

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ROBERTA DE CARVALHO BORGES GARCIA**

**ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM AÇO INOX FERRÍTICO AISI 430  
ESTABILIZADO AO NIÓBIO: APLICAÇÃO COMO INTERCONECTOR DE  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

**BELO HORIZONTE - MG  
2019**

**ROBERTA DE CARVALHO BORGES GARCIA**

**ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM AÇO INOX FERRÍTICO AISI 430  
ESTABILIZADO AO NIÓBIO: APLICAÇÃO COMO INTERCONECTOR DE  
PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de Superfície.

Orientador: Tulio Matencio.

BELO HORIZONTE – MG  
2019

G216e

Garcia, Roberta de Carvalho Borges.

Eletrodeposição de cobalto em aço inox ferrítico AISI 430 estabilizado ao níbio [manuscrito] : aplicação como interconector de pilhas a combustível de óxido sólido/ Roberta de Carvalho Borges Garcia. - 2019.

123 f., enc.: il.

Orientador: Tulio Matencio.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 111-123.

1. Engenharia química - Teses. 2. Eletrodeposição - Teses. 3. Cobalto - Teses. I. Matencio, Tulio. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***“ELETRODEPOSIÇÃO DE COBALTO EM AÇO INOX  
FERRÍTICO AISI 430 ESTABILIZADO AO NIÓBIO:  
APLICAÇÃO COMO INTERCONECTOR DE PILHAS A  
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO”***


**Roberta de Carvalho Borges Garcia**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

**252ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2019 POR:**

  
.....  
Profª. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira  
UFMG

  
.....  
Profª. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
DEQ/UFMG

  
.....  
Prof. Dr. Tulio Matencio  
Orientador – DQ/UFMG

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela oportunidade desta vida e por ter me dado forças para concluir esse trabalho.

À Maria Fernanda por existir.

Aos meus pais Fernando e Marta pelo amor incondicional, pelo suporte e dedicação sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

Ao meu noivo Paulo Henrique pelo amor, paciência e incentivo em todos os momentos.

Aos meus irmãos Nando e Gê pelo amor e companheirismo, sempre me motivando em tudo que faço.

Às minhas cunhadas Carol e Andréa e à minha sogra Elenice pelas mensagens de otimismo.

Ao meu orientador Dr. Tulio Matencio pela recepção no grupo, paciência e orientações.

À professora Dra. Vanessa Lins por estar sempre disposta a auxiliar e aconselhar.

Ao Ricardo pelas primeiras orientações no laboratório.

Aos amigos do LaMPAC Welerson, Antônio, Sicele e Beatriz pelo convívio durante esses anos e por toda ajuda que me deram para executar o meu trabalho.

À Ludmila pela amizade e auxílio nos momentos mais difíceis.

Às alunas de IC Gabriela e Thaís pela ajuda na preparação das amostras.

À secretaria da pós-graduação Fernanda pelas informações e atendimentos prestados sempre com muita competência.

À Juliana pelas análises de raio-X e prestatividade.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de MEV.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Dedico este trabalho à Maria Fernanda.

*“Quando tudo nos parece dar errado  
Acontecem coisas boas  
Que não teriam acontecido  
Se tudo tivesse dado certo”.*

Renato Russo

## RESUMO

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica com alta eficiência e baixo índice de poluição. Elas são compostas por várias células unitárias (anodo, eletrólito, catodo) conectadas em série pelos interconectores que têm a dupla função de promover o contato elétrico e fazer a distribuição dos gases entre duas células unitárias adjacentes. Dentre todos os componentes da PaCOS, os interconectores estão sujeitos às mais severas condições durante o período de operação e, portanto, devem atender aos mais rigorosos requisitos para o seu bom funcionamento. Os interconectores metálicos apresentam diversas vantagens como baixo custo, alta condutividade térmica e elétrica, boa resistência mecânica e facilidade de fabricação. Os aços inoxidáveis ferríticos são os materiais mais promissores para essa aplicação, entretanto podem sofrer oxidação durante a operação das PaCOS, cujas temperaturas situam-se entre 600 e 1000°C. A volatilização do cromo provocando envenenamento do catodo é outro empecilho para o uso desses materiais como interconector. Uma possível solução para esses problemas é aplicação de revestimentos protetores. O objetivo desse trabalho é obter filmes densos e uniformes de óxido de cobalto sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430 estabilizado ao nióbio utilizando três técnicas de eletrodeposição: potencioestática, galvanostática e corrente pulsada. Após a deposição todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 100 horas a 800°C em ar simulando as condições de operação da célula do lado do catodo. Os filmes obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X para verificar a formação da camada de óxido de cobalto. Nessas amostras, a resistência específica de área (REA) foi medida durante a oxidação em ar a 800°C durante 24 horas usando o método DC duas pontas quatro fios. A partir desses dados algumas amostras foram selecionadas para serem caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva. Também foi realizado um ensaio de oxidação a 800°C em ar por 1.000 horas para avaliar o ganho de massa.

**Palavras-chave:** PaCOS; interconector; eletrodeposição, cobalto.



## ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (PaCOS) are devices capable of converting chemical energy into electrical energy with high efficiency and low pollution. They are composed of several unit cells (anode, electrolyte, cathode) connected in series by the interconnectors that have the dual function of promoting the electrical contact and making the distribution of the gases between two adjacent unit cells. Of all the components of the PaCOS, the interconnectors are subject to the most severe conditions during the period of operation and therefore must meet the most stringent requirements for their proper functioning. The metallic interconnectors have several advantages such as low cost, high thermal and electrical conductivity, good mechanical resistance and ease of manufacture. Ferritic stainless steels are the most promising materials for this application, however they may undergo oxidation during the operation of the PaCOS, whose temperatures are between 600 and 1000°C. The volatilization of chromium causing cathode poisoning is another impediment to the use of these materials as an interconnector. One possible solution to these problems is the application of protective coatings. The objective of this work is to obtain dense and uniform films of cobalt oxide on the AISI 430 ferritic stainless steel stabilized to the niobium using three techniques of electrodeposition: potentiostatic, galvanostatic and pulsed current. After deposition all the samples were subjected to a heat treatment of 100 hours at 800°C in air simulating the conditions of operation of the cathode side cell. The obtained films were characterized by X-ray diffraction to verify the formation of the cobalt oxide layer. In these samples, area specific resistance (ASR) was measured during oxidation in air at 800 ° C for 24 hours using the two-wire four-wire DC method. From these data some samples were selected to be characterized by Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy Spectroscopy. An oxidation test at 800°C in air per 1,000 hours was also carried out to evaluate the mass gain.

**Keywords:** SOFC; interconnector; electrodeposition, cobalt.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Diagrama comparativo de algumas propriedades de sistemas de geração de energia elétrica (De Florio <i>et al.</i> , 2007). .....   | 20 |
| Figura 2 – Módulo unitário de uma célula a combustível.....  | 21 |
| Figura 3 – Esquema de funcionamento de uma PaCOS (Tarôco, 2009). .....   | 28 |
| Figura 4 – Esquema de uma PaCOS tubular (Amado <i>et al.</i> , 2007).....  | 29 |
| Figura 5 – Concepções das células unitárias de configuração planar com as unidades das espessuras em $\mu\text{m}$ (Francisquini, 2006). .....   | 30 |
| Figura 6 – Esquema de uma célula a combustível unitária de configuração planar (Amado <i>et al.</i> , 2007).....   | 31 |
| Figura 7 – Representação do transporte de massa em um revestimento de óxido condutor sobre uma liga de Fe-Cr (Fergus <i>et al.</i> , 2009). .....  | 40 |
| Figura 8 – Esquema de uma célula eletroquímica (Souza, 2010).....  | 44 |
| Figura 9 – Célula eletroquímica.....   | 45 |
| Figura 10 – Distribuição de cargas na interface metal/solução em (a) e a variação do potencial elétrico com a distância da superfície do eletrodo (Xavier Araújo, 2005).....               | 47 |
| Figura 11 – Mecanismo de formação de depósitos na superfície de um eletrodo (Souza, 2010).....   | 49 |
| Figura 12 – Transiente de corrente típico para o método de eletrodeposição potencioestática (Silva, 2004). .....   | 51 |
| Figura 13 – Curva do potencial versus tempo típico para o método de eletrodeposição galvanostática(Souza, 2010).....   | 52 |
| Figura 14 – Representação de algumas formas de onda quadrada, aplicadas à eletrodeposição (Puipe e Leaman, 1986).....  | 54 |
| Figura 15 – Forma típica de onda aplicada com dos a técnica de corrente pulsada simples (Zazulla, 1998).....   | 55 |
| Figura 16 – Arranjo experimental para feixes de raios-X que obedecem a lei de Bragg (Gonçalves, 2016).....   | 61 |
| Figura 17 – Experimento potenciodinâmico. Em (a), a perturbação do sistema, onde $E_i$ é o potencial inicial e $E_f$ o potencial final. Em (b), a resposta do sistema, o voltamograma..... | 62 |
| Figura 18 – Voltamograma cíclico clássico. ....  | 63 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19 - Curvas de oxidação (Gentil, 2003).....   | 65 |
| Figura 20 – Esquema de uma célula eletroquímica contendo eletrodos e fonte de corrente externa. ....   | 70 |
| Figura 21 – Esquema de montagem para medida de REA (adaptado de (Akanda <i>et al.</i> , 2014). ....  | 74 |
| Figura 22 – Esquema da medida de resistência elétrica pelo método de quatro fios do equipamento Agilent 34980A Multifunctional (Swiith/Measure Unit).....  | 75 |
| Figura 23 – Morfologia superficial do aço AISI 430 estabilizado ao nióbio.....   | 76 |
| Figura 24 – Morfologia superficial do aço AISI 430 estabilizado ao nióbio após tratamento térmico de 800°C em ar por (a) 100 horas e (b) 1000 horas. ....  | 77 |
| Figura 25 – Voltamograma cíclico da solução $\text{Co}_2\text{SO}_4$ 0,01 mol/L.....   | 78 |
| Figura 26 – Voltamograma cíclico da solução $\text{Co}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol/L.....  | 79 |
| Figura 27 – Voltamograma cíclico da solução $\text{Co}_2\text{SO}_4$ 1,0 mol/L.....  | 79 |
| Figura 28 – Cronoamperograma obtido na eletrodeposição na solução 0,01mol/L.....   | 81 |
| Figura 29 – Cronoamperograma obtido na eletrodeposição na solução 0,1mol/L.....  | 82 |
| Figura 30 – Cronoamperograma obtido na eletrodeposição na solução 1,0 mol/L.....   | 82 |
| Figura 31 – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica potenciostática na concentração de 0,01 mol/L e nos potenciais (a) -0,8 V, (b) - 0,9 V, (c) – 1,0 V, (d) -1,1 V, (e) -1,2 V e (f) -1,3 V..... | 83 |
| Figura 32 – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica potenciostática na concentração de 0,1 mol/L e nos potenciais (a) -1,0 V, (b) - 1,1 V, (c) – 1,2 V, (d) -1,3 V, (e) -1,4 V e (f) -1,5 V.....  | 84 |
| Figura 33 – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica potenciostática na concentração de 0,01 mol/L e nos potenciais (a) -1,0 V, (b) - 1,1 V, (c) – 1,2 V, (d) -1,3 V, (e) -1,4 V e (f) -1,5 V..... | 85 |
| Figura 34 – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição potenciostática. ....   | 86 |
| Figura 35 – REA para o aço não revestido e com revestimento obtido pela eletrodeposição potenciostática durante oxidação em ar a 800°C por 24 horas. ....  | 87 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 36 – Cronopotenciograma obtido na eletrodeposição na solução 0,01 mol/L.....  | 88 |
| Figura 37 – Cronopotenciograma obtido na solução 0,1 mol/L.....  | 89 |
| Figura 38 – Cronopotenciograma obtido na solução 1,0 mol/L.....  | 90 |
| Figura 39 – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica galvanostática na concentração de 0,01 mol/L e nas densidades de corrente (a) -0,1 mA.cm <sup>-2</sup> , (b) -0,2 mA.cm <sup>-2</sup> , (c) -0,3 mA.cm <sup>-2</sup> , (d) -0,4 mA.cm <sup>-2</sup> , (e) -0,5 mA.cm <sup>-2</sup> e (f) -0,6 mA.cm <sup>-2</sup> ..... | 91 |
| Figura 40 – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica galvanostática na concentração de 0,1 mol/L e nas densidades de corrente (a) -0,5 mA.cm <sup>-2</sup> , (b) -1,0 mA.cm <sup>-2</sup> , (c) -1,5 mA.cm <sup>-2</sup> , (d) -2,0 mA.cm <sup>-2</sup> , (e) -2,5 mA.cm <sup>-2</sup> e (f) -3,0 mA.cm <sup>-2</sup> .....  | 91 |
| Figura 41 – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica galvanostática na concentração de 1,0 mol/L e nas densidades de corrente (a) -0,5 mA.cm <sup>-2</sup> , (b) -1,0 mA.cm <sup>-2</sup> , (c) -1,5 mA.cm <sup>-2</sup> , (d) -2,0 mA.cm <sup>-2</sup> , (e) -2,5 mA.cm <sup>-2</sup> e (f) -3,0 mA.cm <sup>-2</sup> .....  | 92 |
| Figura 42 – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição potenciostática.....  | 93 |
| Figura 43 – REA para o aço não revestido e com revestimento obtido pela eletrodeposição galvanostática durante oxidação em ar a 800°C por 24 horas.....  | 94 |
| Figura 44 – Formas de onda aplicadas na frequência de 10 Hz e ciclos de trabalho (a) 10%, (b) 33% e (c) 50%.....   | 95 |
| Figura 45 - Formas de onda aplicadas na frequência de 1 Hz e ciclos de trabalho (a) 10%, (b) 33% e (c) 50%.....  | 95 |
| Figura 46 – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada na densidade de corrente -5,0 mA.cm <sup>-2</sup> .....  | 96 |
| Figura 47 – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada na densidade de corrente -15 mA.cm <sup>-2</sup> .....   | 97 |
| Figura 48 – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada na densidade de corrente -30 mA.cm <sup>-2</sup> .....   | 98 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 49 – REA para o aço não revestido e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada durante oxidação em ar a 800°C por 24 horas. ....   | 99  |
| Figura 50 – Ganho de massa em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pela técnica potencioestática. ....  | 101 |
| Figura 51 – Ganho de massa em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pelas técnicas galvanostática e corrente pulsada. ....   | 101 |
| Figura 52 – Ganho de massa em unidades parabólicas em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pela técnica potencioestática. ....  | 103 |
| Figura 53 – Ganho de massa em unidades parabólicas em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pelas técnicas galvanostática e corrente pulsada. ....   | 103 |
| Figura 54 – MEV e EDS após oxidação de 1000 horas da amostra com filme obtido pela técnica potencioestática a -1,2 V. ....   | 105 |
| Figura 55 – Mapa químico da amostra com filme obtido pela técnica potencioestática a -1,2 V após oxidação de 1000 horas. ....  | 105 |
| Figura 56 – MEV e EDS após oxidação de 1000 horas da amostra com filme obtido pela técnica galvanostática a -30 mA.cm <sup>-2</sup> . ....   | 106 |
| Figura 57 – Mapa químico da amostra com filme obtido pela técnica galvanostática a -30 mA.cm <sup>-2</sup> após oxidação de 1000 horas. ....   | 106 |
| Figura 58 – Medidas de REA realizadas durante 400 horas a 800 °C em ar para o aço AISI 430 estabilizado ao nióbio sem revestimento e com revestimento de cobalto obtidos por eletrodeposição potencioestática a -1,2 V e galvanostática a -30 mA.cm <sup>-2</sup> . .... | 108 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1 – Comparação entre os diferentes tipo de células a combustível (Irshad <i>et al.</i> , 2016) .....  | 26  |
| Tabela 2 – Materiais usados na produção do anodo (Nascimento e Mohallem, 2009) .....   | 32  |
| Tabela 3 – Materiais usados na produção do catodo (Nascimento e Mohallem, 2009). .....   | 33  |
| Tabela 4 – Materiais empregados na fabricação de eletrólitos usados em células a combustível de óxido sólido (Nascimento e Mohallem, 2009).....                                  | 34  |
| Tabela 5 – Composição química dos aços AISI 430, AISI 430 estabilizado ao nióbio e AISI 439 em porcentagem em massa%.....  | 68  |
| Tabela 6 – Parâmetros utilizados nas eletrodeposições potencioestática e galvanostática nas três concentrações escolhidas para estudo.....                                       | 70  |
| Tabela 7 – Parâmetros variados na eletrodeposição por corrente pulsada.....  | 71  |
| Tabela 8 – Parâmetros utilizados na eletrodeposição potencioestática. ....   | 80  |
| Tabela 9 – Parâmetros utilizados na eletrodeposição galvanostática.....  | 88  |
| Tabela 10 – Taxas de corrosão calculadas nas duas abordagens onde $K_p$ é referente ao ajuste de 0 a 1000 horas; $k_{p1}$ entre 0 e 100 e, $k_{p2}$ entre 100 e 1000 horas. .... | 104 |

## LISTA DE SIGLAS

AISI – *American Iron and Steel Institute*  
CCC – cúbica de corpo centrado  
CE – contra-eletrodo  
CET – coeficiente de expansão térmica  
CFC – cúbica de face centrada  
CVD – chemical vapour deposition  
DMFC – pilha a combustível com metanol direto  
DRX – difração de raios X  
EDS – espectroscopia de energia dispersiva  
ER – eletrodo de referência  
ET – eletrodo de trabalho  
LCCF – ferrita cobaltita de lantânio dopada com cálcio  
LSC – colbatita de lantânio dopada com estrôncio  
LSCF – ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio  
LSF – ferrita de lantânio dopada com estrôncio  
LSM – manganita de lantânio dopada com estrôncio  
MEV – microscópio eletrônico de varredura  
MO – microscopia óptica  
PaCOS – pilha a combustível de óxido sólido  
PaCOS-TI – pilha a combustível de óxido sólido para temperaturas intermediárias  
PaCMP – pilha a combustível de membrana polimérica  
PaCCF – pilha a combustível de ácido fosfórico  
PaCFC – pilha a combustível de carbonato fundido  
PVD – *physical vapour deposition*  
REA (ASR) – resistência específica de área  
ZEI (YSZ) – zircônia estabilizado com ítria

## LISTA DE SIMBOLOS

|           |  |                        |
|-----------|--|------------------------|
| $i_a$     | Densidade de corrente de pulso anódico ou nulo | [mA.cm <sup>-2</sup> ] |
| $i_c$     | Densidade de corrente de pulso catódico        | [mA.cm <sup>-2</sup> ] |
| $i_m$     | Densidade de corrente média                    | [mA.cm <sup>-2</sup> ] |
| $i_p$     | Densidade de corrente de pico                  | [mA.cm <sup>-2</sup> ] |
| T         | Temperatura                                    | [°C]                   |
| t         | Tempo  | [min, s,<br>ms, μ]     |
| $t_{on}$  | Tempo de pulso                                 | [ms, μs]               |
| $t_{off}$ | Tempo entre pulsos                             | [ms, μs]               |
| $\gamma$  | Ciclo de trabalho                              | [%]                    |
| $\eta$    | Eficiência de corrente                         | [%]                    |
| $\lambda$ | Comprimento de onda                            | [Å]                    |



## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                                      | <b>19</b> |
| <b>2. OBJETIVO</b> .....  | <b>23</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....  | 23        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                  | 23        |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                           | <b>24</b> |
| 3.1 AS PILHAS A COMBUSTÍVEL.....                                | 24        |
| <b>3.1.1 Principais tipos de pilhas a combustível</b> .....     | <b>25</b> |
| 3.2 PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PACOS) .....          | 27        |
| <b>3.2.1 Funcionamento</b> .....                                | <b>27</b> |
| <b>3.2.2 Configurações</b> .....                                | <b>28</b> |
| <b>3.2.3 Componentes e materiais</b> .....                      | <b>30</b> |
| 3.2.3.1 Anodo .....   | 31        |
| 3.2.3.2 Catodo.....   | 32        |
| 3.2.3.3 Eletrólito .....  | 33        |
| 3.2.3.4 Selante .....   | 35        |
| 3.2.3.5 Interconector .....                                     | 35        |
| 3.3 INTERCONECTORES METÁLICOS .....                             | 37        |
| <b>3.3.1 Aço inoxidável ferrítico</b> .....                     | <b>37</b> |
| <b>3.3.2 Revestimentos para interconectores metálicos</b> ..... | <b>39</b> |
| <b>3.3.3 Técnicas de deposição de revestimentos</b> .....       | <b>42</b> |
| 3.4 ELETRODEPOSIÇÃO .....                                       | 43        |
| <b>3.4.1 Conceitos básicos</b> .....                            | <b>43</b> |
| <b>3.4.2 Fenômenos faradaicos e não-faradaicos</b> .....        | <b>46</b> |
| <b>3.4.3 A dupla camada elétrica</b> .....                      | <b>46</b> |
| <b>3.4.4 Mecanismo de deposição</b> .....                       | <b>48</b> |
| <b>3.4.5 Evolução de hidrogênio</b> .....                       | <b>50</b> |
| <b>3.4.6 Técnicas de eletrodeposição</b> .....                  | <b>50</b> |
| 3.5.3.1 Eletrodeposição potencioestática.....                   | 50        |
| 3.5.3.2 Eletrodeposição galvanostática.....                     | 52        |
| 3.5.3.3 Eletrodeposição por corrente pulsada.....               | 52        |
| <b>3.5.4 Eletrodeposição de cobalto</b> .....                   | <b>57</b> |
| 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....                            | 59        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.6.1 Microscopia óptica.....</b>  | <b>59</b> |
| <b>3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva – MEV e EDS.....</b>    | <b>60</b> |
| <b>3.6.3 Difração de raios-x .....</b>  | <b>60</b> |
| <b>3.6.4 Voltametria cíclica.....</b>   | <b>62</b> |
| <b>3.6.5 Resistência específica de área (REA).....</b>  | <b>64</b> |
| <b>3.6.6 Ensaio de oxidação .....</b>   | <b>65</b> |
| <b>4. METODOLOGIA.....</b>  | <b>68</b> |
| <b>4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO .....</b>   | <b>68</b> |
| <b>4.2 ELABORAÇÃO E OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO .....</b>  | <b>68</b> |
| <b>4.2.1 Preparação da solução precursora.....</b>  | <b>68</b> |
| <b>4.2.2 Célula eletroquímica .....</b>   | <b>69</b> |
| <b>4.2.3 Voltametria cíclica.....</b>   | <b>70</b> |
| <b>4.2.4 Eletrodeposição.....</b>   | <b>70</b> |
| <b>4.2.5 Tratamento térmico .....</b>   | <b>72</b> |
| <b>4.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO .....</b>   | <b>72</b> |
| <b>4.3.1 Caracterização morfológica .....</b>   | <b>72</b> |
| <b>4.3.1.1 Microscopia óptica.....</b>  | <b>72</b> |
| <b>4.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva – MEV e EDS .....</b> | <b>73</b> |
| <b>4.3.2 Caracterização estrutural .....</b>  | <b>73</b> |
| <b>4.3.3 Medidas de resistência específica de área (REA).....</b>   | <b>73</b> |
| <b>4.3.4 Caracterização quanto à resistência à oxidação.....</b>  | <b>75</b> |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>76</b> |
| <b>5.1 SUBSTRATO METÁLICO.....</b>  | <b>76</b> |
| <b>5.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA .....</b>  | <b>77</b> |
| <b>5.3 ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA.....</b>   | <b>80</b> |
| <b>5.3.1 Cronoamperogramas .....</b>  | <b>80</b> |
| <b>5.3.2 Microscopia óptica.....</b>  | <b>83</b> |
| <b>5.3.3 Difração de raio-x .....</b>   | <b>85</b> |
| <b>5.3.4 Resistência específica de área.....</b>  | <b>86</b> |
| <b>5.4 ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA .....</b>   | <b>87</b> |
| <b>5.4.1 Cronoamperogramas .....</b>  | <b>87</b> |
| <b>5.4.2 Microscopia óptica.....</b>  | <b>90</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>5.4.3 Difração de raio-x .....</b>  | <b>92</b>  |
| <b>5.4.4 Resistência específica de área.....</b>   | <b>93</b>  |
| 5.5 ELETRODEPOSIÇÃO POR CORRENTE PULSADA .....   | 94         |
| <b>5.5.1 Formas de onda aplicadas .....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>5.5.2 Difração de raio-x .....</b>  | <b>95</b>  |
| <b>5.5.3 Resistência específica de área.....</b>   | <b>98</b>  |
| 5.6 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO .....   | 99         |
| 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA<br>DE RAIOS-X – MEV E EDS ..... | 105        |
| 5.8 RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE ÁREA (REA) DE LONGA DURAÇÃO .....                              | 107        |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>  | <b>109</b> |
| <b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>  | <b>110</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

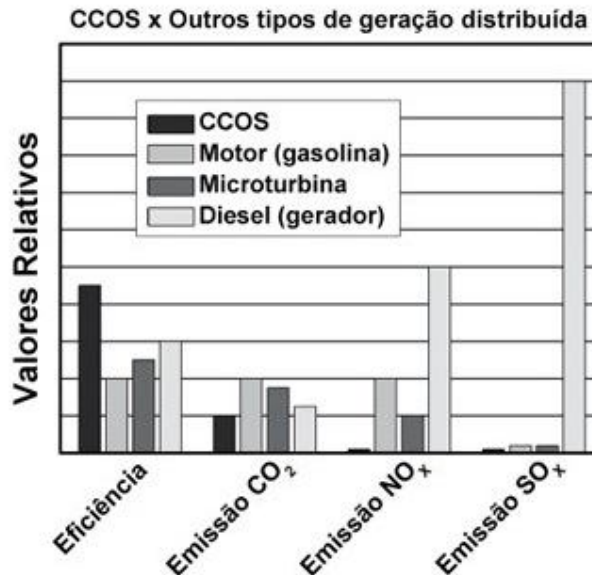
A energia é o fator determinante do desenvolvimento econômico-social de uma sociedade. O elevado consumo e crescente aumento na demanda por energia dos dias atuais acompanhados pelos esforços em limitar o impacto negativo ao meio ambiente vem estimulando a sociedade a procurar por meios de energia mais eficientes. As células a combustível são uma das mais promissoras soluções dentre uma gama de novas tecnologias de geração de energia elétrica desenvolvidas nos últimos anos (Lis, 2016).

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, a célula a combustível de óxido sólido – “Solid Oxide Fuel Cell” (SOFC) – tem sido apontada como a tecnologia mais promissora para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica. Uma das principais áreas de aplicação das células para o Brasil é na produção de energia elétrica de 5 a 200 kW para atender aos casos de cargas essenciais, isto é, consumidores que necessitam de suprimento de energia elétrica com alto grau de confiabilidade, como hospitais, bancos, centros de pesquisa, aeroportos, indústrias, etc (Conceição, 2015).

Nos últimos 20 anos a pesquisa na área de células a combustível de óxido sólido cresceu exponencialmente. Essa pesquisa foi promovida pelas várias vantagens que as SOFC's têm em comparação com outros dispositivos de geração de energia tradicionais ou novos. Além da sua alta eficiência teórica, a possibilidade de usar gás natural, biogás ou metano como combustível (flexibilidade de combustível), sua operação sem ruído e comparada a outras células a combustível, sua operação sem usar metais nobres como catalisadores, também tem a grande variedade de aplicações possíveis, desde centrais combinadas de calor e energia (centenas de kW) até o fornecimento doméstico de energia ou unidades de alimentação auxiliares para automóveis ou caminhões (1-5 kW) (Menzler *et al.*, 2010).

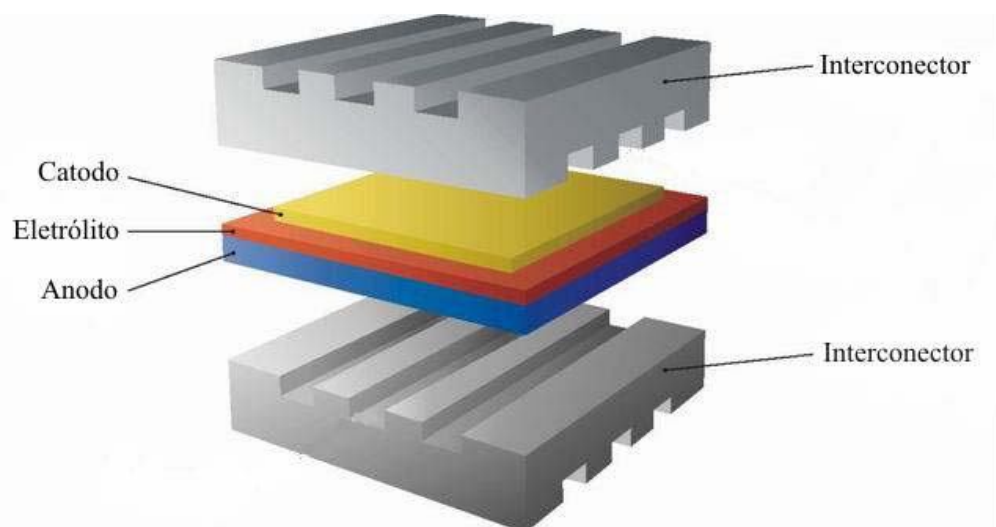
As pilhas a combustível de óxido sólido são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica com a mínima emissão de poluentes tóxicos e alta eficiência podendo chegar a 80%, com o reaproveitamento do calor gerado (TAROCO et al. 2009). Ao utilizar o H<sub>2</sub> puro como combustível, a água é o único produto da reação. Com outras fontes de combustível (hidrocarbonetos, por exemplo), além da H<sub>2</sub>O, outros gases de exaustão são

produzidos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . No entanto, a produção desses gases é menor se comparada com outros sistemas tradicionais de geração de energia elétrica como motores a diesel e microturbinas a gás, como ilustrado na Figura 1 (De Florio *et al.*, 2007)



**Figura 1** – Diagrama comparativo de algumas propriedades de sistemas de geração de energia elétrica (De Florio *et al.*, 2007).

A SOFC é uma estrutura multicamada formada por diferentes materiais cerâmicos, podendo também apresentar materiais metálicos. As aplicações industriais necessitam de centenas de volts e, para gerar essa quantidade, centenas de células individuais são montadas em série, formando normalmente um empilhamento vertical. A construção de uma SOFC plana representada na Figura 2 implica no uso de um interconector para ligar o anodo de uma célula ao catodo da célula seguinte, e para distribuir os gases no anodo e catodo e, ainda, para transportar a corrente elétrica entre as células e no circuito externo (De Florio *et al.*, 2007).



**Figura 2** – Módulo unitário de uma célula a combustível.

Por essas razões, o interconector é um elemento chave para o funcionamento e a segurança em operações de longa duração. Vários materiais têm sido estudados para o uso como interconector em PaCOS ao longo dos últimos anos. Entretanto, uma solução satisfatória ainda não foi encontrada. O material para uso como interconector deve atender a vários critérios como: alta condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, coeficiente de expansão térmica linear compatível com os outros componentes da pilha e outros (Stambouli e Traversa, 2002b).

