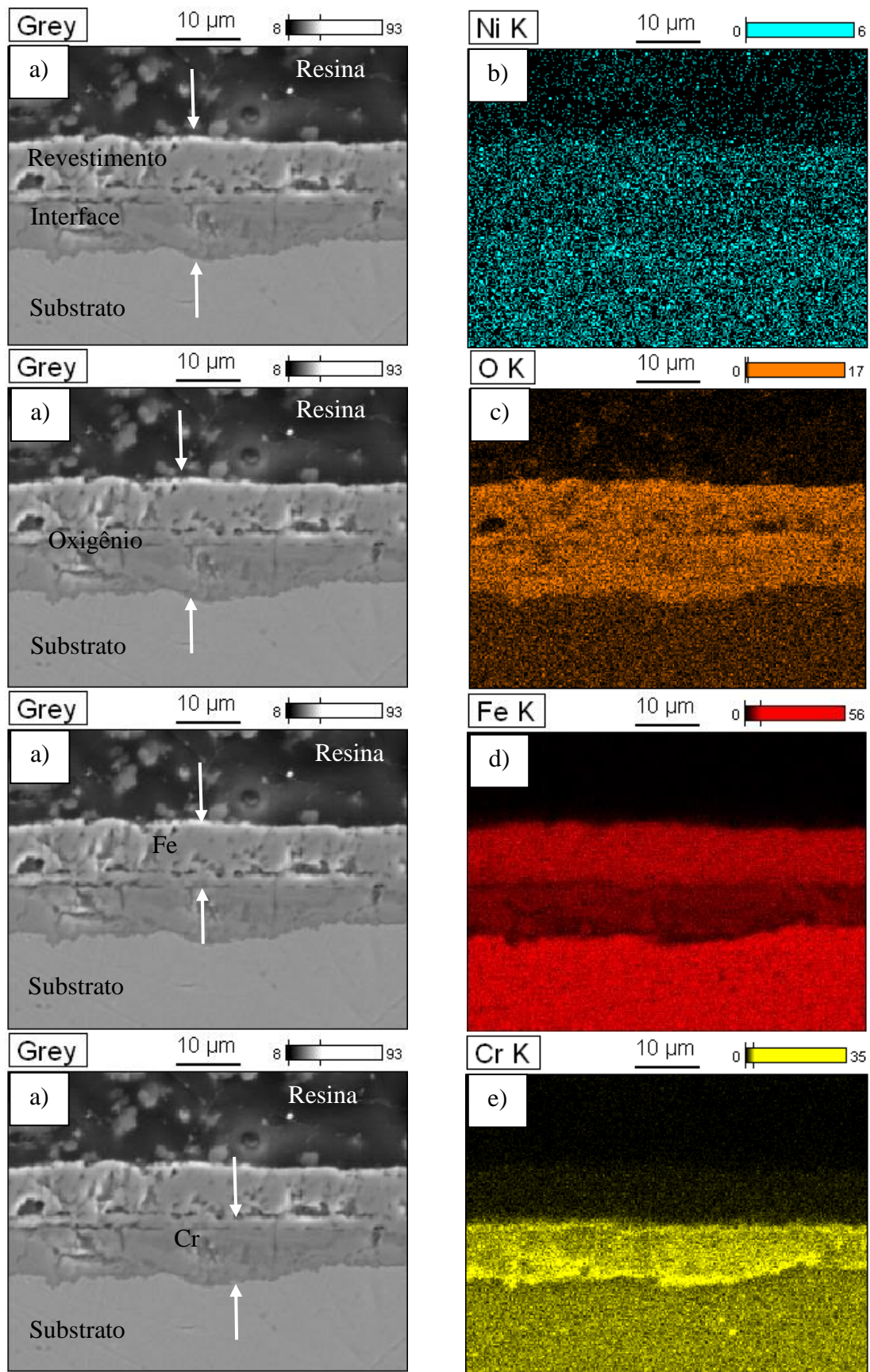


Figura 22. a) Seção transversal do substrato revestido e tratado a 900 °C por 2 horas; b) Imagem do mapeamento elemento níquel, c) Imagem do mapeamento do elemento oxigênio, d) Imagem do mapeamento elemento cromo e e) Imagem do mapeamento elemento ferro.

A partir da Figura 22, observamos a seção transversal do substrato metálico revestido após tratamento térmico, mapeamento por cores, observa-se, comparativamente a amostras sem tratamento térmico (Figura 16), o surgimento de uma região na interface entre o revestimento e o substrato com uma espessura praticamente na mesma ordem da espessura do revestimento. Nessa região (interface), observa-se o enriquecimento em O (Figura 22c) e Cr (Figura 22e) e o empobrecimento em Fe (Figura 22d). Observa-se também a ausência de cromo no revestimento, o que evidencia o efeito barreira, do revestimento obtido, à difusão do cromo. Contudo, como pode-se observar (Figura 22c), o oxigênio difunde através do revestimento, apresentando sinal intenso tanto no revestimento como na interface entre o revestimento e o substrato. Como a amostra foi tratada termicamente, era esperada a presença de oxigênio na interface (Figura 22c), porém o sinal intenso de cromo e oxigênio na região da interface entre o revestimento e o substrato indica a formação de um óxido de cromo. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores [12], que associaram esse fenômeno à baixa densificação do revestimento do óxido do tipo espinélio, pois quanto mais denso for o revestimento, menor será a difusão do oxigênio para a formação da camada de óxido de cromo entre o revestimento e o substrato. Como o óxido de cromo (Cr_2O_3) é isolante [74], é indesejável a presença do mesmo em interconectores.

Na Figura 23 observa-se, em corte transversal, o substrato revestido e tratado termicamente, por análise de composição por MEV/EDS por mapeamento linear (*Line scanning*).

