

PLACAS SEPARADORAS METÁLICAS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE  
MEMBRANA POLIMÉRICA

Fernando Rodrigues da Silva Junior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

---

Prof. Ari Sauer Guimarães, D. Sc.

---

Dr. Eduardo Torres Serra, D. Sc.

---

Dr. Gerhard Ett, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2007

SILVA JUNIOR, FERNANDO RODRIGUES DA

Placas Separadoras Metálicas Para Pilhas  
a Combustível de Membrana Polimérica

[Rio de Janeiro] 2007

XV, 113 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., En-  
genharia Metalúrgica e de Materiais, 2007

Dissertação – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Pilha a Combustível
2. Placa bipolar
3. Placa separadora metálica
4. Resistência de contato interfacial

I. COPPE/UFRJ      II. Título (série)

## **Dedicatória**

*“Há pessoas que nos falam e nem as escutamos; há pessoas que nos ferem e nem cicatrizes deixam. Mas há pessoas que simplesmente aparecem em nossas vidas e que marcam para sempre...”*

(Cecília Meireles)

Dedico este trabalho a todos que sempre estiveram ao meu lado e marcando para sempre a minha vida.

## **Agradecimentos**

A Deus por estar sempre do meu lado me guiando em cada passo e em cada etapa superada.

Aos meus pais, pelo estímulo constante, pelo amor que sempre transpareceram, e por serem simplesmente o que eles são: únicos!

À minha companheira Sandra e aos meus filhos Rodrigo e Erick que cederam parte preciosa do tempo que seria dedicado a eles em prol deste trabalho.

Ao professor Paulo Emílio Valadão de Miranda pelo constante incentivo e imprescindível orientação.

Ao colega de trabalho e orientador Eduardo Torres Serra pelo estímulo e escolha do tema desta dissertação.

Aos colegas do CEPEL, José Geraldo e Guilherme Fleury, que muito contribuíram com valiosas sugestões técnicas, ofereço minha consideração.

Aos colegas dos Laboratórios do CEPEL, Marcio Antônio Sens, Luiz Alberto, Carlos Mussoi, Antônio Carlos, José Martins, Belchior R. Neto, André Varela, Luiz Antônio Saleh e Roberta Santana, que não mediram esforços para viabilizarmos em tempo os ensaios necessários para este trabalho.

À empresa ELECTROCELL (São Paulo/SP), em particular ao seu Diretor Técnico, Eng<sup>o</sup> Gerhard Ett, que tornou possível a montagem das pilhas a combustível de membrana polimérica apresentadas neste trabalho.

À empresa BRASIMET (São Paulo/SP), representada pela Eng. Eliana B. M. Netto, que aplicou os revestimentos nas amostras de placas de aço e nas placas separadoras utilizadas neste trabalho.

Ao CEPEL por permitir que parte do meu tempo fosse dedicado ao meu aprimoramento acadêmico e por disponibilizar sua estrutura para o desenvolvimento desta dissertação.

A rede PEM do Ministério da Ciência e Tecnologia, que proporcionou recursos para a montagem das pilhas a combustível apresentadas neste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

PLACAS SEPARADORAS METÁLICAS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE  
MEMBRANA POLIMÉRICA

Fernando Rodrigues da Silva Junior

Março/2007

Orientadores: Paulo Emilio Valadão de Miranda

Eduardo Torres Serra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A pilha a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (do inglês *polymer proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) é uma das mais promissoras tecnologias de geração de energia elétrica para aplicações estacionárias e veiculares. As placas separadoras são componentes fundamentais da pilha e são normalmente produzidas com materiais à base de carbono. Estes materiais apresentam problemas de fragilidade e elevados volume e custos de fabricação. O propósito desta dissertação é desenvolver uma metodologia para avaliação de materiais metálicos para aplicação em placas separadoras e, através desta metodologia, selecionar os materiais mais promissores para pesquisas ulteriores com foco na aplicação considerada. Amostras de aço inoxidável AISI316L não revestidas ou revestidas com nitreto de titânio, nitreto de cromo, nitretação iônica e DLC ("*diamond like carbon*") foram avaliadas quanto à resistência de contato interfacial (RCI) e à resistência à corrosão em meios simulando as condições de trabalho em uma pilha. As amostras revestidas com nitreto de cromo ou de titânio apresentaram os melhores resultados, embora ainda inferiores àqueles característicos de materiais à base de carbono. Adicionalmente, duas pilhas unitárias foram montadas – uma com placas separadoras à base de carbono e outra com placas de aço revestidas com nitreto de titânio – e seus desempenhos foram avaliados. A pilha com placas separadoras metálicas apresentou desempenho inferior desde o início, e uma pequena queda de potência em relação à sua condição inicial após 500 horas de operação, mas estes resultados preliminares foram atribuídos principalmente a aspectos construtivos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

METALLIC BIPOLAR PLATES FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE  
FUEL CELL

Fernando Rodrigues da Silva Junior

March/2007

Advisors: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Eduardo Torres Serra

The polymer proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is one of the most promising technologies for the production of electric energy for stationary and vehicular applications. Bipolar separator plates are fundamental components for PEMFC stacks and they are typically made from carbon-based materials. Plates made with these materials are brittle, voluminous and costly. The purpose of this dissertation is to develop a methodology for evaluation of metallic materials for application in bipolar separator plates and, through this methodology, to select promising materials for additional research with focus in this application. Samples of AISI316L stainless steel, uncoated or coated with titanium nitride, chromium nitride, DLC (diamond like carbon) and plasma nitrated were evaluated in terms of the interfacial contact electrical resistance (ICR) and of the corrosion behavior in conditions that simulated the PEMFC anodic and cathodic environments. The samples coated with chromium or titanium nitride yielded the best results, although not reaching the level of carbon-base material. Additionally, two PEM single fuel cells were assembled – one with carbon-based separator plates and another with AISI316L stainless steel coated with titanium nitride – and their performances were evaluated. The single fuel cell assembled with metallic plates exhibited inferior performance since the beginning and a small power loss after 500 h of operation, but these results were mainly attributed to constructive aspects of this single fuel cell.

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>2</b>
<b>3.1</b>	<b>Pilhas a Combustível.....</b>	<b>2</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Pilhas a combustível com eletrólito de membrana polimérica.....</b>	<b>2</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Reações eletroquímicas na pilha a combustível de membrana polimérica.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Potencial elétrico.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.4</b>	<b>A perda ôhmica.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2</b>	<b>Placas Separadoras.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Materiais normalmente utilizados nas placas separadoras de pilhas a combustível de membrana polimérica.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Placas separadoras metálicas para pilhas a combustível de membrana polimérica.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Placas metálicas não recobertas.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Placas metálicas recobertas.....</b>	<b>12</b>
<b>3.3</b>	<b>Resistência de contato interfacial (RCI).....</b>	<b>15</b>
<b>3.4</b>	<b>Desempenho das placas separadoras de material metálico.....</b>	<b>17</b>
<b>3.5</b>	<b>Processos de recobrimento.....</b>	<b>26</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Nitretação a plasma (nitretação iônica).....</b>	<b>26</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Recobrimentos por PVD.....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Ensaio.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Resistência de contato interfacial.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Ensaio de corrosão sem polarização.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Ensaio de corrosão com polarização.....</b>	<b>40</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Ensaio de caracterização química e metalográfica dos materiais e medições de rugosidade superficial.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Desempenho (Montagem de pilha experimental).....</b>	<b>42</b>

<b>5</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>44</b>
5.1	Observações metalográficas e microanálise química .....	44
5.2	Resistência de contato interfacial.....	49
5.3	Ensaio de corrosão .....	53
5.3.1	Ensaio de corrosão sem polarização.....	53
5.3.1.1	Ensaio em solução com $10^{-3}$ M $H_2SO_4$ + $1,5 \times 10^{-4}$ M HCl + 15 ppm HF.....	53
5.3.1.2	Ensaio exploratório de corrosão com aumento da severidade da solução descrita em 5.3.1.1 .....	58
5.3.2	Ensaio de corrosão com polarização .....	62
5.4	Caracterização metalográfica e medições de rugosidade superficial .....	72
5.5	Resultados das pilhas experimentais .....	74
<b>6</b>	<b>Discussão .....</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>101</b>
	<b>Anexo I: Comparação de ensaios de RCI realizados com uma mesma amostra de aço utilizando dois papéis carbono com diferentes especificações.....</b>	<b>107</b>
	<b>Anexo II Estimativas das correntes de corrosão em ensaios de imersão a partir das concentrações de íons metálicos nas soluções ao final dos ensaios, apresentadas nas Tabelas 9 e 10 da dissertação (itens 5.3.1.1 e 5.3.1.2).....</b>	<b>109</b>
	<b>Anexo III Trabalhos Futuros.....</b>	<b>113</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de uma pilha a combustível. ....	2
Figura 2 – Representação de uma célula unitária característica de pilhas a combustível de membrana polimérica. ....	3
Figura 3 – Esquema simplificado acerca dos processos físico-químicos envolvidos numa pilha a combustível de membrana polimérica (PEM) [5]. ....	5
Figura 4 – Curva de polarização típica de uma pilha a combustível: (a) tensão versus densidade de corrente e representação da curva de sobrepotencial no anodo e no catodo, (b) densidade de potência versus densidade de corrente [3]. ....	6
Figura 5 – Principais componentes de uma pilha a combustível do tipo PEM [7]. ....	7
Figura 6 – Classificação dos materiais utilizados nas placas separadoras para pilhas a combustível de membrana polimérica [10]. ....	8
Figura 7 - Diminuição da condutividade iônica da membrana polimérica em função do teor de íons de Fe dissolvidos [12]. ....	10
Figura 8 – Média da concentração de contaminantes (Fe, Cr e Ni) na água junto ao catodo, quando empregando placas separadoras de aço AISI316L ou alumínio [19]. ...	14
Figura 9 - Representação esquemática da resistência de contato interfacial, na forma de um circuito elétrico com conexões em paralelo [20]. ....	16
Figura 10 – Tensão da pilha (curvas decrescentes) e densidade de potência (curvas ascendentes) em função da densidade de corrente em pilhas unitárias usando placas separadoras de grafita, aço AISI316 sem recobrimento e com recobrimento de nitreto de titânio (TiN/316). Temperatura de operação 80°C e pressão de operação 1atm [21]. ...	18
Figura 11 – Degradação das características ao longo do tempo: evolução da densidade de corrente medida em cada pilha a 0,6 V usando placas separadoras de grafita, aço AISI316 e TiN/316 (AISI316 com recobrimento de nitreto de titânio). Temperatura de operação 80°C e pressão de operação 1atm [21]. ....	18
Figura 12 – Resistência de contato interfacial de uma placa de grafita em função da força de compactação [24]. ....	21
Figura 13 - Resistência de contato interfacial de uma amostra de aço AISI446 modificado. O aço é apresentado em duas condições: como recebido e após degradação introduzida pela polarização eletroquímica por 7,5 h em condições simulando o catodo (+0,6 V <sub>ECS</sub> , borbulhamento com ar) e o anodo (-0,1 V <sub>ECS</sub> , borbulhamento com H <sub>2</sub> ) de uma pilha PEM [22]. ....	22