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

As principais desvantagens das células de óxido sólido estão relacionadas à alta temperatura de operação (800-1000°C), que limita a escolha dos materiais empregados a um pequeno universo de cerâmicas avançadas e ligas especiais. Para aplicação de materiais com menor custo para a fabricação dos componentes e do sistema, pesquisas têm sido desenvolvidas em células a combustível do tipo óxido sólido de temperatura intermediária (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, ITSOFC*) para faixa de temperatura de 600-800°C (Huang *et al.*, 2012).

Recentes progressos na fabricação de camadas de eletrólitos mais finas permitiram a redução da temperatura de operação das PaCOS de 1000°C para 600-800°C. Um dos benefícios dessa redução da temperatura de operação é que alguns componentes da pilha como os interconectores que antes eram feitos de materiais cerâmicos caros, agora podem ser substituídos por componentes metálicos (Magdefrau *et al.*, 2013). Os aços inoxidáveis ferríticos são considerados ideais devido a boa resistência à oxidação, baixo custo, boas propriedades mecânicas e coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da pilha (Lv *et al.*, 2017). Entretanto os materiais metálicos apresentam três problemas principais: corrosão, volatilização de cromo e aumento da resistência elétrica (Grolig *et al.*, 2015). Uma possível solução para esses problemas é a aplicação de uma camada protetora no interconector. Vários estudos investigam o cobalto como um recobrimento efetivo para aplicações em PaCOS. (Macauley *et al.*, 2011). Recentemente, há tentativas de melhorar o desempenho do aço inox ferrítico utilizado como interconector adicionando nióbio à sua composição. Nióbio é comumente adicionado para melhorar a resistência a alta temperatura, resistência à fluência e para evitar a sensitização (Seo *et al.*, 2013).

O grande desafio atual é desenvolver estes materiais com bom desempenho em temperaturas intermediárias (600-800°C) para PaCOS, permitindo com isso reduzir os custos das células e aumentar a sua durabilidade. A pesquisa por novos materiais e métodos de preparação de filmes de revestimentos em interconectores metálicos, mais econômicos e simples, é um processo constante em muitos grupos de pesquisa no mundo todo (Conceição, 2012).

Como camada protetora eficiente destaca-se a eletrodeposição de cobalto (Freitas e Garcia, 2007; Freitas *et al.*, 2010; Garcia, 2013; Yang *et al.*, 2015) com posterior tratamento térmico para a formação de uma camada de óxido que funcione como barreira à corrosão.

Dentro desse contexto o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de filmes finos de cobalto sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430 estabilizado ao nióbio por meio da técnica de eletrodeposição. Foram

realizadas caracterizações quanto à morfologia, estrutura, resistência à oxidação e caracterização elétrica.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal do trabalho é a obtenção e caracterização de revestimentos à base de cobalto sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430 estabilizado ao nióbio por meio da técnica de eletrodeposição visando à aplicação como interconectores de pilhas a combustível de óxido sólido.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Obter revestimentos densos e regulares por meio das técnicas de eletrodeposição potencioestática, galvanostática e corrente pulsada;
- Caracterizar os revestimentos obtidos por eletrodeposição e com tratamento térmico a 800° por 100 horas de acordo com sua morfologia, composição química e estrutura;
- Comparar os revestimentos obtidos por eletrodeposição potencioestática, galvanostática e corrente pulsada;
- Obter revestimentos resistentes à oxidação na faixa de temperatura de operação das pilhas à combustível de óxido sólido;
- Caracterizar eletricamente o aço com e sem revestimento pela resistência específica de área (REA).



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 AS PILHAS A COMBUSTÍVEL

Recentes desenvolvimentos em pesquisa sobre energia renovável identificaram a célula de combustível como uma importante fonte de energia potencial para o futuro. As células a combustível são um tipo de energia renovável que converte a reação química entre hidrogênio e oxigênio em tensão elétrica. Tornou-se uma fonte de energia competitiva devido às suas vantagens, como alta eficiência, flexibilidade na utilização dos combustíveis necessários e pode ser desenvolvida para ampla faixa de temperaturas de operação, o que facilita sua implementação em extensivas aplicações (Ramadhani et al., 2017).

Embora a pilha a combustível tenha tanto características como componentes similares àqueles encontrados nas baterias comuns, ela difere destas em vários aspectos. A bateria é um dispositivo capaz de estocar energia cuja disponibilidade é determinada pela quantidade de reagentes disponíveis. As baterias cessam de produzir energia quando esses reagentes são consumidos, ocorrendo aquilo que denominamos de descarga da bateria. De maneira semelhante às baterias essas pilhas convertem a energia química de um combustível em eletricidade, na forma de corrente contínua. No entanto, não descarregam nem necessitam de recarga periódica; a produção de energia se mantém enquanto existir suprimento de combustível e oxidante para que as reações de oxirredução ocorram (Stambouli e Traversa, 2002b).

A tecnologia da célula a combustível é antiga, conhecida desde o século XIX. A primeira célula a combustível foi construída por Humphrey Davy em 1801. Porém foi somente reconhecida quando o galês Sir William Robert Grove desenvolveu a chamada “célula Grove” em 1842. Seu objetivo era entender a decomposição da água porém reparou que o seu dispositivo gerava eletricidade (Lorenzi, 2012).

As pilhas baseadas em compostos cerâmicos vieram mais tarde, no ano de 1899 quando Walther Hermann Nerst descobriu que os eletrólitos poderiam ser baseados em óxidos sólidos e Ludwig Mond obteve sucesso em suas pesquisas com eletrólitos em estado sólido. Friedrich Wilhelm Ostwald

determinou a relação existente entre os diferentes componentes da célula a combustível, contribuindo em muitas das teorias sobre o seu funcionamento. Durante a primeira metade do século 20, Emil Baur trabalhou com diferentes tipos de pilhas a combustível e conduziu pesquisas para aplicação de células a combustível em altas temperaturas (Rayment e Sherwin, 2003). As pilhas alcalinas tiveram início no final dos anos 30 com Francis Thomas Bacon (Cook, 2003)

Entretanto, sua primeira utilização foi somente nos anos 60 na missão Apollo de viagem à lua (Rifkin, 2003). Nesta missão a NASA gastou 10 milhões de dólares em um programa bem-sucedido de geração de energia que empregava pilhas alcalinas utilizando  $H_2$  como combustível. Na década de 80, os governos americano, canadense e japonês investiram significativamente em financiamentos para pesquisa e desenvolvimento de células a combustível (Stambouli e Traversa, 2002a).

Hoje em dia os maiores fabricantes de células a combustível são a Ballard (Canadá), UCT (EUA) e Hitachi (Japão) (Souza, 2002).

### **3.1.1 Principais tipos de pilhas a combustível**

Independentemente do tipo de pilha a combustível há três componentes principais em sua constituição: os eletrodos (catodo e anodo), o eletrólito e o interconector. Cada um deles possui funções e características específicas que determinarão o tipo de material a ser utilizado. Os eletrodos, feitos de material poroso e que contém materiais catalíticos em sua composição, possuem como funções principais catalisar as reações de oxidação e redução dos reagentes, conduzir os elétrons liberados nas reações e servir de barreira para que os gases não migrem de um lado para outro antes de ocorrer a reação. O eletrólito é o meio em que ocorre a condução dos íons carreadores de um eletrodo a outro. Ele é o responsável pelo transporte de reagentes dissolvidos e cargas iônicas entre os eletrodos, além de vedar a passagem das correntes gasosas de oxidante e combustível, evitando um contato direto. O eletrólito utilizado na montagem determinará o tipo de célula com que se está trabalhando (Conceição, 2015).

Já o interconector possui a função de ser o contato elétrico entre os eletrodos de células adjacentes, além de servir como uma barreira protetora, impedindo que o ambiente de um dos eletrodos entre em contato com o outro eletrodo, provocando assim sua degradação. Para isso, uma das principais características dos materiais para esse fim seria a sua estabilidade tanto em ambientes redutores quanto oxidantes (Singhal, 2000).

**Tabela 1** – Comparação entre os diferentes tipo de células a combustível (Irshad *et al.*, 2016)

| <b>Célula a combustível</b>                | <b>Temperatura de operação / °C</b> | <b>Potência / kW</b> | <b>Eficiência / %</b> | <b>Aplicação</b>  |
|--|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|---|
| PEM<br>(Eletrólito de membrana polimérica) | 60-110                              | 0,01-250             | 40-55%                | Portátil, móvel, dispositivos com baixa geração de potência.                      |
| AFC<br>(Alcalina)                          | 70-130                              | 0,1-50               | 50-70%                | Móvel, espacial, militar.   |
| PAFC<br>(Ácido fosfórico)                  | 175-210                             | 50-1000              | 40-45%                | Sistemas de geração de potência e calor de média escala.                          |
| MCFC<br>(Carbonato fundido)                | 550-650                             | 200-100.000          | 50-60%                | Geração de potência em grande escala.   |
| SOFC<br>(Óxido sólido)                     | 500-1000                            | 0,5-2.000            | 40-72%                | Unidade Auxiliar de Potência (APU), geração de potência em média e grande escala. |
| DMFC<br>(Metanol direto)                   | 70-130                              | 0,001-100            | 40%                   | Móveis e portáteis.   |

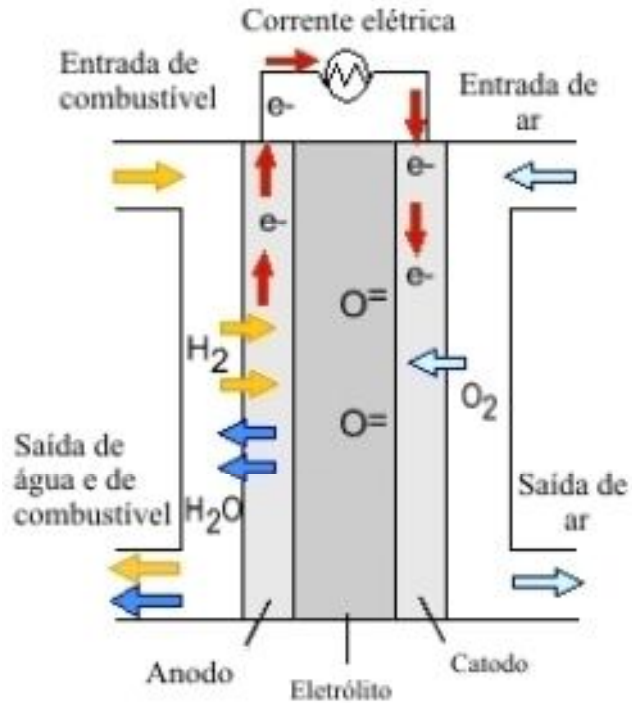
### 3.2 PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PACOS)

Entre as diferentes tecnologias de células a combustível, a PaCOS destaca-se por ser o único dispositivo inteiramente no estado sólido e pela sua temperatura de operação (entre 600 e 1000°C), favorecendo assim, a cinética de reação, sem a utilização de catalisadores nobres como a platina. Isso confere a essa tecnologia importantes propriedades como eficiência e flexibilidade do combustível. Outras vantagens podem ser destacadas como: estabilidade do eletrólito, flexibilidade do modelo da pilha e longo tempo de vida, já que todos os seus componentes são sólidos (Steele, 2000; Florio *et al.*, 2004).

Como aplicação, as PaCOS se destacam principalmente na geração de energia estacionária, em uma ampla faixa de potência (de W a MW). Na faixa de MW, possivelmente operando em conjunto com turbinas a gás, sua eficiência pode chegar a 80% (cogeração). As aplicações estacionárias também têm sido desenvolvidas na escala de kW, para, por exemplo, o fornecimento de energia elétrica para residência. Unidades menores que 1 kW também podem ser desenvolvidas como unidades auxiliares de potência para aplicação em veículos de transporte (Tarôco *et al.*, 2009).

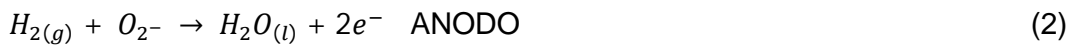
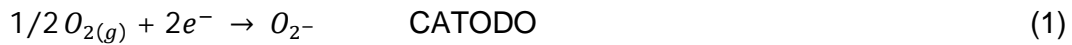
#### 3.2.1 Funcionamento

Durante o funcionamento das PaCOS, o anodo é alimentado com H<sub>2</sub> e o catodo com O<sub>2</sub> ou ar. Na temperatura de funcionamento da célula, o oxigênio é reduzido a íons O<sup>2-</sup> os quais são transportados do catodo para o anodo através do eletrólito. Na interface anodo/eletrólito, os íons O<sup>2-</sup> encontram as espécies H<sup>+</sup> que foram oxidadas no anodo, formando H<sub>2</sub>O. Na Figura 3 é possível visualizar o esquema de funcionamento de uma PaCOS. Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica (Tarôco, 2009).



**Figura 3** – Esquema de funcionamento de uma PaCOS (Tarôco, 2009).

Reações da PaCOS:



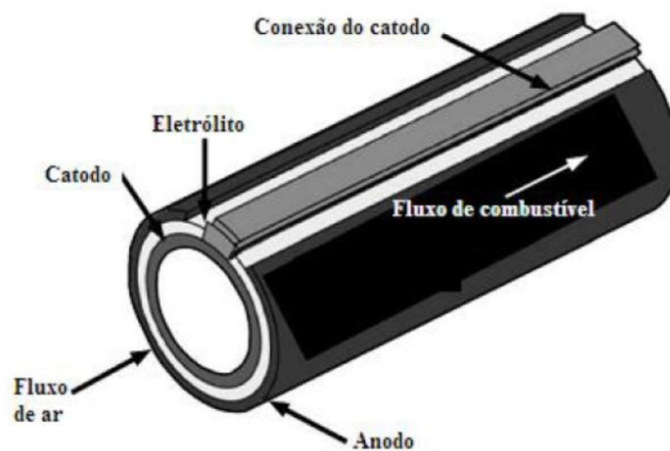
### 3.2.2 Configurações

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

O empilhamento das pilhas ou células unitárias pode seguir diferentes configurações, o que altera o fluxo de corrente elétrica e a distribuição e fluxo de gases na pilha completa, influenciando diretamente em seu desempenho. As configurações mais comuns são a planar (circular ou retangular), a tubular e

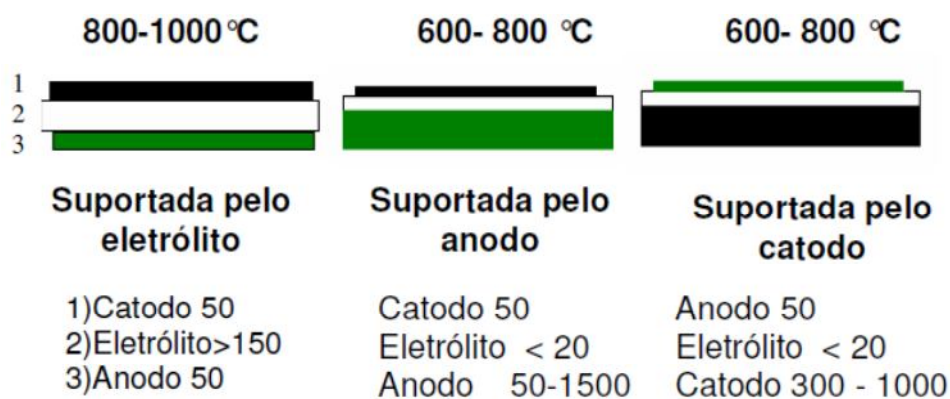
a monolítica, sendo a planar a mais usada, por isso, de maior importância (Tarôco *et al.*, 2009).

O formato tubular, desenvolvido pela Siemens-Westinghouse, tem uma estrutura vedada que aumenta sua estabilidade, eliminando a necessidade de um selante. A pilha (Figura 4) consiste de um catodo na forma de um tubo cerâmico prensado e então sinterizado. Os outros componentes da pilha são depositados sobre esse tubo na forma de filmes, geralmente utilizando-se a técnica de deposição eletroquímica em fase de vapor (Amado *et al.*, 2007).



**Figura 4** – Esquema de uma PaCOS tubular (Amado *et al.*, 2007).

A configuração tipo planar pode ainda ter três diferentes concepções a depender de como a célula unitária é suportada: célula suportada pelo eletrólito, célula suportada pelo catodo e célula suportada pelo anodo. A Figura 5 mostra um esquema das células com a faixa de espessura e a temperatura de funcionamento de cada tipo de configuração (Francisquini, 2006).



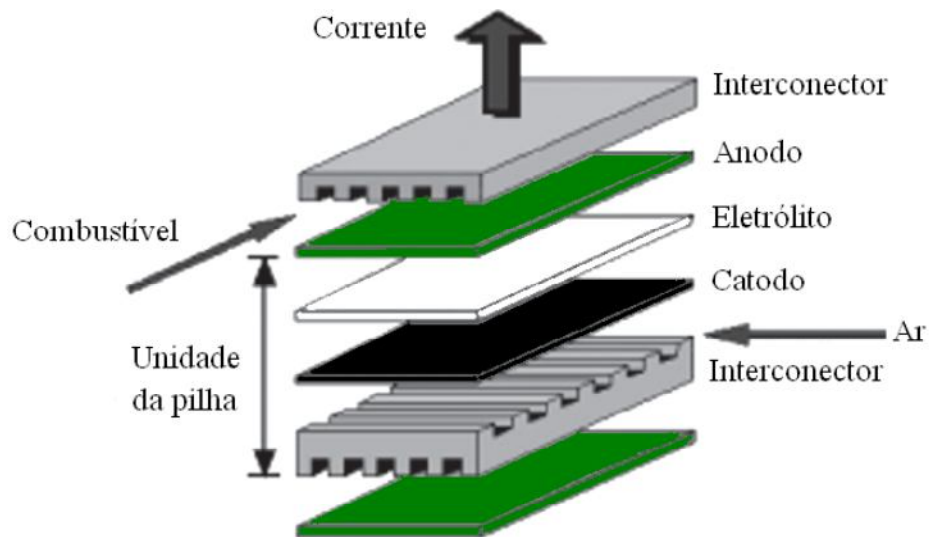
**Figura 5** – Concepções das células unitárias de configuração planar com as unidades das espessuras em  $\mu\text{m}$  (Francisquini, 2006).

O uso da configuração planar cuja pilha suportada pelo anodo ou catodo proporciona a redução da espessura do eletrólito, o que, por conseguinte, acarreta em uma diminuição na temperatura de operação da PaCOS para temperatura intermediárias, 600-800°C (PaCOS- TI). Este fato torna possível o uso de aço inoxidável como interconector da PaCOS-TI, em substituição aos interconectores cerâmicos, de difícil fabricação (Huang *et al.*, 2000; Qu *et al.*, 2006). Nos últimos anos as PaCOS-TI vêm sendo intensamente estudadas por apresentarem custo menor, maior estabilidade e durabilidade (Amado *et al.*, 2007).

### 3.2.3 Componentes e materiais

As partes que compõem uma pilha a combustível de óxido sólido estão representadas na Figura 6.

- Catodo: eletrodo onde ocorre a redução do oxigênio.
- Anodo: eletrodo onde ocorre a oxidação do hidrogênio.
- Eletrólito: meio responsável pelo transporte dos íons  $\text{O}^{2-}$ , contribuindo também para a selagem do sistema.
- Interconector: separador que possui a função de conectar as células unitárias umas às outras e também é responsável pela distribuição dos gases em cada eletrodo.
- Selante: substâncias que garantem a estanqueidade do sistema impedindo o contato entre os gases durante o funcionamento da pilha.



**Figura 6** – Esquema de uma célula a combustível unitária de configuração planar (Amado *et al.*, 2007).

### 3.2.3.1 Anodo

O anodo tem a função de fornecer os sítios onde ocorrem as reações eletroquímica de oxidação catalítica do gás combustível com os íons  $O^{2-}$  vindos do catodo. Esse eletrodo é também capaz de fornecer as trajetórias para que os elétrons sejam transportados do sítio de reação na interface anodo/eletrólito para os interconectores da pilha (Nascimento e Mohallem, 2009).

Os principais requisitos para um bom material de anodo são:

- Condutividade eletrônica elevada na temperatura de operação;
- Porosidade adequada (entre 20 e 40%), de modo a formar um caminho para permitir o fluxo de gás;
- Estabilidade química em atmosfera redutora;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de operação;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do eletrólito e ao do interconector;
- Capacidade de promover reações de reforma interna, caso seja utilizado um combustível diferente do hidrogênio (Fernandes, 2016).



A Tabela 2 mostra uma lista de materiais que podem ser usados na produção de anodo.

**Tabela 2** – Materiais usados na produção do anodo (Nascimento e Mohallem, 2009)

| Materiais à base de níquel | Fórmulas químicas representativas                | Materiais à base de cobre               | Materiais à base de lantânio   | Outros tipos de materiais |
|----------------------------|--|---|--|---------------------------|
| NiO/YSZ                    | YSZ<br>$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$<br>(x~0,08-0,1) | CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /YSZ | La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>   | CeO <sub>2</sub> /GDC     |
| NiO/SSZ                    | SSZ<br>$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$<br>(x~0,8)     | CuO <sub>2</sub> /YSZ                   | La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cr <sub>1-y</sub> M <sup>*</sup> <sub>y</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> /YSZ     |
| NiO/GDC                    | GDC<br>$Ce_xGd_{1-x}O_y$<br>(x~0,8/ y~1,8)       | CuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /SDC |  |                           |
| NiO/SDC                    | SDC<br>$Ce_xSm_{1-x}O_y$<br>(x~0,8/ y~1,9)       |   |  |                           |
| NiO/YDC                    | YDC<br>$Ce_xY_{1-x}O_y$<br>(x~0,8/ y~1,96)       |   |  |                           |

M\* = Mn, Fe, Co, Ni.

O principal material utilizado como anodo é o cermet (compósito cerâmica/metal) de NiO/ZEI (óxido de níquel - zircônia estabilizada com ítria). Nesse material, o Ni atua como catalisador tanto nas reações de reforma como na oxidação eletroquímica do combustível. A ZEI fornece uma estrutura que mantém as partículas de níquel dispersas, impedindo que as mesmas sofram aglomeração. No entanto, um dos problemas da utilização de anodos de níquel é a sua susceptibilidade ao recobrimento com carbono, um dos produtos da reforma, no caso de se ter um hidrocarboneto como combustível. Esse fato resulta na rápida e irreversível degradação da pilha (envenenamento do anodo) (Fernandes, 2016).

### 3.2.3.2 Catodo

O catodo é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito. Sua principal função é catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (Conceição, 2015).

As características necessárias para um bom material de catodo são:

- Alta condutividade elétrica
- Estabilidade química e estrutural em atmosfera oxidante
- Coeficiente de expansão térmica compatível com o eletrólito

- Porosidade suficiente para facilitar o transporte de oxigênio para a fase gasosa na interface eletrodo/eletrólito

A compatibilidade e reatividade deve ser mínima com o eletrólito, o interconector e com os selantes pois, o eletrodo estará em contato com estes (Nascimento e Mohallem, 2009). A Tabela 3 mostra os materiais usados na produção do catodo.

**Tabela 3 –** Materiais usados na produção do catodo (Nascimento e Mohallem, 2009).

| Materiais baseados no lantânio | Fórmula química representativa  | Materiais baseados no estrôncio | Fórmula química representativa                               | Materiais baseados no gadolínio | Fórmula química representativa                                     | Materiais baseados no ítrio | Fórmula química representativa  |
|--------------------------------|---|---------------------------------|--|---------------------------------|--|-----------------------------|---|
| LSM                            | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$<br>( $x \sim 0,2$ )                                      | SSC                             | $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$<br>( $x \sim 0,5$ ) | GSC                             | $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$<br>( $x \sim 0,2$ )       | YSCF                        | $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$<br>( $y = 0,7 / x \sim 0,3 - 0,8$ ) |
| LSF                            | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$<br>( $x \sim 0,2$ )                                      | NSC                             | $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$<br>( $x \sim 0,8$ ) | GSM                             | $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$<br>( $x \sim 0,3 - 0,6$ ) | YCCF                        | $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$<br>( $x = 0,2 / y \sim 0,1 - 0,7$ ) |
| LSCF                           | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$<br>( $x \sim 0,4 / y \sim 0,2$ ) | BSCCu                           | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$              |                                 |  | YBCu                        | $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   |

Entre os materiais mais utilizados como eletrodo catódico destacam-se a manganita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)MnO<sub>3</sub> – LSM), a ferrita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)(Fe)O<sub>3</sub> – LSF), a cobaltita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)CoO<sub>3</sub> – LSC), a ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio ((LaSr)(CoFe)O<sub>3</sub> – LSCF e a ferrita cobaltita de lantânio dopada com cálcio ((LaCa)(CoFe)O<sub>3</sub> – LCCF). A dopagem desses materiais é realizada com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica (CET) com os outros componentes da célula (Stambouli e Traversa, 2002a).

### 3.2.3.3 Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela condução do íon oxigênio O<sup>2-</sup> que migra do catodo para o anodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica.

Os principais requisitos para um bom material de eletrólito são:

- Condutividade iônica alta na temperatura de operação;
- Isolante eletrônico, bloqueando toda corrente eletrônica de modo que não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo;
- Densidade suficientemente alta (> 98%) contribuindo para a vedação dos gases e impedindo o contato direto dos mesmos;
- Estabilidade química em relação às atmosferas redutora e oxidante;
- Estabilidade cristalográfica na temperatura de operação;
- Coeficiente de expansão térmica (CET) semelhante ao do catodo e anodo;
- Menor espessura possível para diminuição da resistência ôhmica (Fernandes, 2016).

A Tabela 4 mostra os principais materiais empregados na preparação do eletrólito.

**Tabela 4** – Materiais empregados na fabricação de eletrólitos usados em células a combustível de óxido sólido (Nascimento e Mohallem, 2009).

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

Entre os materiais mais usados na fabricação do eletrólito podemos citar: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolínio (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). No entanto, dentre estes, o que tem mostrado melhores resultados é a YSZ. Isso ocorre devido sua boa estabilidade química em relação aos demais componentes da célula (Nascimento e Mohallem, 2009).

#### 3.2.3.4 Selante

O papel dos selantes é vedar as células unitárias, impedindo que os gases (combustível e comburente) entrem em contato direto durante o funcionamento da célula, além de efetuar a ligação entre os interconectores e a célula. Os requisitos que este componente deve atender são bastante rigorosos. Dentre eles podemos citar: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e estabilidade física e química a altas temperaturas (Nascimento e Mohallem, 2009).

Os materiais mais comumente empregados como selantes em PaCOS são os vidros e compósitos vitrocerâmicos (Nascimento e Mohallem, 2009) que possuem a desvantagem de serem materiais rígidos, ou seja, não podem ser utilizados em vários ciclos de operação e podem quebrar a célula (Holtappels *et al.*, 2005). Uma outra classe de selantes que vem sendo utilizada são os denominados selantes compressíveis, como a mica ou juntas metálicas. Estes selantes são mais resistentes a choques térmicos e permanecem estáveis durante longos períodos de operação. No caso das juntas metálicas há a desvantagem de que elas podem provocar curto circuitos durante a operação (Weil, 2006).

#### 3.2.3.5 Interconector

Uma célula unitária tem uma voltagem de trabalho de aproximadamente 0,7 V, portanto para a obtenção de voltagens suficientes para aplicações práticas, as células unitárias são conectadas eletricamente em série pelos interconectores, formando assim um módulo, também chamado de *stack* (Molin *et al.*, 2017).

O interconector desempenha um papel duplo nas células a combustível. Em primeiro lugar, fornece a conexão elétrica entre o anodo de uma célula unitária e o catodo da célula adjacente. Em segundo lugar, ele age como uma barreira física para separar o oxidante no lado do catodo e o combustível no lado do anodo (Ranjbar-Nouri *et al.*, 2018).

Dentre todos os componentes de uma célula a combustível, os interconectores estão sujeitos às mais severas condições durante o período de operação e, portanto, devem atender aos mais rigorosos requisitos para o seu bom funcionamento. Os critérios que um interconector deve atender são os seguintes (Zhu e Deevi, 2003a; Amado *et al.*, 2007; Nascimento e Mohallem, 2009; Liu *et al.*, 2010; Molin *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2017).

- Elevada resistência à oxidação na temperatura de operação da PaCOS;
- Alta condutividade eletrônica, com valor de resistência específica de área (REA) aceitável abaixo de  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ;
- Alta condutividade térmica para uma distribuição uniforme de calor na pilha, permitindo que o calor gerado no catodo seja conduzido para o anodo;
- Ser denso e, por conseguinte, ser impermeável a gases para minimizar a combinação direta do oxidante e combustível durante a operação da pilha;
- Ter um coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com os demais componentes da célula, desde a temperatura ambiente até a de operação para evitar tensões mecânicas;
- Ser quimicamente inerte com os eletrodos e o eletrólito;
- Ser de fácil fabricação e modelagem com baixo custo para viabilizar a comercialização das PaCOS.

Os interconectores podem ser fabricados com materiais cerâmicos (para pilhas que operam em alta temperatura 800-1.000°C) ou ligas metálicas resistentes ao calor (para pilhas que operam em temperaturas intermediárias 600-800°C).

Em virtude dos materiais cerâmicos apresentarem alto custo de fabricação e algumas limitações quanto à plasticidade, muita atenção tem sido dada à obtenção de novos materiais que venham substituir esses cerâmicos utilizados como interconectores (Fergus *et al.*, 2013).

Os interconectores metálicos apresentam muitas vantagens em comparação com os interconectores cerâmicos, dentre elas um baixo custo, maior facilidade de fabricação, maior resistência mecânica e mais altas condutividades elétrica e térmica em temperaturas elevadas (Mah *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2017; Ranjbar-Nouri *et al.*, 2018).

### 3.3 INTERCONECTORES METÁLICOS

Convencionalmente, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC) deve ser operada a temperaturas superiores a 1000°C. Como o processo de moldagem do eletrólito foi aprimorado, sua resistência ôhmica foi reduzida, portanto, a temperatura de operação da SOFC pode agora ser reduzida para uma temperatura intermediária em torno de 800°C. Assim, os materiais metálicos, especialmente os aços inoxidáveis, têm sido usados como interconectores devido à sua alta condutividade elétrica, sua compatibilidade térmica com os outros componentes da célula e seu menor custo (Masi *et al.*, 2016; Mah *et al.*, 2017).

Os aços inoxidáveis ferríticos são as ligas preferidas para interconectores de PaCOS. O óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que é originado é protetor, porém suficientemente condutor para esta aplicação. No entanto, as formas de óxido de cromo voláteis nas temperaturas de operação das PaCOS provocam o envenenamento do catodo (Petric e Ling, 2007).

Uma discussão técnica e econômica está sendo desenvolvida para decidir se é melhor usar aços especialmente projetados, bem adaptados à tecnologia, mas muito caros (Wongpromrat *et al.*, 2016), como Crofer 22 APU (Froitzheim *et al.*, 2008), Crofer 22 H (ThyssenKrupp VDM) (Horita *et al.*, 2008; Kuhn *et al.*, 2011), Sanergy HT (Sandvik Materials Technology) (Skilbred e Haugsrud, 2013) e ZMG 232 (Hitachi Metals) (Horita *et al.*, 2003) ou o desenvolvimento de revestimentos protetores para os aços ferríticos comerciais (Canovic *et al.*, 2013; Masi *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018).

