

## **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE LIGAS FeCr E FeCrAl RECOBERTAS COM LaCrO<sub>3</sub>**

M.F.Pillis, E.G. de Araújo e L.V.Ramanathan  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo - Brazil  
Email: lalgudi@ipen.br

### RESUMO

*Os interconectores cerâmicos à base de LaCrO<sub>3</sub> dopado têm sido amplamente usados até agora em células a combustível de óxido sólido (SOFC) mas, além de apresentarem alguns problemas operacionais, o custo de fabricação desses interconectores para obtenção de componentes altamente densos é relativamente alto, e a conformação é difícil. Recentemente, grandes esforços vêm sendo feitos para tornar possível o uso de interconectores em material metálico. Nesse contexto, o comportamento de oxidação das ligas FeCr e FeCrAl recobertas ou não com LaCrO<sub>3</sub> na temperatura de operação de células SOFC foi estudado. Foram executados testes isotérmicos e cíclicos a 1000°C. As curvas de ganho de massa, as análises por microscopia eletrônica de varredura acoplada a análise química de micro-regiões por EDS e difração de raios-X indicaram que as ligas Fe<sub>20</sub>Cr e Fe<sub>20</sub>Cr<sub>4</sub>Al recobertas com LaCrO<sub>3</sub> são mais resistentes à oxidação que as ligas não revestidas.*

Palavras-chave: células a combustível, interconectores, revestimentos, terras-raras.

### INTRODUÇÃO

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é uma estrutura multicamada que consiste de materiais cerâmicos e metálicos. As aplicações industriais necessitam de centenas de volts e, para gerar essa quantidade, centenas de células e interconectores são montados em série formando, normalmente, um empilhamento vertical. A construção de uma SOFC plana implica no uso de um interconector para ligar o anodo de uma célula ao catodo da célula seguinte na pilha voltaica, e para distribuir os gases no anodo e catodo e, ainda, para transportar a corrente eletrônica entre as células e no circuito externo. Por essas razões, o interconector é um elemento-chave para o funcionamento e segurança em operações de longa duração<sup>(1)</sup>. Vários metais e materiais cerâmicos diferentes têm sido avaliados para

uso como interconectores em SOFC planas ao longo dos anos. Entretanto, uma solução satisfatória ainda não foi encontrada. O material para uso como interconector deve atender a vários critérios<sup>(2)</sup> como: alta densidade, alta condutividade eletrônica e térmica, alta resistência à fluência.

Os interconectores cerâmicos à base de  $\text{LaCrO}_3$  dopados têm sido amplamente usados até agora em células a combustível<sup>(2)</sup>, mas, além de apresentarem alguns problemas operacionais, o custo de fabricação desses interconectores para obtenção de componentes altamente densos é relativamente alto, e a conformação é difícil. Os materiais atualmente pesquisados para uso potencial como interconectores são ligas à base de ferro formadoras de cromia<sup>(1)</sup>. Entretanto, são necessárias modificações na superfície de ligas FeCr para melhorar a condutividade elétrica do óxido de cromo<sup>(3)</sup>. Revestimentos de  $\text{LaCrO}_3$  aumentam a aderência da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , diminuem sua velocidade de crescimento e aumentam a condutividade eletrônica<sup>(4)</sup>.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas FeCr e FeCrAl foram obtidas por fusão em forno elétrico à indução e forjadas a  $980^\circ\text{C}$ . Foram cortadas amostras de aproximadamente  $10 \times 10 \times 2$  mm. As amostras foram lixadas em lixas d'água de SiC até grana 220, desengraxadas em acetona e pesadas em balança analítica.