Figura 14 – Resistência de contato interfacial de placas de aço AISI446, com e sem nitretação. Mostra-se a degradação introduzida pela polarização eletroquímica a +0,6 V <sub>ECS</sub> por 7,5 h em solução ácida simulando o ambiente do catodo em uma pilha do tipo PEM [24].	23
Figura 15 – Resistência de contato interfacial de placas de diferentes aços inoxidáveis recobertas por nitretação. Nota-se a variação dos efeitos da nitretação nos valores de RCI em função do substrato utilizado [24].	23
Figura 16 – Resistência de contato interfacial de placas separadoras metálicas do aço inoxidável AISI316L e para uma liga Ni-50Cr não recoberta e recoberta por nitretação [25].	24
Figura 17 - Ensaio de polarização eletroquímica em solução ácida simulando condições do catodo (ácido sulfúrico, pH = 3, 80°C, borbulhamento de ar) em diversos materiais metálicos para placas separadoras. A barra vertical indica o limite de corrente estipulado pelo DoE para 2010, correspondendo a $1 \times 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> no potencial típico de operação do catodo, i. e., +0,84 V <sub>EPH</sub> (eletrodo padrão de hidrogênio) $\cong$ +0,6 V <sub>ECS</sub> [25].	25
Figura 18 – Micrografia óptica de uma amostra nitretada a 500°C [27].	27
Figura 19 – Fotografias representativas das amostras ensaiadas.	32
Figura 20 - Ilustração esquemática do dispositivo (célula de medição) para o ensaio de resistência de contato interfacial (RCI).	35
Figura 21 - Foto do arranjo de ensaio utilizando o método a 4 (quatro) terminais para medição da resistência de contato interfacial (RCI).	35
Figura 22 - Vista geral do local dos ensaios de medição da RCI, com destaque para a máquina Instron Modelo 1125 (Laboratório de Propriedades Mecânicas MA-4 da DVLF - CEPEL).	36
Figura 23 – Representação em termos de circuito equivalente do sistema de medição da RCI.	37
Figura 24 – Aparato utilizado para os ensaios de corrosão; (a) célula de ensaio, (b) detalhe da célula, (c) cada componente para formação da célula e uma placa para ensaio e (d) banho termostático.	40
Figura 25 – Aparato experimental utilizado na avaliação de desempenho das pilhas unitárias; a) bancada de testes eletroquímicos para células a combustível unitárias ELECTROCELL Modelo BCT50W, b) pilha unitária com placas separadoras de aço AISI316L recobertas com nitreto de titânio.	43

Figura 26 – Superfície das amostras dos quatro tipos de revestimentos e de uma amostra sem revestimento. Microscópio eletrônico de varredura (MEV), ampliação original de 1000X (barra = 20 $\mu\text{m}$ ).....	44
Figura 27 – Análise química elementar obtida por EDS de amostras características dos sistemas: (a) aço AISI316L sem revestimento, (b) aço AISI316L revestido com nitreto de titânio, e (c) aço AISI316L revestido com nitreto de cromo. ....	45
Figura 28 – Fotomicrografias (microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV)) apresentando detalhes da interface entre o substrato (aço AISI316L) e os recobrimentos empregados: (a) DLC (MO); (b) nitretada (MO); (c) DLC (MEV); (d) nitretada (MEV); (e) nitreto de titânio (MO); (f) nitreto de cromo (MO); (g) Nitreto de titânio (MEV); (h) Nitreto de cromo. ....	47
Figura 29 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento A (nitreto de titânio).....	50
Figura 30 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento B (nitreto de cromo). ....	50
Figura 31 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento C (nitretação).....	51
Figura 32 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento D (DLC). ....	51
Figura 33 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras de aço AISI316L sem revestimento (amostras F). .	52
Figura 34 - Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada na amostra de grafita. ....	52
Figura 35 - Evolução do potencial de corrosão ao longo do tempo em ensaios de imersão em solução $10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $1,5 \times 10^{-4}$ M $\text{HCl}$ + 15 ppm $\text{HF}$ , $\text{pH} = 3$ , $60^\circ\text{C}$ : (a) com borbulhamento de $\text{O}_2$ (simulação do catodo); (b) com borbulhamento de $\text{H}_2$ (simulação do anodo).....	54
Figura 36- Ensaios de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução $10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $1,5 \times 10^{-4}$ M $\text{HCl}$ + 15 ppm $\text{HF}$ , $\text{pH} = 3$ , $60^\circ\text{C}$ , com borbulhamento de $\text{O}_2$ (simulação do catodo), por 310h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento. ....	57
Figura 37 - Ensaios de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução $10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $1,5 \times 10^{-4}$ M $\text{HCl}$ + 15 ppm $\text{HF}$ , $\text{pH} = 3$ , $60^\circ\text{C}$ ,	

com borbulhamento de H <sub>2</sub> (simulação do anodo), por 310 h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento. ....	58
Figura 38 - Ensaio de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-2</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH <2, 60°C, com borbulhamento de O <sub>2</sub> (simulação do catodo), por 220 h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento.....	59
Figura 39 - Ensaio de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-1</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 0, 60°C, com borbulhamento de H <sub>2</sub> (simulação do anodo), por 310 h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento.....	60
Figura 40 - Curva de polarização em solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C, com borbulhamento de ar (simulação do catodo). ....	64
Figura 41 - Curva de polarização em solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C, com borbulhamento de H <sub>2</sub> (simulação do anodo).....	64
Figura 42 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras a +0,6 V <sub>ECS</sub> na solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C, com borbulhamento de ar (simulação do catodo). A parte inicial (até 1,5 h) da curva do AISI316L provavelmente contém falha de medição. ....	65
Figura 43 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras na solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C a -0,1 V <sub>ECS</sub> com borbulhamento de H <sub>2</sub> (simulação do anodo). ....	65
Figura 44 - Curvas de polarização em solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm F <sup>-</sup> , pH = 0, 70°C, com borbulhamento de ar (simulação do catodo).....	66
Figura 45 - Curvas de polarização em solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm F <sup>-</sup> , pH = 0, 70°C, com borbulhamento de H <sub>2</sub> (simulação do anodo). ....	66
Figura 46 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras na solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm F <sup>-</sup> , pH = 0, 70°C a +0,6 V <sub>ECS</sub> com borbulhamento de ar (simulação do catodo). ....	67
Figura 47 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras na solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm F <sup>-</sup> , pH = 0, 70°C a -0,1 V <sub>ECS</sub> com borbulhamento de H <sub>2</sub> (simulação do anodo). ....	67
Figura 48 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potencioestática (6 h em potencial fixo) na solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl +	

15 ppm HF, 70°C, pH = 3. Neste ensaio, simulou-se a condição de catodo, portanto o potencial fixo utilizado foi +0,6 V <sub>ECS</sub> , e a solução foi borbulhada com ar. ....	70
Figura 49 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potencioestática (6 h em potencial fixo) na solução 10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, 70°C, pH = 3. Neste ensaio, simulou-se a condição de anodo, portanto o potencial fixo utilizado foi -0,1 V <sub>ECS</sub> , e a solução foi borbulhada com H <sub>2</sub> . ....	70
Figura 50 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potencioestática (6 h em potencial fixo) na solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm F <sup>-</sup> , 70°C, pH = 0. Neste ensaio, simulou-se a condição de catodo, portanto o potencial fixo utilizado foi +0,6 V <sub>ECS</sub> , e a solução foi borbulhada com ar. ....	71
Figura 51 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potencioestática (6 h em potencial fixo) na solução 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm F <sup>-</sup> , 70°C, pH = 0. Neste ensaio, simulou-se a condição de anodo, portanto o potencial fixo utilizado foi de -0,1 V <sub>ECS</sub> , e a solução foi borbulhada com H <sub>2</sub> . ....	71
Figura 52 – Micrografias das amostras dos quatro tipos de revestimentos e uma sem revestimento observado em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com ampliação de 1000X. ....	72
Figura 53 - Pilhas (células unitárias) confeccionadas com grafita (direita) e com placa de aço revestida com nitreto de titânio (esquerda). ....	74
Figura 54 - Curvas de desempenho das pilhas (células unitárias) com placas de grafita e de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, no início do período de operação. As curvas de tensão são as que decrescem a partir de aproximadamente 1 V no eixo vertical à esquerda. ....	75
Figura 55 – Curvas de desempenho da pilha com placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, no início e após 500 horas de operação. ....	76
Figura 56 – Placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio: (a) antes de entrar em operação, (b) anodo e (c) catodo após 500 horas de operação. ....	77
Figura 57 - Regiões escurecidas da Figura 56 observadas com maior aumento. Notam-se colorações marrom/azuladas no revestimento de nitreto de titânio em manchas dispersas no topo de paredes entre canais (a e b) e ao longo do interior de alguns canais (c), contrastando com canais vizinhos não afetados (d). ....	78
Figura 58 – Comparativo das curvas de desempenho da pilha experimental com placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, no início, após 500 horas de operação e após ser remontada. ....	79