#### 3.3.1 Aço inoxidável ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr que possuem estrutura cúbica de corpo centrado, com teor de cromo variando entre 12-30% e apresentam baixo teor de carbono. Esses aços apresentam boa resistência a oxidação cíclica, à fadiga térmica e à corrosão sob tensão. Em aplicações que exigem soldagem, esses aços são normalmente estabilizados ao Nb e/ou ao Ti,

para evitar a ocorrência de sensibilização na região da solda (Yoshioka *et al.*, 1984; Gordon e Bennekom, 1996).

A sensibilização é um fenômeno envolvido na corrosão localizada de aços inoxidáveis e sua ocorrência está intimamente ligada com a existência de regiões pobres em cromo. Apesar de não ser uma regra, pode-se dizer que, na maioria dos casos, aços nessa condição sofrerão tanto a corrosão localizada, intergranular ou intragranular, quanto a corrosão por pite (Szkłarska-Smialowska, 1986).

Os aços inoxidáveis ferríticos têm sido considerados como o material ideal para interconector metálico de células a combustível devido ao baixo custo, boas propriedades mecânicas e coeficiente de expansão térmica (CET) compatível com os demais componentes das PaCOS (Masi *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Lv *et al.*, 2017).

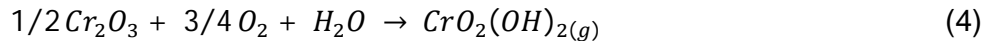
Infelizmente, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam alguns problemas sérios incluindo o aumento da resistência elétrica decorrente do contínuo crescimento da camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos aços e do envenenamento por cromo do catodo causado pelas espécies de cromo voláteis como CrO<sub>3</sub> e CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (Lv *et al.*, 2017).

Durante a oxidação, o cromo difunde para a superfície e reage com o oxigênio da atmosfera. Uma camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com baixa condutividade eletrônica é então formada (Palcut *et al.*, 2010; Skilbred e Haugsrud, 2012; Magraso *et al.*, 2015; Alnegren *et al.*, 2016). Além disso, o envenenamento por cromo do anodo ou do catodo pode aparecer durante a operação da célula devido à evaporação e difusão do cromo (Stanislawski *et al.*, 2007; Froitzheim, Niewolak, *et al.*, 2010; Froitzheim, Ravash, *et al.*, 2010; Shaigan *et al.*, 2010). Este efeito reduz também a vida útil e a eficiência da célula. Para evitar essa oxidação prejudicial, um revestimento deve ser desenvolvido no aço inoxidável ferrítico (Stange *et al.*, 2017).

Durante a operação da célula em alta temperatura a camada óxida de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reage com o O<sub>2</sub> através da seguinte reação (Garcia, 2013):



Forma-se o  $\text{CrO}_3$  gasoso que se torna a espécie mais abundante. A presença de vapor d'água no ar aumenta, significativamente, a pressão parcial do vapor de Cr formando  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  pela reação 4:



Quando exposto a altas temperaturas a pressão parcial do  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  pode ser até duas vezes maior do que a de  $\text{CrO}_3$ , que é a segunda maior concentração entre as espécies na vaporização de Cr. A vaporização do Cr depende também da composição e microestrutura da liga (Fergus *et al.*, 2009). A formação dessas fases na superfície do eletrodo leva à rápida degradação da célula.

Muito estudos estão sendo realizados para melhorar o desempenho dos aços inoxidáveis ferríticos como interconector de PaCOS, desde o projeto de novas ligas a tratamento de superfície (Shaigan *et al.*, 2010). Vários elementos de liga adicionados aos aços ferríticos como Y, La, Ce e Zr são relatados para melhorar a resistência à oxidação, a aderência da camada e a condutividade (Seo *et al.*, 2008; Hua *et al.*, 2010). Pequenas adições de elementos como Nb, W, Ti e Mo às ligas Fe-Cr são eficazes para controlar a difusividade nos contornos do grão (Wu *et al.*, 2011; Seo *et al.*, 2012; 2013). A adição de Nb, W e Mo em aços ferríticos também são relatados para melhorar as propriedades mecânicas, a resistência à oxidação, resistência à fluência e redução da resistência específica de área (REA) (Seo *et al.*, 2012; 2013). A adição de Ti aos aços ferríticos foi eficaz para reduzir a evaporação do cromo (Seo *et al.*, 2012). Entretanto, se a quantidade de Ti for muito alta, a taxa de oxidação e a REA sofrerão um aumento (Setiawan *et al.*, 2017).

Ainda não existem estudos com o aço inox ferrítico estabilizado ao nióbio. De acordo com informações da APERAM S.A., o custo desse aço é em torno de 15% superior ao custo do AISI430.

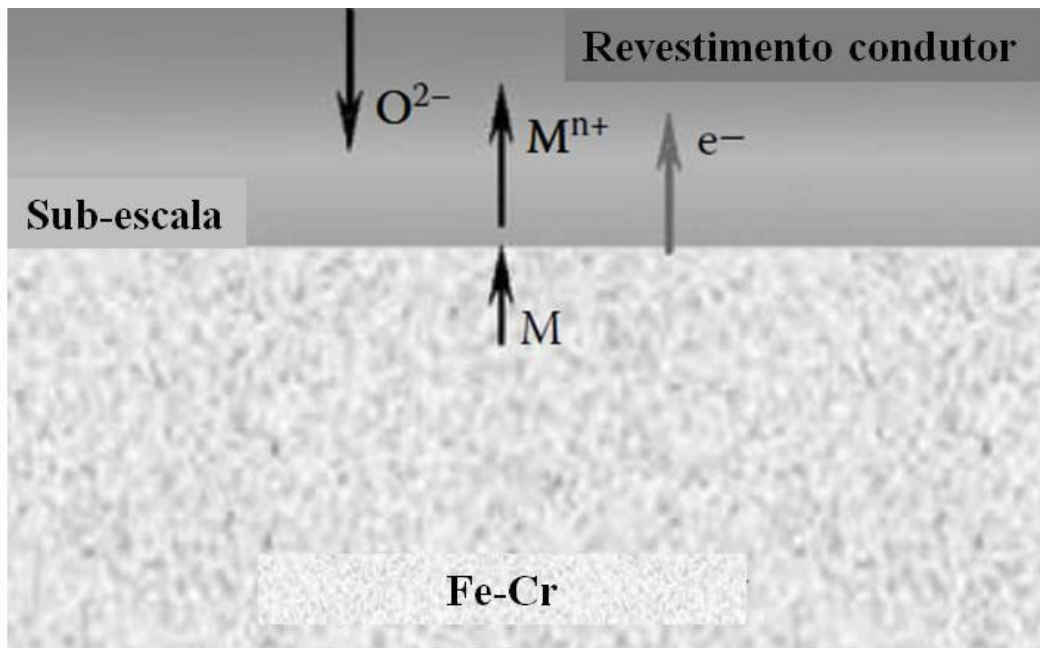
### 3.3.2 Revestimentos para interconectores metálicos



A característica passivante de ligas que contém cromo ocorre pela formação de camadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e depende da concentração de cromo. No entanto, a camada de óxido de cromo pode afetar o desempenho da célula devido à evaporação de espécies gasosas do tipo  $\text{Cr}^{6+}$ , que podem interagir com o catodo e formar na interface catodo/eletrólito novas fases indesejáveis como  $\text{CrO}_3$  ou  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , diminuindo a condutividade elétrica do material (Conceição, 2015).

Com base nisso, torna-se interessante o tratamento das ligas metálicas comerciais já existentes, a fim de minimizar os efeitos de corrosão e da volatilização do cromo aplicando-se uma camada protetora de baixa resistência ôhmica que possua CET compatível com os outros componentes da PaCOS.

Para explicar o funcionamento da camada protetora usada como revestimento pode-se observar na Figura 7 que a camada protetora serve como uma barreira ao transporte de massa do cromo ( $\text{M}^{n+}$ ) tanto para fora como para dentro, no caso do íon oxigênio. Esse transporte pode ocorrer via difusão em estado sólido, caso o revestimento não tenha porosidade aberta.



**Figura 7** – Representação do transporte de massa em um revestimento de óxido condutor sobre uma liga de Fe-Cr (Fergus *et al.*, 2009).

Durante o processo de oxidação, devido a diferença de potencial químico da camada de proteção e do cromo (*i.e.*  $\text{Cr}^{3+}$ ) pode ocorrer a difusão do cromo volatilizado para a superfície da camada de proteção. Portanto, o

material empregado como camada protetora deve apresentar baixa solubilidade e difusividade do cromo, podendo reagir com a liga formando uma camada intermediária que pode funcionar como bloqueio do Cr. Outro problema é a difusão do oxigênio para dentro, que é impulsionada pelo gradiente de potencial químico através da camada protetora (Fergus *et al.*, 2009). O fluxo do oxigênio leva a oxidação seletiva da liga e conseqüentemente o crescimento da camada de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Com o crescimento da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tem-se um aumento da resistência elétrica e posteriormente podem ocorrer fissuras e delaminações (*spallation*) durante os ciclos térmicos, com isso podem ocorrer degradações no interconector.

Os materiais aplicados como revestimento sobre a liga metálica devem apresentar os seguintes requisitos (YANG *et al.*, 2006):

- A camada de proteção deve ser mais condutora eletrônica que o óxido de cromo para minimizar a resistência de contato interfacial na interface catodo/interconector.

- Servir como barreira à difusão do ânion oxigênio para o interior, conforme Figura 7.

- Servir como uma barreira à difusão do cátion cromo ( $\text{M}^{n+}$ ) para o exterior, conforme Figura 7.

Além desses requisitos o material empregado na proteção do interconector de SOFC deve apresentar alta condutividade elétrica, o que difere dos tratamentos tradicionais de superfície (empregados em outras áreas), que normalmente são dominados pela condutividade eletrônica. Os óxidos condutores aplicados como camada protetora muitas vezes apresentam além da condutividade eletrônica, uma condutividade iônica não desprezível de oxigênio, o que pode levar a um baixo crescimento da camada de óxido (Fergus *et al.*, 2009). Assim concluímos que uma alta condutividade elétrica é sempre desejável para a camada protetora, juntamente com uma difusão baixa dos cátions de Cr e uma baixa difusividade do ânion oxigênio.

Diversos materiais de revestimento foram investigados extensivamente, tais como recobrimentos de perovskitas ( $\text{LaSrCoO}_3$ ,  $\text{LaSrCrO}_3$ ,  $\text{LaSrMnO}_3$ ) e espinélios ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$ ). Estes revestimentos não são eficazes para impedir a difusão do cromo para fora (Bi *et al.*, 2010; Shaigan *et*

al., 2010). Em outros trabalhos (Waluyo *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2016), os autores investigaram o comportamento de oxidação de ligas contendo Ti a 700 e 800°C em atmosfera de ar. Os resultados indicaram que a presença de Ti na liga aumenta a taxa de oxidação da liga Fe-20Cr. No trabalho de Setiawan e colaboradores uma combinação de ligas de titânio e aplicação de revestimento de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  são realizadas para melhorar o desempenho da liga Fe-20Cr durante a oxidação (Setiawan *et al.*, 2017).

### 3.3.3 Técnicas de deposição de revestimentos

Diversas técnicas de deposição têm sido utilizadas para obtenção de revestimentos protetores em aços inoxidáveis. Contudo, algumas são mais encontradas na literatura: *dip-coating* (Xu *et al.*, 2011), deposição química em fase vapor (*CVD, chemical vapour deposition*) (Fontana *et al.*, 2007), deposição por laser pulsado (*PLD, pulsed laser deposition*) (Shaigan *et al.*, 2010), deposição por spray assistido por plasma (*plasma spraying*) (Yang *et al.*, 2000), serigrafia (*screen printing*) (Kim *et al.*, 2004), pulverização catódica (*sputtering*) (Geng, Wang, *et al.*, 2012), spray-pirólise (Korb *et al.*, 2013) e eletrodeposição (Geng, Qi, *et al.*, 2012).

Entre as técnicas de obtenção de revestimentos, spray-pirólise, *dip-coating* e eletrodeposição apresentam as seguintes vantagens:

- Spray-pirólise: processo utilizado para preparar filmes finos e espessos, filmes densos e porosos, revestimentos cerâmicos e para produção de pó. Diferente das outras técnicas de deposição, esta técnica é considerada simples, de baixo custo relativo (especialmente em relação ao custo do equipamento) e de fácil preparação de filmes de qualquer composição (Perednis e Gauckler, 2005).

- *Dip-coating*: nesse processo, a microestrutura e a composição do depósito podem ser facilmente controladas. A deposição pode ser realizada em baixas temperaturas e a adesão ao substrato é boa (Da Conceicao *et al.*, 2013).

- Eletrodeposição: é uma técnica econômica e simples devido as suas vantagens como, boa adesão entre o revestimento e o substrato, revestimentos

mais densos e boa cobertura do revestimento eletrodepositado sobre diferentes formas de substrato (Geng, Qi, *et al.*, 2012).

### 3.4 ELETRODEPOSIÇÃO

#### 3.4.1 Conceitos básicos

A eletroquímica é o campo da ciência que estuda os sistemas onde ocorrem simultaneamente reações químicas e trocas de cargas elétricas entre os seus constituintes. As primeiras observações de fenômenos eletroquímicos datam do final do século XVIII e início do século XIX com os experimentos de L. Galvani e A. Volta. Em 1833 Faraday realizou os primeiros estudos quantitativos de fenômenos eletroquímicos, introduzindo uma nomenclatura utilizada ainda hoje (Munford, 1998).

Os experimentos eletroquímicos são realizados em uma célula eletroquímica. Dentro da célula é colocada a solução a ser estudada (eletrólito), onde são imersos os eletrodos para a medida das correntes e potenciais elétricos envolvidos nas diferentes reações. A observação de formação de depósitos nos eletrodos deu início aos estudos de eletrodeposição. A necessidade tecnológica de aprimoramento de técnicas para o revestimento de superfícies e a conseqüente alteração das propriedades das mesmas incentivou tal estudo. Portanto, o início da eletrodeposição de metais foi praticamente simultâneo ao desenvolvimento da eletroquímica (Munford, 1998).

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a formação de depósitos sólidos sobre a superfície de um material condutor. As reações eletroquímicas envolvem estímulos elétricos externos, promovendo a transferência de cargas através da interface eletrodo/eletrólito. A deposição eletroquímica ou eletrodeposição está baseada nas reações de oxi-redução. Estas reações ocorrem geralmente na superfície de um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica, sendo que a incorporação das espécies reduzidas resulta na formação de uma camada depositada (Silva, 2004). Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica) e durante as reações oxidantes ocorre a

transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica) (Souza, 2010).

Na Figura 8 está representada uma célula eletroquímica onde uma fonte externa carrega os eletrodos com cargas opostas, positiva e negativa, formando o campo eletrostático (E), este determina o movimento dos íons presentes no eletrólito (Pasa e Munford, 2006).

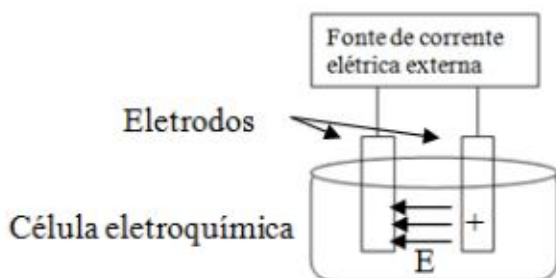


Figura 8 – Esquema de uma célula eletroquímica (Souza, 2010).

O campo eletrostático, em consequência da fonte externa, tem seu vetor orientado no sentido do eletrodo negativo (-). No interior da célula eletroquímica, os cátions são movimentados no mesmo sentido do vetor campo eletrostático e os ânions no sentido oposto. A transferência de carga entre eletrodo/solução pode ser classificada com um processo catódico, no qual o eletrodo adquire carga negativa ou anódica, na qual o eletrodo adquire carga positiva. (Souza, 2010).

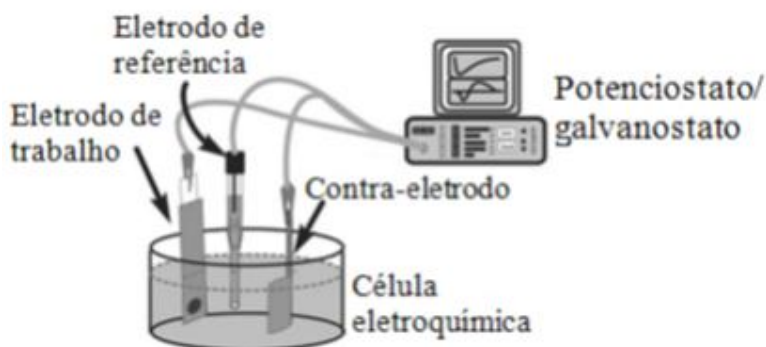
O processo químico envolvido na eletroquímica pode ser entendido pelo exemplo de uma barra de um metal genérico Me mergulhada em uma solução que contenha os íons metálicos  $Me^{+n}$  dissolvidos. Nesta situação a reação 5 se estabelece na superfície do eletrodo até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido (Souza, 2010).



A alteração da situação de equilíbrio pela fonte externa favorece a reação de redução (reação 6) no eletrodo negativo (catodo) ou a reação de oxidação (reação 7) no eletrodo positivo (anodo) (Souza, 2010).



Para um controle minucioso dos potenciais e correntes elétricas envolvidos durante os experimentos, utiliza-se um sistema de eletrodeposição semelhante ao representado na Figura 9. Este é constituído de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo uma solução eletrolítica e um conjunto de eletrodos (eletrodo de trabalho ET, contra-eletrodo CE e eletrodo de referência ER) conectados a um equipamento chamado de potenciostato/galvanostato (Silva, 2004).



**Figura 9** – Célula eletroquímica.

O potenciostato é um aparelho eletrônico que controla a corrente elétrica entre o ET e o CE e realiza medidas de diferença de potencial entre o ET e o ER. O eletrodo de trabalho é o eletrodo onde ocorre a reação química de interesse, o contra-eletrodo é um eletrodo constituído por material inerte, geralmente platina ou grafite, e deve promover apenas troca elétrica. O eletrodo de referência é um eletrodo auxiliar com potenciais calibrados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE – *Standard Hydrogen Electrode*), aceito como em potencial zero. O eletrólito é usualmente uma solução contendo íons positivos e negativos preparados por dissolução de sais metálicos (Pasa e Munford, 2006).

Para estudar o comportamento da solução eletrolítica é normalmente realizada uma Voltametria Cíclica para identificar os valores de potenciais em que ocorrem as reações de redução e de oxidação. Ela descreve o

comportamento eletroquímico da interface eletrodo/eletrólito (Stenger, 2008). Essa técnica será descrita com mais detalhes adiante.

### **3.4.2 Fenômenos faradaicos e não-faradaicos**

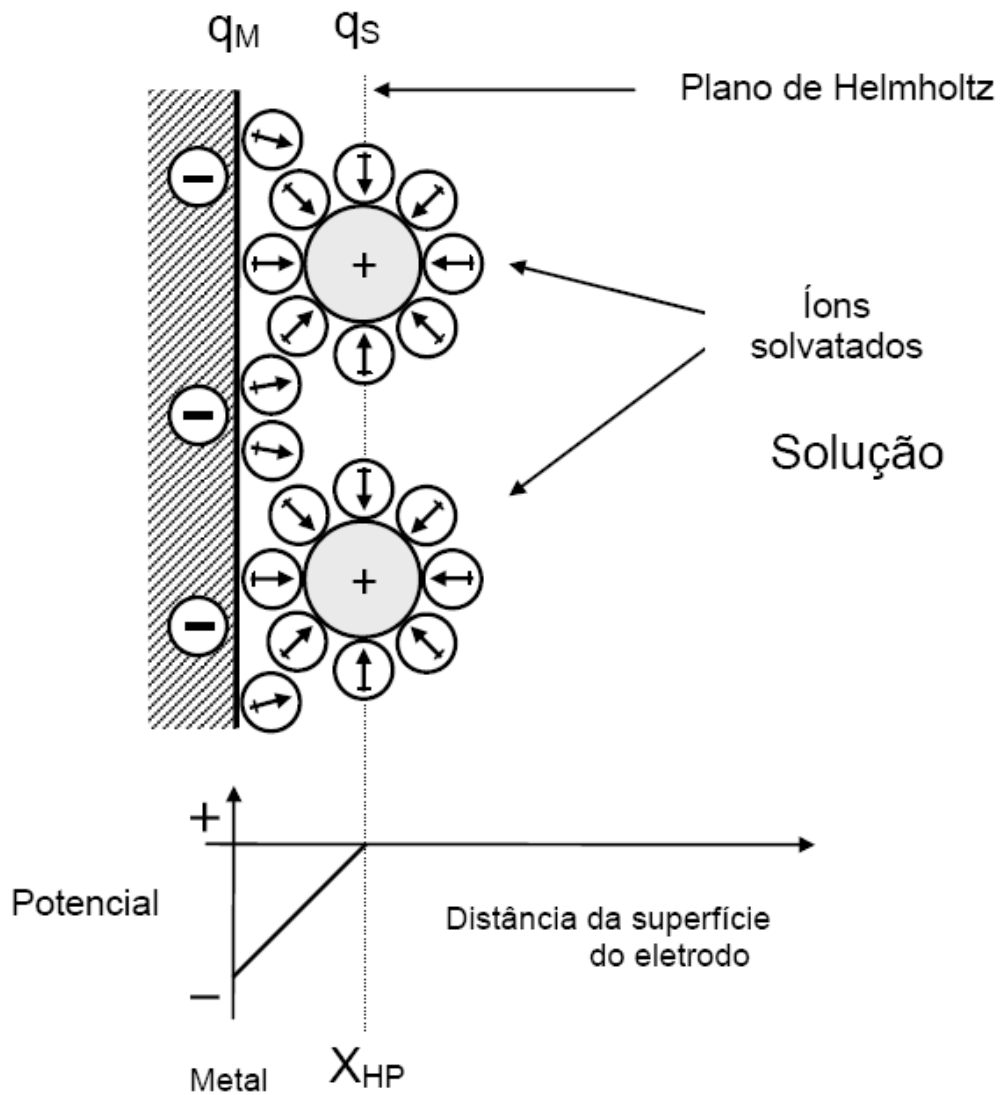
Quando uma reação eletroquímica ocorre em uma solução aquosa, os estados de reação vão situar-se na superfície dos eletrodos sólidos. Existem dois tipos de processos que podem intervir na reação (Castro, 2007):

- A transferência dos elétrons através da interface metal-solução provoca a oxidação ou a redução das espécies; assim, a quantidade de eletricidade que circula na célula de eletrólise é proporcional às quantidades das espécies que participam das reações dos eletrodos. Estes processos são ditos faradaicos

- Existe, sob certas condições, fenômenos que não implicam na transferência de elétrons, como a adsorção ou a liberação dos componentes. As transformações químicas das espécies na solução associadas, por exemplo, à mudança de pH ou à concentração das espécies na interface eletrodo-solução, são marcadas por uma variação do potencial e da composição da solução na região próxima à superfície do eletrodo. Estes são os processos não-faradaicos.

### **3.4.3 A dupla camada elétrica**

O contato entre um eletrodo sólido e um eletrólito resulta em uma troca de carga na interface até que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico. A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface. O primeiro a descrever este fenômeno foi Helmholtz em 1879. Segundo Helmholtz as cargas se posicionam a uma distância fixa da superfície do eletrodo, que é determinada pelas esferas dos íons hidratados. A distância (XH) entre o centro das esferas e a superfície do eletrodo origina o plano de Helmholtz (Xavier Araújo, 2005), que pode ser visto na Figura 10:



**Figura 10** – Distribuição de cargas na interface metal/solução em (a) e a variação do potencial elétrico com a distância da superfície do eletrodo (Xavier Araújo, 2005).

O modelo de distribuição de cargas apresentado expressa a densidade de cargas acumuladas na superfície do metal como  $q_M$  e a densidade de cargas acumuladas no eletrólito como  $q_s$ , originando o plano de Helmholtz. A dupla camada é comparada a um capacitor plano de placas paralelas e a capacitância do conjunto obedece à equação 1:

$$C_{d,H} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{x_H} \quad (1)$$

Onde:



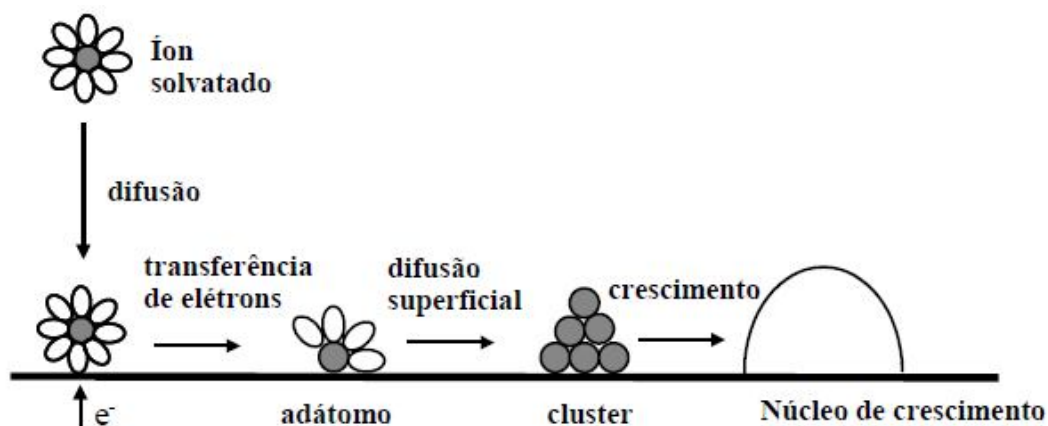
$\epsilon_r$  = permissividade elétrica relativa;  
 $\epsilon_0$  = permissividade elétrica no vácuo;  
 $x_H$  = distância mais próxima das cargas.

Este modelo despreza interações que ocorrem em regiões mais afastadas do eletrodo, além da camada de espécies adsorvidas (Silva, 2009).

Outros dois modelos são muito conhecidos: os modelos de Stern-Gouy-Chapman e a tripla camada de Grahame. O primeiro considera que o sistema utiliza soluções muito diluídas e baixos valores de tensão aplicada, trata-se de uma associação da camada uniforme de Helmholtz e da camada difusa de Gouy-Chapman, quando altos potenciais são aplicados, o modelo foge ao comportamento real, onde a camada de Helmholtz permanece eletricamente uniforme. No modelo de Grahame considera-se que, em meio a adsorção de cátions na superfície do eletrodo, ocorre também a adsorção de ânions e outras espécies como moléculas de solvatação, solventes, espécies neutras, etc., alterando assim a configuração de cargas no conjunto. Neste modelo temos três camadas elétricas, denominadas camada interna de Helmholtz, camada externa de Helmholtz e camada de solvatação. Podemos encontrar na literatura a denominação deste modelo como tripla camada elétrica (Xavier Araújo, 2005).

#### **3.4.4 Mecanismo de deposição**

Um modelo para o processo de eletrodeposição pode ser descrito em três passos principais: difusão do íon solvatado na solução e em direção ao eletrodo de trabalho, transferência de elétrons iniciando a adsorção (adátomo) e difusão superficial com incorporação à superfície do eletrodo (Souza, 2010). A Figura 11 ilustra o mecanismo de crescimento da camada eletrodepositada.



**Figura 11** – Mecanismo de formação de depósitos na superfície de um eletrodo (Souza, 2010).

Os íons metálicos passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. Em solução, tais íons estão solvatados por moléculas de água ou até mesmo formando complexos com os demais componentes desta. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido à superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente reduzido. O íon metálico torna-se desse modo um adátomo, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico em solução e o metálico incorporado ao depósito. Este adátomo se difunde ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até se fixar em alguma irregularidade, impureza ou um núcleo de crescimento (Silva, 2004).

A obtenção de depósitos com as características desejadas é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição. Os principais parâmetros a serem controlados são: a concentração das espécies a serem reduzidas/oxidadas, o pH, a temperatura da solução e o potencial ou a corrente de deposição (Stenger, 2008). Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos (Pasa e Munford, 2006).

Características como uniformidade da espessura, microestrutura e a concentração dos elementos numa liga eletrodepositada dependem dos fatores cinéticos e termodinâmicos, além das características intrínsecas de cada espécie química para o transporte de massa e carga e das condições de distribuição de corrente no eletrodo de trabalho (Aoki, 2003).

### **3.4.5 Evolução de hidrogênio**

Paralelamente ao processo de deposição desejado, podem ocorrer outros processos, como a evolução de hidrogênio. Devido ao caráter geralmente ácido dos eletrólitos usados e da proximidade dos potenciais padrão para a redução de metais e para o hidrogênio, a participação do hidrogênio tende a ocorrer na maioria dos casos (Mehmood *et al.*, 2015).

A reação de redução de hidrogênio tem grande influência sobre o processo de deposição, aspecto, composição, estrutura e morfologia dos depósitos. Na composição e estrutura dos filmes, temos que a adsorção de hidrogênio pode influenciar nas propriedades do filme. Quanto ao aspecto, a evolução de hidrogênio pode acarretar a formação de bolhas, que podem alcançar a superfície do eletrólito ou se fixar sobre a superfície do eletrodo de trabalho, gerando heterogeneidade e defeitos no depósito. Pode, ainda, produzir a redução da eficiência de corrente e um aumento do pH local, que por sua vez pode causar a precipitação de hidróxidos metálicos sobre o catodo. Esta reação pode ser identificada através da voltametria cíclica. A região onde ocorre a evolução de hidrogênio é marcada pelo aumento súbito nos valores de corrente medidos (Munford *et al.*, 2002).

### **3.4.6 Técnicas de eletrodeposição**

Existem diversas técnicas de eletrodeposição dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito. Para a deposição de metais as principais técnicas são a eletrodeposição potencioestática, galvanostática e de corrente pulsada (Pasa e Munford, 2006).

#### **3.5.3.1 Eletrodeposição potencioestática**

No método de eletrodeposição potencioestática é aplicado um potencial elétrico constante e a variação da corrente elétrica que ocorre durante o

processo informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas. A análise da curva  $i$  vs.  $t$  chamada *transientes de corrente* (Figura 12) fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas depositadas, além de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida. Esta quantidade está diretamente relacionada com a espessura da camada depositada (Munford *et al.*, 2002).