Para obtenção dos revestimentos de  $\text{LaCrO}_3$  partiu-se de uma mistura de pós de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Em testes preliminares essa mistura foi aquecida a  $600$  e  $800^\circ\text{C}$  ao ar em forno tipo mufla por 1, 2 e 5h. A mistura de pós foi analisada por difração de raios-X (DRX). Observou-se que a  $600^\circ\text{C}$  havia  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não reagidos e formaram-se as fases  $\text{LaCrO}_4$  e  $\text{La}_2\text{CrO}_6$ , independentemente do tempo de exposição. A  $800^\circ\text{C}$  as análises por DRX indicaram a formação do composto  $\text{LaCrO}_3$  em grande quantidade e pequena quantidade de  $\text{LaCrO}_4$ , além de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sugerindo que com o aumento da temperatura, bem como do tempo de exposição, os compostos de lantânio iam gradativamente se transformando em  $\text{LaCrO}_3$ . A partir destes resultados considerou-se que a mistura de pós poderia ser aplicada sobre a superfície das amostras e que a reação de formação de  $\text{LaCrO}_3$  poderia ocorrer "in situ" durante os ensaios subseqüentes de oxidação.

Uma suspensão em etanol dessa mistura de pós foi aplicada sobre a amostra utilizando-se um aerógrafo. Foram revestidos cinco lados da amostra, ficando um

deles sem receber a camada de revestimento. Tal procedimento fez-se necessário devido a pouca aderência sobre a superfície. Após o aquecimento o revestimento tornava-se aderente. A espessura média da camada de revestimento era de 10-15µm. Em seguida as amostras foram novamente pesadas.

Os ensaios foram conduzidos ao ar em forno tipo mufla. Os ensaios isotérmicos foram efetuados por 20, 50h e 200h a 1000°C. Os ensaios cíclicos constaram de 15 ciclos de 7h cada com resfriamento até a temperatura ambiente e pesagem entre os ciclos.

A superfície e a secção transversal das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada a análise química de micro-regiões por energia dispersiva (EDS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 estão apresentadas as curvas de difração da mistura de pós  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  após aquecimento a 800°C por 1, 2 e 5h. Observa-se em todos os casos a formação do  $\text{LaCrO}_3$ . O composto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  está em excesso na reação, mas não há  $\text{La}_2\text{O}_3$  livre.

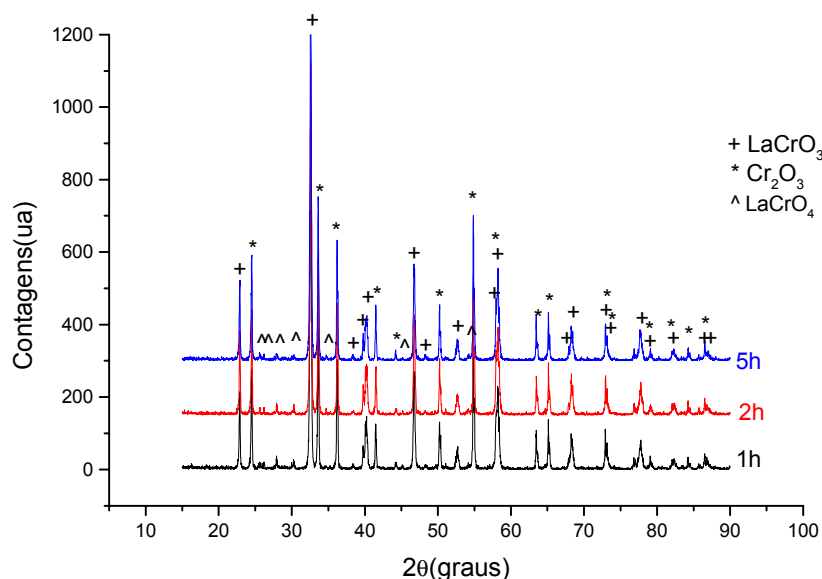


Figura 1: Curvas de difração de raios-X da mistura de pós  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  após aquecimento por 1, 2 e 5h ao ar a 800°C.