Figura 59 - Variação da resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada de forma crescente (curva superior) e decrescente (curva inferior) em uma amostra com revestimento C.....	80
Figura 60 - Variação da resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada de forma crescente (curva superior) e decrescente (curva inferior) em uma amostra sem revestimento. ....	81
Figura 61 – Variação da tensão nas amostras: (a) nitreto de titânio e (b) nitreto de cromo, em função da corrente aplicada, com a pressão de 220 N/cm <sup>2</sup> . ....	82
Figura 62 – Comparativo da variação da resistência de contato interfacial em função da pressão, nas amostras de aço revestidas (A, B, C, D), sem revestimento (F) e na amostra de grafita (G). ....	83
Figura 63 – Curvas de RCI x pressão de contato para amostras de aço revestidas (A, B) e sem revestimento (F) após ensaios de corrosão por imersão em solução pH = 3, 60°C, por 310 h, com borbulhamento de O <sub>2</sub> (item 4.1.2). Nota-se mesma ordenação de RCI verificada nas amostras como recebidas, i.é., RCI <sub>F</sub> > RCI <sub>B</sub> > RCI <sub>A</sub> . ....	90
Figura 64 - Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada nas amostras F7 e F8, com diferentes tratamentos superficiais para mudar a rugosidade das superfícies das amostras (Rugosidade R <sub>a</sub> ). ....	91
Figura 65 - Variação da curva RCI x pressão com o tempo das amostras sem revestimento F7 e F8, após tratamento de jateamento/lixamento/polimento para remoção da camada de óxido. ....	93
Figura 66 – Comparação entre curvas RCI x pressão para as amostras F10 (aço 316L sem revestimento) e A14 (aço 316L revestido com nitreto de titânio) em três diferentes condições: i) como recebido ("antes"); ii) imediatamente após o ensaio de corrosão indicado em cada curva; iii) após 120 h ou 260 h depois do ensaio de corrosão. ....	94
Figura 67 - Comparação entre curvas RCI x pressão para a amostra F15 (aço 316L sem revestimento) em três diferentes condições: i) como recebido ("antes"); ii) imediatamente após o ensaio de corrosão indicado na curva; iii) após 24 h ou 72 h depois do ensaio de corrosão. ....	95

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais de revestimento utilizados para placas separadoras metálicas [10]. .....	13
Tabela 2 – pH médio, concentração de fluoretos e condutividade da água junto ao catodo e ao anodo, empregando placas separadoras de aço AISI316L ou alumínio [19]. .....	14
Tabela 3 - Placas separadoras metálicas e valores de RCI [24]. .....	25
Tabela 4 – Composição química do aço inoxidável AISI316L (% em peso) [32]. .....	29
Tabela 5 - Identificação das amostras revestidas e sem revestimento.....	30
Tabela 6 – Composição química das placas de aço AISI316L utilizadas neste trabalho. .....	46
Tabela 7- Valores típicos de microdureza. ....	48
Tabela 8 – Principais características físico-químicas típicas do aço AISI316L.....	49
Tabela 9 – Análise química da solução ácida ao final dos ensaios de envelhecimento por 310 h (imersão em solução $10^{-3}$ M $H_2SO_4$ + $1,5 \times 10^{-4}$ M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 60°C) e estimativas das correntes de corrosão durante os ensaios.....	56
Tabela 10 – Análise química da solução ao final dos ensaios de envelhecimento por 220 h (imersão em solução $10^{-3}$ M $H_2SO_4$ + $1,5 \times 10^{-2}$ M HCl + 15 ppm HF, 60°C, borbulhamento de $O_2$ ) e estimativas das correntes de corrosão durante os ensaios.....	61
Tabela 11 - Concentrações de íons metálicos nas soluções ao final dos ensaios de polarização.....	68
Tabela 12 - Valores encontrados nos ensaios de polarização.....	68
Tabela 13 – Rugosidade $R_a$ , antes e após os ensaios de corrosão (item 5.3.1.1).....	73
Tabela 14 - RCI a $140 N/cm^2$ para as amostras ensaiadas como recebidas.....	83
Tabela 15 - Resistividades elétricas volumétricas de diferentes materiais.....	87

## 1 Introdução

Nos últimos anos, tem havido um grande esforço de pesquisa e desenvolvimento de pilhas a combustível no mundo inteiro, devido às diversas perspectivas vantajosas que esses dispositivos oferecem na conversão da energia química dos combustíveis em energia elétrica e térmica. Dentre os diferentes tipos de pilhas a combustível existentes, as que possuem eletrólito de membrana polimérica trocadora de prótons, juntamente com as pilhas a combustível de óxido sólido, são as que têm recebido maior atenção, seja para aplicações no setor de transporte, ou para a geração distribuída de energia elétrica. No estágio atual, as pilhas a combustível apresentam ainda sérias limitações ao seu uso, devido aos elevados custos de produção e reduzida durabilidade.

A placa separadora é um importante componente da pilha a combustível de membrana polimérica. Tradicionalmente, este componente é feito de grafita, o qual apresenta dificuldades relacionadas à sua fragilidade e baixa resistência mecânica, acarretando um dispendioso processo de fabricação de placas separadoras à base de grafita. A utilização de placas separadoras metálicas se apresenta como uma alternativa promissora, devido às suas características de maior resistência mecânica e maior facilidade de usinagem ou estampagem. Estas características têm, como consequência, a possibilidade de utilização de placas separadoras mais finas, mais leves e de mais fácil fabricação, diminuindo o volume, o peso e o custo total da pilha a combustível. No entanto, as placas metálicas apresentam, via de regra, maior resistência elétrica de contato interfacial (RCI) e menor resistência à corrosão no ambiente ácido característico da pilha a combustível do que as placas de grafita. A corrosão das placas metálicas, mesmo a taxas relativamente baixas, tende a aumentar a resistência elétrica de contato interfacial e a degradar a membrana polimérica pela contaminação com os íons metálicos dissolvidos. Por conseguinte, tem-se julgado compensador empreender pesquisas para tentar resolver estas limitações, através da seleção de materiais metálicos, com ou sem recobrimentos, que conciliem características de baixo custo e processos de fabricação mais simples com adequados níveis de resistência à corrosão e resistência elétrica de contato interfacial.

## 2 Objetivos

O objetivo da presente dissertação é desenvolver uma metodologia de avaliação de materiais metálicos para placas separadoras e selecionar, com o emprego desta metodologia, um ou mais materiais que se mostrem mais promissores para pesquisas adicionais com vistas a esta aplicação. O trabalho é focalizado na avaliação de dois dos parâmetros mais importantes para a aplicação em pauta: a resistência elétrica de contato interfacial (RCI) e a resistência à corrosão em um meio simulando as condições vigentes na pilha a combustível.

## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1 Pilhas a Combustível

Pilhas a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível e um agente oxidante em eletricidade e calor, sem apresentar como etapa intermediária a combustão, conforme o diagrama esquemático da Figura 1. Uma vez que este processo não segue o ciclo termodinâmico, as altas temperaturas não são necessárias para uma boa eficiência. Além de eficientes, as pilhas a combustível possuem a vantagem de serem silenciosas e apresentarem pouca ou nenhuma emissão de poluentes.

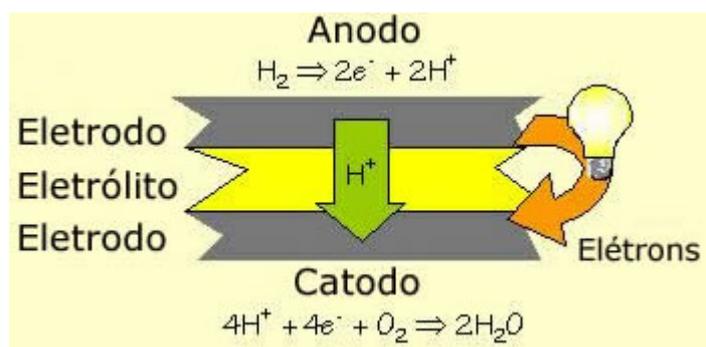


Figura 1 – Representação de uma pilha a combustível.

#### 3.1.1 Pilhas a combustível com eletrólito de membrana polimérica

As pilhas a combustível são classificadas principalmente em função do tipo de eletrólito utilizado. Este não pode ser permeável ao combustível e ao oxidante e nem ser condutor eletrônico.

A pilha a combustível com eletrólito de membrana de polímero sólido (PEMFC do inglês *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), utiliza a propriedade de certos tipos de membranas poliméricas para a condução de íons positivos de hidrogênio (prótons), por isso são também conhecidas como pilhas a combustível de membrana trocadora de prótons (com o mesmo acrônimo original, PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). O eletrólito é disposto entre dois eletrodos, na forma de finas camadas que contêm catalisadores à base de platina com a função de incrementar a cinética das reações de oxidação e redução. Estes eletrodos são geralmente aplicados num suporte de fibra de carbono ou grafita [1]. A combinação de eletrodos e eletrólito de membrana polimérica é designada por conjugado eletrólito-eletrodos, CEE (MEA, na sigla em inglês, significando *membrane electrode assembly*). O CEE é colocado entre dois compartimentos onde fluem os gases (hidrogênio e oxigênio), resultando numa célula unitária, conforme a ilustração esquemática da Figura 2. Quando o hidrogênio entra no compartimento do anodo e o ar (ou oxigênio) entra no compartimento do catodo, produz-se um potencial elétrico, cujo valor teórico é de aproximadamente 1,23 Volts. Quando o anodo e o catodo são ligados por uma carga elétrica externa, produz-se corrente elétrica a partir do consumo de hidrogênio e oxigênio.