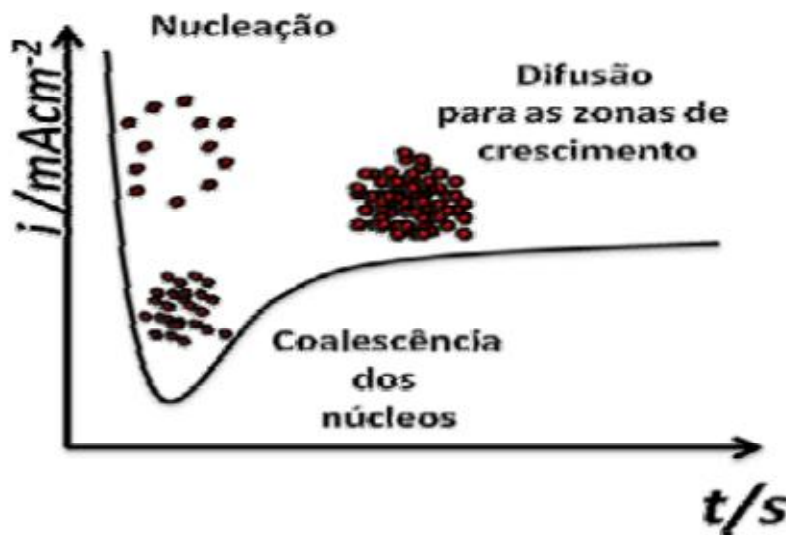
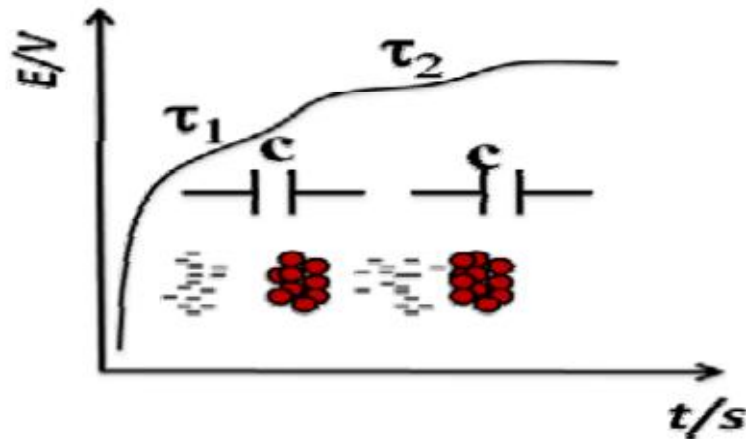


Figura 12 – Transiente de corrente típico para o método de eletrodeposição potencioestática (Silva, 2004).

Nos instantes iniciais a eletrodeposição é controlada pela energia de ativação e energia de nucleação. A corrente aumenta até atingir o máximo. Isto ocorre devido ao crescimento dos núcleos resultando em um aumento significativo na área eletroativa do depósito. Após alcançar o máximo, a densidade de corrente diminui. Isto se deve à coalescência dos núcleos de crescimento provocando o encontro das bordas dos mesmos. Com a coalescência dos núcleos a área eletroativa diminui e, conseqüentemente, a densidade de corrente também diminui. Após isso, a densidade de corrente estabiliza em um determinado valor limite. A partir deste ponto o controle da reação é predominantemente realizado pelo transporte de massa e a corrente estacionária observada é chamada de corrente limite de difusão (Garcia, 2012).

### 3.5.3.2 Eletrodeposição galvanostática

No método de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é mantida constante. A Figura 13 mostra a curva obtida após uma deposição pelo método galvanostático.



**Figura 13** – Curva do potencial versus tempo típico para o método de eletrodeposição galvanostática(Souza, 2010).

Nos instantes iniciais o potencial tende a mudar rapidamente devido ao carregamento da dupla camada elétrica até que se chegue no potencial de redução dos íons metálicos em solução. Quando a concentração das espécies eletroativas próximas ao eletrodo de trabalho se torna próximo de zero o potencial torna-se mais negativo para compensar o efeito capacitivo. O tempo gasto para este fenômeno é denominado tempo de indução  $\tau$  (Garcia, 2012)

### 3.5.3.3 Eletrodeposição por corrente pulsada

A eletrodeposição por corrente pulsada vem substituindo, em muitos casos, a eletrodeposição por corrente contínua por que através dessa técnica é possível obter redução do consumo principalmente de aditivos, redução do consumo de energia elétrica e produzindo revestimentos de melhor qualidade. Esses fatores vêm ao encontro às novas diretrizes das indústrias metal/mecânica no mundo todo, pois geram redução do custo de produção,

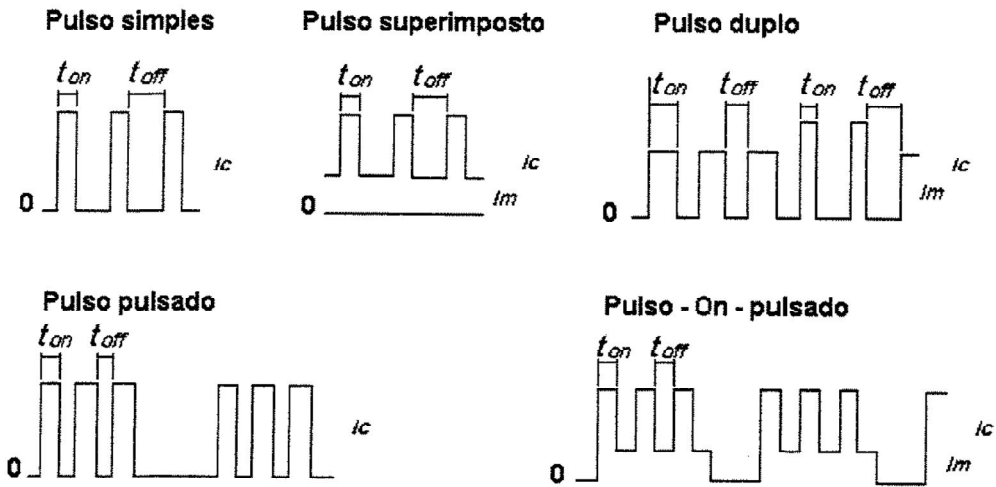
melhoram a qualidade do produto e contribuem para tornar os processos produtivos ambientalmente mais corretos (Aoki, 2003).

O método de deposição por corrente pulsada consiste em aplicar pulsos de corrente que são controlados pelo potenciostato (Munford *et al.*, 2002). Os metais depositados por corrente pulsada possuem menor quantidade de hidrogênio adsorvido à superfície, diminuindo a tensão interna dos revestimentos quando comparados aos obtidos por corrente contínua. Praticamente todos os metais e ligas são citados como podendo tirar benefícios desta técnica, ao nível de diferentes propriedades tais como: estrutura, dureza, pureza ou composição para as ligas (Stenger, 2008). Além disso, é possível formar camadas de depósitos com composições distintas (multicamadas) (Silva, 2004).

Na eletrodeposição pulsada a corrente é alternada rapidamente entre dois valores. Isto resulta numa série de pulsos de igual amplitude, duração e polaridade, separados por pulsos distintos. Cada pulso consiste de um tempo “on” ( $t_{on}$ ) de corrente aplicada, e um tempo nulo ( $t_{off}$ ), de corrente nula.

As formas de onda para corrente pulsada podem ser divididas em dois grupos: pulsos unipolares (de único sentido, catódicos) e pulsos bipolares (de duplo sentido, catódicos e anódicos). Algumas formas típicas de onda estão ilustradas na Figura 14.

## UNIPOLAR



## BIPOLAR

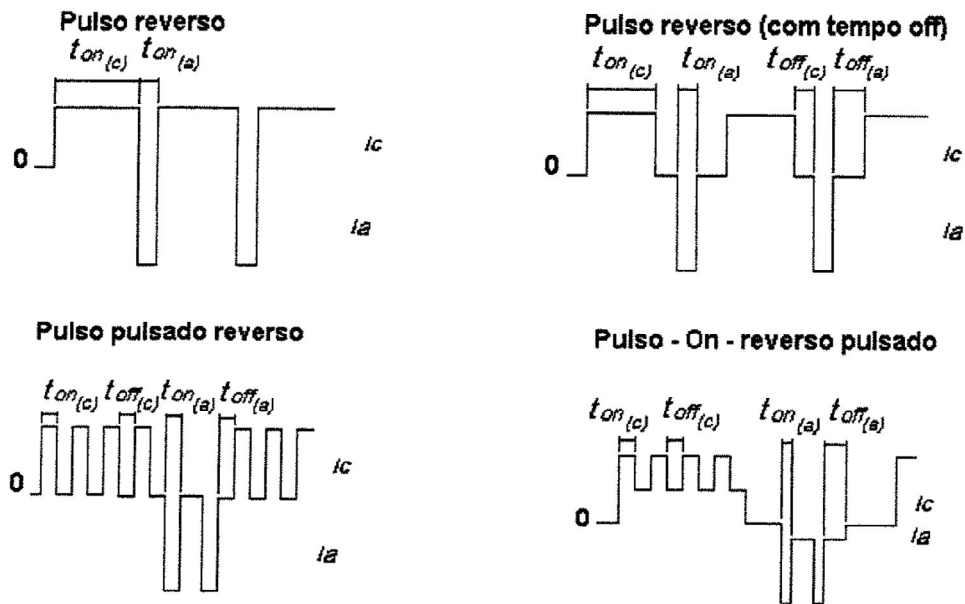


Figura 14 – Representação de algumas formas de onda quadrada, aplicadas à eletrodeposição (Puipe e Leaman, 1986).

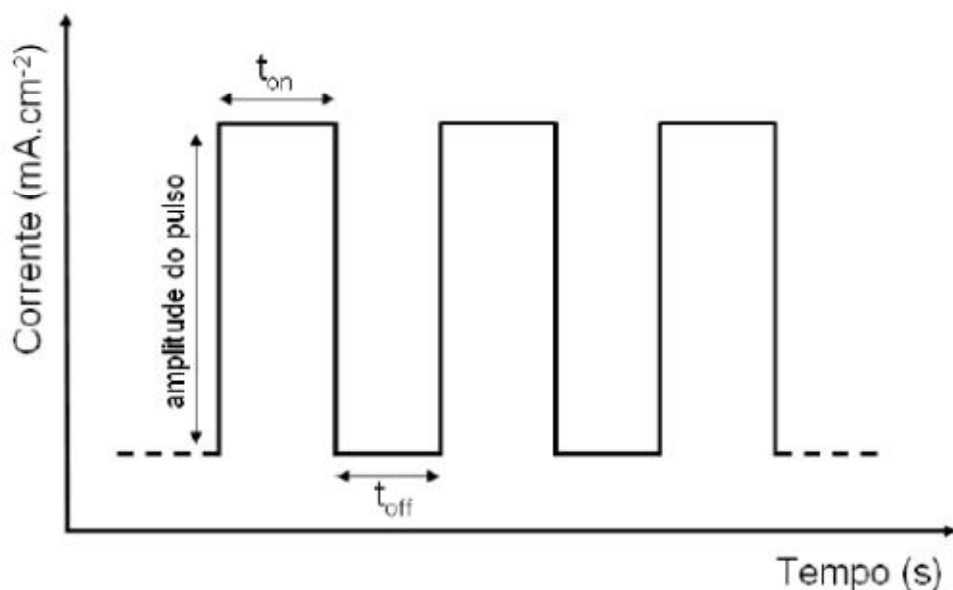
Na eletrodeposição por corrente pulsada, quatro parâmetros podem ser variados de forma independente (Perger *et al.*, 1979):

- Densidade de corrente de pulsos catódicos ( $i_c$ )
- Densidade de corrente de pulso anódico ou nulo ( $i_a$ )

- Duração do pulso catódico ( $t_{on}$ )
- Duração do pulso anódico ou nulo ( $t_{off}$ )

Em corrente pulsada simples, três parâmetros podem ser variados independentemente (Figura 15):

- Densidade de corrente de pulsos catódicos ( $i_c$ )
- Duração do pulso catódico ( $t_{on}$ )
- Duração do pulso anódico ou nulo ( $t_{off}$ )



**Figura 15** – Forma típica de onda aplicada com dos a técnica de corrente pulsada simples (Zazulla, 1998).

Onde:

- $t_{on}$ : tempo durante o qual se aplica corrente catódica. O tempo de imposição do pulso deve ser dimensionado de tal maneira que não simule a corrente contínua (Olson, 1981);
- $t_{off}$ : intervalo onde não há passagem de corrente, ou seja, tempo de relaxação da camada pulsante e recuperação da dupla camada (Olson, 1981)
- $i_c$ : intensidade de corrente catódica aplicada durante o pulso;
- período ou ciclo de trabalho: é composto pela somatória do tempo “on” e tempo “off” aplicados num processo (Aoki, 2003)



Um parâmetro importante no processo pulsado é o tempo. A soma do tempo “on” e “off” compõe um período (P, unidade segundo) e o inverso do mesmo, a frequência (f, unidade Hertz).

$$P = t_{on} + t_{off} \quad (2)$$

$$f = \frac{1}{P} = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (3)$$

Durante o período de tempo “on” ocorrem os processos de nucleação e crescimento do filme. Durante o tempo “off” ocorre o fenômeno de reordenação atômica nos núcleos cristalinos (Aoki, 2003).

O ciclo de trabalho ou rendimento de ciclo, é a razão entre o tempo “on” e o período ( $t_{on} + t_{off}$ ) aplicados, o qual pode ser calculado da seguinte forma:

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

$\gamma$  = ciclo de trabalho;

$t_{on}$  = duração do pulso de corrente catódica;

$t_{off}$  = duração do pulso nulo.

O ciclo de trabalho pode variar de 1% a 100%, sendo que 100% corresponde à corrente contínua convencional, ou seja, o método galvanostático, por não existir o tempo off. Os tempos “on” e “off” variam de microssegundos a milissegundos (Diório, 2003).

Se o ciclo de trabalho for elevado, aproxima-se das condições de eletrodeposição por corrente contínua. Para afastar-se desse comportamento, deve-se trabalhar com menor ciclo de trabalho possível. Valores da ordem de 33% a 50% são de uso prático e onde são obtidos os melhores resultados (Santos, 1998). No caso de eletrodeposição de metais preciosos, o ciclo de trabalho pode variar de 10% a 40%. Para condições especiais, como geração de nanocristais, opta-se por ciclos de trabalhos baixos, geralmente menores que 10% (Yao, 1989).

A densidade de corrente média ( $i_m$ ) é equivalente à densidade de corrente aplicada na deposição por corrente contínua (Pearson e Dennis, 1991). A corrente média é expressa em função de três parâmetros principais:

$$i_m = \frac{i_c \times t_{on}}{t_{on} \times t_{off}} \quad (5)$$

Ou

$$i_m = i_c \times \gamma \quad (6)$$

Sendo:

$i_m$  = densidade de corrente média;

$i_c$  = densidade de corrente catódica;

$t_{on}$  = duração do pulso de corrente catódica;

$t_{off}$  = duração do pulso nulo;

$\gamma$  = ciclo de trabalho.

A densidade de corrente catódica e os tempos “on” e “off” são parâmetros determinantes na eletrodeposição pulsada, pois com uma mesma densidade de corrente média pode-se obter diferentes depósitos (Santos, 1998).

Na deposição pulsada os processos de adsorção e dessorção de espécies químicas sobre o catodo têm um mecanismo de difusão bastante diferenciado, quando comparado ao mecanismo de difusão ocorrido na dupla camada para os processos de deposição por corrente contínua. A utilização de aditivos como, por exemplo, moléculas orgânicas chega a ser prejudicial ao processo de deposição pulsada, uma vez que a colisão entre os cátions e essas moléculas produz uma perda de energia, sendo recomendado portanto, a diminuição ou isenção desses aditivos orgânicos no eletrólito utilizado (Silva, 2009).

### 3.5.4 Eletrodeposição de cobalto

O cobalto puro e suas ligas apresentam uma vasta gama de aplicações, sobretudo devido às suas propriedades magnéticas, de resistência ao processo de corrosão e ao desgaste mecânico. Além disso, o Co atua como catalisador de reações químicas, como por exemplo, na reação de produção de hidrogênio em baterias de células a combustível. Grande parte dos processos de eletrodeposição de cobalto é realizada em meio aquoso, pela redução do cátion  $Co^{2+}$  (Jeffrey *et al.*, 2000).

Diversos estudos mostram que a eletrodeposição de cobalto em valores de pH menores que 4 ocorre juntamente com a reação de despreendimento de hidrogênio e a eletrodeposição se processa conjuntamente com uma fase rica em hidrogênio adsorvido, como representado pelas reações abaixo (Gabe, 1997; Mentar *et al.*, 2011; Ali e Salim, 2013; Frank e Sumodjo, 2014):



Para valores de pH acima de 4, ocorre a deposição de cobalto a partir do seu hidróxido  $Co(OH)_2$ , formado na interface eletrodo/solução devido ao aumento do pH provocado pela reação de redução da água mostrada a seguir (Santos *et al.*, 2010):



A formação do  $Co(OH)_2$ , que possui um produto de solubilidade de  $1,3 \times 10^{-15}$  está representado pelas reações 12 e 13 (Santos *et al.*, 2010):



Para evitar o aumento considerável do valor do pH na interface eletrodo/solução na eletrodeposição de cobalto, são adicionados agentes tamponantes do meio, que impedem o aumento brusco do pH (Jeffrey *et al.*, 2000; Lafouresse *et al.*, 2007; Khelladi *et al.*, 2010). Destaca-se, na deposição

de cobalto, o uso do ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), que evita a formação do hidróxido de cobalto na superfície do eletrodo (Santos *et al.*, 2007).

De acordo com o trabalho de Matsushina e colaboradores, o cobalto eletrodepositado pode ter estrutura hexagonal compacta (HC), chamada de  $\alpha$ -Co, ou cúbica de face centrada (CFC), chamada de  $\beta$ -Co. Este estudo também mostrou a importância do pH na formação do depósito. Para valores de pH acima de 1,50, a estrutura predominante é a  $\alpha$ -Co. Em contrapartida, para valores de pH abaixo de 1,50, a fase predominante é a  $\beta$ -Co (Matsushina *et al.*, 2007). Segundo Vicenzo e Cavallotti isto se deve ao fato da etapa de adsorção de hidrogênio durante a eletrodeposição de cobalto, juntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio estabilizarem a fase  $\beta$ -Co (Vicenzo e Cavallotti, 2004).

### 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.6.1 Microscopia óptica

Na microscopia óptica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos materiais cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura (Tarôco, 2009).

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa. A faixa útil de aumento do microscópio ótico varia entre 1 e 1500 vezes, tendo uma profundidade de foco de 0,1  $\mu m$ . A resolução deste aparelho é determinada pelo comprimento de onda da luz visível (4000-8000Å). Por essa técnica pode-se observar grande parte dos defeitos cristalinos tais como contornos de grão, fração cristalizada em plásticos e vidros entre outros (Padilha e Ambrózio Filho, 1992).

### **3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva – MEV e EDS**

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) o material a ser analisado é irradiado com um fino feixe de elétrons de alta energia. A interação entre esses elétrons primários e a amostra gera radiações como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios-X e fótons. Essas radiações, quando captadas, fornecem informações sobre a topografia da superfície, a composição da amostra, o potencial eletrostático e o campo magnético local (Mannheimer, 2002).

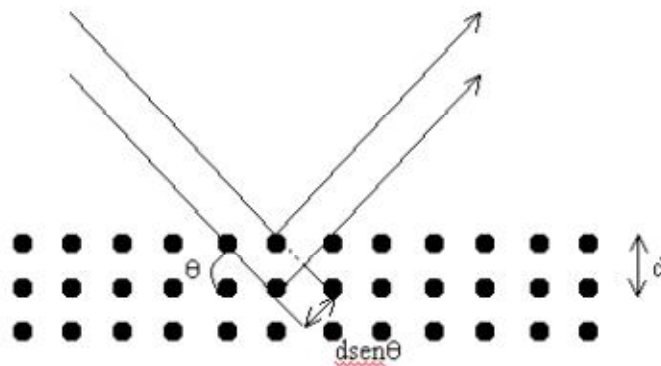
Elétrons secundários são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos do material. As imagens geradas pelos elétrons secundários têm aparência tridimensional e são as que possuem maior resolução e facilidade de interpretação, dando informações da topografia da superfície da amostra. Já os elétrons retroespalhados (BSE) provêm de interações elásticas que ocorrem principalmente entre os elétrons primários e o núcleo atômico. As imagens formadas por esse tipo de elétrons são características da variação de composição da amostra, pois o coeficiente de emissão  $\eta$  dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico. Os raios-X característicos, por sua vez, são liberados como consequência da captura de um elétron de uma camada de maior energia para suprir a lacuna de uma camada mais interna. Eles podem ser utilizados para a análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra. Essa técnica é conhecida como EDS ou EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) (Santos, 2014).

### **3.6.3 Difração de raios-X**

A difração de raios-X (DRX) pode ser descrita como uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno de espalhamento. Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda menor que 1 angstrom, e quando um comprimento de onda de raios-X incide sobre a

superfície do material, os raios-X são espalhados em todas as direções. A maior parte dessa radiação espalhada é anulada em interferências destrutivas entre átomos, mas raios-X que incidem em alguns planos cristalográficos específicos são reforçados por interferências construtivas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal (Gonçalves, 2016).

Quando um feixe de raios-X incide sobre um conjunto cristalino, de distância interplanar ( $d$ ) e ângulo de incidência ( $\theta$ ) o feixe refletido por dois planos subsequentes apresenta o fenômeno de difração (Figura 16). Se a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva e um feixe de raios-X será observado, caso contrário a superposição será destrutiva e nenhum sinal de raios-X será observado. Este fenômeno é conhecido com difração de raios-X e é descrito pela lei de Bragg (Equação 7) (Azevedo Jr, 2004) .



**Figura 16** – Arranjo experimental para feixes de raios-X que obedecem a lei de Bragg (Gonçalves, 2016).

$$n \lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (7)$$

Nesta equação

$n$  é a ordem de reflexão;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X

$d$  = distância entre os planos

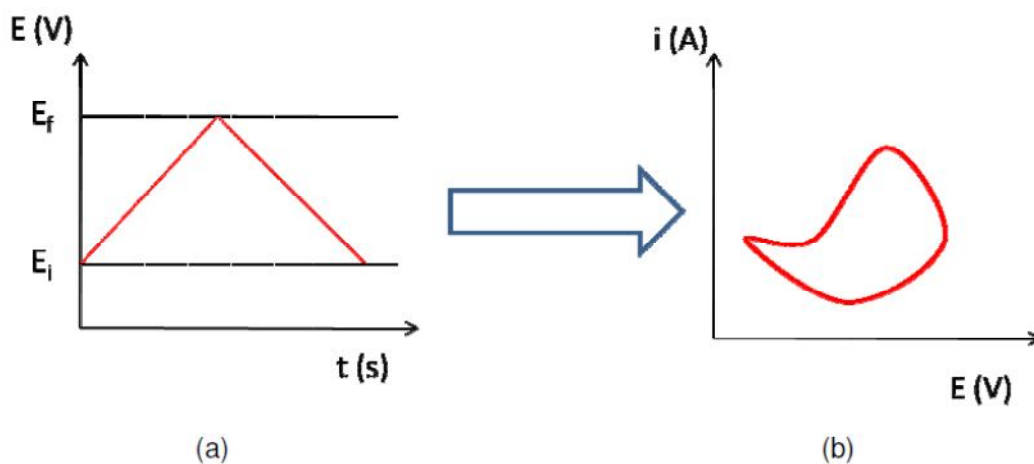
$\theta$  = ângulo de reflexão.

A partir de experimentos de raios-X é possível verificar a cristalinidade do material, o número de fases cristalinas presentes, o tamanho de cristalito e o sistema de cristalização.

### 3.6.4 Voltametria cíclica

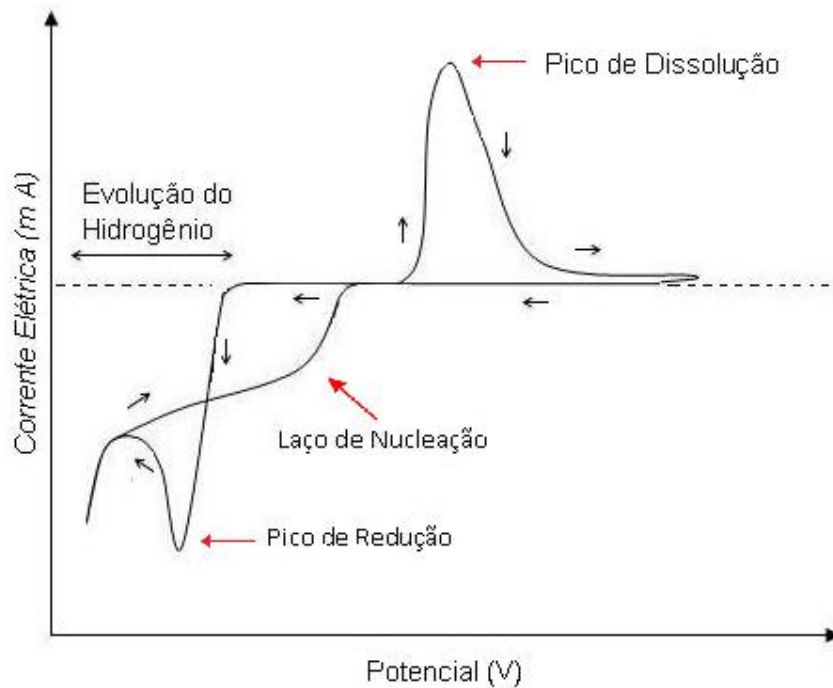
A voltametria cíclica é uma técnica que avalia o comportamento eletroquímico através de medidas de corrente em função do potencial. O potencial é variado linearmente no tempo com uma taxa constante. O gráfico  $I \times V$  obtido denominado voltamograma fornece informações das reações que ocorrem no eletrodo de trabalho. Essa técnica pode ser utilizada para deposição de filmes finos, estudo do potencial de eletrodeposição de materiais metálicos, para caracterização de capacitores eletroquímicos entre outros (Pacheco *et al.*, 2013).

Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial, conforme visto na Figura 17:



**Figura 17** – Experimento potenciodinâmico. Em (a), a perturbação do sistema, onde  $E_i$  é o potencial inicial e  $E_f$  o potencial final. Em (b), a resposta do sistema, o voltamograma.

À medida que o potencial se torna mais negativo a corrente catódica aumenta abruptamente devido à reação de redução dos íons no eletrodo. Os íons próximos à superfície do eletrodo são consumidos na reação de redução, e supridos pelos processos de difusão e migração na solução, embora o regime seja dominado pela difusão. Em determinado momento a corrente diminui, pois, a taxa de redução supera a taxa de difusão, voltando a aumentar rapidamente devido à evolução de hidrogênio. Após alcançar o potencial de reversão pode-se formar na volta, o laço de nucleação (ver Figura 18). Esse laço mostra que é possível reduzir os íons com um gasto menor de energia, pois o substrato está revestido com depósito. Em potenciais menos negativos há a presença de uma corrente anódica (corrente positiva) devido à remoção do depósito ou oxidação do eletrodo.



**Figura 18** – Voltamograma cíclico clássico.



### 3.6.5 Resistência específica de área (REA)

A resistência de contato de um interconector metálico oxidado é geralmente caracterizada quanto à resistência específica de área (REA), que é o produto da resistividade elétrica do filme de revestimento e da camada óxida formada, considerando a espessura formada (Zhu e Deevi, 2003b). O parâmetro REA reflete a resistência, a espessura, bem como as propriedades elétricas das camadas de óxido (Cabouro *et al.*, 2006).

A REA em ligas de aço inoxidável comerciais aumenta com o aumento da camada de óxidos. Existem vários fatores que podem contribuir para o aumento da resistência, porém, o principal fator é atribuído ao crescimento da espessura da camada óxida do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que possui uma condutividade bem menor comparado com o substrato metálico (Ebrahimifar e Zandrahimi, 2011).

Ligas metálicas que apresentam níveis de REA abaixo de 100  $\text{mohm.cm}^2$  durante ensaios prolongados de oxidação podem ser empregadas como interconectores em SOFC ((Jiang *et al.*, 2006). Estas ligas são expostas a uma atmosfera de ar em alta temperatura simulando a operação da SOFC, por um longo período de tempo (200, 500, 1000 horas) formando a camada óxida em ambos os lados da liga. A REA reflete a condutividade elétrica da liga e a espessura da camada óxida formada, calculada de acordo com as Equações 8 e 9:

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

$$REA = \frac{R \cdot A}{2} \quad (9)$$

Sendo que  $V$  é a queda de tensão,  $I$  é a corrente constante,  $R$  é a resistência elétrica (ohm),  $A$  é a área recoberta com a malha de platina e o fator  $\frac{1}{2}$  considera que a  $R$  é uma contribuição da formação da camada óxida nas duas faces do substrato.

Apesar da maioria dos artigos encontrados na literatura apresentar as medidas de REA sendo realizadas por um período de 500h a 1000h para

avaliar a eficiência do revestimento, há trabalhos que com apenas 100h (Fontana *et al.*, 2007) ou mesmo 24h (Cabouro *et al.*, 2006) de medidas de REA já permitem identificar uma tendência de comportamento para os revestimentos empregados em aços inoxidáveis ferríticos.

### 3.6.6 Ensaio de oxidação

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

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxido e da temperatura.

Existem três equações principais que exprimem a espessura ( $Y$ ) da película formada em qualquer metal no tempo ( $t$ ): linear, parabólica e logarítmica (Gentil, 2003).

A Figura 19 representa, esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação.

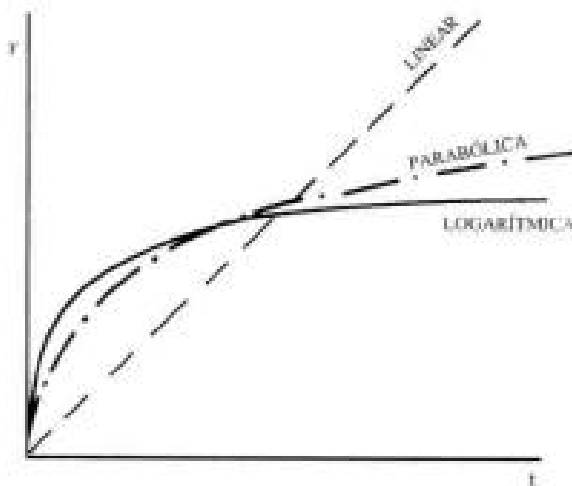


Figura 19 – Curvas de oxidação (Gentil, 2003).

Lei Linear

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

#### Lei Logarítmica

A equação logarítmica descreve a cinética de oxidação na qual a camada de óxido é formada principalmente em baixas temperaturas. Ocorre geralmente em metais que se oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando-se a película praticamente constante, isto é, não aumenta de espessura (Callister, 2002).

#### Lei Parabólica

Em 1933, Wagner propôs uma teoria para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos. Quando o crescimento da espessura do filme de óxido sobre a superfície do metal, controlado por difusão (penetração de íons metálicos e oxigênio através do filme), se desenvolve em função da raiz quadrada do tempo, a cinética de crescimento do filme tem uma dependência parabólica com o tempo de oxidação (Alves, 2013).

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

O crescimento parabólico é descrito pela Equação 10:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t \quad (10)$$

Onde:

$\Delta m$  = ganho de massa

A = área

$k_p$  = constante parabólica de oxidação expressa em  $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

t = tempo de oxidação expresso em s

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

Algumas observações experimentais podem ser acrescentadas, como se segue:

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

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

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

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

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO

O material selecionado como substrato para a obtenção do revestimento foi o aço inoxidável ferrítico AISI 430 estabilizado ao nióbio fornecido pela APERAM S. A. situada em Timóteo/MG. A sua composição química foi informada pela empresa fornecedora e encontra-se na Tabela 4.1. com os dados de outros tipos de aço para efeito de comparação.