Na figura 2 estão apresentadas as curvas de ganho de massa por unidade de área das ligas FeCr e FeCrAl sem e com revestimento de  $\text{LaCrO}_3$  oxidadas por 200h a  $1000^\circ\text{C}$ . Nenhuma das ligas sofreu escamação nas condições estudadas. Observa-se o melhor desempenho apresentado pela liga FeCrAl recoberta por  $\text{LaCrO}_3$ . A liga FeCr apresentou o maior ganho de massa.

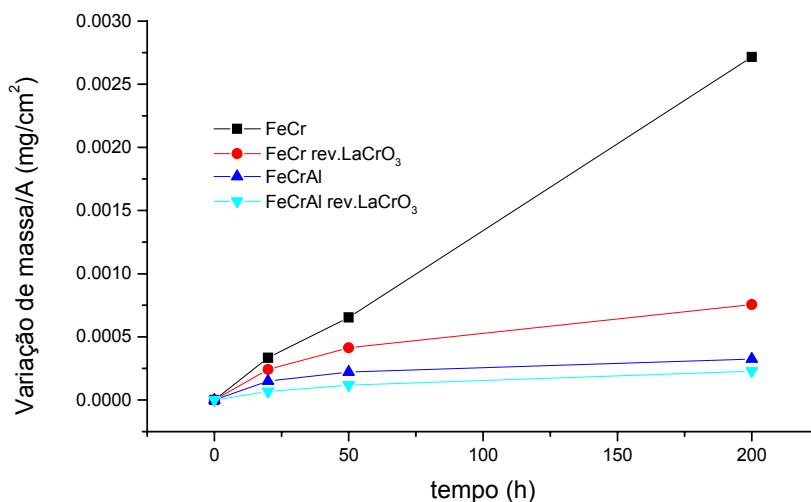


Figura 2: Curvas de oxidação ao ar das ligas FeCr e FeCrAl sem e com revestimento de  $\text{LaCrO}_3$ .

Na figura 3a está apresentada a secção transversal da liga FeCr após 200h a  $1000^\circ\text{C}$ . A camada apresenta espessura irregular e muitos vazios tanto na interface com o metal quanto em seu interior. Análises via EDS indicaram na parte superior dessa camada de óxido (setas) a presença do elemento Mn. Análises por DRX sugerem a existência das fases  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . Associando as análises obtidas por EDS às obtidas por DRX, infere-se que a camada de óxido é constituída preferencialmente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Na parte superior dessa camada há uma camada mais externa de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . A observação de fases ricas em Mn na superfície da amostra oxidada indica que íons Mn se difundem da liga para a superfície da camada de óxido, através do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , em velocidades muito maiores que íons  $\text{Cr}^{(5)}$ . A espessura média da camada de óxido é da ordem de  $10\ \mu\text{m}$ . Na figura 3b está apresentada a superfície da liga FeCr recoberta com  $\text{LaCrO}_3$  após 200h a  $1000^\circ\text{C}$ . A figura 3c é a secção transversal da mesma amostra. A camada de revestimento é porosa e aderente. Observa-se uma camada de óxido (cinza) com espessura da ordem de 3,5

$\mu\text{m}$ . Partículas do revestimento foram incorporadas ao óxido que cresce a partir do substrato (setas). Análises por DRX sugeriram a formação das fases  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{LaCrO}_3$ . Com base nas análises de DRX e EDS pode-se inferir que as partículas escuras na camada de revestimento são de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não reagido e as partículas claras são  $\text{LaCrO}_3$ .