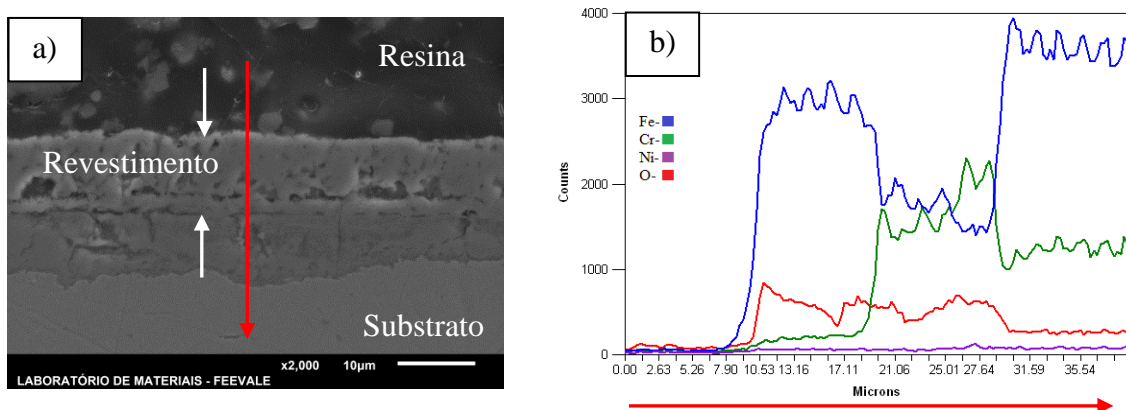


Figura 23. a) Seção transversal do substrato revestido e tratado termicamente; b) Resultado de EDS da seção transversal.

A espessura do revestimento medido na Figura 23a é $10,24 \pm 0,43 \mu\text{m}$. O resultado obtido para mapeamento em linha (Figura 23b) evidencia o que está apresentado na (Figura 22), ou seja, observa-se a diminuição da intensidade do elemento Fe na interface entre o substrato e o revestimento, ao mesmo tempo em que observa o aumento da intensidade do cromo na interface, associado ao oxigênio.

A Figura 24 apresenta a análise por difração de raios-X para o substrato metálico sem revestimento, o substrato com revestimento (como eletrodepositada) e para o substrato com revestimento após tratamento térmico.

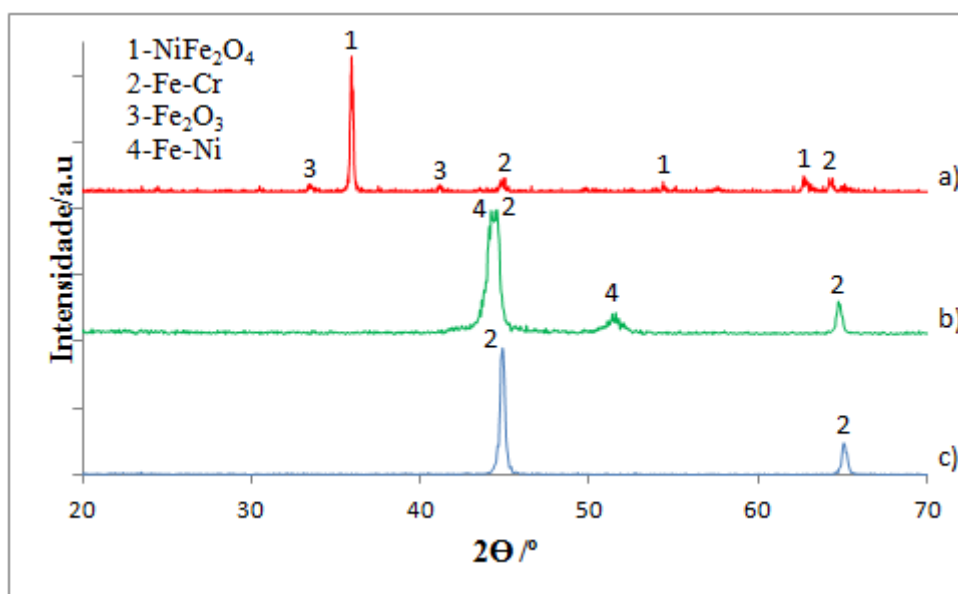


Figura 24. Difração de raios-X do substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430: a) com revestimento após tratamento térmico na temperatura de 900 °C durante 2 horas, b) com revestimento (como eletrodepositada) e c) sem revestimento, substrato.

Após o tratamento térmico na temperatura de 900 °C durante 2 horas (Figura 24a) foi possível obter a fase do óxido do tipo espinélio (NiFe₂O₄) como desejado, além disso, teve a formação da fase do óxido de ferro (Fe₂O₃), os quais agem como barreira para difusão do elemento Cr [61]. Era esperado a formação de óxido de cromo (Cr₂O₃), nas análises de DRX, pois o elemento cromo e o oxigênio estão presentes na interface (Figura 23), mas não foi detectado por análise de difração de raio-X.

5.2. Caracterização quanto à resistência à oxidação

A Tabela 10 mostra o ganho de massa por área ($\Delta m/A$) para a amostra exposta por 43 horas a 800 °C ao ar, em um forno do tipo mufla de marca Sanchis. Este ensaio

foi realizado para o aço inoxidável ferrítico AISI 430 lixado na grana # 1200 sem revestimento e para o substrato revestido com o filme cerâmico (NiFe_2O_4).

É possível observar na Tabela 10, que o substrato lixado # 1200 obteve um menor ganho de massa comparado ao substrato revestido. Isto pode estar associado a degradação do revestimento (NiFe_2O_4), já que os resultados de mapeamento após tratamento térmico (Figura 22), mostra que o revestimento é barreira a difusão do cromo, mas permite a difusão do oxigênio.

Tabela 10. Ganho de massa do substrato metálico lixado # 1200 e revestido com NiFe_2O_4 após 43 horas de oxidação a 800 °C ao ar.

Amostra	Tempo [horas]	$\Delta m/A$ [g/cm^2]
Substrato Lixado # 1200	43	1,4787 E-4
Revestido com NiFe_2O_4	43	8,34014 E-4

A morfologia das superfícies das amostras após oxidação a 800 °C ao ar por 43 horas está apresentada na Figura 25. Observa-se a modificação da morfologia da superfície em relação ao substrato revestido (Figura 20) antes do ensaio de oxidação.

Na Figura 25b, é possível observar a presença de lamelas na superfície, possivelmente óxido de cromo, pois o elemento é constituinte do substrato. Na Figura 25a, é possível observar uma superfície homogênea.