**Tabela 5** – Composição química dos aços AISI 430, AISI 430 estabilizado ao nióbio e AISI 439 em porcentagem em massa%.

| AÇO    | C     | Mn   | Si   | Cr    | Ni   | Mo   | Nb    | Ti    | N ppm | Fe   |
|--------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 430    | 0,047 | 0,23 | 0,32 | 16,22 | 0,27 | 0,02 | 0,012 | 0,003 | 518   | Bal. |
| 430 Nb | 0,021 | 0,20 | 0,31 | 16,16 | 0,29 | 0,03 | 0,341 | 0,003 | 198   | Bal. |
| 439    | 0,012 | 0,15 | 0,49 | 17,36 | 0,23 | 0,02 | 0,188 | 0,150 | 111   | Bal. |

Fonte: APERAM S.A., 2018

O substrato metálico foi cortado nas dimensões 20 x 20 x 1 mm na Oficina Mecânica do Departamento de Química da UFMG. As superfícies foram polidas na politriz DPU-10 marca Struers usando lixas d'água de 600 SiC. A limpeza dos substratos foi feita com utilização de luvas seguindo as etapas abaixo:

- Lavagem com água e detergente
- Lavagem com água deionizada
- Limpeza com álcool isopropílico
- Secagem em local coberto em temperatura ambiente

A preparação dos substratos requer medidas de limpeza que evitem a contaminação da amostra, visto que poderá alterar as propriedades dos filmes. Assim sendo, é imprescindível que não haja contato direto das mãos com o substrato (Conceição, 2015).

### 4.2 ELABORAÇÃO E OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO

#### 4.2.1 Preparação da solução precursora

A solução precursora para eletrodeposição foi preparada com sulfato de cobalto heptahidratado ( $\text{Co}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) dissolvido em água destilada e deionizada. Foram preparadas soluções em três concentrações 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e 1,0 mol/L. O pH da solução foi ajustado para 3 utilizando-se ácido sulfúrico e/ou hidróxido de sódio. O pH 3 foi escolhido devido aos bons resultados apresentados em trabalhos anteriores sobre a eletrodeposição do cobalto realizados neste valor (Matsushima *et al.*, 2006; Vazquez-Arenas e Pritzker, 2010; Vazquez-Arenas e Pritzker, 2011; Kozlowski *et al.*, 2015)

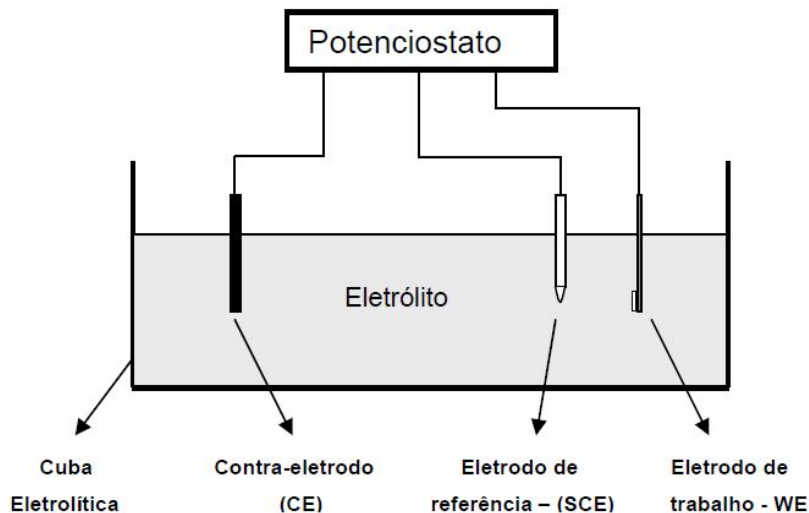
As eletrodeposições potencioestática e galvanostática foram feitas nas três concentrações. Os filmes formados foram analisados em termos de homogeneidade e aderência por inspeção visual e apenas uma concentração foi escolhida para a eletrodeposição por corrente pulsada e caracterizações posteriores.

#### **4.2.2 Célula eletroquímica**

As voltametrias cíclicas e as eletrodeposições foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos conectados a um potencioestato PGSTAT 30 da Autolab controlado pelo software de aquisição de dados GPES o qual possibilita registrar os potenciais e correntes elétricas obtidas durante a realização do experimento. Os três eletrodos são:

- Eletrodo de trabalho: substrato metálico de aço AISI 430 estabilizado ao nióbio;
- Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl 3M) e todos os potenciais reportados são em relação a esta referência;
- Contra-eletrodo: tela de platina com área de 10,0 cm<sup>2</sup>.

A Figura 20 abaixo mostra a representação esquemática da montagem do sistema de eletrodeposição.



**Figura 20** – Esquema de uma célula eletroquímica contendo eletrodos e fonte de corrente externa.

#### 4.2.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi realizada para verificar o comportamento das soluções precursoras com o objetivo de identificar os potenciais de deposição e dissolução do cobalto. Para essa análise foram utilizados 100 mL de cada solução de  $\text{Co}_2\text{SO}_4$  nas concentrações 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e 1,0 mol/L.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos nas velocidades de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e na faixa de potencial +0,8V a -1,5 V.

#### 4.2.4 Eletrodeposição

A partir da análise das voltametrias cíclicas foram realizadas as eletrodeposições potencioestática e galvanostática com os parâmetros apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Parâmetros utilizados nas eletrodeposições potencioestática e galvanostática nas três concentrações escolhidas para estudo.

| Concentração / M | Potencioestática / V               | Galvanostática / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ |
|------------------|------------------------------------|---|
| 0,01             | -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2; -1,3 | -0,1; -0,2; -0,3; -0,4; -0,5; -0,6              |
| 0,1              | -1,0; -1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5 | -0,5; -1,0; -1,5; -2,0; -2,5; -3,0              |
| 1,0              | -1,0; -1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5 | -5; -10; -15; -20; -25; -30                     |

Os parâmetros para a eletrodeposição por corrente pulsada foram definidos após a caracterização por microscopia ótica e análise das resistências de todas as amostras com filmes depositados pelas técnicas potenciostática e galvanostática.

Foram variados os parâmetros densidade de corrente, frequência, ciclo de trabalho, tempo “on” e tempo “off”.

As densidades de corrente selecionadas para estudo foram:  $-5,0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $-15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $-30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Os tempos “on” e “off” foram variados entre 10 ms e 900 ms, de forma que a frequência dos ciclos fosse da ordem de 10 Hz e 1 Hz. Os ciclos de trabalho realizados foram 10%, 33% e 50%.

Os parâmetros variados no método de eletrodeposição por corrente pulsada são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Parâmetros variados na eletrodeposição por corrente pulsada.

| Densidade de corrente<br>/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Frequência / Hz | Ciclo de<br>trabalho / % | $t_{\text{on}} / \text{s}$ | $t_{\text{off}} / \text{s}$ |
|---|-----------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| -5,0  | 10              | 10                       | 0,010                      | 0,090                       |
| -5,0  | 10              | 33                       | 0,033                      | 0,067                       |
| -5,0  | 10              | 50                       | 0,050                      | 0,050                       |
| -5,0  | 1               | 10                       | 0,10                       | 0,90                        |
| -5,0  | 1               | 33                       | 0,33                       | 0,67                        |
| -5,0  | 1               | 50                       | 0,50                       | 0,50                        |
| -15   | 10              | 10                       | 0,010                      | 0,090                       |
| -15   | 10              | 33                       | 0,033                      | 0,067                       |
| -15   | 10              | 50                       | 0,050                      | 0,050                       |
| -15   | 1               | 10                       | 0,10                       | 0,90                        |
| -15   | 1               | 33                       | 0,33                       | 0,67                        |
| -15   | 1               | 50                       | 0,50                       | 0,50                        |
| -30   | 10              | 10                       | 0,010                      | 0,090                       |
| -30   | 10              | 33                       | 0,033                      | 0,067                       |
| -30   | 10              | 50                       | 0,050                      | 0,050                       |
| -30   | 1               | 10                       | 0,10                       | 0,90                        |
| -30   | 1               | 33                       | 0,33                       | 0,67                        |
| -30   | 1               | 50                       | 0,50                       | 0,50                        |



Na eletrodeposição por corrente pulsada, a microestrutura e a composição dos depósitos são extremamente dependentes da combinação entre os quatro parâmetros variáveis: corrente catódica, corrente anódica, tempo de pulso e tempo de pulso nulo ou anódico (Chandrasekar e Pushpavanam, 2008).

Todas as eletrodeposições foram realizadas em temperatura ambiente, sem agitação e no tempo de 15 minutos. Imediatamente após a deposição as amostras foram lavadas com água deionizada, aspergidas com ar seco e guardadas em local fechado. Todos os revestimentos obtidos neste trabalho foram feitos em triplicata visando observar a reprodutibilidade dos depósitos em cada uma das condições de deposição estudada.

#### **4.2.5 Tratamento térmico**

Após a eletrodeposição, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 100 horas a 800°C em ar para formação do óxido de cobalto simulando as condições da PaCOS do lado do catodo. Essa etapa foi realizada em um forno modelo AN1 222 da empresa ANALOGICA. A taxa de aquecimento empregada foi de 2 °C/minuto.

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO**

#### **4.3.1 Caracterização morfológica**

##### **4.3.1.1 Microscopia óptica**

Neste trabalho foi utilizado o microscópio óptico Olympus CX31 com aumento de 400 vezes para a observação preliminar da homogeneidade das superfícies dos filmes eletrodepositados e verificação da presença de trincas ou defeitos. Foram analisadas as amostras eletrodepositadas pelos métodos potenciostático e galvanostático. Essas imagens iniciais foram usadas para fazer uma pré-seleção das amostras a serem estudadas posteriormente.

#### 4.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva – MEV e EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas neste trabalho foram adquiridas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho JEOL JSM 6360LV com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDS com modo alto vácuo operando entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$  torr e modo baixo vácuo operando a  $10^{-2}$  torr.

#### 4.3.2 Caracterização estrutural

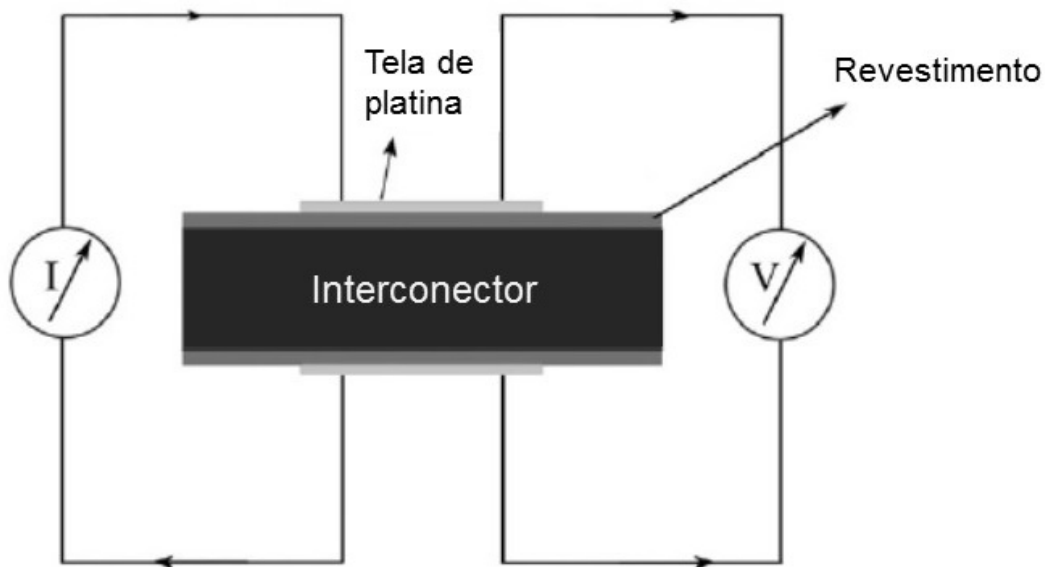
Para a avaliação da estrutura do revestimento foi empregada a técnica de difração de raios-X. Todas as amostras foram analisadas após o tratamento térmico de 100 horas.

As medidas de difração de raios-X deste trabalho foram realizadas no Departamento de Química da UFMG no Difratorômetro Rigaku, modelo Geigerflex, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com tubo de cobre, tensão de 40 kV, corrente 40 mA, sendo a velocidade do goniômetro para o método de rotina de  $1^\circ (2\theta)/\text{min}$ . O software OriginPro 8 foi utilizado para obtenção dos difratogramas dos filmes obtidos. Os picos de difração característicos foram identificados utilizando o software Crystallographica Search-Match.

#### 4.3.3 Medidas de resistência específica de área (REA)

As medidas de resistência específica de área (REA) foram realizadas em todas as amostras onde houve a formação da camada de óxido de cobalto e o total recobrimento das amostras identificados pelo DRX após o tratamento térmico de 100 horas a 800°C. As medidas foram feitas a 800°C em ar durante 24 horas.

Para as medidas de REA foi utilizado um módulo de duas pontas quatro fios, como ilustrado na Figura 21. Neste método, a corrente é aplicada por dois fios, e o valor de tensão é feito pela leitura nos outros dois fios. Os fios são conectados a telas de platina que ficam em contato com as amostras.



**Figura 21** – Esquema de montagem para medida de REA (adaptado de (Akanda *et al.*, 2014).

Esse módulo foi montado em um forno de medida Fiaxell e a temperatura foi controlada pelo equipamento TC 505 Bentrup.

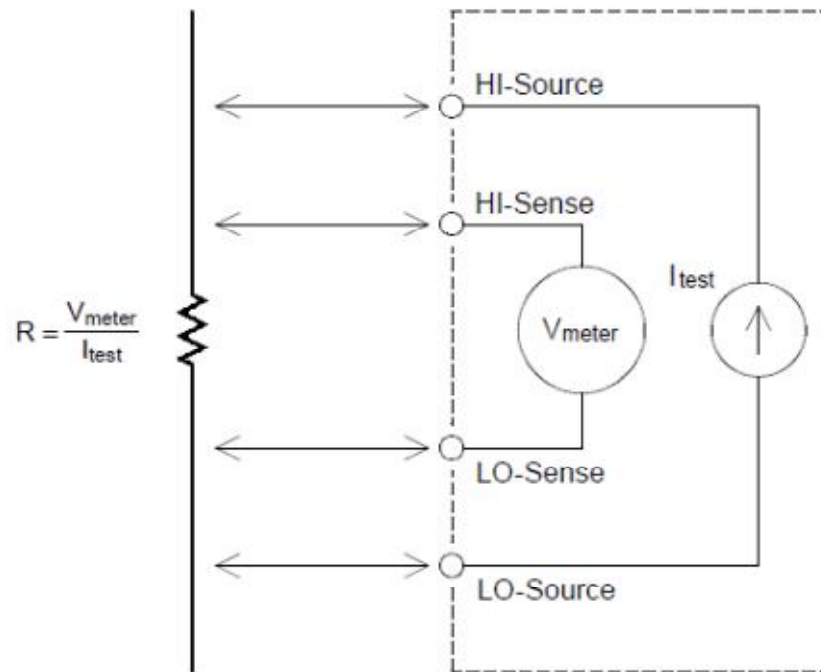
Para aquisição dos dados de V e I foi utilizado o equipamento Agilent 34980A Multifunction (Switch/Measure Unit) da Agilent Technologies. Esse equipamento multifuncional aplica uma corrente de teste constante  $I_{test}$ , desenvolve uma queda de tensão  $V_{meter}$  que é medida, converte os dados de  $I_{test}$  e  $V_{meter}$  em valores de resistência elétrica (R) conforme a Lei de Ohm (Equação 11). Os valores de resistência elétrica foram obtidos a cada uma hora.

$$R = \frac{V_{meter}}{I_{test}} \quad (11)$$

A REA é a resistência elétrica medida (R) normalizada pela área de contato com a tela de platina (A) e dividida por dois pois R é uma contribuição da formação da camada óxida nas duas faces do substrato:

$$REA = \frac{R \cdot A}{2} \quad (\text{Eq 12})$$

As conexões dos quatro fios para medida da resistência elétrica foram feitas conforme recomendação do manual do equipamento Agilent 34980A mostrada no diagrama da Figura 22:



**Figura 22** – Esquema da medida de resistência elétrica pelo método de quatro fios do equipamento Agilent 34980A Multifuncional (Swiith/Measure Unit).

#### 4.3.4 Caracterização quanto à resistência à oxidação

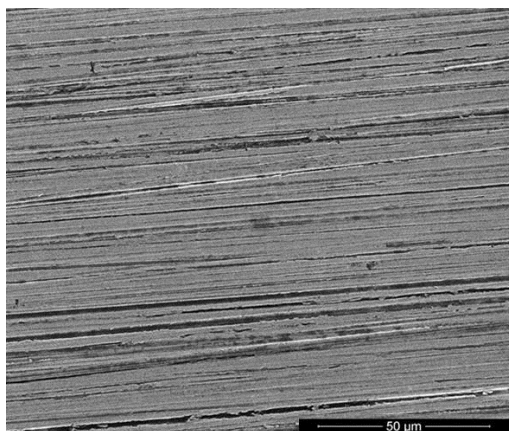
Para a caracterização quanto à resistência à oxidação foi realizado um ensaio isotérmico a 800°C em ar durante 1000 horas em forno modelo AN1 222 da empresa ANALOGICA. As amostras foram retiradas de 100 em 100 horas e pesadas em uma balança analítica marca MARTE modelo AY 220 com precisão de  $10^{-4}$  g. para a determinação da variação de massa por área. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SUBSTRATO METÁLICO

Abaixo são apresentadas as micrografias da superfície do aço sem revestimento.

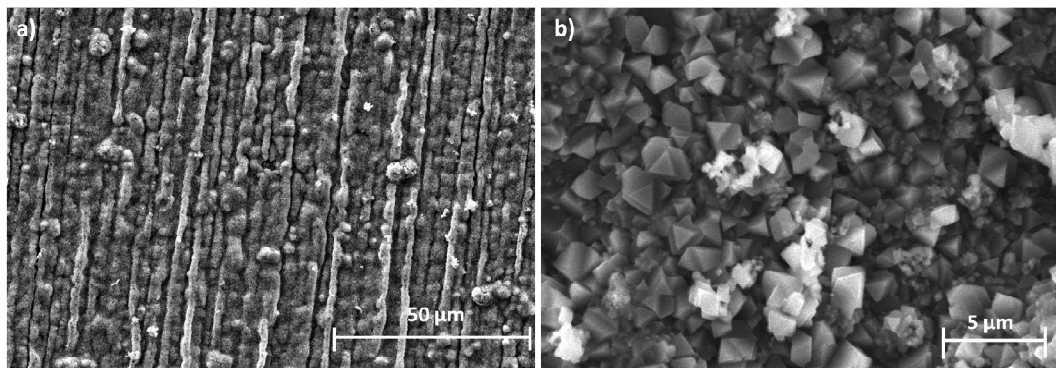
A Figura 23 apresenta a morfologia superficial do aço inoxidável AISI 430 estabilizado ao nióbio após o processo de lixamento utilizando lixas d'água de SiC até grana #600 limpa com detergente, água destilada e etanol.



**Figura 23** – Micrografia eletrônica de varredura apresentando a morfologia superficial do aço AISI 430 estabilizado ao nióbio.

Neste trabalho os revestimentos foram obtidos sobre o substrato preparado mecanicamente, o que favorece o ancoramento mecânico do revestimento ao substrato aumentando, conseqüentemente, a aderência do mesmo (Garcia, 2012; Bervian, 2014).

Na Figura 24 é apresentada a morfologia da superfície do substrato metálico após o tratamento térmico de 100 horas e após o ensaio de oxidação de 1000 horas.



**Figura 24** – Micrografia eletrônica de varredura apresentando a morfologia superficial do aço AISI 430 estabilizado ao nióbio após tratamento térmico de 800°C em ar por (a) 100 horas e (b) 1000 horas.

Após 100 horas de oxidação, na amostra não revestida cresceu uma camada de óxido preto que se desfez da superfície em algumas áreas, e na amostra oxidada por 1000 horas a camada de óxido se soltou completamente com muita facilidade. Na Figura 24b, é possível verificar que a superfície do óxido consiste em partículas piramidais dispersas em uma matriz de grãos finos.

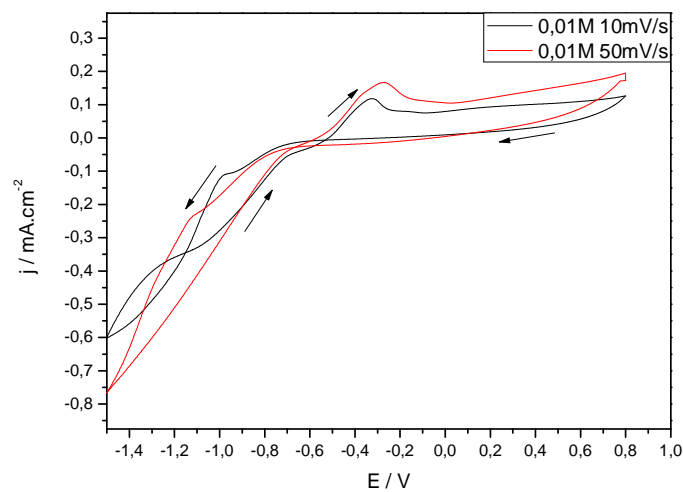
## 5.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para as três soluções precursoras foram realizadas voltametrias cíclicas em duas velocidades de varredura, 10 e 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A varredura teve início em 0 V variando até -1,5 V, invertendo o sentido da varredura até +0,8 V e retornando 0 V.

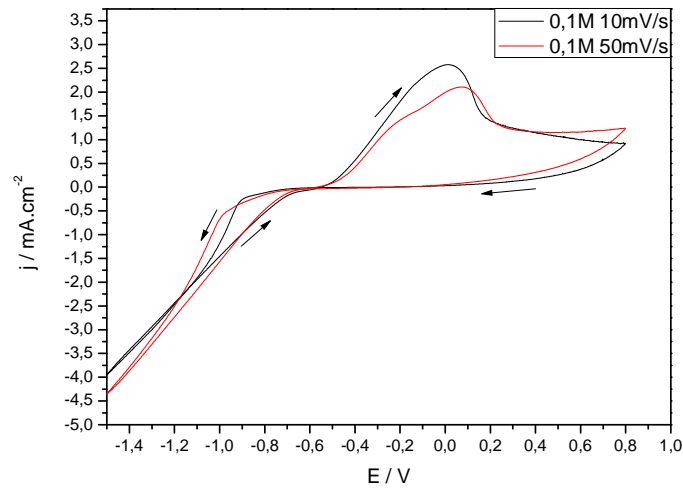
Os voltamogramas obtidos são apresentados nas Figuras 25, 26 e 27. No início da varredura, não há nenhuma reação e a corrente medida é nula. A medida que o potencial no eletrodo de trabalho se torna mais negativo, aumenta a concentração de íons no eletrodo. Quando o potencial se aproxima dos valores característicos dos potenciais de redução, começa a surgir uma corrente catódica. Como o módulo do potencial continua a aumentar na região

de potenciais negativos, a concentração de íons juntamente com a intensidade de corrente aumenta. Quando são atingidos os potenciais característicos a taxa de redução se torna maior que o fornecimento de íons e a concentração de íons na superfície do eletrodo diminui. Por conseguinte, a corrente também diminui e a eletrodeposição passa então a ser limitada por difusão. Em potenciais mais negativos, a intensidade da corrente catódica volta a aumentar novamente associada a hidrólise das moléculas do solvente.

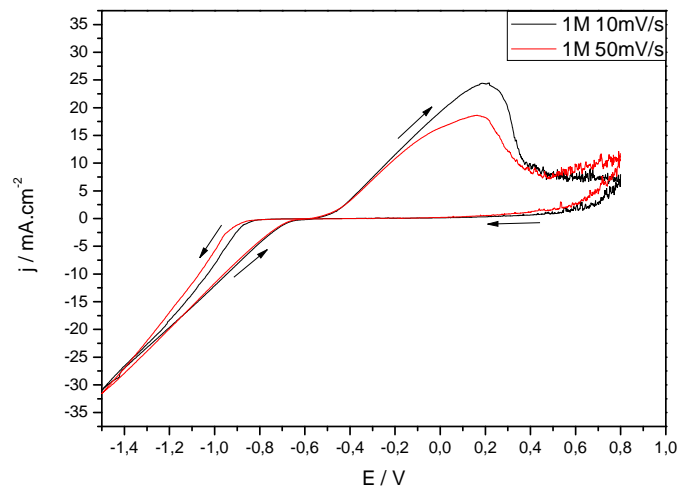
Após a reversão do sentido da varredura, mesmo em potenciais menos negativos, a intensidade da corrente de redução na volta se mantém mais intensa se comparada a corrente no potencial correspondente na ida. Como na ida o material do substrato é diferente do eletrodepositado, é possível que o crescimento do depósito tenha exigido um gasto de energia maior para formar os núcleos de crescimento. Esse gasto a mais de energia é representado pelo laço de nucleação (Pasa e Munford, 2006).



**Figura 25** – Voltamograma cíclico da solução  $\text{Co}_2\text{SO}_4$  0,01 mol/L.



**Figura 26** – Voltamograma cíclico da solução  $\text{Co}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L.



**Figura 27** – Voltamograma cíclico da solução  $\text{Co}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L.

Na solução 0,01 mol/L observa-se que a reação de redução do cobalto começa em torno de -0,7 V. Apesar da existência de laço de nucleação, observado na velocidade  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  caracterizando a formação de depósito, não foi observado um pico de redução para as velocidades utilizadas. A inexistência de um pico catódico indica que a redução de cobalto está ocorrendo simultaneamente à produção de hidrogênio, com domínio desta na corrente catódica (Munford, 1998).



Os voltamogramas das soluções 0,1 mol/L e 1,0 mol/L mostram a redução do cobalto iniciando em -0,9 V. Na primeira observa-se o laço de nucleação na velocidade  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , porém não foi observado o pico de redução. Na solução 1 mol/L não há o laço de nucleação e, observa-se um sutil pico de redução em -1,2 V.

O aumento da concentração de sulfato de cobalto na solução não implicou em alterações significativas nos potenciais de redução e sim no proporcional aumento das intensidades de corrente nos voltamogramas. O voltamograma da solução mais concentrada apresenta valores de correntes catódicas com intensidades muito superiores às correntes dos voltamogramas das demais soluções.

No sentido anódico, nos três voltamogramas apresentados, a dissolução do cobalto tem início em potenciais mais positivos que -0,6 V. Foi observada a presença de um pico de corrente anódica na varredura de volta. Este pico é associado à reação de remoção (oxidação) do depósito no eletrodo de trabalho.

Para esse trabalho foram escolhidos os potenciais e correntes na faixa de redução do cobalto.

### 5.3 ELETRODEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA

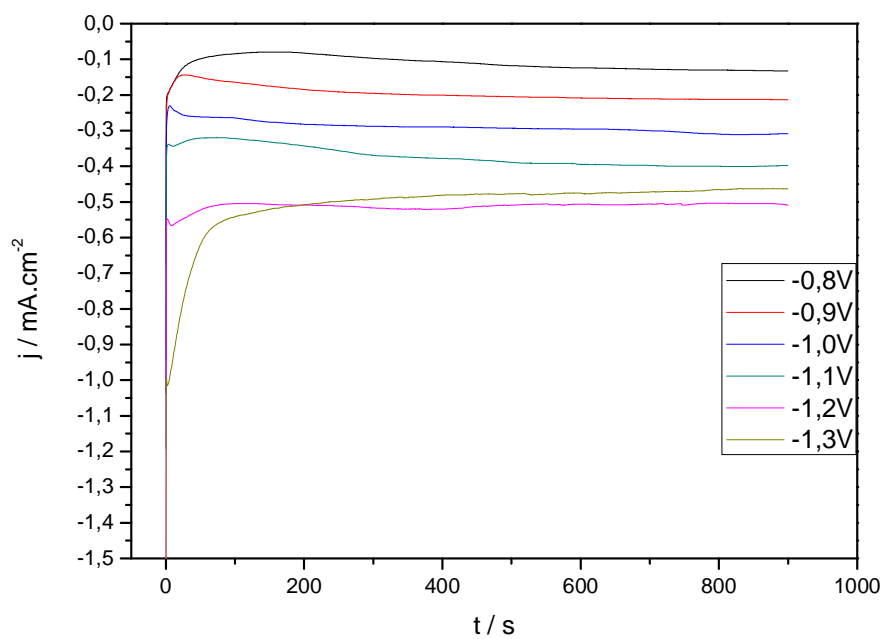
#### 5.3.1 Cronoamperogramas

Após a análise voltamétrica das soluções precursoras foram definidos os seguintes potenciais para as eletrodeposições:

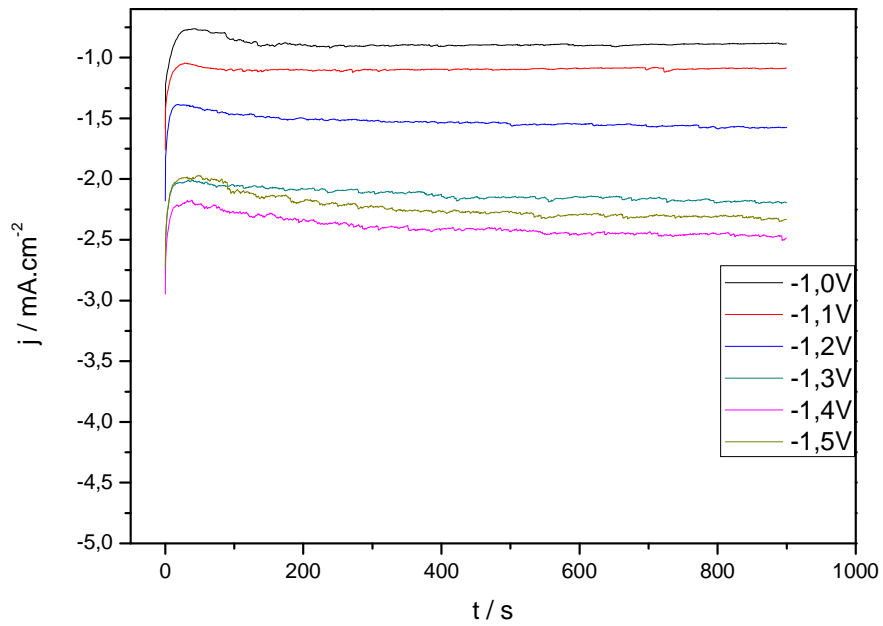
**Tabela 8** – Parâmetros utilizados na eletrodeposição potencioestática.

| Concentração / M | Potencioestática / V               |
|------------------|------------------------------------|
| 0,01             | -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2; -1,3 |
| 0,1              | -1,0; -1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5 |
| 1,0              | -1,0; -1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5 |

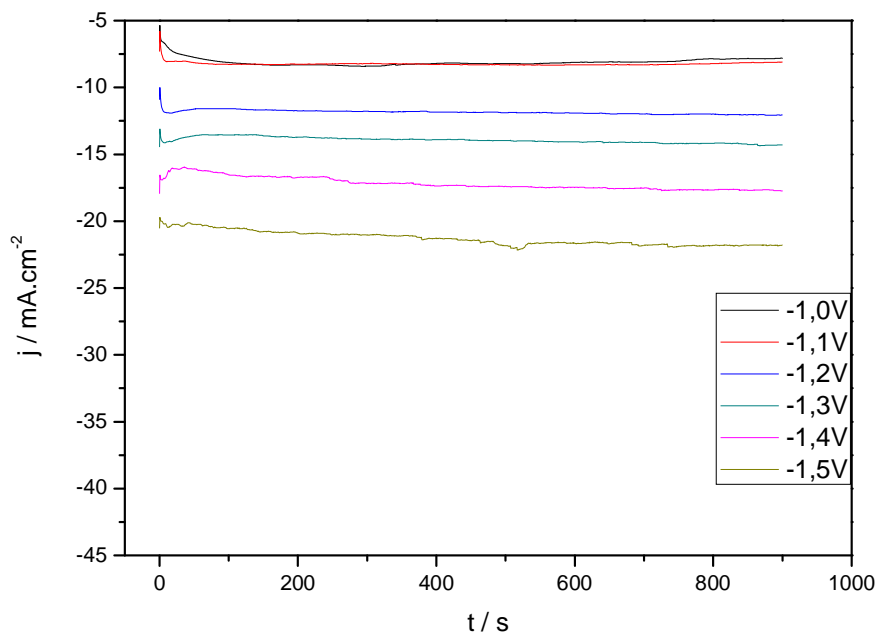
As Figuras 28, 29 e 30 apresentam os cronoamperogramas (densidade de corrente VS. tempo) obtidos para as três soluções 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e 1,0 mol/L.