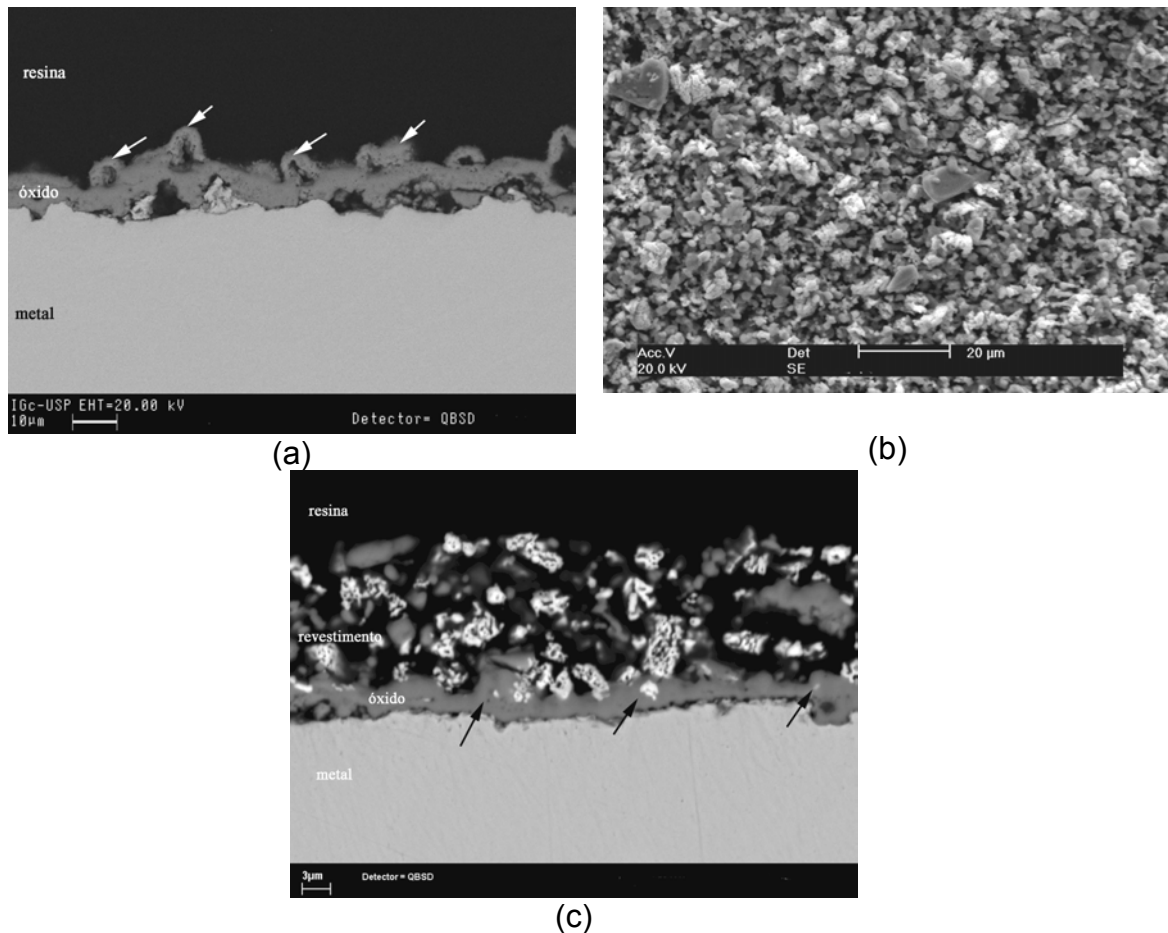


Figura 3: (a) secção transversal da liga FeCr após 200h de oxidação; (b) superfície da liga FeCr recoberta com  $\text{LaCrO}_3$  após 200h de oxidação (c) secção transversal de (b).

A secção transversal da liga FeCrAl após 200h de oxidação ao ar está apresentada na figura 4a. Observa-se uma camada densa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Observam-se ainda alguns vazios interfaciais típicos do desenvolvimento da camada de alumina<sup>(6)</sup>. A figura 4b mostra a secção transversal da liga FeCrAl recoberta com  $\text{LaCrO}_3$  após 200h a  $1000^\circ\text{C}$ . Análises por DRX sugeriram a formação das fases  $\text{LaCrO}_3$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