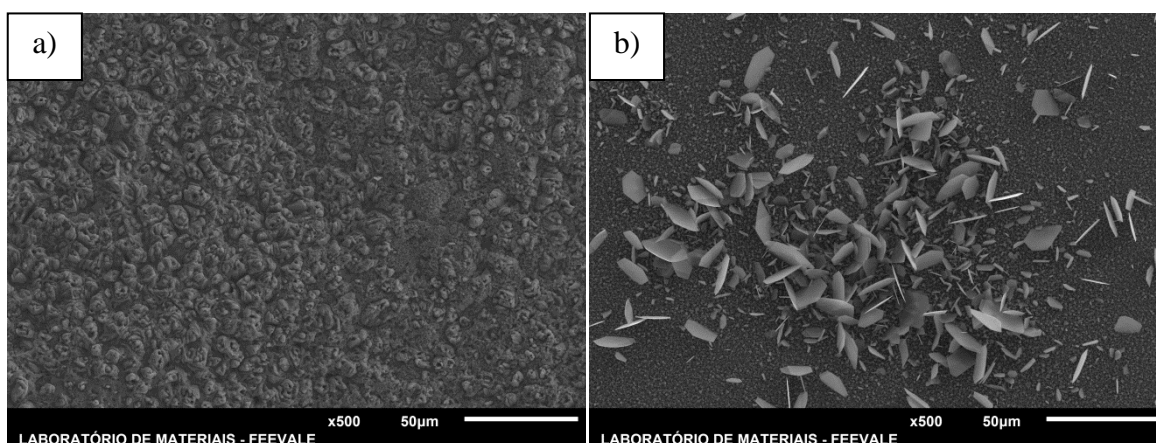


Figura 25. Imagem obtida por MEV do aspecto superficial após 43 horas a 800 °C; a) Substrato revestido com filme cerâmico (NiFe_2O_4), b) Substrato lixado # 1200 sem revestimento.

A partir da Figura 26, pode-se observar a difração de raios-X para o substrato metálico lixado # 1200 e para o substrato revestido com o filme cerâmico (NiFe_2O_4), após o ensaio de oxidação a 800 °C por 43 horas.

Na Figura 26a os óxidos predominantes foram de cromo Cr_2O_3 , no entanto foi encontrado também Cr_3O , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , todos os óxidos formados através dos elementos que compõe o substrato do aço inoxidável ferrítico. Para a Figura 26b, onde o substrato é revestido com o espinélio NiFe_2O_4 , os óxidos encontrados por difração de raios-X são basicamente óxidos de ferro Fe_2O_3 , NiFe_2O_4 e Cr_3O .

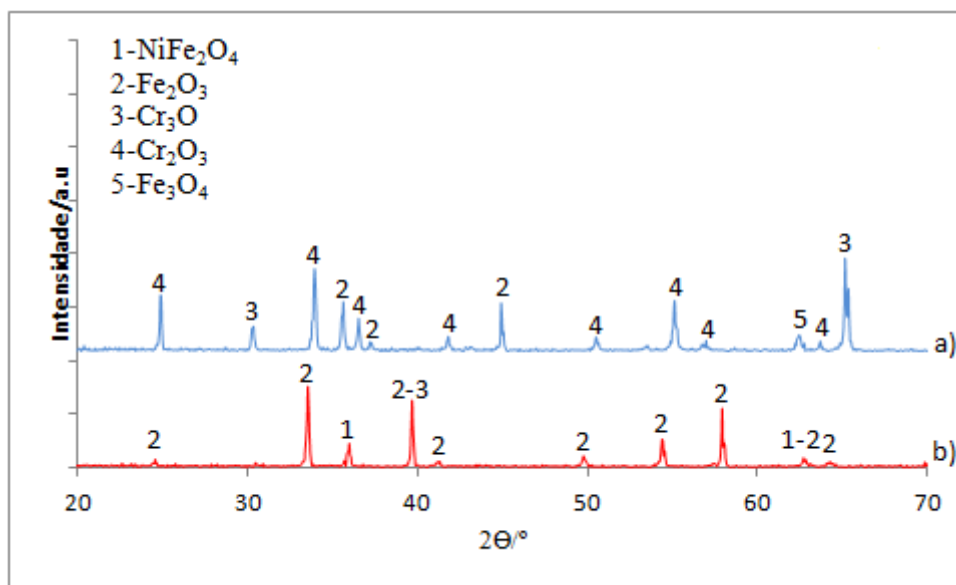


Figura 26. Difração de DRX após ensaio de resistência a oxidação após 43 horas por 800 °C: a) do substrato metálico lixado # 1200 e b) Substrato revestido com óxido do tipo espinélio NiFe_2O_4 .

Na Figura 27, observa-se a análise de composição por MEV/EDS por mapeamento por cores, do substrato metálico lixado na grana # 1200 após oxidação por 43 horas a 800 °C, ao ar. Observa-se que a presença do elemento Cr é detectada em toda a superfície (Figura 27c), com sinal mais intenso em algumas regiões localizadas, onde observa-se a formação de lamelas de cromo, indicando que esses cristais são ricos em cromo. O mesmo comportamento é observado para o elemento oxigênio (Figura 27b), indicando a formação de óxido de cromo.