**Figura 28** – Cronoamperograma obtido na eletrodeposição na solução 0,01mol/L.



**Figura 29** – Cronoamperograma obtido na eletrodeposição na solução 0,1 mol/L.

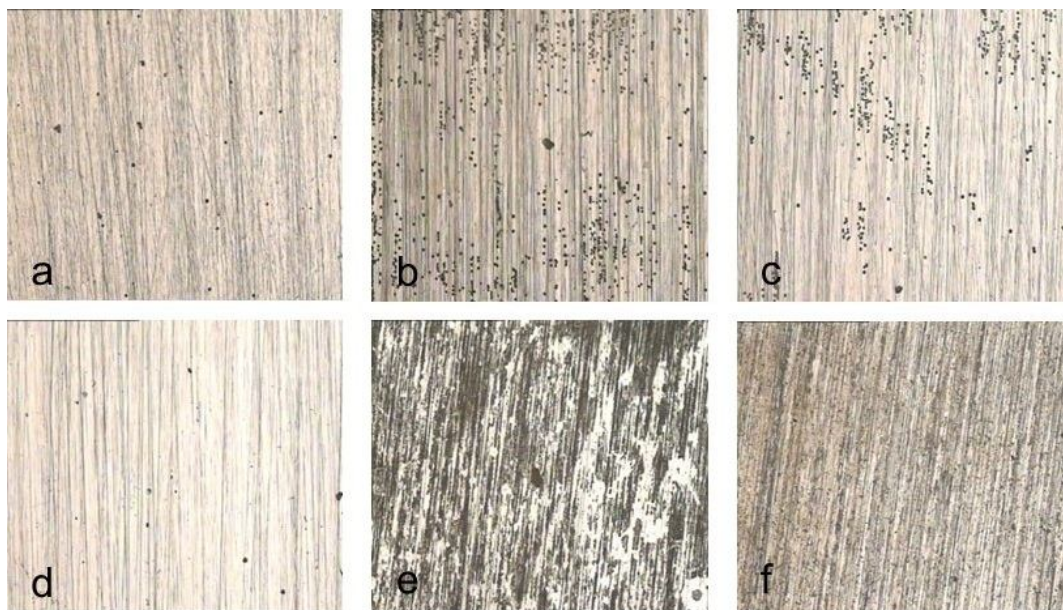


**Figura 30** – Cronoamperograma obtido na eletrodeposição na solução 1,0 mol/L.

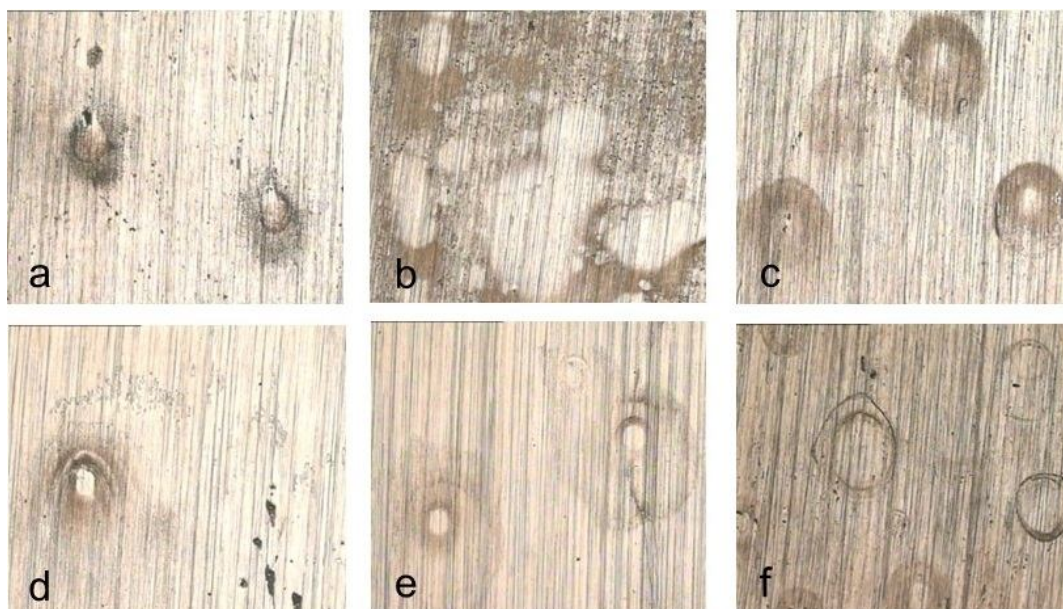
Nos instantes iniciais do processo de deposição é observado um pico de corrente inicial devido à formação dos núcleos. Em seguida a corrente é estabilizada havendo apenas uma pequena variação ao longo do processo de eletrodeposição.

### 5.3.2 Microscopia óptica

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam as imagens de microscopia óptica dos filmes eletrodepositados pela técnica potencioestática.

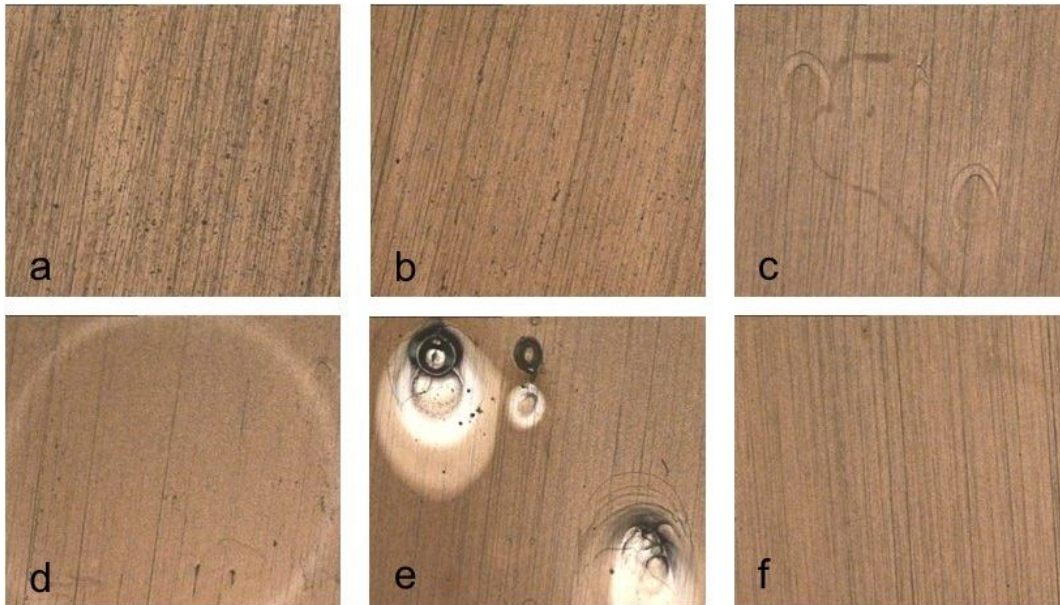


**Figura 31** – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica potencioestática na concentração de 0,01 mol/L e nos potenciais (a) -0,8 V, (b) -0,9 V, (c) -1,0 V, (d) -1,1 V, (e) -1,2 V e (f) -1,3 V.



**Figura 32** – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica potenciostática na concentração de 0,1 mol/L e nos potenciais (a) -1,0 V, (b) -1,1 V, (c) -1,2 V, (d) -1,3 V, (e) -1,4 V e (f) -1,5 V.

Nas eletrodeposições potenciostáticas realizadas nas concentrações 0,01 mol/L e 0,1 mol/L é possível verificar que os depósitos formados não são homogêneos e não cobrem totalmente a superfície. Também foi observado que os depósitos se soltavam facilmente do substrato metálico.



**Figura 33** – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica potenciostática na concentração de 0,01 mol/L e nos potenciais (a) -1,0 V, (b) -1,1 V, (c) -1,2 V, (d) -1,3 V, (e) -1,4 V e (f) -1,5 V.

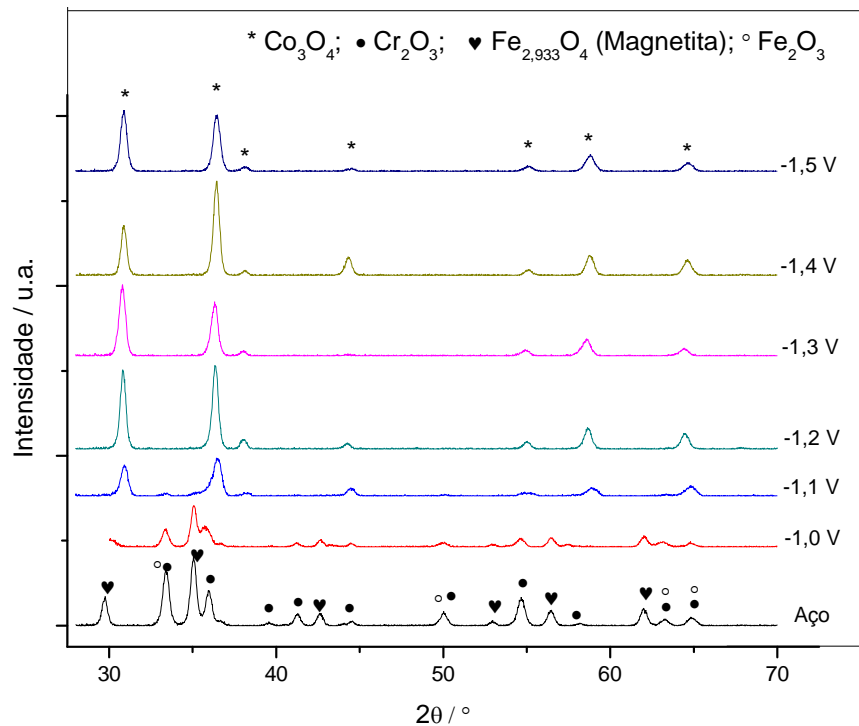
Os depósitos obtidos na concentração de 1,0 mol/L aderiram ao substrato metálico e se apresentam mais homogêneos do que os obtidos nas concentrações menores.

A partir dessa análise foram selecionadas as amostras obtidas na solução 1,0 mol/L para serem submetidas ao tratamento térmico nas condições de operação da PaCOS e caracterizações posteriores.

### 5.3.3 Difração de raio-X

As amostras com revestimento obtidas na solução 1,0 mol/L passaram por tratamento térmico de 100 horas a 800°C em ar, bem como uma amostra do aço sem revestimento. Elas foram então caracterizadas por XRD para confirmar a formação da camada de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios-X após o tratamento térmico de 100 horas.



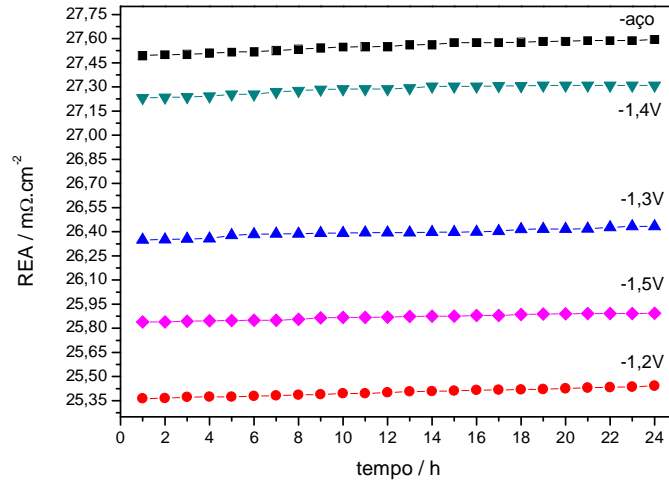
**Figura 34** – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição potencioestática.

No difratograma, Figura 34, é possível observar a formação do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sendo que nos potenciais  $-1,0\text{ V}$  e  $-1,1\text{ V}$  observamos a formação dos óxidos comuns ao aço sem recobrimento, o que indica que o filme de cobalto não recobriu totalmente a amostra. Já os filmes obtidos a partir de  $-1,2\text{ V}$  apresentaram comportamento mais efetivo para a sua aplicação.

#### 5.3.4 Resistência específica de área

A REA foi medida para as amostras nas quais foi identificada a formação da camada de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e total revestimento do substrato metálico. As medidas foram realizadas a  $800^\circ\text{C}$  em ar durante 24 horas. Os valores foram obtidos a cada 1 hora.

A Figura 35 apresenta os gráficos de resistência específica de área em função do tempo.



**Figura 35** – REA para o aço não revestido e com revestimento obtido pela eletrodeposição potencioestática durante oxidação em ar a 800°C por 24 horas.

Todas as amostras testadas apresentaram valores de REA menores do que o aço puro, o que mostra a eficiência do recobrimento. Os valores de REA para as amostras recobertas a -1,2 V e -1,5 V foram inferiores a 25,5 e 26,0 mΩ.cm<sup>-2</sup> respectivamente e foram selecionadas para a realização do ensaio de oxidação de 1000 horas. O valor de REA para o aço AISI 430 estabilizado ao nióbio foi de 27,6 mΩ.cm<sup>-2</sup>.

## 5.4 ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

### 5.4.1 Cronoamperogramas

Após a análise voltamétrica das soluções precursoras e dos cronoamperogramas obtidos nas eletrodeposições potencioestáticas foram definidas as densidades de corrente para realização das eletrodeposições



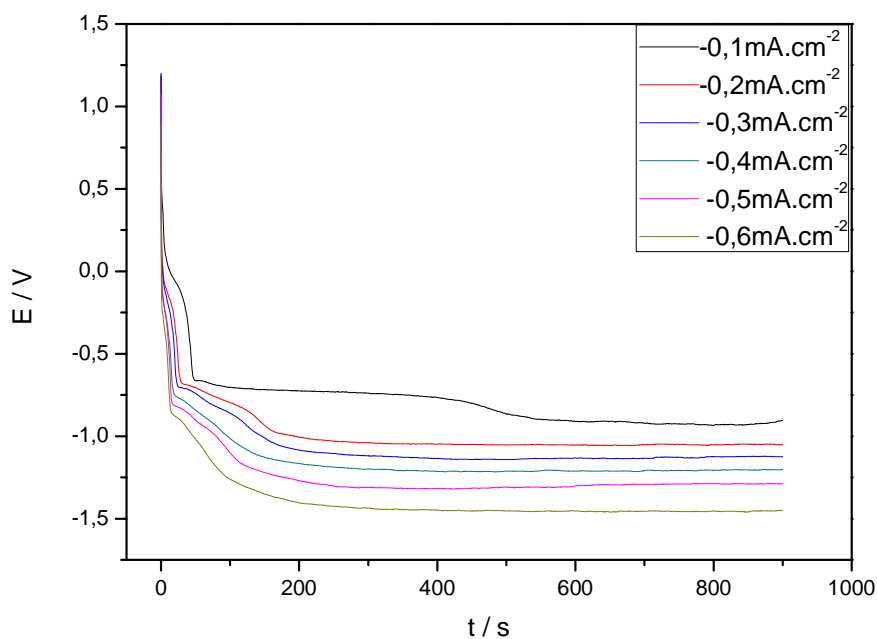
galvanostáticas nas três concentrações inicialmente estudadas. As densidades de corrente selecionadas foram as seguintes:

**Tabela 9** – Parâmetros utilizados na eletrodeposição galvanostática.

| Concentração / M | Galvanostática / mA.cm <sup>-2</sup> |
|------------------|--------------------------------------|
| 0,01             | -0,1; -0,2; -0,3; -0,4; -0,5; -0,6   |
| 0,1              | -0,5; -1,0; -1,5; -2,0; -2,5; -3,0   |
| 1,0              | -5; -10; -15; -20; -25; -30          |

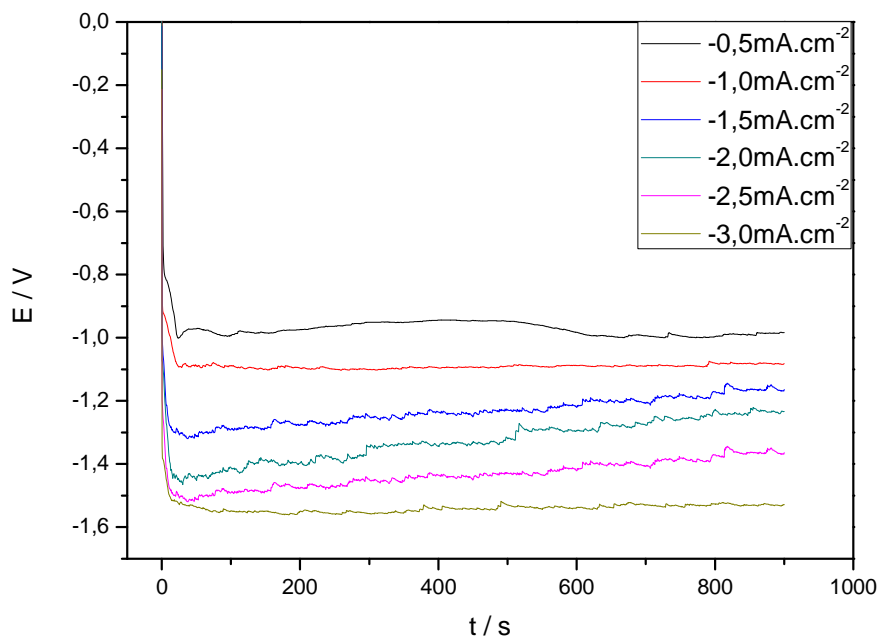
As Figuras 36, 37 e 38 apresentam os cronopotenciogramas (potencial VS. tempo) obtidos para as soluções 0,01M, 0,1M e 1,0M.

Na concentração 0,01M verifica-se uma variação inicial de potencial, o qual leva aproximadamente 200 segundos para estabilizar, permanecendo estável até o final da eletrodeposição.

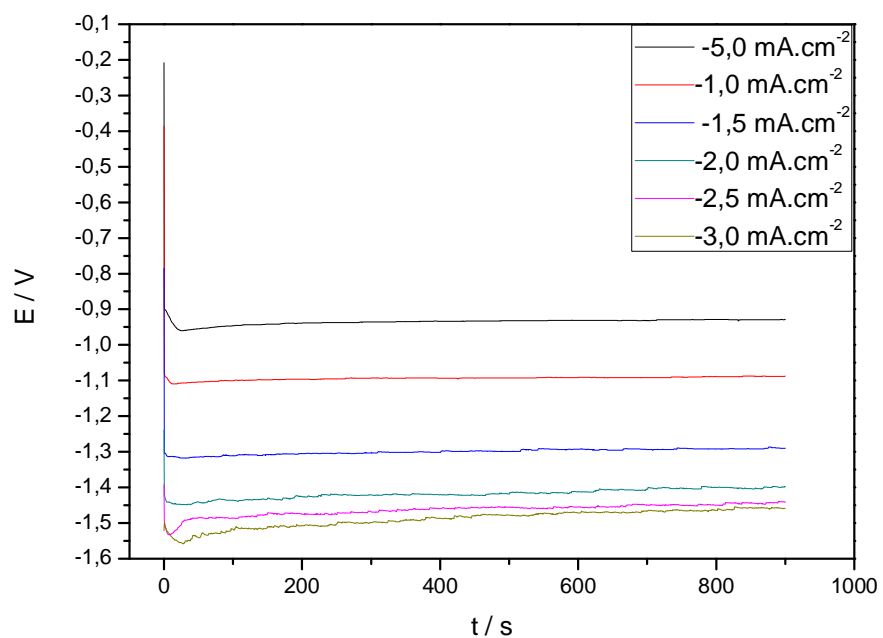


**Figura 36** – Cronopotenciograma obtido na eletrodeposição na solução 0,01 mol/L.

Na concentração 0,1M apenas na densidade de corrente igual a  $-1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  o potencial fica estável durante toda a eletrodeposição em todos os outros casos há uma tendência de aumento do potencial, enquanto na concentração 1,0M, o potencial é estabilizado havendo apenas uma pequena variação ao longo do processo de eletrodeposição.



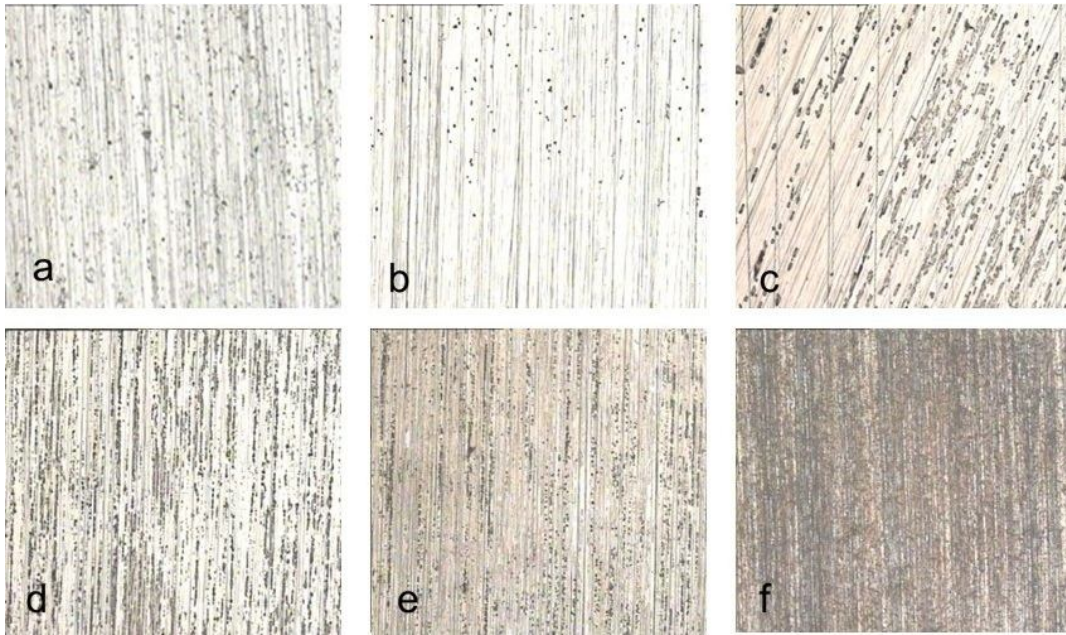
**Figura 37** – Cronopotenciograma obtido na solução  $0,1 \text{ mol/L}$ .



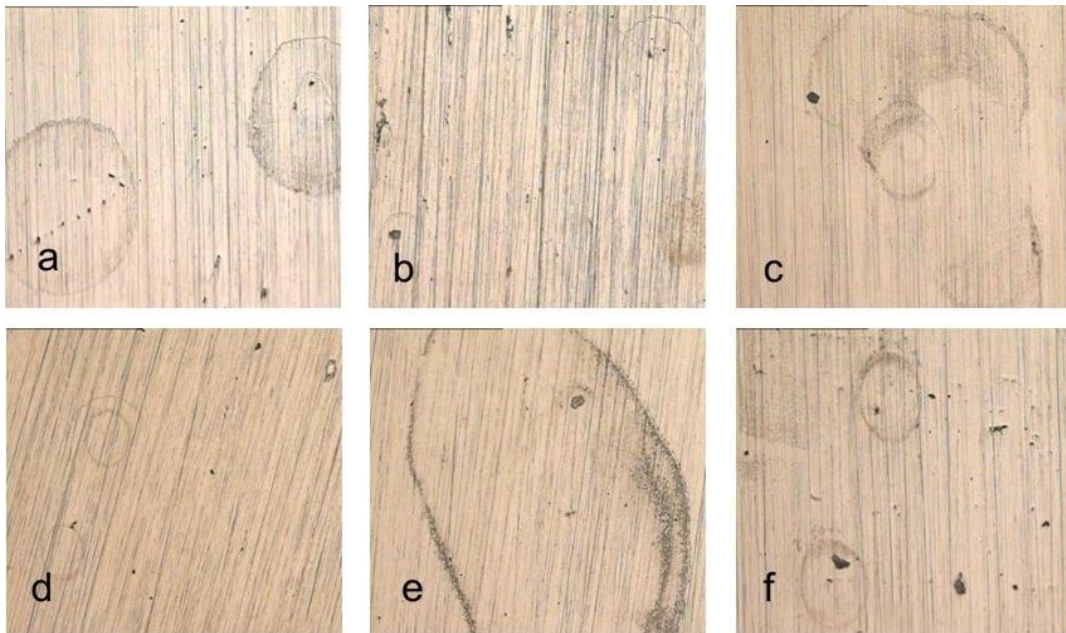
**Figura 38** – Cronopotenciograma obtido na solução 1,0 mol/L.

#### 5.4.2 Microscopia óptica

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as imagens de microscopia óptica dos filmes eletrodepositados pela técnica galvanostática.



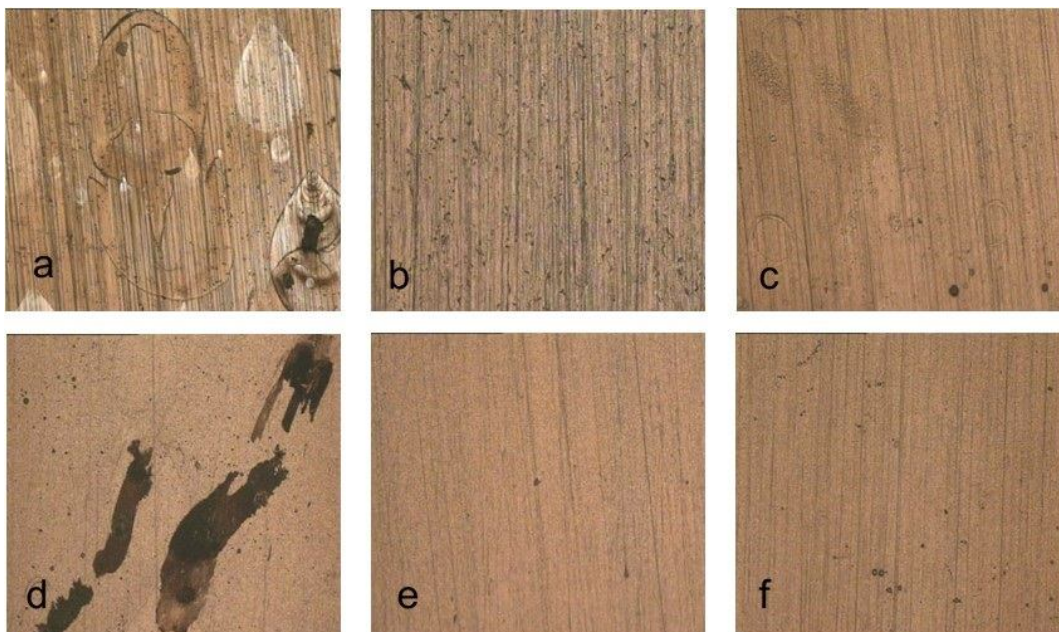
**Figura 39** – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica galvanostática na concentração de 0,01 mol/L e nas densidades de corrente (a)  $-0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $-0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c)  $-0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (d)  $-0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (e)  $-0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e (f)  $-0,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figura 40** – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica galvanostática na concentração de 0,1 mol/L e nas densidades de corrente (a)  $-0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $-1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c)  $-1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (d)  $-2,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (e)  $-2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e (f)  $-3,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Nas eletrodeposições potenciostáticas realizadas nas concentrações 0,01 mol/L e 0,1 mol/L é possível verificar que os depósitos formados não são

homogêneos. Também foi observado que os depósitos se soltavam facilmente do substrato metálico.



**Figura 41** – Imagens de microscopia óptica dos depósitos obtidos pela técnica galvanostática na concentração de 1,0 mol/L e nas densidades de corrente (a)  $-0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (b)  $-1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (c)  $-1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (d)  $-2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (e)  $-2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  e (f)  $-3,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Os depósitos obtidos na concentração de 1,0 mol/L novamente aderiram melhor ao substrato metálico e se apresentam mais homogêneos do que os obtidos nas concentrações menores.

A partir dessa análise foram selecionadas as amostras obtidas na solução 1,0 mol/L para serem submetidas ao tratamento térmico nas condições de operação da PaCOS e caracterizações posteriores.

A concentração de 1,0 mol/L também foi escolhida para ser a solução precursora da eletrodeposição por corrente pulsada.

### 5.4.3 Difração de raio-X

As amostras com revestimento foram caracterizadas por DRX para confirmar a formação da camada de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  após o tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}$  em ar por 100 horas.

A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios-X após o tratamento térmico de 100 horas.

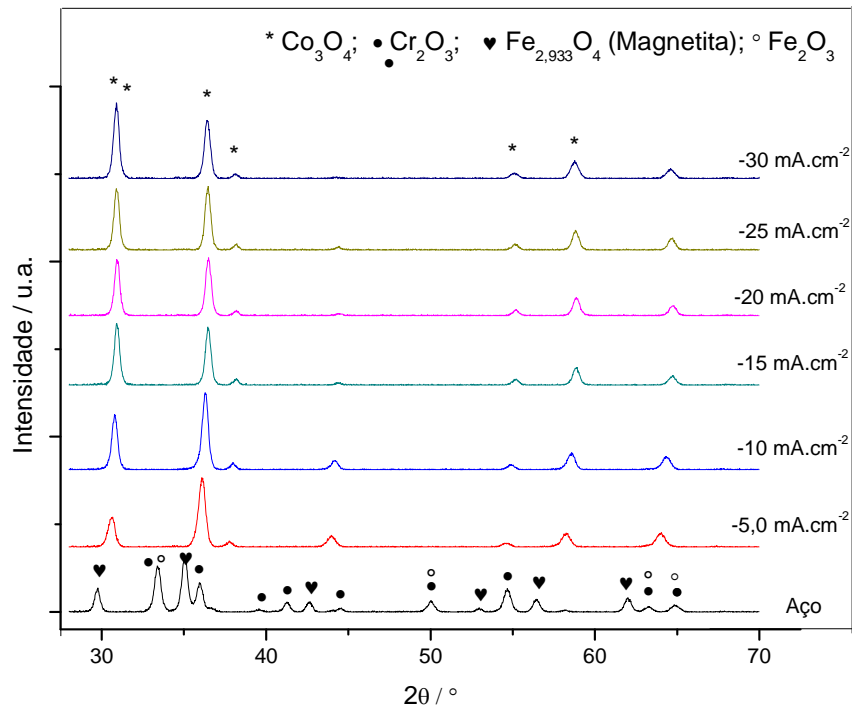


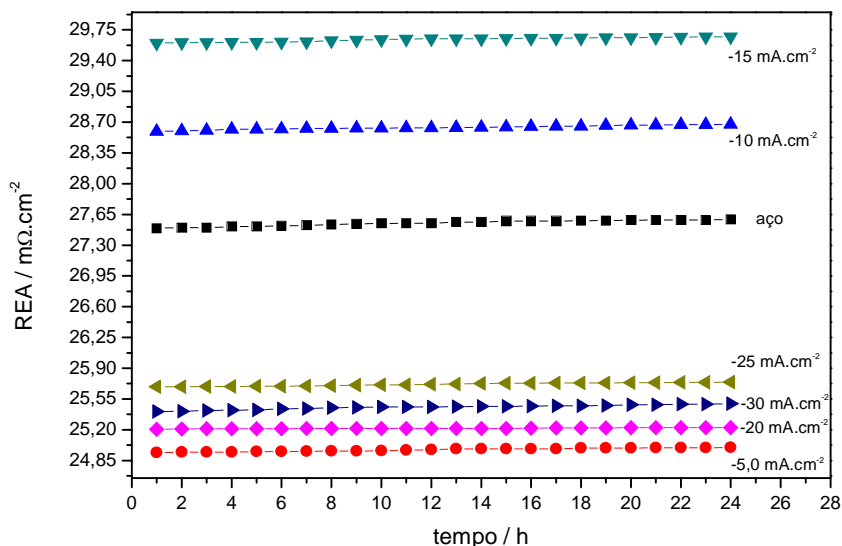
Figura 42 – Difratograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição potencioestática.