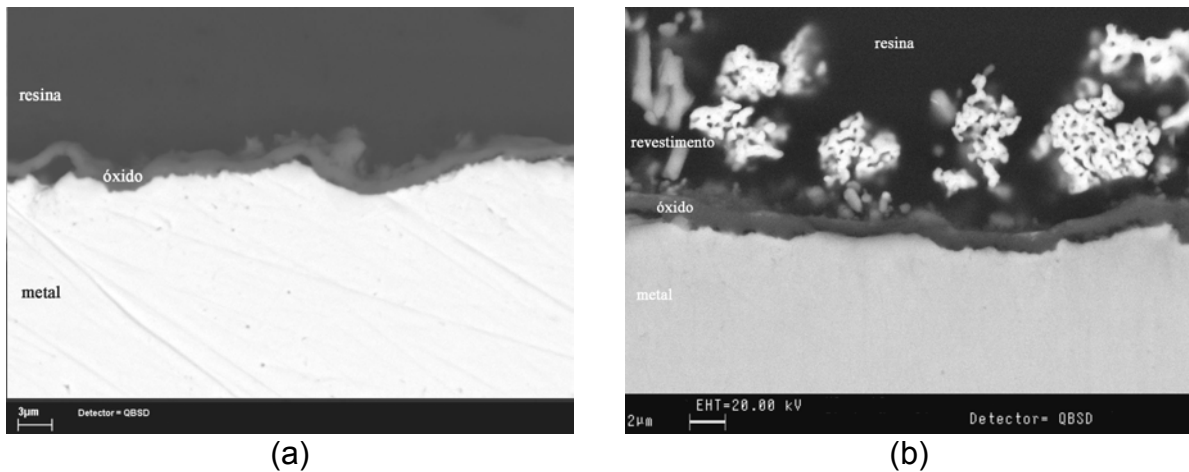


Figura 4: Secção transversal da liga FeCrAl após 200h a 1000°C. (a) sem revestimento; (b) recoberta com LaCrO<sub>3</sub>.

O óxido preferencialmente formado sobre as ligas Fe20Cr recobertas ou não é Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e sobre as ligas que contêm alumínio é α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A espessura da camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é menor nas ligas recobertas devido à incorporação de La<sup>2+</sup> na camada de óxido. Os íons La são segregados nos contornos de grão do óxido e dificultam a difusão catiônica de íons do substrato<sup>(3)</sup>. No caso da liga FeCrAl recoberta observou-se ainda uma diminuição na ocorrência de vazios na interface metal/óxido.

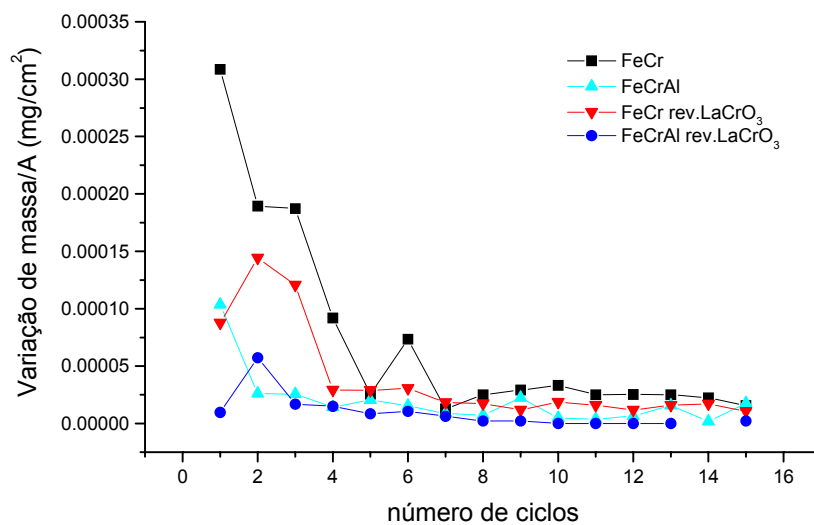


Figura 5: Curvas de oxidação cíclica obtidas a 1000°C ao ar.