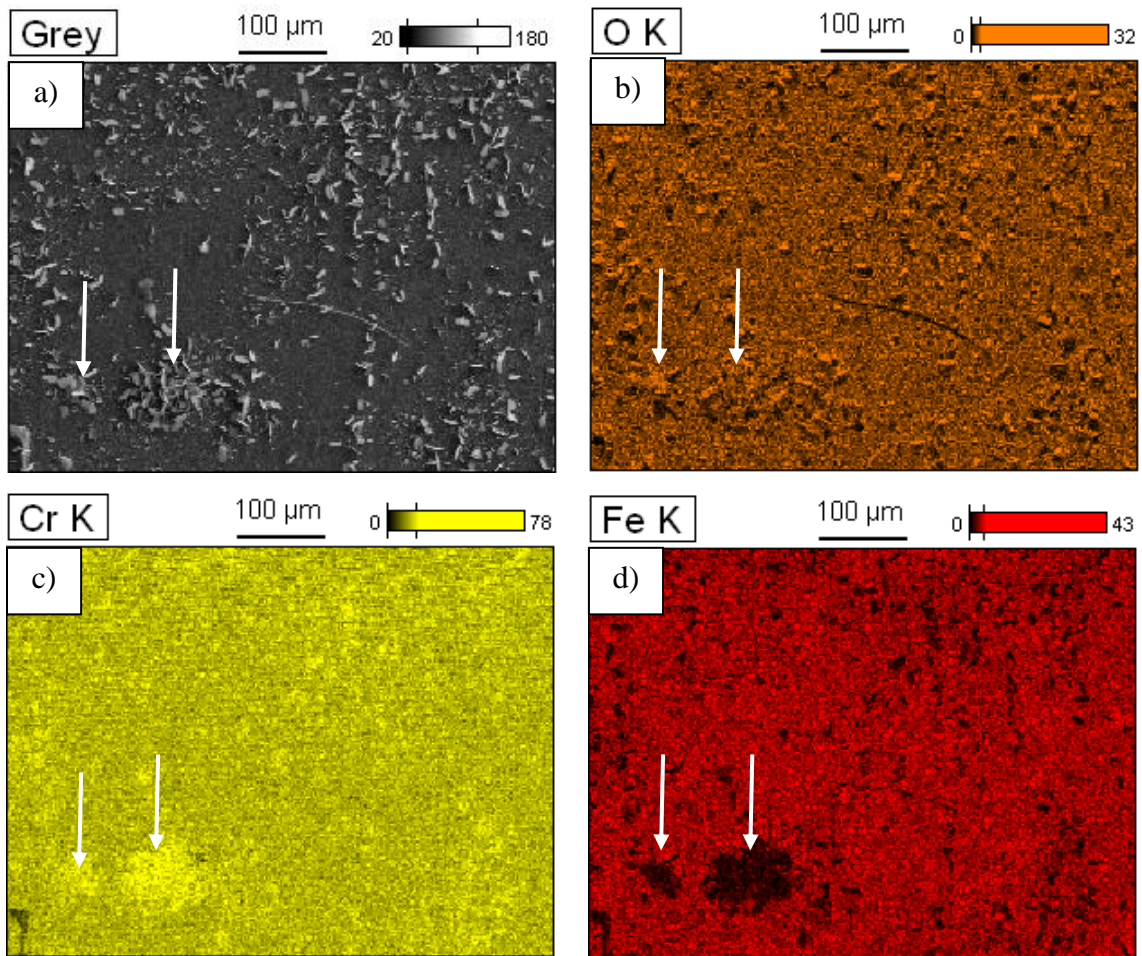


Figura 27. Mapeamento de cores do substrato metálico lixado # 1200 e oxidado a 800 °C; a) Imagem obtida por elétrons secundários, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr e d) Mapeamento elemento Fe.

A partir da Figura 28, observa-se o corte transversal do substrato lixado sem revestimento oxidado a 800 °C por 43 horas. É possível observar uma camada rica em Cr (Figura 28c) e em oxigênio (Figura 28b), isso indica a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3) em toda a camada de óxido observada. Na Figura 28d, o elemento mapeado é o Fe, que está presente no substrato.

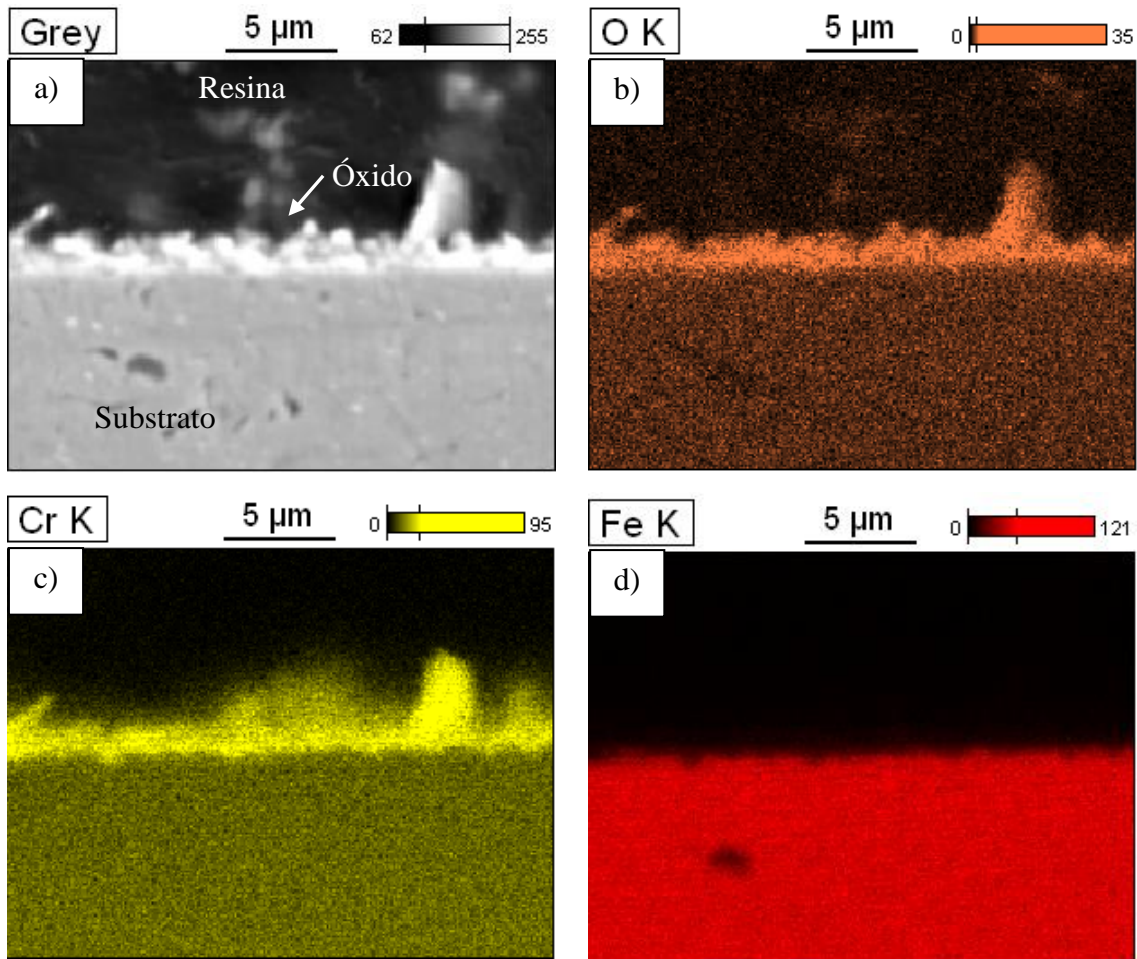


Figura 28. a) Seção transversal do substrato sem revestimento oxidado a 800 °C por 43 horas, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr e d) Mapeamento elemento Fe.

A partir do mapeamento de cores para o substrato revestido após ensaio de oxidação por 43 horas a 800 °C ao ar (Figura 29), observa-se o sinal intenso para os elementos Fe, Ni e O, os quais constituem o revestimento (Figura 29b). O sinal intenso para o Cr pode estar associado ao aumento de sua concentração na interface revestimento/substrato como se pode observar no mapeamento em cores de corte transversal para amostra após ensaio de oxidação por 43 horas a 800 °C ao ar (Figura 30c).