No difratograma é possível observar a formação do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e total recobrimento das amostras em todos os valores de densidade de corrente.

#### 5.4.4 Resistência específica de área

A REA foi medida para as amostras nas quais foi identificada a formação da camada de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e total revestimento do substrato metálico. As medidas foram realizadas a  $800^\circ\text{C}$  em ar durante 24 horas. Os valores foram obtidos a cada 1 hora.

A Figura 43 apresenta os gráficos de resistência específica de área em função do tempo.



**Figura 43** – REA para o aço não revestido e com revestimento obtido pela eletrodeposição galvanostática durante oxidação em ar a 800°C por 24 horas.

O valor de REA para o aço AISI 430 estabilizado ao nióbio foi de 27,6 mΩ.cm<sup>-2</sup>. Nas amostras com recobrimento foram registrados valores de REA superiores (-10 e -15 mA.cm<sup>-2</sup>) e inferiores (-5,0, -20, -25 e -30 mA.cm<sup>-2</sup>) ao do aço sem revestimento.

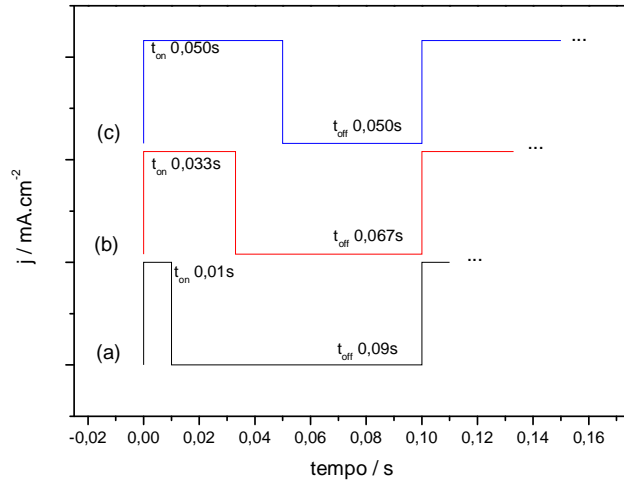
Foram selecionadas para caracterizações posteriores as amostras com menor valor de REA (-5,0 mA.cm<sup>-2</sup>), a de maior valor (-15 mA.cm<sup>-2</sup>) e a de valor intermediário (-30 mA.cm<sup>-2</sup>).

## 5.5 ELETRODEPOSIÇÃO POR CORRENTE PULSADA

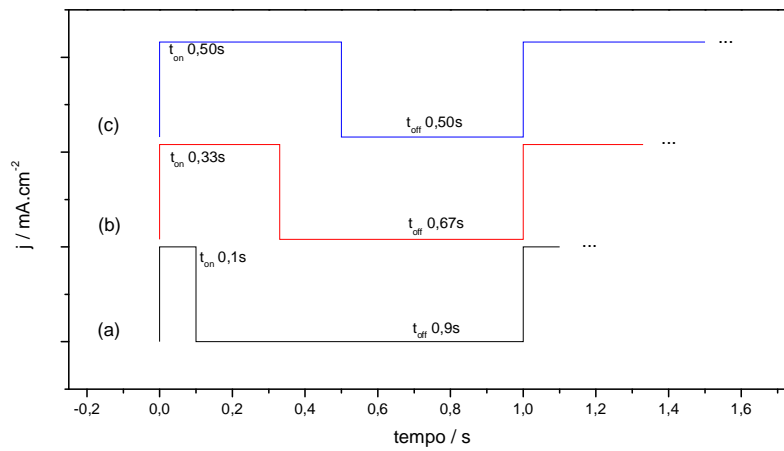
### 5.5.1 Formas de onda aplicadas

Durante a aplicação de corrente pulsada, utilizou-se a técnica de pulso unipolar empregando-se variações de pulso ativo ( $t_{on}$ ) e pulso desligado ( $t_{off}$ ) variando-se estes intervalos entre 10 ms e 900 ms, de forma que a frequência

dos ciclos fossem da ordem de 10 Hz e 1 Hz, e realizando ciclos de trabalho de 10%, 33% e 50%. As formas de onda empregadas são mostradas nas Figuras 44 e 45.



**Figura 44** – Formas de onda aplicadas na frequência de 10 Hz e ciclos de trabalho (a) 10%, (b) 33% e (c) 50%.



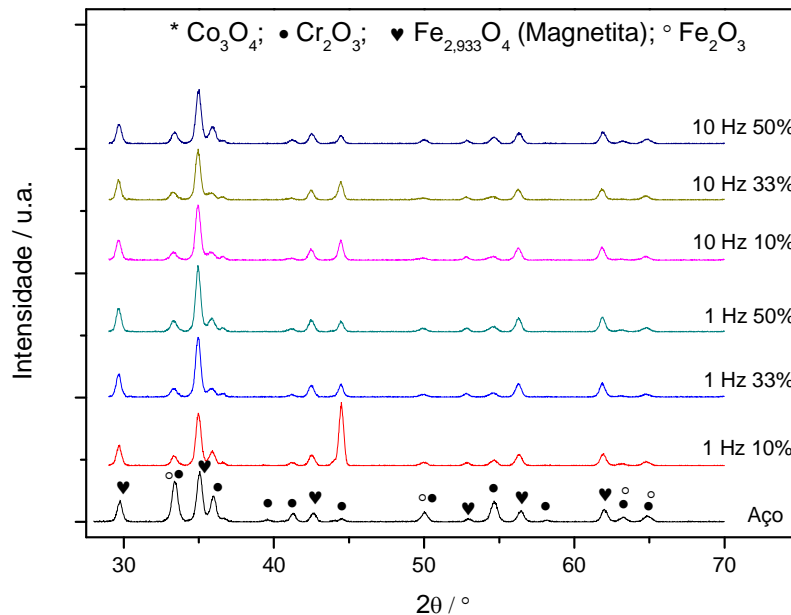
**Figura 45** – Formas de onda aplicadas na frequência de 1 Hz e ciclos de trabalho (a) 10%, (b) 33% e (c) 50%.

### 5.5.2 Difração de raio-X



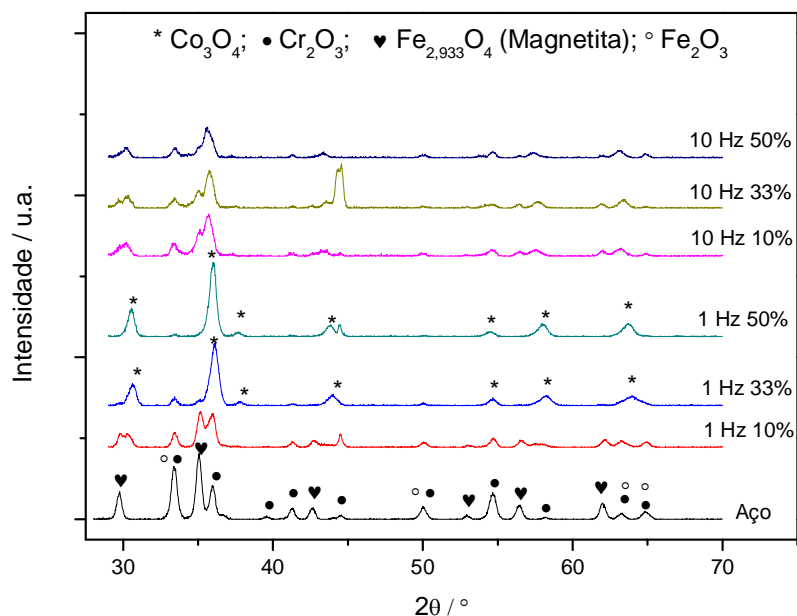
Nas Figuras 46, 47 e 48 estão os difratogramas dos depósitos realizados nas densidades de corrente  $-5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $-15 \text{ mA.cm}^{-2}$  e  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Analisando o difratograma dos depósitos obtidos por corrente pulsada na densidade de corrente  $-5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Figura 46) conclui-se que em nenhuma das amostras houve a formação da camada de óxido de cobalto eficiente como camada protetora pois há formação de óxidos de ferro.



**Figura 46** – Difratograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada na densidade de corrente  $-5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

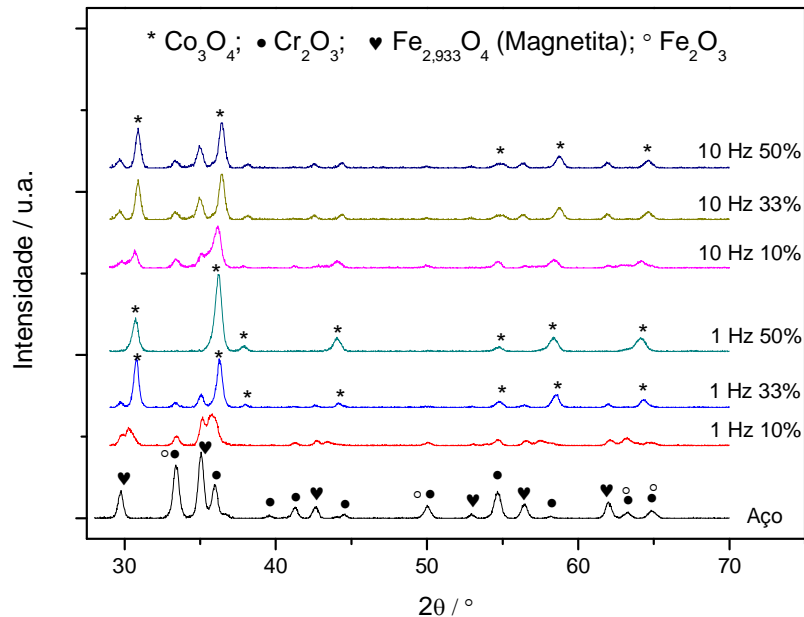
Na Figura 47 é possível observar a formação do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apenas nas condições de 1 Hz nos ciclos de trabalho de 33% e 50%, sendo que no ciclo de 33% há evidências de que a amostra não foi recoberta completamente, pois também são formados óxidos de ferro e de cromo.



**Figura 47** – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada na densidade de corrente  $-15 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

No difratograma da Figura 48 onde a densidade de corrente utilizada foi de  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , o óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é formado em todas as condições de eletrodeposição, porém apenas na condição de frequência de 1 Hz e ciclo de trabalho de 50% é verificado o total revestimento da amostra.

Portanto, foram selecionadas para as próximas caracterizações apenas duas amostras com depósitos realizados por corrente pulsada: uma na densidade de corrente de  $-15 \text{ mA.cm}^{-2}$ , frequência 1 Hz, ciclo de trabalho 50% e a outra em  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , frequência 1 Hz e ciclo de trabalho 50%.

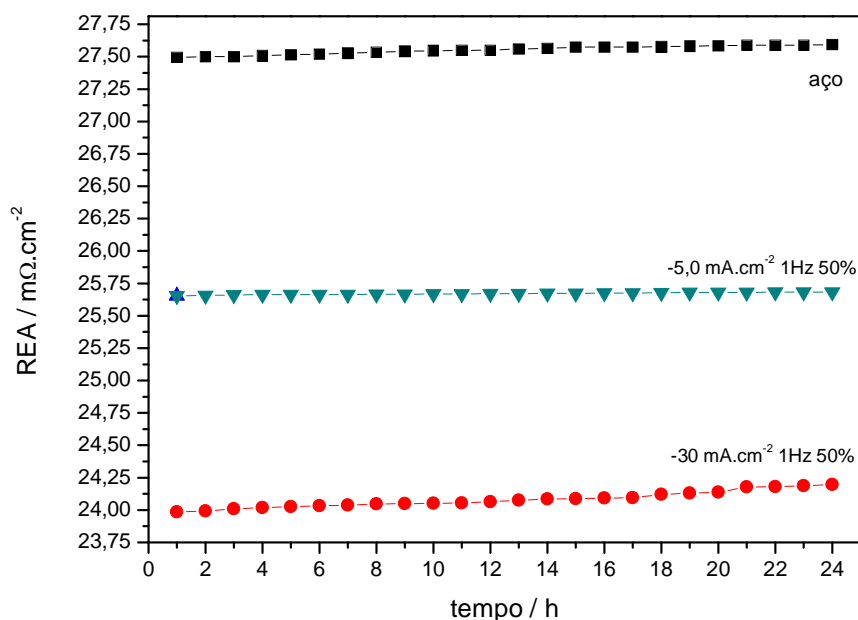


**Figura 48** – Difratoograma do aço sem revestimento e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada na densidade de corrente  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

### 5.5.3 Resistência específica de área

As medidas de resistência específica de área foram realizadas apenas nas amostras totalmente recobertas pelo óxido de cobalto identificadas nas análises de DRX e são apresentadas na Figura 49.

Na amostra com depósito obtido com os parâmetros  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$  1Hz 50%, foi registrado o menor valor de REA próximo de  $24,25 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ . Na amostra obtida a  $-5,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  1Hz 50%, onde o filme de óxido de cobalto recobriu completamente a área em estudo, a REA atingiu o valor de  $25,75 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ . Ambas apresentaram valores de REA menores do que o aço sem revestimento, portanto serão realizados para essas amostras o ensaio de oxidação a  $800^\circ\text{C}$  em ar por 1000 horas.



**Figura 49** – REA para o aço não revestido e com revestimento obtido pela eletrodeposição por corrente pulsada durante oxidação em ar a 800°C por 24 horas.

## 5.6 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

Para os interconectores metálicos das PaCOS, um dos requisitos críticos é a resistência à oxidação em alta temperatura (Lv *et al.*, 2017). O ganho de massa por unidade de área ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ) versus o tempo de oxidação foi medido para comparar as taxas de crescimento da camada de óxido dos aços revestidos e não revestido.

As Figuras 50 e 51 mostram a cinética de oxidação do aço não revestido e revestido com óxido de cobalto ao ar a 800 °C. Devido ao crescimento da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o ganho de massa do aço não revestido aumentou gradualmente com o aumento do tempo de oxidação, enquanto o aço revestido teve um ganho de massa inicial rápido nas primeiras 100 horas e após esse tempo houve apenas um leve aumento.

Para determinar os parâmetros cinéticos do processo de oxidação usualmente assume-se que a massa das amostras cresce com comportamento

parabólico (Kofstad, 1988) de acordo com a Equação 10 mostrada no Capítulo 3:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \quad (10)$$

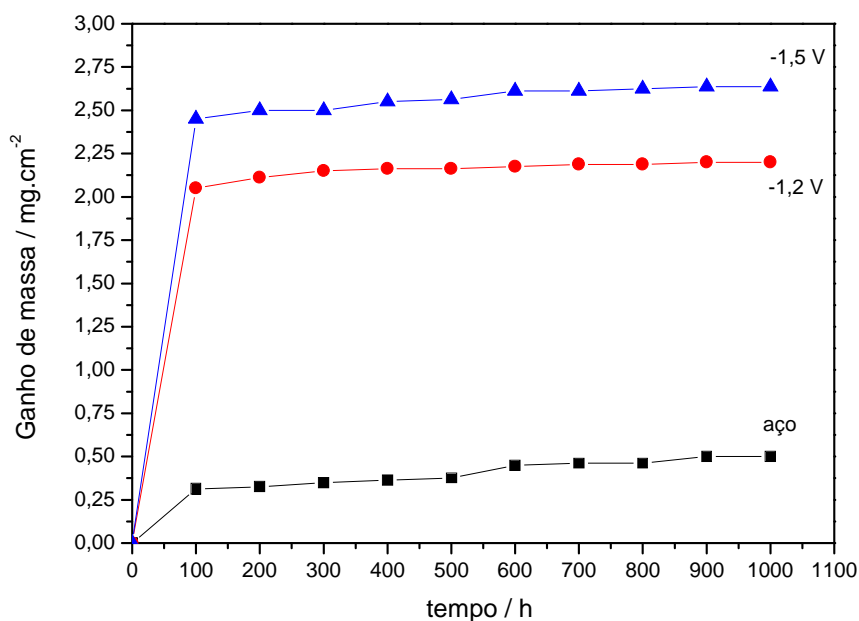
Onde:

$\Delta m$  = ganho de massa

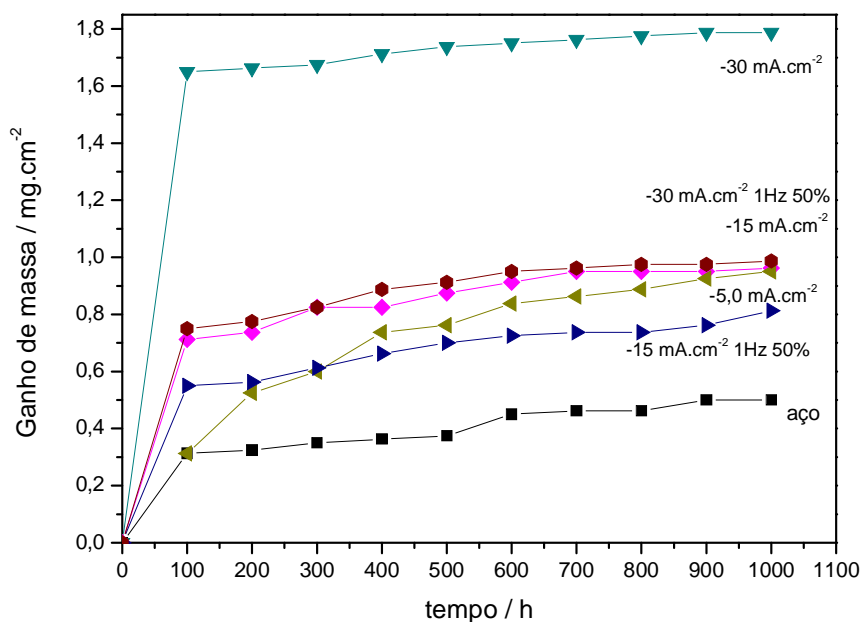
A = área

$k_p$  = constante parabólica de oxidação expressa em  $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

Uma expressão do tipo parabólica descreverá o processo de corrosão se a taxa for limitada por um processo de difusão de cátion ou ânion. Geralmente é aceito que, para processos de corrosão em alta temperatura que ocorrem nas condições das PaCOS, um fator limitante é a difusão externa de cromo da liga (Molin *et al.*, 2014).



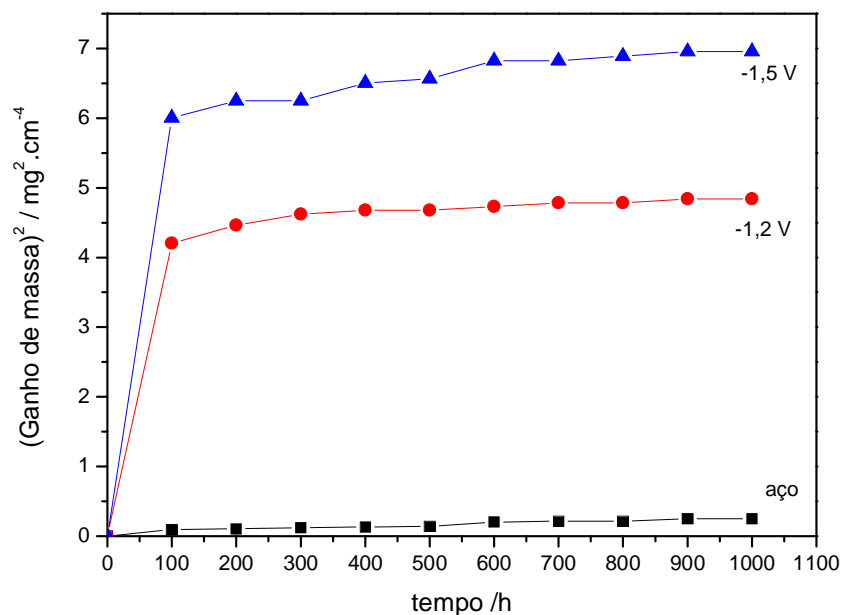
**Figura 50** – Ganho de massa em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pela técnica potenciostática.



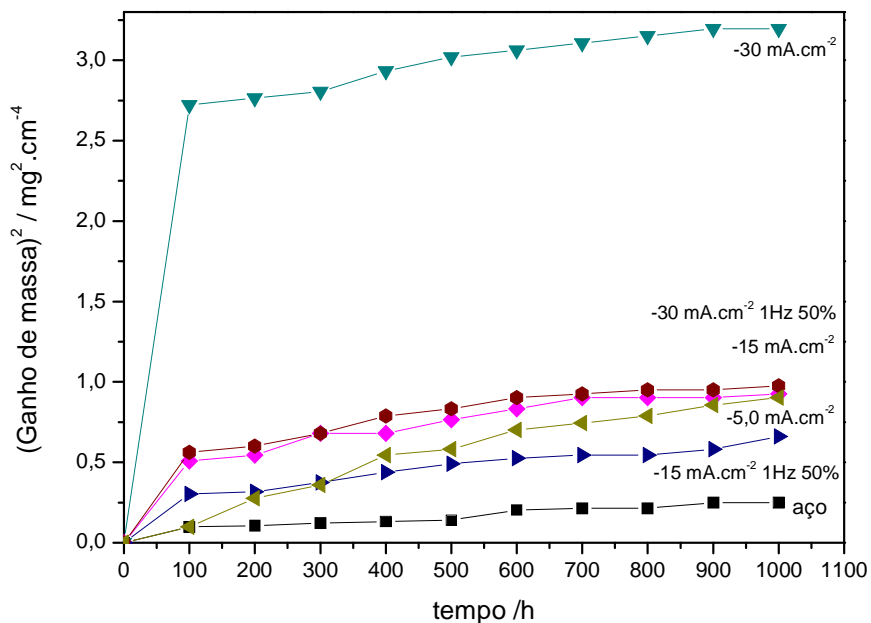
**Figura 51** – Ganho de massa em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pelas técnicas galvanostática e corrente pulsada.

Os ganhos de massa das amostras são plotados em unidades parabólicas nas Figuras 52 e 53. Para analisar os dados, duas abordagens

foram consideradas. Na primeira, a Equação 10 foi utilizada para ajuste entre 0 e 1000 horas e no segundo caso, a curva obtida foi ajustada por duas expressões do tipo parabólico, uma usada entre 0 e 100 horas e outra em 100 e 1000 horas. Por este tratamento, estamos assumindo que diferentes processos ocorrem durante a fase inicial e na fase posterior, devido à natureza complexa do revestimento e sua interação com o Cr da liga (Molin *et al.*, 2014; Talic, Falk-Windisch, *et al.*, 2017; Talic, Molin, *et al.*, 2017). No trabalho de Talic *et al.* as primeiras 250 horas do total de 2000 horas de oxidação foram ignoradas para evitar contribuições da cinética de oxidação transiente (Talic, Molin, *et al.*, 2017).



**Figura 52** – Ganho de massa em unidades parabólicas em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pela técnica potenciostática.



**Figura 53** – Ganho de massa em unidades parabólicas em função do tempo de exposição a 800°C em ar por 1000 horas das amostras com filmes depositados pelas técnicas galvanostática e corrente pulsada.



As taxas de corrosão calculadas nas duas abordagens são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10** – Taxas de corrosão calculadas nas duas abordagens onde  $K_p$  é referente ao ajuste de 0 a 1000 horas;  $k_{p1}$  entre 0 e 100 e,  $k_{p2}$  entre 100 e 1000 horas.

| Amostras                         | Ajuste: uma curva                      | Ajuste: duas curvas                       |   |
|----------------------------------|--|---|---|
|                                  | $k_p / g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ | $k_{p1} / g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ | $k_{p2} / g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ |
| aço                              | $6,94 \times 10^{-14}$                 | $2,71 \times 10^{-13}$                    | $1,09 \times 10^{-14}$                    |
| -1,2V                            | $1,34 \times 10^{-12}$                 | $1,17 \times 10^{-11}$                    | $6,94 \times 10^{-15}$                    |
| -1,5V                            | $1,93 \times 10^{-12}$                 | $1,67 \times 10^{-11}$                    | $1,09 \times 10^{-14}$                    |
| -5,0 mA.cm <sup>-2</sup>         | $2,51 \times 10^{-13}$                 | $2,71 \times 10^{-13}$                    | $1,25 \times 10^{-13}$                    |
| -15 mA.cm <sup>-2</sup>          | $2,57 \times 10^{-13}$                 | $1,41 \times 10^{-12}$                    | $1,93 \times 10^{-14}$                    |
| -30 mA.cm <sup>-2</sup>          | $8,88 \times 10^{-13}$                 | $7,56 \times 10^{-12}$                    | $5,84 \times 10^{-15}$                    |
| -15 mA.cm <sup>-2</sup> -1Hz-50% | $1,62 \times 10^{-13}$                 | $8,40 \times 10^{-13}$                    | $1,39 \times 10^{-14}$                    |
| -30 mA.cm <sup>-2</sup> -1Hz-50% | $2,71 \times 10^{-13}$                 | $1,56 \times 10^{-12}$                    | $1,74 \times 10^{-14}$                    |

Comparando os valores de  $k_p$  obtidos, as maiores taxas de corrosão são encontradas durante o período inicial de oxidação (0-100 horas). Os valores ( $k_{p1}$ ) são maiores que as taxas de corrosão determinadas para o estágio posterior ( $k_{p2}$ , 100–1000 h) em todos os casos estudados. As taxas de corrosão obtidas a partir de um ajuste de linha única entre 0 e 1000 h ( $k_p$ ) são superiores ao valor de  $k_{p2}$ , na mesma ordem de grandeza, para os casos do aço sem revestimento e o galvanostático -5,0 mA.cm<sup>-2</sup>. Esses valores são típicos de ligas formadoras de óxido de cromo que são usadas na fabricação de interconectores de PaCOS (Brylewski *et al.*, 2001; Singhal e Kendall, 2003; Fergus, 2005)

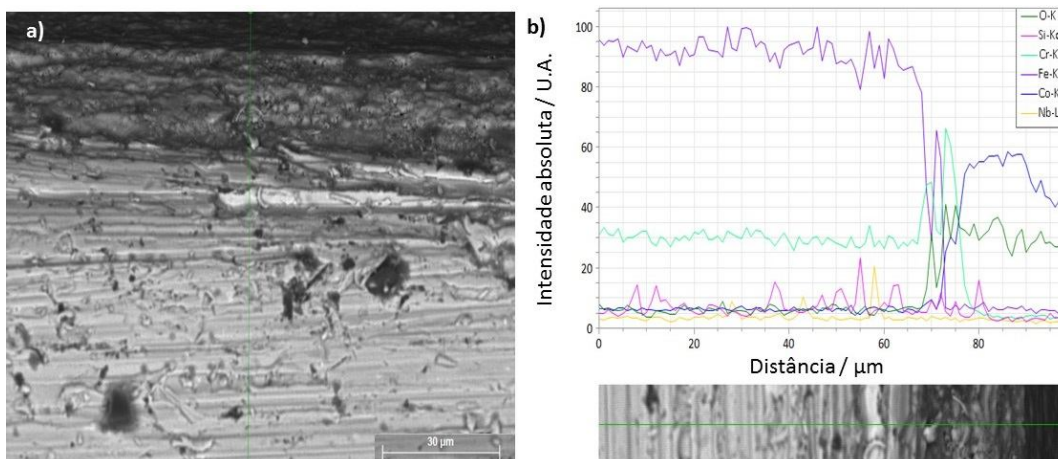
De acordo com Molin *et al.*, é difícil concluir qual das duas abordagens é melhor. Nenhuma delas descreve precisamente a taxa de oxidação. Para previsão da vida útil do interconector, a taxa de corrosão  $k_{p2}$  obtida a partir da abordagem de linha dupla deve ser mais relevante para uso, pois o processo inicial de corrosão é bastante curto em comparação com o tempo de serviço esperado (> 40.000 h). O uso de valores de  $k_p$  do ajuste de linha única subestimaria o tempo de vida previsto (Molin *et al.*, 2014).

Considerando então os valores de  $k_{p2}$ , concluímos que os aços com filmes eletrodepositados potenciostaticamente no potencial -1,2 V, e os depositados galvanostaticamente com densidade de corrente igual a -30

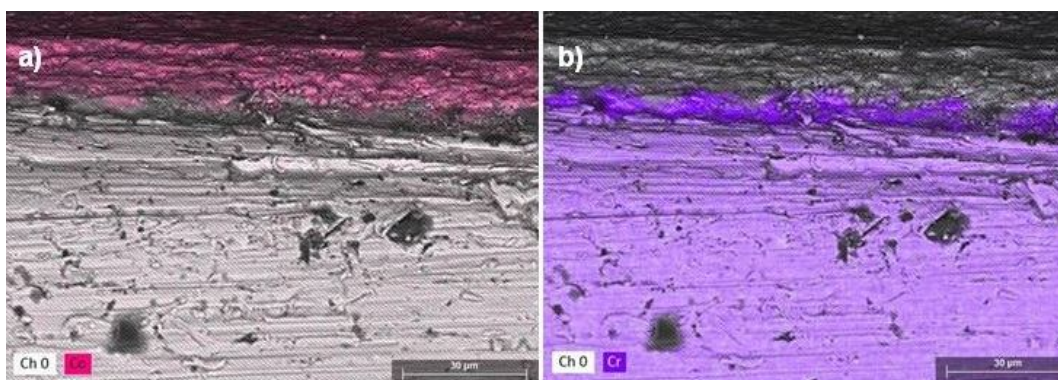
$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , apresentam taxas de corrosão inferiores ao do aço sem revestimento indicando que a camada de óxido de cobalto inibe a difusão de oxigênio.

## 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X – MEV E EDS

As amostras com filmes de cobalto que tiveram a taxa de oxidação menor que a do aço sem revestimento foram analisadas por MEV e EDS, ou seja, a amostra com filme obtido pela técnica de eletrodeposição potencioestática a  $-1,2\text{ V}$  (Figuras 54 e 55) e a com filme obtido pela técnica galvanostática a  $-30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figuras 56 e 57).