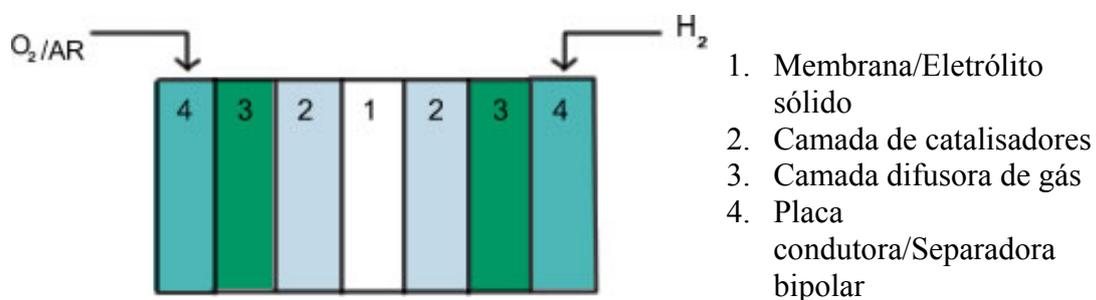


Figura 2 – Representação de uma célula unitária característica de pilhas a combustível de membrana polimérica.

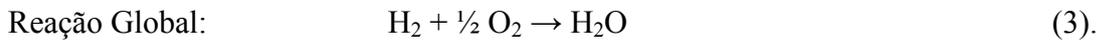
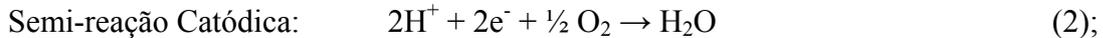
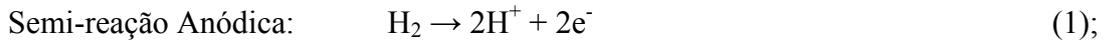
Esta é apenas uma representação esquemática e, na prática, por exemplo, não se diferencia a seção 1 da 2.

As pilhas a combustível de membrana polimérica apresentam alta densidade de potência, podendo atingir valores de  $0,8 \text{ W/cm}^2$  a  $1,0 \text{ W/cm}^2$  (traduzindo-se em menor tamanho para uma dada potência) [2], e trabalham em baixa temperatura, apresentando partida rápida e respondendo com flexibilidade às variações de carga. Devido a estes fatores, estas pilhas a combustível são as que vêm sendo mais focalizadas para

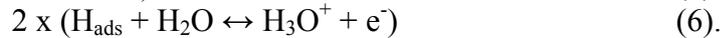
aplicações em automóveis. As perspectivas de uso automotivo constituem a principal motivação para o desenvolvimento tecnológico e de redução de custos para viabilizar a sua comercialização. Isto também tem ajudado o seu desenvolvimento para uso em geração elétrica estacionária, mormente em aplicações residenciais e em unidades comerciais de baixo consumo de energia.

As reações eletroquímicas de oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio, que ocorrem respectivamente no anodo e no catodo, requerem a presença de catalisadores (platina ou ligas à base de platina), que constituem um dos principais fatores de custo dos eletrodos. Nas últimas décadas, obteve-se uma redução significativa da carga de Pt (superior a 100 vezes nos últimos 30 anos), em decorrência de técnicas de dispersão das partículas de Pt e do aumento do volume do eletrodo abrangido pelo catalisador. Mesmo com a redução da quantidade de catalisador para valores abaixo de 0,2 mg de Pt/cm<sup>2</sup>, a densidade de potência aumentou de valores abaixo de 0,1 W/cm<sup>2</sup> para valores superiores a 0,8 W/cm<sup>2</sup> [3,4].

### 3.1.2 Reações eletroquímicas na pilha a combustível de membrana polimérica



De forma mais detalhada, o principal mecanismo que tem sido proposto para o lado anódico envolve as seguintes etapas:



Da mesma forma, um mecanismo que tem sido considerado para o lado catódico apresenta as seguintes etapas:



Pode-se considerar o processo de forma mais detalhada como representado na Figura 3 [5].

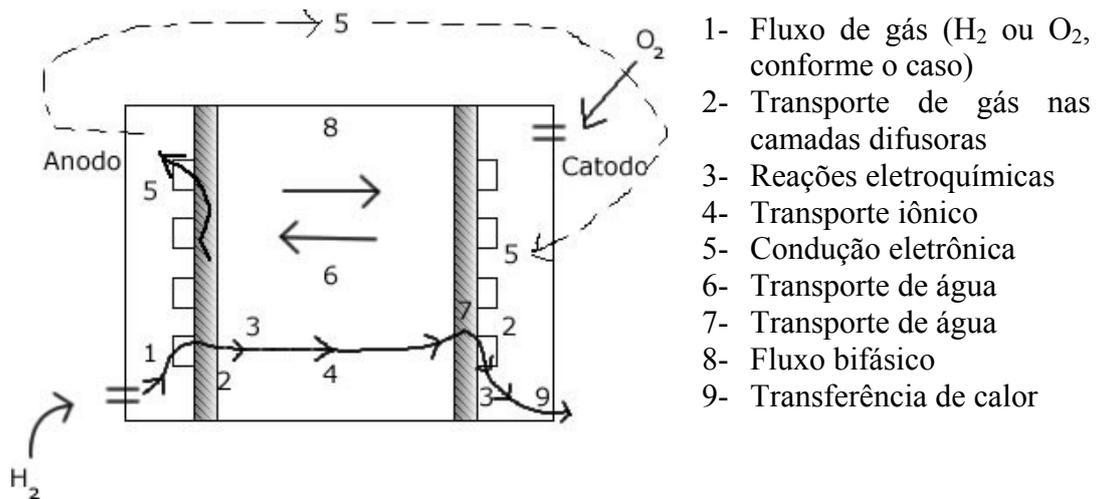


Figura 3 – Esquema simplificado acerca dos processos físico-químicos envolvidos numa pilha a combustível de membrana polimérica (PEM) [5].

Em ambos os eletrodos, as reações anteriormente consideradas ocorrem nos sítios catalíticos da superfície da Pt (ou ligas à base de Pt, se for o caso). No anodo, são liberados os elétrons (oxidação) para percorrerem o circuito externo uma vez coletados pelas placas condutoras. Fenômeno semelhante, mas no sentido inverso, ocorre no lado catódico. Ao longo do processo, deve-se levar em consideração os requisitos quanto à condutividade eletrônica, permitindo que os elétrons possam ser conduzidos à interface membrana/eletrodo para “combinarem-se” com o próton hidratado.

Circuitos auxiliares são utilizados para a hidratação da membrana polimérica e refrigeração das células unitárias, garantindo assim a capacidade de transporte de íons no eletrólito (membrana) e o controle de temperatura da célula, pois a reação global é exotérmica.

### 3.1.3 Potencial elétrico

O potencial elétrico teórico  $E^0$  (potencial em circuito aberto à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm) esperado para uma pilha a combustível, quando H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> são os reagentes e água no estado líquido é o produto, é de 1,23 V. Em situações reais, este potencial não é atingido, pois quando se aplica uma carga a uma pilha a combustível em que os eletrodos estavam em circuito aberto, cada um dos eletrodos sofre polarização em sentidos opostos. Como resultado, ocorre a diminuição do potencial da pilha a combustível, devido às perdas associadas aos fenômenos de polarização que ocorrem em pilhas eletroquímicas [6].

### 3.1.4 A perda ôhmica

A queda de tensão em uma pilha a combustível devido à resistência ôhmica é conhecida como perda ôhmica. Em condições normais de operação, a mais significativa fonte de perda ôhmica é a membrana (eletrólito) [6]. Também a resistência de contato entre as placas separadoras ou coletores de corrente contribui para as perdas ôhmicas.

As perdas ôhmicas são proporcionais à corrente e podem ser minimizadas pelo uso de eletrólitos mais finos e com menor resistência ao transporte iônico, bem como pela utilização de conectores elétricos com menor resistência elétrica. A redução deste tipo de perda requer o desenvolvimento de novos eletrólitos e o aperfeiçoamento do projeto de células unitárias. No caso das PEM, as condições de umidificação da membrana têm papel preponderante, uma vez que estas determinam a condutividade iônica da mesma. Ademais, condições insuficientes de umidificação podem resultar na formação de zonas com diferentes perfis de temperatura na membrana, o que pode danificar o eletrólito. Uma pilha a combustível real opera com uma tensão média de 0,6 – 0,7 V por célula unitária. Uma curva de polarização típica de uma pilha a combustível é mostrada na Figura 4 [3].

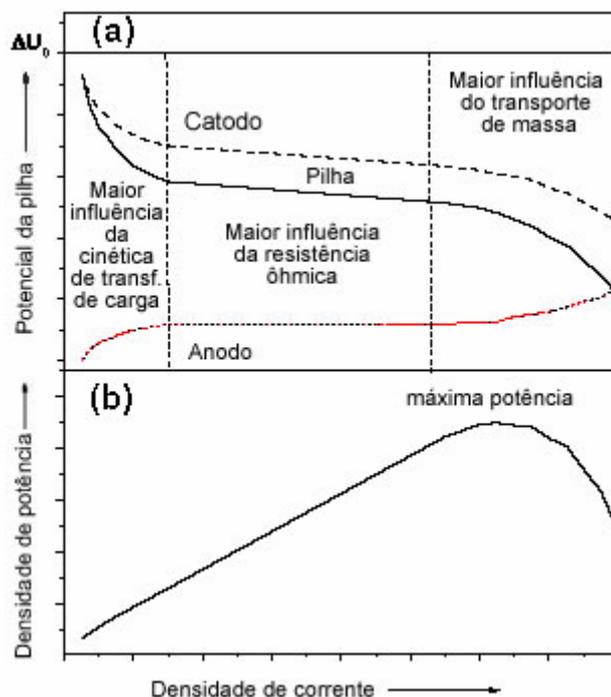


Figura 4 – Curva de polarização típica de uma pilha a combustível: (a) tensão versus densidade de corrente e representação da curva de sobrepotencial no anodo e no catodo, (b) densidade de potência versus densidade de corrente [3].