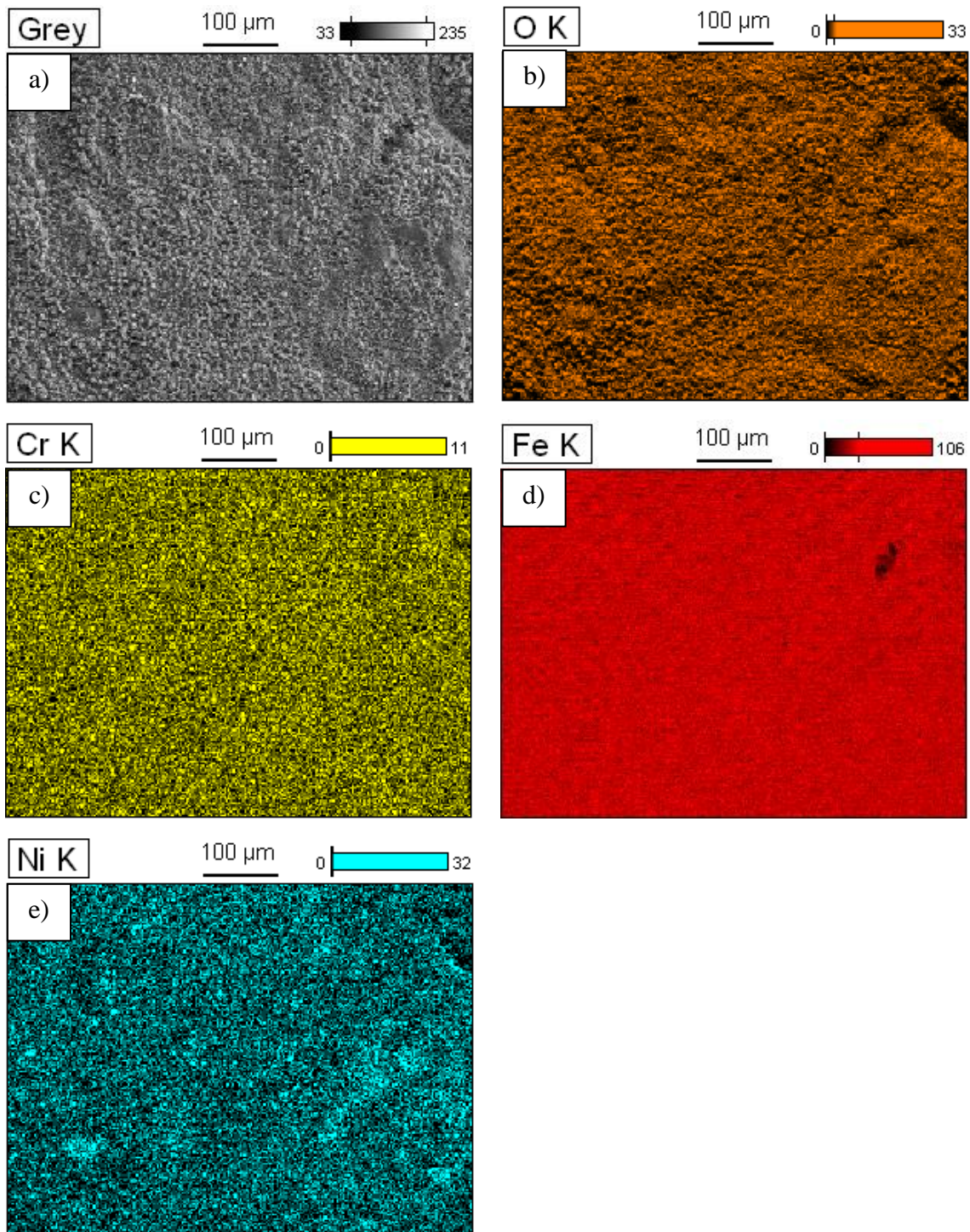


Figura 29. Mapeamento de cores do substrato metálico revestido com filme cerâmico de NiFe_2O_4 e oxidado a $800\text{ }^\circ\text{C}$; a) Imagem obtida por elétrons secundários, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr e d) mapeamento elemento Fe.