Na figura 5 estão apresentadas as curvas obtidas para o ensaio cíclico. Nenhuma das ligas sofreu escamação. Observa-se que as ligas com revestimento apresentam um ganho maior de massa após o segundo ciclo. As ligas sem adições apresentam um ganho de massa acentuado nos primeiros ciclos e depois mantêm-se no mesmo patamar que as demais ligas. Este ganho pode ser atribuído à formação e crescimento de óxidos sobre a superfície metálica. O maior ganho de massa observado após o 6º ciclo deve-se, provavelmente, à ocorrência de trincas e formação de um novo óxido.

A figura 6a é a secção transversal da liga FeCr após o 15º ciclo de oxidação. Observam-se vazios interfaciais e em meio à camada de óxido, similares aos encontrados nos testes isotérmicos. A figura 6b é secção transversal da mesma liga recoberta por  $\text{LaCrO}_3$ .

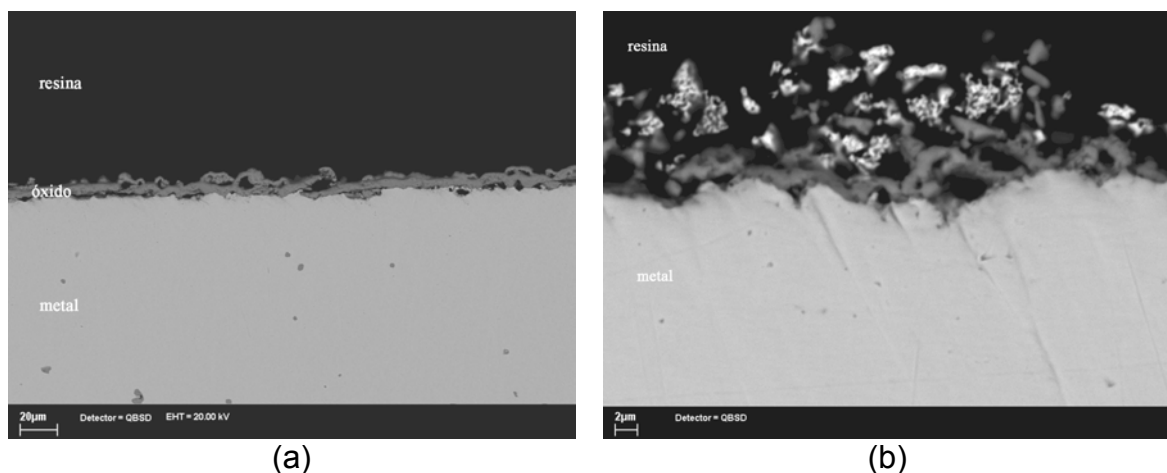


Figura 6: Secção transversal da liga FeCr após 15º ciclo de oxidação ao ar a 1000°C. (a) sem recobrimento; (b) recoberta por  $\text{LaCrO}_3$ .

As figuras 7a e 7b são a secção transversal da liga FeCrAl sem e com recobrimento de  $\text{LaCrO}_3$ , respectivamente. O aspecto da secção transversal é o mesmo que o observado para os testes isotérmicos. Observam-se regiões onde partículas do revestimento foram incorporadas ao óxido que cresce a partir da oxidação do substrato.