### 3.2 Placas Separadoras

Como descrito anteriormente, a tensão de cada pilha a combustível unitária (célula), quando em funcionamento, é de cerca de 0,6 – 0,7 V. Isto significa que, para a produção de um nível de tensão útil para operação, várias células unitárias devem ser conectadas em série (empilhamento), constituindo-se então, numa pilha a combustível.

Para interligação em série das células unitárias, são utilizadas placas separadoras, também chamadas placas bipolares. As placas separadoras devem coletar e conduzir a corrente elétrica do anodo de uma pilha unitária para o catodo da próxima, bem como distribuir o gás combustível sobre a superfície do anodo, e oxigênio ou ar sobre a superfície do catodo. Além disso, elas freqüentemente transportam o fluido refrigerante para resfriamento da pilha, devendo obviamente manter a apropriada separação entre os gases e fluidos envolvidos no sistema. A Figura 5 mostra os principais componentes de uma pilha a combustível do tipo PEM [7].

As principais características desejáveis para as placas separadoras são [4]:

- Condutividade elétrica  $> 10 \text{ S cm}^{-1}$  (i. e., resistividade elétrica  $< 100 \text{ m}\Omega\text{.cm}$ );
- Condutividade térmica  $> 20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;
- Permeabilidade a gases  $< 10^{-7} \text{ mbar L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ;
- Resistência mecânica  $> 25 \text{ MPa}$ ;
- Estabilidade química, tanto em atmosfera redutora quanto oxidante;
- Fácil fabricação, com boa precisão dimensional e menor custo possível;
- Ser leve para permitir o menor peso do empilhamento.

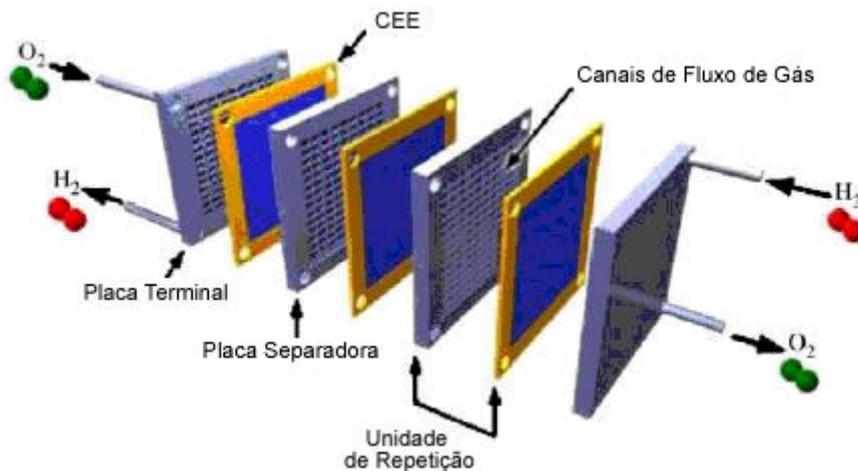


Figura 5 – Principais componentes de uma pilha a combustível do tipo PEM [7].

### 3.2.1 Materiais normalmente utilizados nas placas separadoras de pilhas a combustível de membrana polimérica

As placas separadoras utilizadas nas pilhas a combustível de membrana polimérica são usualmente fabricadas em grafita. Outras alternativas são placas metálicas, compósitos carbono-carbono e compósitos carbono-polímero [8,9].

A Figura 6 [10] apresenta a classificação detalhada dos materiais utilizados na placas separadoras, para pilhas a combustível de membrana polimérica.

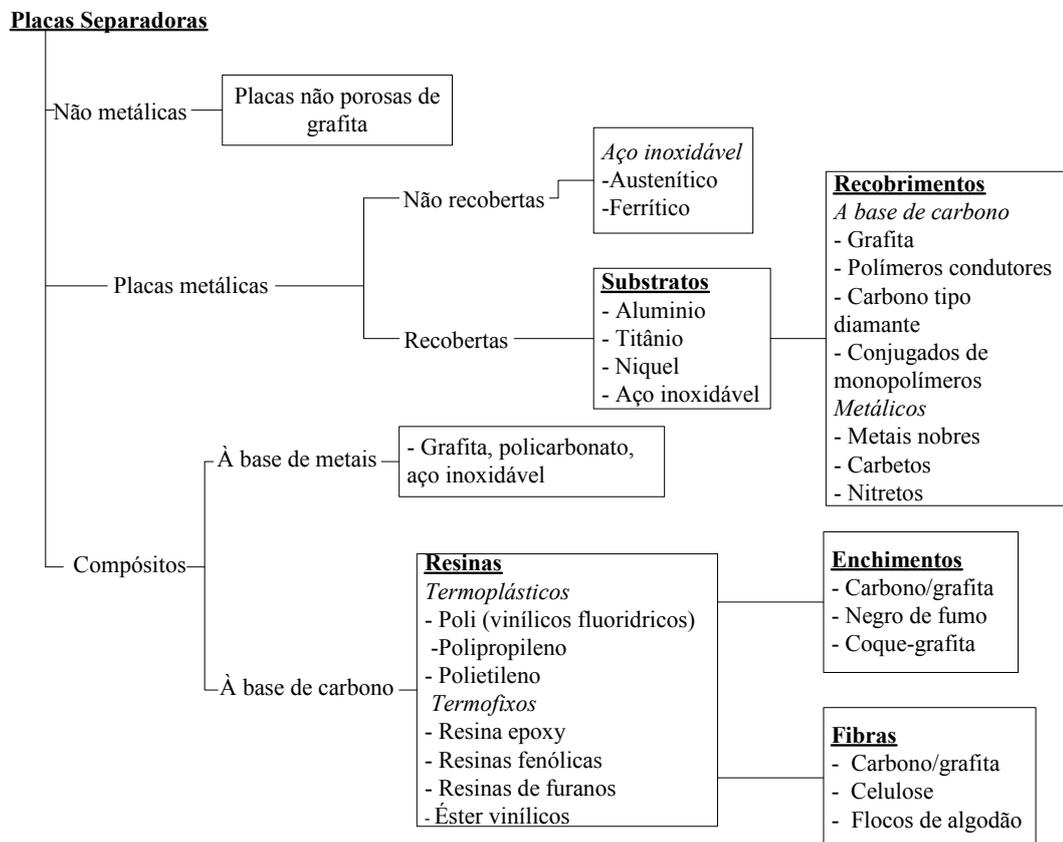


Figura 6 – Classificação dos materiais utilizados nas placas separadoras para pilhas a combustível de membrana polimérica [10].

O material mais utilizado é a grafita. As principais vantagens da grafita são sua excelente resistência à corrosão, baixa resistividade volumétrica, baixa densidade específica e baixa resistência de contato com os chamados materiais de apoio do eletrodo [11]. Suas desvantagens são: custo, dificuldade de usinagem dos canais de fluxo dos gases, e o fato de ser normalmente quebradiça. Por ser frágil, a grafita implica em que as placas separadoras fabricadas com este material necessitem ser mais espessas, tornando-as mais volumosas e mais pesadas.

Placas metálicas de metal puro ou de aço inoxidável, de mais baixo custo do que a grafita, em forma de placas finas com espessuras entre 0,2 – 1 mm podem ser usadas. A alta densidade deste material pode ser compensada pela possibilidade do uso de placas bem finas. A maior desvantagem é a instabilidade química destes materiais no ambiente da pilha a combustível, especialmente quando em contato direto com a membrana de eletrólito ácido. A corrosão das placas separadoras metálicas promove a liberação de cátions multivalentes, os quais podem provocar o "envenenamento" dos sítios catalíticos dos catalisadores depositados sobre a membrana além de aumentar a sua resistência elétrica mediante a formação de óxidos semicondutores [11]. A Figura 7 mostra a diminuição da condutividade iônica de uma membrana polimérica (Nafion 112) em função da sua contaminação com íons metálicos [12]. Em princípio, há possibilidades de projetar a pilha a combustível de forma a evitar o contato direto entre o metal e a membrana de eletrólito ácido, através do uso de recobrimentos ou juntas de vedação nas terminações de cada célula.

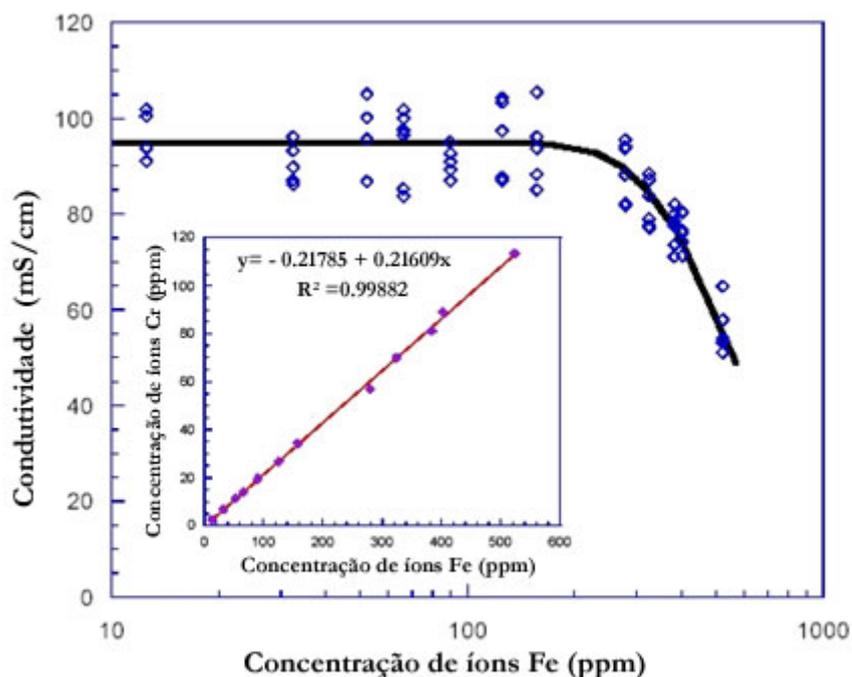


Figura 7 - Diminuição da condutividade iônica da membrana polimérica em função do teor de íons de Fe dissolvidos [12].