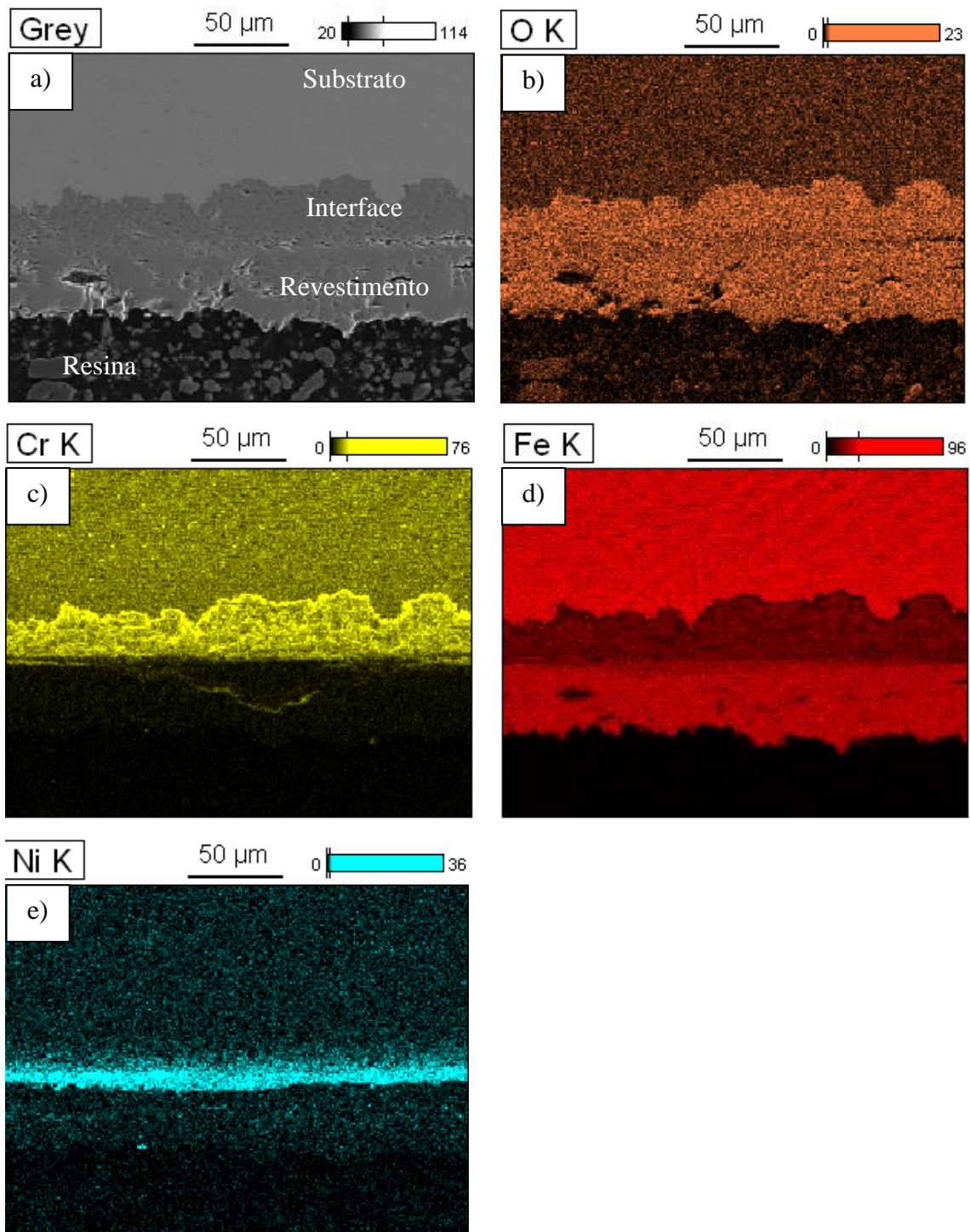


Figura 30. a) Seção transversal do substrato revestido e oxidado a 800 °C por 43 horas, b) Mapeamento elemento O, c) Mapeamento elemento Cr, d) Mapeamento elemento Fe e e) Mapeamento elemento Ni.

Na da Figura 30, observa-se o corte transversal do substrato revestido com óxido do tipo espinélio, oxidado a 800 °C durante 43 horas. Observa-se que o oxigênio (Figura 30b) esta presente tanto na interface junto ao Cr (Figura 30c) formando possivelmente óxido de cromo (Cr_2O_3), quanto junto ao ferro no revestimento (Figura 30d), formando, possivelmente óxido de ferro. Na Figura 30e, observa-se o elemento Ni entre o revestimento e a interface. Isso pode ser devido à formação de óxido de Fe na camada

mais externa do revestimento, que é mais intenso para o ferro (Figura 29d, Figura 30d), e menos intenso para o Ni (Figura 29e, Figura 30e), e quando o mapeamento é feito na superfície revestida após a oxidação (Figura 29).

Observa-se na Figura 30c, que a presença de cromo se limita apenas no substrato e a interface, já o revestimento se encontra livre da presença de cromo, indicando que o revestimento é barreira à difusão do cromo.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nas condições estudadas, pode-se concluir que:

- O pré-tratamento superficial influencia na obtenção e adesão do revestimento de Ni-Fe, no entanto, existe uma ação combinada de reatividade do substrato e da rugosidade.

- O pH do eletrólito influencia na formação e adesão do filme. Para as condições empregadas o eletrólito com pH 2,5 permitiu a obtenção de revestimentos que promoveram melhor cobertura e apresentaram melhor adesão ao substrato .

- Através da técnica de eletrodeposição foi possível a obtenção do revestimento cerâmico sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 430 após tratamento térmico. Contudo, ainda que baixas temperaturas promovam a formação do óxido do tipo espinélio NiFe_2O_4 o aumento da temperatura promove a diminuição das fases secundárias, tendo sido observado que para a temperatura de 900 °C, menor quantidade de fases secundárias comparativamente as outras temperaturas de tratamento térmico estudadas.

- O revestimento obtido após tratamento térmico a 900 °C é barreira para a difusão do cromo, contudo não impede a difusão do oxigênio, formando óxido de cromo (Cr_2O_3), sendo este indesejável à aplicação proposta como interconectores para células a combustível, pois é isolante elétrico.

- Após o ensaio de oxidação, foi possível constatar que o aço inoxidável ferrítico AISI 430 revestido com o filme cerâmico, obteve maior ganho de massa do que o substrato sem revestimento, e isso pode estar associado à difusão do oxigênio, que contribuiu para a formação de óxido de cromo na interface substrato/revestimento e óxido de ferro na camada mais externa do revestimento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalho futuros:

- Estudo termodinâmico para avaliar a formação das fases nas diferentes temperaturas de tratamento térmico;
- Realizar ensaio de oxidação em diferentes tempos de exposição em atmosfera oxidante.
- Caracterização quanto à condutividade elétrica do substrato revestido nas temperaturas de operação da célula a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (ITSOFC).
- Obter revestimentos combinados para evitar a difusão do oxigênio através do revestimento.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

G. A. Ludwig, M. A. Korb, J. C. Oliveira Jr., C. F. Malfatti, Obtenção de revestimentos sobre aço inoxidável ferrítico para aplicação em altas temperaturas. (23089) Congresso ABM, 2013.

G. A. Ludwig, M. A. Korb, A. Bervian, C. F. Malfatti. Espinélios (NiFe)₃O₄ obtidos por eletrodeposição sobre aço inoxidável ferrítico. (05-035) Congresso CBC, 2013.

G. A. Ludwig, M. A. Korb, A. Bervian, C.P. Bergmann, C. F. Malfatti. Formation of spinel from Fe-Ni coating electrodeposited on AISI 430 ferritic stainless steel, Materials Science Forum, 2013.

G. A. Ludwig, M. A. Korb, I. Savaris, A. Bervian, C. P. Bergmann, C. F. Malfatti. Fe-Ni based coatings obtained on ferritic stainless steel for applications at high temperatures: influence of the substrate pretreatment. Congresso Eurocorr, 2013.

G. A. Ludwig, L. T. Fhur, S. R. Kunst, C. T. Oliveira, C. F. Malfatti, Influência da adição de glicerina ao eletrólito inco na anodização de aços inoxidáveis. (314-047) Congresso Cbecimat 2012.

A. Bervian, M. A. Korb, G. A. Ludwig, C. F. Malfatti, Obtenção de revestimento à base de Mn e Co por *dip-coating* sobre aço inoxidável ferrítico. (05-034) Congresso CBC 2013.