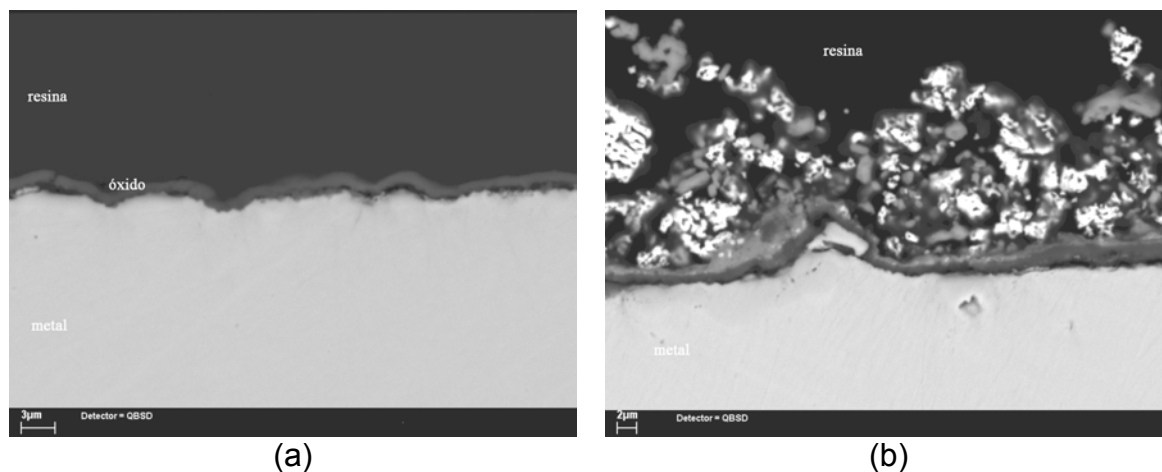


Figura 7: Secção transversal da liga FeCr após 15º ciclo de oxidação ao ar a 1000°C. (a) sem revestimento; (b) recoberta por  $\text{LaCrO}_3$ .

## CONCLUSÕES

- 1) O composto  $\text{LaCrO}_3$  pode ser obtido “in situ” a partir da síntese de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- 2) O revestimento  $\text{LaCrO}_3$  mostrou-se protetor, diminuindo o ganho de massa tanto da liga FeCr quanto da liga FeCrAl, tornando as ligas candidatas ao uso como interconectores em células a combustível SOFC.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq o apoio financeiro concedido através do projeto n°476019/2003-6.

## REFERÊNCIAS

- 1- Brylewski, T.; Nanko, M.; Maruyama, T. & Przybylski, K. (2001) Application of Fe-16Cr ferritic alloy as interconnect in a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics* 143, 131-150.
- 2- Badwal, S.P.S.; Deller, R.; Foger, K.; Ramprakash, Y. & Zhang, J.P. (1997) Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 99, 297-310.

- 3- Kadowaki, T.; Shiomitsu, T.; Matsuda, E.; Nakagawa, H. & Tsuneizumi, H. (1993) Applicability of heat resisting alloys to the separator of planar type solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics* 67, 65-69.
- 4- Zhu, J.H.; Zhang, Y.; Basu, A.; Lu, A.G.; Paranthaman, M.; Lee, D.F. & Payzant, E.A. (2004) LaCrO<sub>3</sub>-based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications. *Surface & Coatings Technology* 177-178, 65-72.
- 5- Wild, R.K. (1977) High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure. *Corrosion Science* 17, 87-104.
- 6- Tolpygo, V.K.; Grabke, H.J. (1994) Microstructural characterization and adherence of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales on FeCrAl and FeCrAlY alloys. *Oxidation of Metals* 41, 343-364.
- 7- Fernandes, S.M.C. & Ramanathan, L.V., (2004) Rare earth oxide coatings to control high temperature degradation of chromia forming alloys, *Materials Research* 7, 135-140.

## **EVALUATION OF OXIDATION RESISTANCE AT HIGH TEMPERATURE OF FeCr AND FeCrAl ALLOYS LaCrO<sub>3</sub> COATED**

### **ABSTRACT**

Doped lanthanum chromite has been used for interconnectors in solid oxide fuel cells (SOFC). The high costs involved in obtaining dense lanthanum chromite have increased efforts to find suitable metallic materials for interconnectors. In this context the oxidation behavior of iron-chromium and iron-chromium-aluminum alloys coated with rare earth chromite at SOFC operation temperature was investigated. The alloys FeCr and FeCrAl were prepared and the effect of sprayed coatings of LaCrO<sub>3</sub> on the oxidation behavior of these alloys at 1000°C was determined. Cyclic tests were also performed. Mass changes due to oxidation of uncoated and coated alloys were determined. The surfaces of specimens were examined in a scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopic analysis of micro-regions carried out.

Key words: Fuel cells, interconnects, coatings, rare earth.