Compósitos poliméricos são também utilizados como placas separadoras. Eles são leves e podem ser moldados de várias formas e tamanhos, o que os torna bastante atrativos para o uso em pilhas a combustível de membrana polimérica. As placas de material compósito são divididas em duas categorias: à base de metais ou à base de carbono. O “Los Alamos National Laboratory” [13] vem desenvolvendo um compósito metálico para placas separadoras à base de grafita porosa, policarbonato e aço inoxidável. O aço inoxidável provê a rigidez estrutural necessária, a grafita proporciona a resistência à corrosão e o policarbonato além de prover a resistência química oferece a facilidade necessária para moldagem das placas. Os compósitos à base de carbono incluem os fabricados com materiais termoplásticos (polipropileno, polietileno, polivinílicos e polifluorídricos) ou resinas termofixas (fenólicas, epóxis e ésteres vinílicos) com enchimentos, e com ou sem o uso de fibras para reforço estrutural. Compósitos carbono-polímero apresentam problemas de condutividade elétrica ainda não completamente resolvidos. Uma das soluções apresentadas é a aplicação de recobrimentos com metais (Pd-Ni) nestes compósitos, para melhorar a condutividade das placas separadoras que utilizam estes materiais [8].

### **3.2.2 Placas separadoras metálicas para pilhas a combustível de membrana polimérica**

Os materiais metálicos são potenciais candidatos para placas separadoras, pois apresentam boa estabilidade mecânica, elevadas condutividades elétrica e térmica e podem ser facilmente estampados na forma desejada para acomodar os canais de fluxo presentes nas placas separadoras; apresentando também boas perspectivas de redução de custos das placas, uma vez que tendem a ser menos onerosos que os componentes confeccionados à base de grafita. Contudo as placas são expostas na operação, a um ambiente com o pH na faixa de 2 – 3 [10] e a temperaturas entre 60 – 80°C [10, 14] . Nestas condições as placas metálicas estão propensas a sofrer corrosão, liberando substâncias que afetam o desempenho e a integridade do eletrólito. A corrosão das placas provoca também o aumento da resistência de contato interfacial (aumentando as perdas ôhmicas) e conseqüente redução do potencial da pilha. A principal maneira pela qual a corrosão pode aumentar a resistência de contato interfacial é pela formação de uma camada de oxidação isolante, como ocorre na passivação de aços inoxidáveis [15], mas o aumento da resistência pode decorrer também da alteração da morfologia da superfície, diminuindo a área de contato [16]. Buscando minimizar estes efeitos, têm-se estudado placas metálicas com e sem a utilização de recobrimentos protetores. Os metais investigados são: alumínio, aço inoxidável, titânio e níquel.

### **3.2.3 Placas metálicas não recobertas**

Aços inoxidáveis são os materiais metálicos que mais têm recebido atenção, pois apresentam alta resistência mecânica, alta estabilidade química, baixa permeabilidade a gases, grande variedade de escolha de ligas, e aplicabilidade de produção em massa com baixo custo. No uso desses materiais, muito estudo tem sido dedicado à cinética de corrosão e às características dos seus produtos bem como à importância da resistência de contato do filme de passivação formado. Placas separadoras metálicas de aço inoxidável têm sido avaliadas por diferentes autores, os quais reportaram, em alguns casos, uma baixa taxa de corrosão e uma estabilidade do potencial de saída das pilhas (PEM) por milhares de horas [Apud 10]. Alguns dos estudos recentes, feitos no “National Renewable Energy Laboratory”, Golden (USA) [Apud 10], mostraram resultados promissores para os aços inoxidáveis AISI349 (austenítico) e AISI446

(ferrítico) com alto teor de Cr, embora o aço AISI446 necessite de melhorias no que diz respeito à resistência elétrica de contato interfacial. Silva et al. [17], observaram que, de maneira geral, os aços inoxidáveis mais comuns (AISI304, 310, 316) apresentam alta resistência elétrica de contato e suscetibilidade à degradação pela corrosão nas condições operacionais das pilhas PEM. Analisando-se, como um todo, o conjunto formado por estes aços e pelas ligas de alto teor de níquel (como Hastelloy), observa-se uma tendência de diminuição da resistência elétrica de contato em função da diminuição da soma dos teores de Fe e Cr [17]. Isto estaria relacionado às propriedades da camada de oxidação formada, seja ao ar ou por exposição às condições corrosivas encontradas na pilha.

### **3.2.4 Placas metálicas recobertas**

Para prevenir a corrosão e melhorar a resistência de contato interfacial, placas separadoras metálicas são recobertas com camadas de recobrimentos protetores. Os recobrimentos devem ser condutores e aderirem à base metálica sem expô-la. Adicionalmente, os coeficientes de expansão térmica da base metálica e o do recobrimento devem ser o mais similares possível, para eliminar a formação de microporos e micro-fissuras no recobrimento devido à não igualdade de expansão. Essencialmente, dois tipos de recobrimentos têm sido investigados, um à base de carbono e outro à base de metais [Apud 10]. Recobrimentos à base de carbono incluem: grafita, polímeros condutores, carbono tipo diamante (DLC do inglês *Diamond-Like-Carbon*) e monolímeros orgânicos. Metais nobres, nitretos metálicos e carbetos metálicos são alguns dos recobrimentos metálicos mais utilizados. A Tabela 1 apresenta diferentes tipos de recobrimentos utilizados.

Recentemente, tem-se considerado o uso de placas separadoras de aço inoxidável AISI316L com recobrimento de ouro. Seu desempenho pode ser similar ao das placas de grafita [18]. Um tratamento eletroquímico da superfície das placas de aço é também sugerido para proporcionar melhor adesão do recobrimento [Apud 10].

Tabela 1 - Materiais de revestimento utilizados para placas separadoras metálicas [10].

Revestimentos	Material da base metálica			
	Al	Aço inox	Ti	Ni
Polímero condutor *	X			
DLC ( <i>diamond-like carbon</i> ) *	X			
Ouro	X			
Lâmina de grafita	X		X	X
Grafita <i>topcoat</i>	X	X	X	X
Óxido de Índio-Estanho		X		
Óxido de chumbo		X		
Monopolímero orgânico *	X			
Carbeto de silício		X		
Titânio-Alumínio	X			
Nitreto de Titânio				X
Óxidos		X		
Nitreto de Cromo				Ni/Cr

\* A composição destes revestimentos não é especificada na literatura

No revestimento de placas separadoras metálicas, ocorre com frequência a formação de poros que interligam a superfície ao substrato (defeito conhecido como “pinhole”). Para tornar o revestimento livre deste defeito, é sugerido um processo de nitretação térmica, que forma um revestimento de CrN/Cr<sub>2</sub>N livre de “pinholes”. Um exemplar de placa de liga de Ni-Cr recoberta por este processo mostrou que a técnica é bastante promissora, pois a mesma apresentou excelente resistência à corrosão e baixa resistência de contato interfacial [Apud 10].

Até o momento, apesar dos esforços envolvidos no desenvolvimento de placas separadoras de aço inoxidável (com ou sem revestimento), uso de placas separadoras metálicas para pilhas a combustível de membrana polimérica, ainda não está consolidado, por conta dos problemas associados à corrosão, da resistência elétrica de contato ou do custo.

O uso de placas separadoras metálicas é importante para a indústria automotiva. As placas separadoras à base de metais têm perspectivas de apresentarem pequena espessura e menor peso total, além de melhores condutividades elétrica e térmica. O uso do aço inoxidável pode reduzir os custos de produção. De uma maneira geral, no entanto, o aço inoxidável sem revestimento apresenta problemas relacionados à contaminação da membrana polimérica e à formação de camadas superficiais isolantes,

indicando ser necessária à aplicação de finas camadas de recobrimentos quimicamente estáveis e eletricamente condutores.

Em um trabalho conduzido por Pozio et al. [19], alíquotas de água coletada nas saídas do catodo e do anodo de pilhas a combustível com eletrólito de membrana polimérica que utilizavam placas separadoras de aço AISI316L ou alumínio, foram analisadas através de medidas de pH, concentração de fluoretos, condutividade e concentração de metais na solução. A Figura 8 apresenta o resultado da concentração em partes por bilhão, de metais, encontrada na água junto ao catodo das pilhas ensaiadas. O trabalho também revela que ocorreu um aumento da acidez e da condutividade da água tanto no anodo como no catodo, sendo mais notado o aumento no lado do catodo (Tabela 2).

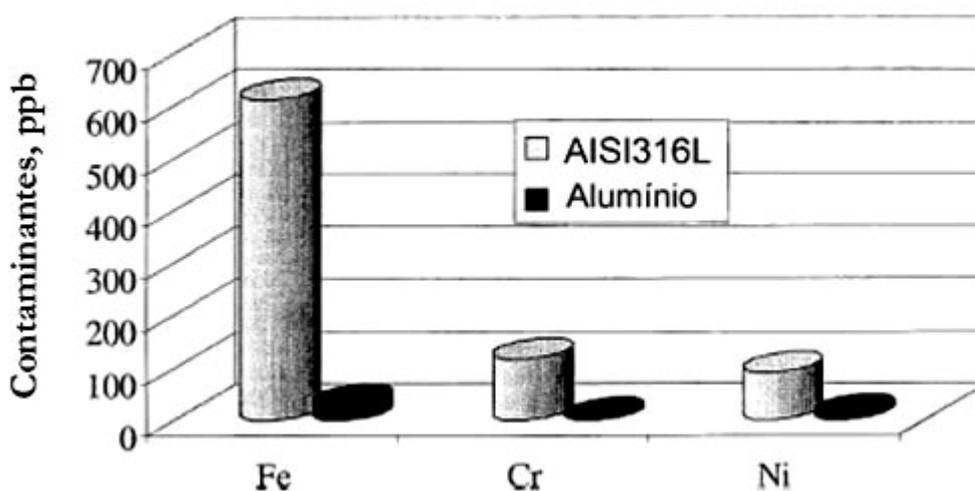


Figura 8 – Média da concentração de contaminantes (Fe, Cr e Ni) na água junto ao catodo, quando empregando placas separadoras de aço AISI316L ou alumínio [19].