A. Bervian, M. A. Korb, I. D. Savaris, G. A. Ludwig, L. S. Barreto, G. Gauthier and C. F. Malfatti, Phases obtained from heat treatment of Mn-Co-based coatings deposited by dip coating. Materials Science Forum, 2013.

M. A. Korb, M. Atolini, J. C. O. Junior, I. D. Savaris, G. A. Ludwig, C. F. Malfatti, Obtenção por dip-coating de filmes à base de La, Sr e Co sobre aço inoxidável ferrítico. (314-040) Congresso Cbecimat 2012.

Matias Angelis Korb, Micael Atolini, José Carlos Oliveira Junior, Israel. Durli Savaris, Gustavo Alberto Ludwig, Célia de Fraga Malfatti, La, Sr and Co based coatings obtained on ferritic stainless steel by dip-coating technique. Materials Science Forum, 2012.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MILEWSKI, JAROSLAW ; MILLER, ANDRZEJ ; SALACINSKI, JACEK. Off-design analysis of SOFC hybrid system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 687-698, 2007.
- [2] FUEL CELL HANDBOOK. EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy, sétima edição, novembro, 2004.
- [3] MEKHILEFA, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 981-989, 2012.
- [4] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, v. 57, p. 804-874, 2012.
- [5] MATSUMOTO, H.; KAWASAKI, Y.; ITO, N.; ENOKI, M.; ISHIHARA, T. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 10(4), p.B77-B80, 2007.
- [6] SEO, D. J.; RYU, K. O.; PARK, S. B.; KIM, K. Y.; SONG, R. H. Synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} solid solution prepared by flame spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 359-366, 2006.
- [7] WU, J.; LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 26, p. 293-305, 2010.
- [8] TUCKER, M. C. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 4570-4582, 2010.
- [9] GENG, S. J.; ZHU, J. H.; LU, Z. G. Evaluation of several alloys for solid oxide fuel cell interconnect application. *Scripta Materialia*, v. 55, p.239 -242, 2006.
- [10] PICCARDO, P.; GANNON, P.; CHEVALIER, S.; VIVIANI, M.; BARBUCCI, A.; CABOCHE, G.; AMENDOLA, R.; FONTANA, S. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects. *Surface & Coatings Technology*, v.202, p.1221-1225, 2007.
- [11] KORB, M. A; Savaris, I. D; FEISTAUER, M. E; BARRETO, L. S; HECK, N. C; MÜLLER, I. L; MALFATTI, C. F. Modification of the La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 4760-4766, 2013.
- [12] LIU, Y.; CHEN, D. Y. Protective coatings for Cr₂O₃-forming interconnects of solid oxide fuel cells. *International journal of Hydrogen energy*, v. 34, p. 9220-9226, 2009.
- [13] GENG, S; QI, S; ZHAO, Q; ZHU, S; WANG, F. Electroplated NiFe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p. 10850-10856, 2012.

-
- [14] STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, p. 297–306, 2002.
- [15] http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/celula_combustivel/celula_combustivel_-_historia.html, consultado em abril de 2013.
- [16] YAMAMOTO, OSAMU. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochemical Acta*, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- [17] CHAURASIA, P. B. L.; ANDO, Y.; TANAKA, T. Regenerative fuel cell with chemical reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 44, p. 611- 628, 2003.
- [18] RAYMENT, C.; SHERWIN, S. Introduction to Fuel Cell Technology. Department of Aerospace and Mechanical Engineering. University of Notre Dame Notre Dame , U.S.A. 2003.
- [19] STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, p. 433–455, 2002.
- [20] MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics*, v. 174, p. 271-277, 2004.
- [21] MINH, N. Q. Ceramic fuel cell. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 76[3], p. 563-588, 1993.
- [22] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- [23] ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2309-2322, 2009.
- [24] HUANG, B.; QI, Y.; MURSHED, M. Solid oxide fuel cell: Perspective of dynamic modeling and control. *Journal of Process Control*, v. 21, p. 1426-1437, 2011.
- [25] NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica*, v. 55, p. 46-52, 2009.
- [26] MOLENDÁ, J.; SWIERCZEK, K.; ZAJAC, W. Functional materials for the IT-SOFC. *Journal of Power Sources*, v. 173, p. 657-670, 2007.
- [27] SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 247-260, 2007.
- [28] GROSS, M. D.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. An examination of SOFC anode functional layers based on ceria in YSZ. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154(7), p. B694-B699, 2007.
- [29] BAUMANN, F. S.; FLEIG, J.; CRISTIANI, G.; STUHLHOFER, B.; HABERMEIER, H. U.; MAIER, J. Quantitative comparison of mixed conducting

SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154(9), p. B931-B941, 2007.

- [30] FONTANA, S.; AMENDOLA, R.; CHEVALIER, S.; PICCARDO, P.; CABOCHE, G.; VIVIANI, M.; MOLINS, R.; SENNOUR, M. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 652-662, 2007.
- [31] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php, University of Cambridge, visitado em maio de 2013.
- [32] LE, S.; SUN, K.; ZHANG, N.; SHAO, Y.; AN, M.; FU, Q.; ZHU, X. Comparison of infiltrated ceramic fiber paper and mica base compressive seals for planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 168, p. 447-452, 2007.
- [33] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v. 50, p. 275-290, 2004.
- [34] WANG, R.; LU, Z.; LIU, C.; ZHU, R.; HUANG, X.; WEI, B.; AI, N.; SU, W. Characteristics of a $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-PbO}_2\text{-ZnO}$ glass-ceramic sealant for SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 432, p.189-193, 2007.
- [35] HUA, B.; PU, J.; LU, F.; ZHANG J.; CHI, B.; JIAN, L. Development of a Fe-Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 2782-2788, 2010.
- [36] ARDIGÒ, M. R.; PERRON, A.; COMBEMALE, L.; HEINTZ, O.; CABOCHE, G.; CHEVALIER, S. Interface reactivity study between $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode material and metallic interconnect for fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 2037-2045, 2011.
- [37] FLORIO, D. Z.; VARELA, J. A.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. *Química Nova*, v. 30, p. 1339-1346, 2007.
- [38] DING, X.; LIU, Y.; GAO, L.; GUO, L. Synthesis and characterization of doped LaCrO_3 perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 458, p. 346-350, 2008.
- [39] OSAMU, Y. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochemical Acta*, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- [40] Site: http://portuguese.alibaba.com/trade/search?SearchText=ligas+metalicas&selectedTab=product&_csrf_token_=11vbtmg5uucf, pesquisado em 17.05.2013.
- [41] BASTIDAS, D.M. High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells. *Revista de metalurgia*, v. 42, p. 425-443, 2006.
- [42] HOLT, A.; KOFSTAD, P. Electrical conductivity and defect structure of Cr_2O_3 . I. High temperatures ($>1000^\circ\text{C}$). *Solid State Ionics*, v. 69, p. 127-136, 1994.