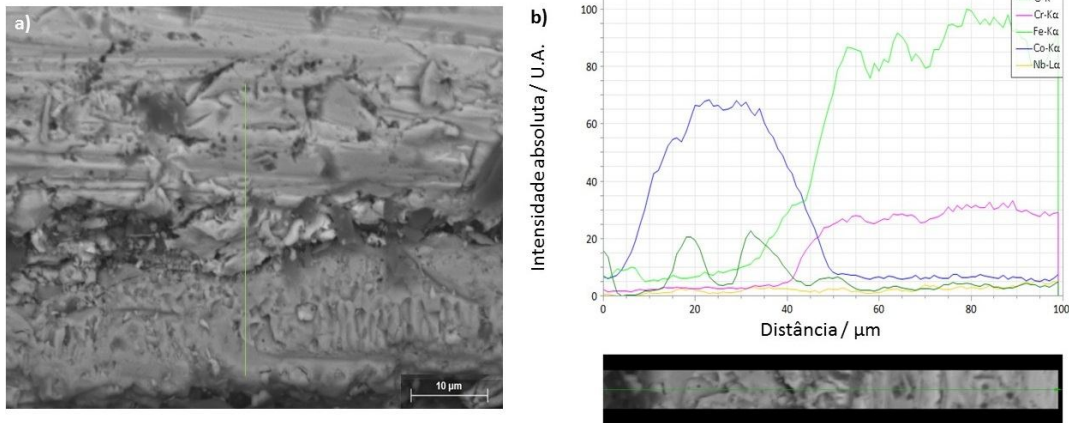


**Figura 54** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura e perfil de composição após oxidação de 1000 horas da amostra com filme obtido pela técnica potencioestática a  $-1,2\text{ V}$ .

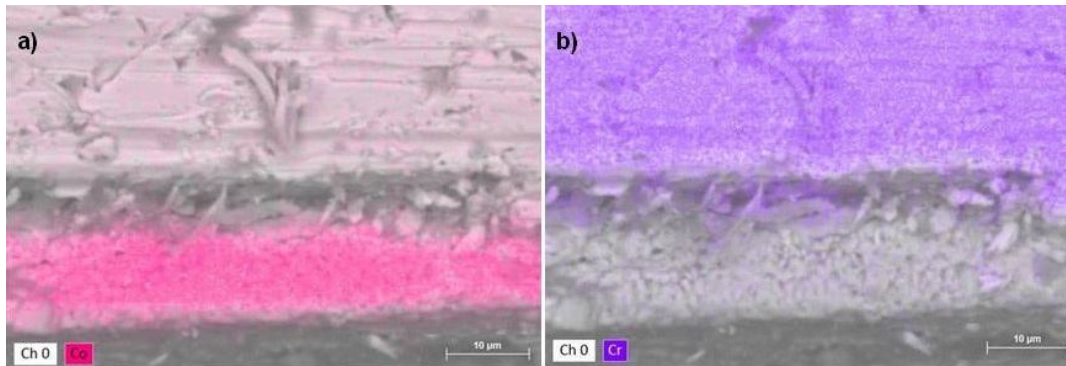


**Figura 55** – Mapa químico da amostra com filme obtido pela técnica potencioestática a  $-1,2\text{ V}$  após oxidação de 1000 horas apresentando os elementos Co (a) e Cr (b).

Após 1000 horas de oxidação em ar a 800 °C é possível verificar a formação da camada de óxido de cobalto medindo aproximadamente 15 µm. Essa camada impede a difusão do cromo evitando a sua volatilização. Nota-se um aumento de intensidade de cromo na interface evidenciando a formação do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nessa camada intermediária.



**Figura 56** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura e perfil de composição após oxidação de 1000 horas da amostra com filme obtido pela técnica galvanostática  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



**Figura 57** – Mapa químico da amostra com filme obtido pela técnica galvanostática a  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$  após oxidação de 1000 horas apresentando os elementos Co (a) e Cr (b).

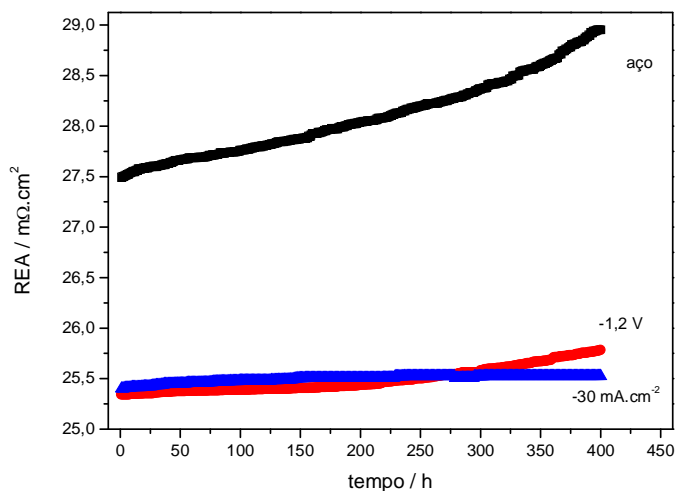
A camada formada pela técnica galvanostática a  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$  é de aproximadamente 10 µm e, como esperado, o cobalto é o principal elemento nesta camada. Também é observado que o cromo não difunde pela camada de cobalto e não há uma concentração maior na interface como visto na imagem do filme potencioestático.

Portanto, que a difusão do Cr para a superfície pode ser efetivamente suprimida pela aplicação desta camada de Co, que por sua vez, certamente reduzirá a volatilização do Cr.

## 5.8 RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE ÁREA (REA) DE LONGA DURAÇÃO

O aumento da resistência específica de área dos interconectores usados em pilhas a combustível de óxido sólido é uma das principais fontes de perda de desempenho e o valor de  $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  foi definido para operações de longo prazo ( $> 40.000 \text{ h}$ ) (Grolig *et al.*, 2015). A fim de responder à questão se o material investigado pode ser usado para fabricar interconectores para PaCOS, era necessário que a REA fosse menor que a do aço não revestido ao longo do tempo (Kruk *et al.*, 2015). Para atingir este objetivo, as medidas de REA foram realizadas para o aço não revestido e o mesmo aço com uma camada de Co obtidas por eletrodeposição.

Medidas de REA foram realizadas no aço AISI 430 estabilizado ao nióbio e nas amostras revestidas com óxido de cobalto que obtiveram taxas de corrosão inferiores às do aço sem revestimento. Essas medidas tiveram duração de 400 horas sendo que o equipamento registrou o valor da resistência a cada hora. A Figura 65 mostra a dependência da REA com o tempo durante a exposição em ar a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 58** – Medidas de REA realizadas durante 400 horas a 800 °C em ar para o aço AISI 430 estabilizado ao nióbio sem revestimento e com revestimento de cobalto obtidos por eletrodeposição potencioestática a -1,2 V e galvanostática a -30 mA.cm<sup>-2</sup>.

Para o aço não revestido, verificou-se que a REA de camada de óxido de cromo formada na oxidação aumenta com o tempo atingindo o valor de 29 mΩ.cm<sup>2</sup> ao final das 400 horas. Porém, para avaliar se atingiria o nível de REA aceitável para materiais de interconectores (100 mΩ.cm<sup>2</sup>) seria necessário fazer medidas mais longas.

A amostra com recobrimento obtido pela técnica potencioestática (-1,2 V) apresentou REA constante até aproximadamente 200 horas quando os valores começaram a aumentar chegando a 25,75 mΩ.cm<sup>2</sup> enquanto que a amostra com recobrimento obtido pela técnica galvanostática apresentou valores constantes de aproximadamente 25,40 mΩ.cm<sup>2</sup> durante todo o ensaio.

## 6 CONCLUSÕES

Uma camada densa e uniforme de cobalto recobriu satisfatoriamente a superfície do aço inoxidável ferrítico AISI 430 estabilizado ao nióbio por eletrodeposição galvanostática na densidade de corrente de  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A espessura dessa camada foi aproximadamente  $10 \text{ }\mu\text{m}$  e apresentou-se bem aderente ao substrato metálico. A taxa de corrosão dessa amostra após 1000 horas de oxidação em ar a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  foi de  $5,84 \times 10^{-15} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  enquanto que a do aço sem recobrimento foi de  $1,09 \times 10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ , desconsiderando-se as primeiras 100 horas de oxidação. Isso indicou que o filme de cobalto promoveu o aumento a resistência à oxidação a alta temperatura.

Os resultados das medições de REA por 400 horas realizadas para as amostras de aço com e sem superfície modificada com uma camada de cobalto confirmaram enquanto o aço puro aumenta o valor de REA ao longo do tempo, atingindo o valor de  $29 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  ao final das 400 horas, a amostra com filme de cobalto mantém o valor constante de aproximadamente  $25,40 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  durante todo o ensaio.

Finalmente, por meio das imagens de MEV foi possível verificar que a difusão do Cr para a superfície pode ser efetivamente suprimida pela aplicação de uma fina camada de Co, que por sua vez certamente reduzirá a volatilização do Cr. Todos os resultados indicam que o aço AISI 430 estabilizado ao nióbio recoberto com cobalto pela técnica galvanostática com densidade de corrente de  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$  é adequado para ser utilizado na fabricação de interconectores para pilhas a combustível de óxido sólido.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

Variar os parâmetros da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada, pois com os parâmetros escolhidos neste trabalho não foi possível produzir filmes melhores por essa técnica;

Realizar as medidas de REA com tempos mais longos para verificar a estabilidade dos filmes;

Fazer testes com o material desenvolvido em uma célula completa para verificar a influência na eficiência da célula.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKANDA, S. R. et al. Lifetime prediction for manganese cobalt spinel oxide coatings on metallic interconnects. **Thin Solid Films**, v. 565, p. 237-248, Aug 2014. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000341054600037 > .

ALI, S.; SALIM, M. Effect of pH at Early Formed Structures in Cobalt Electrodeposition. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 4137-4140, Jul 2013. ISSN 0970-7077. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000317246400002 > .

ALNEGREN, P. et al. Degradation of ferritic stainless steels under conditions used for solid oxide fuel cells and electrolyzers at varying oxygen pressures. **Corrosion Science**, v. 110, p. 200-212, Sep 2016. ISSN 0010-938X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000379564500020 > .

ALVES, R. A. M. **Revestimentos de espinélio  $MnCo_2O_4$  para interconectores metálicos em pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS-TI) depositados pela técnica spray-pirólise**. 2013. (Tese de Doutorado). Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Fluminense, Campo dos Goytacazes.

AMADO, R. S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.

AOKI, C. S. C. **Eletrodeposição de NiP e NiP+partículas por corrente pulsada**. 2003. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.

AZEVEDO JR, W. F. **Difração de Raios-X. Laboratório de Sistemas Biomoleculares. Departamento de Física. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas**. São José do Rio Preto: UNESP 2004.

BERVIAN, A. **Filmes de espinélio de manganês-cobalto aplicados sobre o aço inoxidável ferrítico para aplicação como interconector em células a combustível do tipo ITSOFC**. 2014. (Mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS.

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, n. 11, p. 3605-3611, Jun 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275386100034 > .

BRYLEWSKI, T. et al. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, v. 143, n. 2, p. 131-150, Jun 2001. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000169856700001 > .



CABOURO, G. et al. Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 1, p. 39-44, May 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000237914800008 >.

CALLISTER, W. D. **Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. São Paulo: LTC, 2002. 702.

CANOVIC, S. et al. Oxidation of Co- and Ce-nanocoated FeCr steels: A microstructural investigation. **Surface & Coatings Technology**, v. 215, p. 62-74, Jan 2013. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000315659600010 >.

CASTRO, A. M. C. D. **Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição**. 2007. (Dissertação de Mestrado). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CBPF, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

CHANDRASEKAR, M. S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3313-3322, Mar 2008. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000254031300012 >.

CONCEIÇÃO, L. D. **Filmes cerâmicos a base de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  depositados em ligas de Fe-Cr aplicadas como interconector de célula a combustível de óxido sólido**. 2012. (Tese de Doutorado). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

\_\_\_\_\_. **Interconectores Metálicos para Célula a Combustível de Óxido Sólido**. 1a edição. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2015. 172.

COOK, B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. **Engineering Science and Education Journal**, v. 11, n. 6, p. 205-216, 2003.

DA CONCEICAO, L. et al.  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -coated SS444 alloy by dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 241, p. 159-167, Nov 2013. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000323093700019 >.

DE FLORIO, D. Z. et al. Directions of the industrial development of the solid oxide fuel cells technology. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, Sep-Oct 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000249501000047 >.

DIÓRIO, F. D. M. **Obtenção de filmes de Ni nanocristalino por eletrodeposição pulsada, sem utilização de aditivos orgânicos**. 2003. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.

EBRAHIMIFAR, H.; ZANDRAHIMI, M. Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, n. 1, p. 75-81, Oct 2011. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000295308100011 >.

FERGUS, J. W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 397, n. 1-2, p. 271-283, Apr 2005. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229377500033 > .

FERGUS, J. W. et al. **Solid oxide fuel cells: materials properties and performance**. CRC Press, 2009.

\_\_\_\_\_. Transition Metal Spinel Oxide Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. **High Temperature Corrosion and Materials Chemistry** 10, v. 50, n. 44, p. 117-126, 2013. ISSN 1938-5862. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000338126700012 > .

FERNANDES, A. D. P. L. F. **Desenvolvimento e caracterização eletroquímica de pilha a combustível de óxido sólido**. 2016. (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG.

FLORIO, D. Z. D. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 275-290, 12 2004. ISSN 1678-4553. Disponível em: < <Go to ISI>://SCIELO:S0366-69132004000400002 > .

FONTANA, S. et al. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 652-662, Sep 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000250066900052 > .

FRANCISQUINI, G. D. C. O. C. **Estudo da interface catodo/eletrólito em pilha a combustível de óxido sólido**. 2006. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FRANK, A. C.; SUMODJO, P. T. A. Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 75-82, Jun 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000337209600011 > .

FREITAS, M.; CELANTE, V. G.; PIETRE, M. K. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3309-3315, May 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275074200037 > .

FREITAS, M.; GARCIA, E. M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 953-959, Sep 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000250066900092 > .

FROITZHEIM, J. et al. Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 163-173, Mar 2008. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000254215000023 > .

\_\_\_\_\_. Anode Side Diffusion Barrier Coating for Solid Oxide Fuel Cells Interconnects. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 7, n. 3, p. 7, Jun 2010. ISSN 1550-624X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275751700020 > .

\_\_\_\_\_. Investigation of Chromium Volatilization from FeCr Interconnects by a Denuder Technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 9, p. B1295-B1300, 2010. ISSN 0013-4651. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000280348300012 > .

GABE, D. R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 8, p. 908-915, Aug 1997. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997XN70800004 > .

GARCIA, E. M. **Aço AISI 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido**. 2012. (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG.

\_\_\_\_\_. The electrochemical behavior of cobalt electrodeposits on 430 stainless steel as solid oxide fuel cell interconnect. **Surface & Coatings Technology**, v. 235, p. 10-14, Nov 2013. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000329596100002 > .

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183.

GENG, S. J. et al. Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe-Co-Ni coating by electroplating. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 274-278, Oct 2012. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000307612700035 > .

\_\_\_\_\_. Sputtered Ni coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 916-920, Jan 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300470000102 > .

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 392.

GONÇALVES, S. L. A. **Aço AISI 430 recoberto com cobalto reciclado de baterias de celular: aplicação como interconectores de pilhas a combustível de membrana polimérica**. 2016. (Mestrado). Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rey, Sete Lagoas/MG.

GORDON, W.; BENNEKOM, A. Review of stabilization of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 12, p. 126-131, 1996.

GROLIG, J. G. et al. Copper Iron Conversion Coating for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 297, p. 534-539, Nov 2015. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000361772600065 > .

HOLTAPPELS, P.; VOGT, U.; GRAULE, T. Ceramic materials for advanced solid oxide fuel cells. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 5, p. 292-302, May 2005. ISSN 1438-1656. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229922900007 >.

HORITA, T. et al. Evaluation of Laves-phase forming Fe-Cr alloy for SOFC interconnects in reducing atmosphere. **Journal of Power Sources**, v. 176, n. 1, p. 54-61, Jan 2008. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000252823400008 >.

\_\_\_\_\_. Evaluation of Fe-Cr alloys as interconnects for reduced operation temperature SOFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. A243-A248, Mar 2003. ISSN 0013-4651. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000181093600001 >.

HUA, B. et al. Development of a Fe-Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2782-2788, May 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000274546700050 >.

HUANG, J. B. et al. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 877-883, Jan 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000300470000096 >.

HUANG, K. Q.; HOU, P. Y.; GOODENOUGH, J. B. Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1-4, p. 237-250, Apr 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000086349700019 >.

IRSHAD, M. et al. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance. **Applied Sciences-Basel**, v. 6, n. 3, Mar 2016.

JEFFREY, M. I.; CHOO, W. L.; BREUER, P. L. The effect of additives and impurities on the cobalt electro-winning process. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 12, p. 1231-1241, Oct 2000. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000089096000004 >.

JIANG, S. P. et al. An electrochemical method to assess the chromium volatility of chromia-forming metallic interconnect for SOFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 11, p. A2120-A2125, 2006. ISSN 0013-4651. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000241057000017 >.

KHELLADI, M. R. et al. Early stages of cobalt electrodeposition on FTO and n-type Si substrates in sulfate medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 122, n. 2-3, p. 449-453, Aug 2010. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000278637900024 >.

KIM, J. H.; SONG, R. H.; HYUN, S. H. Effect of slurry-coated LaSrMnO(3) on the electrical property of Fe-Cr alloy for metallic interconnect of SOFC. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1-4, p. 185-191, Oct 2004. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000225919300025 >.

KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion**. Londres e Nova Iorque: Elsevier Applied Science Publishers, 1988.

KORB, M. D. et al. Modification of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  coating deposited on ferritic stainless steel by spray pyrolysis after oxidation in air at high temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4760-4766, Apr 2013. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000319029900057 >.

KOZLOWSKI, W. et al. Investigation of nanocrystalline cobalt films electrodeposited at different current densities. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 120, n. 1, p. 155-160, Jul 2015.

KRUK, A. et al. Effect of Co deposition on oxidation behavior and electrical properties of ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects. **Thin Solid Films**, v. 590, p. 184-192, Sep 2015. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000361057100029 >.

KUHN, B. et al. Effect of Laves phase strengthening on the mechanical properties of high Cr ferritic steels for solid oxide fuel cell interconnect application. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 528, n. 18, p. 5888-5899, Jul 2011. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292170200033 >.

KUMAR, S. S. et al. Deposition and Evaluation of Mn-Co Oxide Protective Sputtered Coating on SOFC Interconnects and Current Collectors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n. 8, p. F905-F912, 2016. ISSN 0013-4651. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000379688000108 >.

LAFURESSE, M. et al. pH dependence of the composition of electrodeposited Co films in aqueous sulfate solutions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 43, n. 7, p. 856-858, Jul 2007. ISSN 1023-1935. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000248620800017 >.

LIS, B. Selected aspects of the design and diagnostics of solid oxide fuel cells. 1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development (SEED), 2016, Krakow, POLAND. E D P Sciences, May 17-19.

LIU, W. N.; SUN, X.; KHALEEL, M. A. Effect of Creep of Ferritic Interconnect on Long-Term Performance of Solid Oxide Fuel Cell Stacks. **Fuel Cells**, v. 10, n. 4, p. 703-717, Aug 2010. ISSN 1615-6846. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000281487900022 >.

LORENZI, B. R. **Em busca de alternativas energéticas: estudo sobre as pesquisas em células combustíveis no Brasil**. 2012. (Mestrado). Centro de Educação e Ciências Humanas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP.

LV, Y.; GENG, S. J.; SHI, Z. N. Evaluation of electroplated copper coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cells interconnects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 726, p. 269-275, Dec 2017. ISSN 0925-8388.

MACAULEY, C. et al. The influence of pre-treatment on the oxidation behavior of Co coated SOFC interconnects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 7, p. 4540-4548, Apr 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000289394000036 >.

MAGDEFRAU, N. J. et al. Formation of spinel reaction layers in manganese cobaltite - coated Crofer22 APU for solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 227, p. 318-326, Apr 2013. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000315309900045 >.

MAGRASO, A. et al. Reduced long term electrical resistance in Ce/Co-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell metallic interconnects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 27, p. 8579-8585, Jul 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000356740000010 >.

MAH, J. C. W. et al. Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 14, p. 9219-9229, Apr 2017. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000401675500026 >.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.

MASI, A. et al. Mechanochemical Processing of Mn and Co Oxides: An Alternative Way to Synthesize Mixed Spinel for Protective Coating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 1, p. 308-314, Jan 2016. ISSN 0002-7820. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000368076800045 >.

MATSUSHIMA, H. et al. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 6, p. 737-743, Jun 2007. ISSN 1432-8488. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000245535300008 >.

MATSUSHIMA, J. T.; TRIVINHO-STRIXINO, E.; PEREIRA, E. C. Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 10, p. 1960-1966, Feb 2006. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000235504500007 >.

MEHMOOD, T. et al. Influence of bath temperature and pH on the structure of electrodeposited cobalt nanowires. **International Journal of Materials Research**, v. 106, n. 9, p. 957-961, Sep 2015. ISSN 1862-5282. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000362914000005 >.

MENTAR, L. et al. Electrocrystallisation of cobalt, copper and cobalt-copper alloys on fluorine-doped tin oxide electrodes. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 89, n. 3, p. 143-150, May 2011. ISSN 0020-2967. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000291382200006 >.

MENZLER, N. H. et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 12, p. 3109-3135, Jun 2010. ISSN 0022-2461. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000276609000001 >.

MOLIN, S. et al. Diffusion of Nickel into Ferritic Steel Interconnects of Solid Oxide Fuel/Electrolysis Stacks. **Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii)**, v. 57, n. 1, p. 2245-2252, 2013. ISSN 1938-5862. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000338989004029 >.

MOLIN, S.; CHEN, M.; HENDRIKSEN, P. V. Oxidation study of coated Crofer 22 APU steel in dry oxygen. **Journal of Power Sources**, v. 251, p. 488-495, Apr 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000330256400063 >.

MOLIN, S. et al. Microstructural and electrical characterization of Mn-Co spinel protective coatings for solid oxide cell interconnects. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 15, p. 4781-4791, Dec 2017. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000411296700044 >.

MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino**. 1998. (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

MUNFORD, M. L. et al. Morphology and magnetic properties of Co thin films electrodeposited on Si. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, p. C274-C279, May 2002. ISSN 0013-4651. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000175275700034 >.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componente de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46-52, 2009.

OLSON, R. APPLICATIONS OF PULSE PLATING. **Plating and Surface Finishing**, v. 68, n. 2, p. 38-39, 1981. ISSN 0360-3164. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1981LC01200005 >.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PADILHA, A. F.; AMBRÓZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Editora Hemus, 1992.

PALCUT, M. et al. Corrosion stability of ferritic stainless steels for solid oxide electrolyser cell interconnects. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3309-3320, Oct 2010. ISSN 0010-938X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000281315500020 >.

PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. **Electrodeposition - Encyclopedia of Chemical Processing**. Nova Iorque: Dekker Encyclopedias, 2006.

PEARSON, T.; DENNIS, J. K. FACTS AND FICTION ABOUT PULSE PLATING. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 69, p. 75-79, Aug 1991. ISSN 0020-2967. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1991GN41000004 >.

PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Thin film deposition using spray pyrolysis. **Journal of Electroceramics**, v. 14, n. 2, p. 103-111, Mar 2005. ISSN 1385-3449. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000228516200002 >.

PERGER, G. et al. Pulse plating - retrospect's and prospect. **Metal Finishing**, v. 77, p. 17-19, 1979.

PETRIC, A.; LING, H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 5, p. 1515-1520, May 2007. ISSN 0002-7820. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000246431600027 >.

PUIPPE, J. C.; LEAMAN, F. **Theory and Practice of pulse plating**. Orlando: 1986. 247.

QU, W. et al. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 153, n. 1, p. 114-124, Jan 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000234962600014 >.

RAMADHANI, F. et al. Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 460-484, Sep 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000403381300034 >.

RANJBAR-NOURI, Z.; SOLTANIEH, M.; RASTEGARI, S. Applying the protective CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel coating on AISI-430 ferritic stainless steel used as solid oxide fuel cell interconnects. **Surface & Coatings Technology**, v. 334, p. 365-372, Jan 2018. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000423894700044 >.

RAYMENT, C.; SHERWIN, S. **Introduction to Fuel Cell Technology**. Notre Dame: Department of Aerospace and Mechanical Engineering. University of Notre Dame, 2003.

RIFKIN, J. **A economia do hidrogênio**. São Paulo: M. Books, 2003.

SANTOS, C. R. T. D. **Codepósitos de ZnCo - estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada**. 1998. (Tese de Doutorado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP.



SANTOS, J. A. F. D. **Otimização da microestrutura de componentes de pilhas a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias**. 2014. (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG.

SANTOS, J. S. et al. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 644-649, Dec 2007. ISSN 0013-4686. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000251480900050 >.

SANTOS, J. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C. Investigation of Co(OH)(2) formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2585-2589, Dec 2010. ISSN 0257-8972. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000286343100108 >.

SEO, H. S. et al. Effect of reactive elements on oxidation behaviour of Fe-22Cr-0.5Mn ferritic stainless steel for a solid oxide fuel cell interconnect. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 1-8, Mar 2008. ISSN 0378-7753. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000254215000001 >.

SEO, H. S.; YUN, D. W.; KIM, K. Y. Effect of Ti addition on the electric and ionic property of the oxide scale formed on the ferritic stainless steel for SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16151-16160, Nov 2012.

\_\_\_\_\_. Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2432-2442, Feb 2013.

SETIAWAN, A. R. et al. The influence of Titanium alloying and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coating on the oxidation behavior of Fe-20Cr ferritic stainless steels for SOFC interconnects. 2nd International Tropical Renewable Energy Conference (I-TREC), 2017, Bali, INDONESIA. Iop Publishing Ltd, Oct 03-04.

SHAIGAN, N. et al. 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, n. 6, p. 1529-1542, Mar 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000272580900001 >.

SILVA, E. M. **Estudo das propriedades magnéticas de ligas Co-Ni obtidas por eletrodeposição**. 2009. (Dissertação de Mestrado). COPPE Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Rio de Janeiro/RJ.

SILVA, R. C. **Ligas amorfas de CoP eletrodepositadas: propriedades magnéticas e morfológicas**. 2004. (Tese de Doutorado). Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 305-313, Nov 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:000165856800042 >.

SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals design and applications**. Oxford: Elsevier, 2003.

SKILBRED, A. W. B.; HAUGSRUD, R. The effect of dual atmosphere conditions on the corrosion of Sandvik Sanergy HT. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 8095-8101, May 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000305040200085 >.

\_\_\_\_\_. The Effect of Water Vapour on the Corrosion of Sandvik Sanergy HT Under Dual Atmosphere Conditions. **Oxidation of Metals**, v. 79, n. 5-6, p. 639-654, Jun 2013. ISSN 0030-770X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000318281400018 >.

SOUZA, D. A. R. D. **Eletrodeposição e caracterização de camadas magnéticas de magnetita**. 2010. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295-304, 2002a.

\_\_\_\_\_. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433-455, Oct 2002b. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000178587600002 >.

STANGE, M. et al. Improvement of corrosion properties of porous alloy supports for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12485-12495, Apr 2017. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000403381500043 >.

STANISLOWSKI, M. et al. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 578-589, Feb 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000244359500022 >.

STEELE, B. C. H. Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500 degrees C. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1-4, p. 95-110, Apr 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000086349700009 >.

STENGER, V. **Rugosidade superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre**. 2008. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. **Pitting corrosion of metals**. Houston: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1986. 431p.

TALIC, B. et al. Effect of coating density on oxidation resistance and Cr vaporization from solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 354, p. 57-67, Jun 2017. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000401686100008 >.

\_\_\_\_\_. Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects. **Journal of Power Sources**, v. 372, p. 145-156, Dec 2017. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000418392100018 >.

TARÔCO, H. A. **Elaboração de filmes de YSZ e caracterização eletroquímica de pilha a combustível de óxido sólido suportada pelo anodo**. 2009. (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

TARÔCO, H. A. et al. Montagem e Caracterização Elétrica de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS). **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1297-1305, 2009.

VAZQUEZ-ARENAS, J.; PRITZKER, M. Comprehensive impedance model of cobalt deposition in sulfate solutions accounting for homogeneous reactions and adsorptive effects. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 23, p. 8023-8033, Sep 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000295437500033 >.

VAZQUEZ-ARENAS, J.; PRITZKER, M. D. Transient and steady-state model of cobalt deposition in borate-sulfate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 8376-8387, Dec 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000284443400003 >.

VICENZO, A.; CAVALLOTTI, P. L. Growth modes of electrodeposited cobalt. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 24, p. 4079-4089, Sep 2004. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000222882000002 >.

WALUYO, N. S. et al. (Mn,Cu)(3)O-4-based conductive coatings as effective barriers to high-temperature oxidation of metallic interconnects for solid oxide fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 2, p. 445-452, Feb 2014.

WANG, R. F. et al. Mitigation of chromium poisoning of cathodes in solid oxide fuel cells employing CuMn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> spinel coating on metallic interconnect. **Journal of Power Sources**, v. 376, p. 100-110, Feb 2018. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000419810700012 >.

WEIL, K. S. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. **Jom**, v. 58, n. 8, p. 37-44, Aug 2006. ISSN 1047-4838. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000239569300006 >.

WONGPROMRAT, W. et al. Reduction of chromium volatilisation from stainless steel interconnector of solid oxide electrochemical devices by controlled preoxidation. **Corrosion Science**, v. 106, n. C, p. 172-178, 2016. ISSN 0010-938X.

WU, J. W. et al. Investigation of Mn/Co coated T441 alloy as SOFC interconnect by on-cell tests. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 7, p. 4525-4529, Apr 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000289394000034 >.

XAVIER ARAÚJO, A. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo**. 2005. (Mestre). Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

XU, Y. J. et al. Cu doped Mn-Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 561-564, Jun 2011. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292848800118 >.

XU, Z. J. et al. Mechanical reliability and life prediction of coated metallic interconnects within solid oxide fuel cells. **Renewable Energy**, v. 113, p. 1472-1479, Dec 2017. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000407655300131 >.

YANG, X. L.; TU, H. Y.; YU, Q. C. Fabrication of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>-delta-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-delta dual layer coatings on SUS430 steel by in-situ phase formation for solid oxide fuel cell interconnects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 607-614, Jan 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000348687300060 >.

YANG, Y. J. et al. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 475-479, Nov 2000. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000165856800066 >.

YAO, Q. X. THE EFFECTS OF DUTY CYCLE AND FREQUENCY ON THE CRYSTAL SIZE OF PULSE-PLATED GOLD. **Plating and Surface Finishing**, v. 76, n. 8, p. 52-53, Aug 1989. ISSN 0360-3164. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1989AJ5100012 >.

YOSHIOKA, K. et al. Ultra-low C and N High Chromium Ferritic Stainless Steels. **Kawasaki Steel Technical Report**, n. 14, p. 101-112, 1984.

ZAZULLA, J. G. Retificador de corrente pulsante de onda quadrada. **Tratamento de Superfície**, v. 91, Set/Out, p. 18-29, 1998.

ZHANG, W. Y. et al. Characterization of a new Fe-based alloy as metallic interconnect in SOFC anode environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 47, p. 22246-22253, Dec 2016. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000389786500040 >.

ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 348, n. 1-2, p. 227-243, May 2003a. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000181508700027 >.

\_\_\_\_\_. Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 6, p. 957-972, May 2003b. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000183575200005 >.