Tabela 2 – pH médio, concentração de fluoretos e condutividade da água junto ao catodo e ao anodo, empregando placas separadoras de aço AISI316L ou alumínio [19].

	pH		[F <sup>-</sup> ]/ppm		Condutividade/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	
	AISI316L	Al	AISI316L	Al	AISI316L	Al
Catodo	3,7	5,5	14	1,2	143	12
Anodo	4,1	5,4	4	1,6	82	15

### 3.3 Resistência de contato interfacial (RCI)

Como descrito anteriormente, várias pilhas unitárias devem ser conectadas em série (formando um empilhamento), para prover suficiente potência e tensão em uma pilha a combustível. Durante o processo de fabricação das PEMFC's os conjugados eletrólito-eletrodos (CEE), as placas separadoras, camadas difusoras de gases e gaxetas, são unidos e pressionados para prover os contatos elétricos e garantir a correta vedação do conjunto, impedindo a mistura entre os gases e fluidos de refrigeração. A deformação destes materiais no processo de fabricação afeta diretamente a eficiência das pilhas a combustível [Apud 20]. Se a força de compactação for pequena, a resistência de contato interfacial entre a camada difusora de gás e a placa separadora será alta, e conseqüentemente a eficiência do sistema será menor. No entanto se aumentarmos em demasia a força de compactação, a eficiência também será reduzida, embora ocorra a diminuição da RCI, em conseqüência da deformação e de possíveis danos nos componentes do CEE, causando vazamento nas células e curtos-circuitos internos.

A resistência de contato estabelecida entre duas superfícies sólidas é governada pela topografia das superfícies (rugosidade) e pelas propriedades químicas destas superfícies (finas camadas de óxidos ou contaminação).

Quando duas superfícies sólidas entram em contato por meio de uma pequena força de compressão, apenas uma pequena parte da superfície entra realmente em contato (devido à rugosidade), fazendo com que a área de contato efetiva seja muito pequena. Por isso a RCI decresce com a força de compactação, uma vez que esta deforma as asperezas da superfície, aumentando a área efetiva de contato.

Zhou et al. [20] apresentam a seguinte relação entre a resistência elétrica de contato e a pressão de compactação:

$$R = \frac{1}{A_a} \cdot A \cdot \left( \frac{B}{p} \right)^c \quad (11).$$

Onde  $A_a$  é a área de contato aparente da interface,  $p$  a pressão e as constantes  $A$ ,  $B$  e  $c$  são determinadas experimentalmente para os materiais em contato. Uma vez que os autores referenciados não associam estas constantes a propriedades físicas dos

materiais, não há perda de informação ao se substituir a parcela  $A \cdot B^C$  por uma nova constante  $K$ , de modo que a resistividade de contato interfacial pode ser representada, a partir da equação (11), pela forma mais simples mostrada na equação (12):

$$\rho = K \cdot p^{-C} \quad (12).$$

A resistividade de contato interfacial (12) é equivalente à RCI definida anteriormente, com dimensão usualmente expressa em  $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Para se obter a resistência de contato interfacial em  $\text{m}\Omega$ , divide-se esta resistividade pela área de contato aparente.

A resistência de contato interfacial entre duas superfícies é equivalente à resistência de um circuito elétrico com conexões em paralelo, como visto na Figura 9 [20], supondo que a superfície é equipotencial. A resistência de contato interfacial pode ser calculada usando a equação (13) mostrada na Figura 9, com uma distribuição contínua da RCI, onde  $\rho$  e  $R_B$  representam, respectivamente, a resistividade e a resistência volumétrica da placa separadora,  $R_G$  a resistência volumétrica da camada difusora de gás e  $R_{G/B}$  a resistência de contato interfacial entre a camada difusora de gás e a placa separadora.

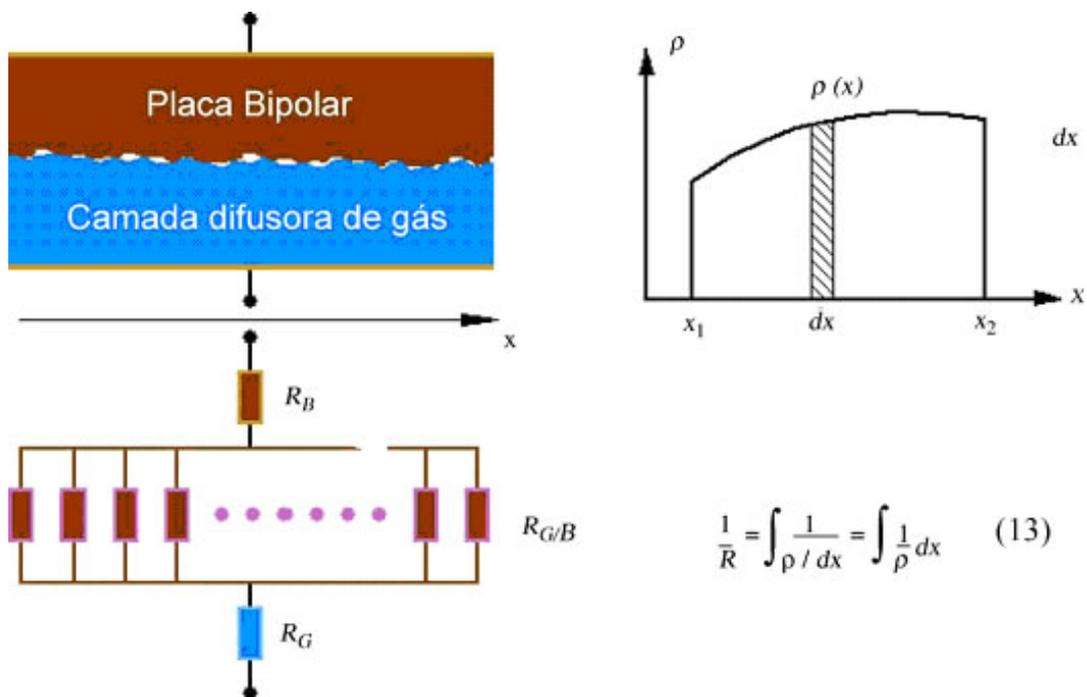


Figura 9 - Representação esquemática da resistência de contato interfacial, na forma de um circuito elétrico com conexões em paralelo [20].

### 3.4 Desempenho das placas separadoras de material metálico

Algumas referências publicadas recentemente apontam que as placas separadoras metálicas não recobertas apresentam desempenho e durabilidade não muito satisfatórios [Apud 21] e sugerem, como solução para o desenvolvimento de placas separadoras de baixo custo e resistentes à corrosão, o uso de aço inoxidável AISI316 recoberto com TiN [21], aço inoxidável AISI304 recoberto com polímeros condutores Polianilina (PANI) ou Polipirrol (PPY) [22] ou recobrimento por deposição física a vapor (PVD) de YZU001 (*like-diamond film*) em aço inoxidável AISI316L e em ligas de alumínio 5052 [23]. Com a aplicação dos recobrimentos propostos, as referências [21, 24, 25] apresentam resultados com aumentos significativos do desempenho e durabilidade das placas separadoras.

Nas avaliações de desempenho de materiais para placas separadoras, investiga-se o comportamento da corrente e da tensão elétrica em uma célula ou pilha montada com os materiais sob estudo. As Figuras 10 e 11 mostram avaliações deste tipo. Na Figura 10 [21] observa-se a diminuição da tensão de uma célula unitária com o aumento da densidade de corrente. Esta diminuição ocorre em graus diferentes, dependendo do material da placa separadora, de acordo com a ordem decrescente AISI316 > TiN/AISI316 > grafita. Isto corresponde à mesma ordem decrescente da resistência de contato interfacial, ou seja, o aço AISI316 sem recobrimento apresenta a maior resistência, ao passo que a grafita apresenta a menor resistência e o aço AISI316 recoberto com nitreto de titânio (TiN) ocupa uma posição intermediária. Esta ordenação resulta em diferentes desempenhos, ou potências máximas alcançadas pela pilha, de acordo com a ordem decrescente: grafita > TiN/AISI316 > AISI316. A relação entre as potências máximas é praticamente a mesma que se verificou entre os inversos das resistências medidas para os diferentes materiais das placas separadoras [21]. Os dados apresentados na Figura 10 refletem a influência da resistência interfacial de contato de cada material da placa separadora no desempenho da pilha em um dado instante. Já a Figura 11 mostra a degradação do desempenho da pilha ao longo do tempo, em função do material utilizado na placa separadora. Mantendo-se uma tensão de operação constante na pilha, a corrente (e portanto a potência) se mantém constante ao longo do tempo para a grafita, mas cai acentuadamente para o aço AISI316 não recoberto, enquanto que o TiN/AISI316 apresenta um comportamento intermediário. Neste caso, a diminuição de corrente decorre da corrosão da placa separadora. Conforme explicado

anteriormente, a corrosão pode aumentar a resistência de contato interfacial da placa ou pode diminuir a eficiência da membrana polimérica pela contaminação da mesma com íons metálicos.