-
- [43] SHAIGAN, N.; QU, W.; IVEY, D. G.; CHEN, W. 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*, v. 195, p. 1529-1542, 2010.
- [44] ASM SPECIALTY HANDBOOK, —Stainless Steels, first edition, Materials Park, 1994.
- [45] HUA, B.; PU, J.; LU, F.; ZHANG, J.; CHI, B.; JIAN, L. Development of a Fe–Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 2782-2788, 2010.
- [46] FENG, Z. J.; ZENG, C. L. 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*, v. 195, p. 7370 -7374, 2010.
- [47] HUA, B.; KONG, Y.; ZHANG, W.; PU, J.; CHI, B.; JIAN, L. 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*, v. 196, p. 7627-7638, 2011.
- [48] STANISLOWSKI, M.; FROITZHEIM, J.; NIEWOLAK, L.; QUADAKKERS, W. J.; HILPERT, K.; MARKUS, T.; SINGHEISER, L. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. *Journal of Power Sources*, v. 164, p. 578-589, 2007.
- [49] CHATTERJEE, D.; BISWAS, S. Development of chromium barrier coatings for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4530-4539, 2011.
- [50] KIM, S.H.; HUH, J.Y.; JUN, J.H.; JUN, J.H.; FAVERGEON, J. Thin elemental coatings of yttrium, cobalt, and yttrium/cobalt on ferritic stainless steel for SOFC interconnect applications. *Current Applied Physics*, v. 10, p. S86-S90, 2010.
- [51] BELOGOLOVSKY, I.; HOU, P. Y.; JACOBSON, C. P.; VISCO, S. J. Chromia scale adhesion on 430 stainless steel: Effect of different surface treatments. *Journal of Power Sources*, v. 182, p. 259-264, 2008.
- [52] HUANG, K.; HOU, P. Y.; GOODENOUGH, J. B. Reduced area specific resistance for iron-based metallic interconnects by surface oxide coatings. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 81-95, 2001.
- [53] TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 5, p. 381-387, 2001.
- [54] BONTEMPI, E.; ARMELAO, L.; BARRECA, D.; BERTOLO, L.; BOTTARO, G.; PIERANGELO, E.; DEPERO, L. E. Structural characterization of sol-gel lanthanum cobaltite thin films. *Crystal Engineering*, v. 5, p. 291-298, 2002.
- [55] OKUYUCU, H.; CINICI, H.; KONAK, T. Coating of nano-sized ionically conductive Sr and Ca doped LaMnO_3 films by sol-gel route. *Ceramics International*, v. 39, p. 903-909, 2013.

-
- [56] XIN, X; WANG, S; QIAN, J; LIN, C; ZHAN, Z; WEN, T. Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 471-476, 2012.
- [57] FANG, Y; WU, C; DUAN, X; WANG, S; CHEN, Y; High-temperature oxidation process analysis of $MnCo_2O_4$ coating on Fe-21Cr alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 5611-5616, 2011.
- [58] DENG, W; WEI, P; BANETI, M. R; PETRIC, A. Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 160, p. 1225-1229, 2006.
- [59] HUA, B; ZHANG, W; WU, J; PU, J; CHI, B; JIAN, L. A promising $NiCo_2O_4$ protective coating for metallic interconnects of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 7375-7379, 2010.
- [60] BI, Z. H; ZHU, J. H; BATEY, J. L. $CoFe_2O_4$ spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co-Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3605-3611, 2010.
- [61] WU, J; GEMMEN, R. S; MANIVANNAN, A; LIU, X. Investigation of Mn/Co coated T441 alloy as SOFC interconnect by on-cell tests. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4525-4529, 2011.
- [62] KRUK, A; STYGAR, M; BRYLEWSKI, T. Mn-Co spinel protective-conductive coating on AL453 ferritic stainless steel for IT-SOFC interconnect applications. *J Solid State Electrochem*, v. 17, p. 993-1003, 2013.
- [63] GENG, S; LI, Y; MA, Z; WANG, L; LI, L; WANG, F. Evaluation of electrodeposited Fe-Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3256-3260, 2010.
- [64] QU, W; JIAN, L; HILL, J. M; IVEY, D. G. Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects. *Journal of Power Sources*, v. 153, p. 114-124, 2006.
- [65] SOSMAN, L. P; FONSECA, R. J. M; JR. TAVARES, A. D; ABRITTA, T. Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com Ni^{2+} . *Cerâmica*, v. 52, p. 200-204, 2006.
- [66] WINAND, R. Electrodeposition of Metals and Alloys - New Results and Perspectives. *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 1091-1105, 1994.
- [67] BRENNER, A., Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice. vol 1 e 2. New York, Academic Press Inc., 1963.
- [68] LANDOLT, D. Electrochemical and Materials Science Aspects of Alloy Deposition. *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 1075-1090, 1994.
- [69] LARSON, R. S. The role of homogeneous chemical kinetics in the anomalous codeposition of binary alloys, *Journal of the electrochemical society*, v. 154, p. D427-D434, 2007.

-
- [70] DAHMS, H., CROLL, I. M; The anomalous codeposition of iron-nickel alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 112, p. 771-775, 1965.
- [71] HORKANS, J. Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 128, p. 45-49, 1981.
- [72] YIN, K. M., LIN, B. L. Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel, *Surface and Coatings Technology*, v. 78, p. 205-210, 1996.
- [73] LI, X. P.; ZHAO, Z. J. and SEET, H. L; HENG, W. M; OH, T. B; LEE, J. Y. Effect of magnetic field on the magnetic properties of electroplated NiFe/Cu composite wires. *Journal of Applied Physics*, v. 94, p. 6655, 2003.
- [74] DAYAGHI, A. M., ASKARI, M., RASHTCHI, H., GANNON, P. Fabrication and high-temperature corrosion of sol-gel Mn/Co oxide spinel coating on AISI 430. *Surface & Coatings Technology*, v. 223, p. 110-114, 2013.