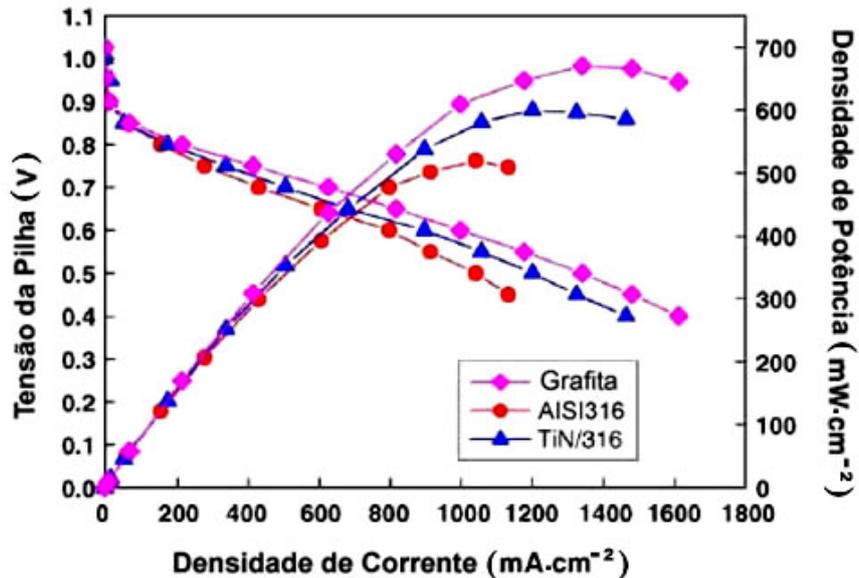


Figura 10 – Tensão da pilha (curvas decrescentes) e densidade de potência (curvas ascendentes) em função da densidade de corrente em pilhas unitárias usando placas separadoras de grafita, aço AISI316 sem recobrimento e com recobrimento de nitreto de titânio (TiN/316). Temperatura de operação 80°C e pressão de operação 1atm [21].

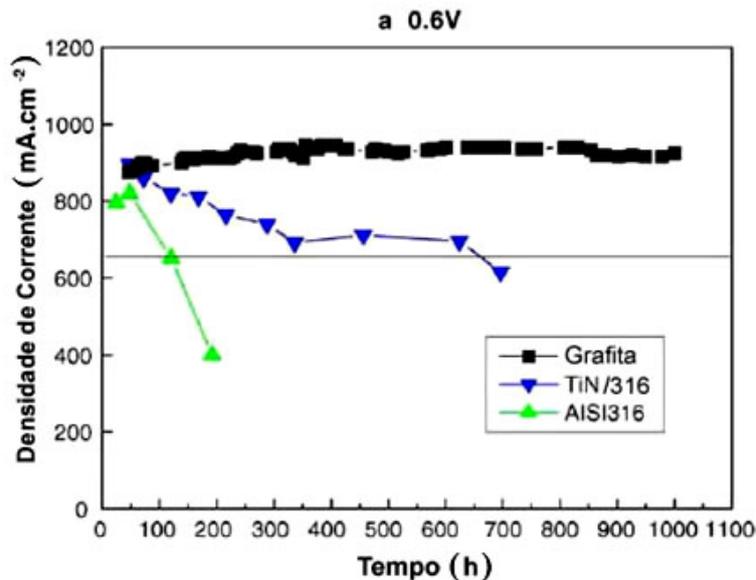


Figura 11 – Degradação das características ao longo do tempo: evolução da densidade de corrente medida em cada pilha a 0,6 V usando placas separadoras de grafita, aço AISI316 e TiN/316 (AISI316 com recobrimento de nitreto de titânio). Temperatura de operação 80°C e pressão de operação 1atm [21].

A montagem de uma pilha a combustível de membrana polimérica para cada material de placa separadora que se deseje estudar é impraticável, devido ao tempo e aos custos envolvidos. Desta forma, grande parte da literatura relativa ao desenvolvimento de placas separadoras metálicas reporta resultados de ensaios relativamente simples, mas representativos, que permitem uma rápida pré-avaliação de diversos materiais, sem a montagem de células. Em particular, o DoE (Departamento de Energia dos EUA) vem realizando uma série de trabalhos neste sentido, através dos laboratórios ORNL (*Oak Ridge National Laboratory*) e NREL (*National Renewable Energy Laboratory*, EUA). As avaliações e desenvolvimentos realizados através desses ensaios são focalizados em duas propriedades-chave dos materiais candidatos: a resistência de contato interfacial (RCI) e a resistência à corrosão nas condições tipicamente encontradas nas pilhas a combustível do tipo PEM. A literatura originada do programa de desenvolvimento do DoE apresenta metas quantitativas desejáveis para essas propriedades, fornecendo assim um valioso critério de balizamento para estudos nesta área.

Descrevem-se, a seguir, alguns ensaios, parâmetros e resultados reportados na literatura, relacionados à avaliação da RCI e da resistência à corrosão de materiais para placas separadoras metálicas:

- RCI

A RCI diminui acentuadamente com a força de compactação aplicada entre as placas. Na montagem de uma pilha a combustível de membrana polimérica, no entanto, a força de compactação a ser aplicada tem limitações de natureza prática. No programa de desenvolvimento de placas separadoras realizado pelo DoE, a força de compactação de referência é estipulada em cerca de  $140 \text{ N/cm}^2$ . Neste nível de compactação, a meta para a RCI foi estipulada em  $< 20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , para a primeira fase do programa de desenvolvimento [24], e em  $< 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para uma fase futura (até 2010) [12].

- Resistência à corrosão

A resistência à corrosão é avaliada em uma solução que simula as condições encontradas junto às placas separadoras das pilhas do tipo PEM:  $T \cong 70^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} \cong 2 - 3$ , e presença do íon fluoreto ( $\text{F}^-$ ) em níveis de ppm. A solução é borbulhada com

hidrogênio, quando se pretende simular as condições do anodo, e com ar ou oxigênio quando se pretende simular as condições do catodo.

Nos trabalhos realizados no âmbito do DoE, a solução mais comumente utilizada é 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm de F<sup>-</sup> (pH ≅ 0) [24, 15, 26]. Esta alta concentração de ácido visa acelerar o ensaio e se justifica por simular condições em que a placa entra em contato direto com a membrana, mas trabalhos oriundos do próprio DoE reportam também ensaios em solução com menor concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10<sup>-3</sup>M, pH ≅ 3) [25, 26]. A amostra do material metálico é polarizada potenciostaticamente por cerca de 7 h no potencial de eletrodo que se verifica no caso de uma pilha real em funcionamento, o que corresponde a +0,6 V para a simulação do catodo e -0,1 V para a simulação do anodo (potenciais referidos ao eletrodo de calomelano saturado - ECS). O resultado deste ensaio é avaliado por dois parâmetros complementares: i) verifica-se o eventual aumento da resistência de contato interfacial (RCI) pelo efeito da corrosão, tendo-se o valor de 10 – 20 mΩ.cm<sup>2</sup> a 140 N/cm<sup>2</sup>, como limite máximo desejado; ii) verifica-se também a corrente de corrosão ao longo do ensaio. Para este parâmetro, o DoE estipulou um limite máximo (meta) de 16 x 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> na primeira fase do programa de desenvolvimento e 1,0 x 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> para uma fase futura (até 2010) [12, 26].

Outros pesquisadores reportam ensaios realizados em condições algo diferentes das descritas acima. Por exemplo, Silva et al. [17] utilizaram uma solução 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH =3. A introdução de HCl nesta solução, que a diferencia das mencionadas acima, não visa aumentar a acidez, dada a pequena concentração utilizada, mas sim introduzir cerca de 5 ppm de Cl<sup>-</sup>, o qual também pode estar presente na região das placas separadoras e tem influência semelhante ao fluoreto em tornar menos protetora a camada de passivação na superfície metálica. A principal avaliação da resistência à corrosão empregando esta solução foi feita com base no aumento da RCI causado pela exposição dos corpos-de-prova dos materiais metálicos à solução, por um período de 220 h. Ao longo deste período, os corpos-de-prova foram deixados nos seus potenciais de circuito aberto, sem polarização.

As Figuras 12 a 17 mostram resultados típicos obtidos das avaliações de RCI e de resistência à corrosão.

Na Figura 12 mostra-se o comportamento típico da RCI de uma amostra de grafita em função da força de compactação aplicada. Superposta nesta figura mostra-se a meta da primeira fase do programa do DoE, correspondendo a  $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $140 \text{ N/cm}^2$ . A diminuição da RCI com a força de compactação é verificada para todos os materiais e decorre do fato de que se trata de uma medida associada ao contato entre superfícies, portanto ela depende fortemente não apenas do estado físico-químico das superfícies envolvidas, mas também do grau com que este contato é estabelecido. Como toda superfície apresenta alguma rugosidade, estabelecem-se, na prática, pontos de contato heterogeneamente distribuídos pelas áreas das superfícies consideradas e, assim, os contatos realmente estabelecidos serão função da força ou pressão que provoca a aproximação destas placas.

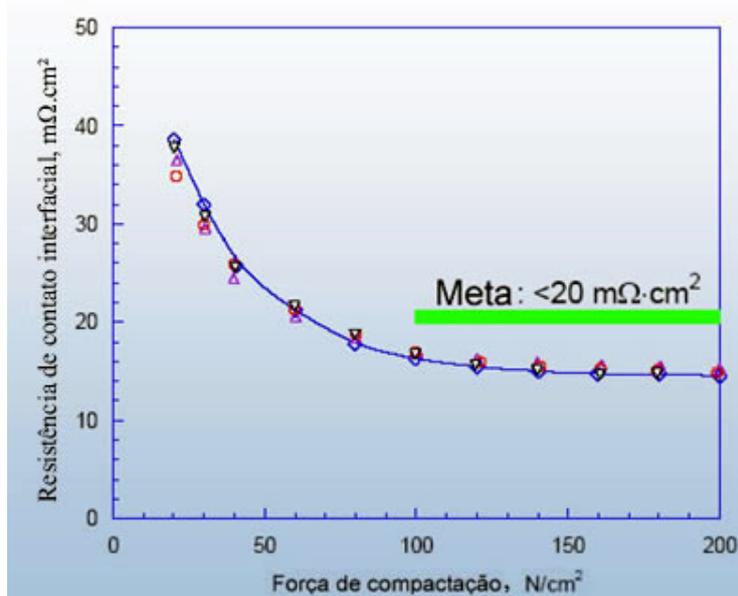


Figura 12 – Resistência de contato interfacial de uma placa de grafita em função da força de compactação [24].

Na Figura 13 mostra-se o efeito da corrosão na degradação da RCI de amostras de um aço inoxidável AISI446 modificado, tanto nas placas não recobertas quanto nas recobertas. A corrosão foi efetuada de acordo com procedimento usual do DoE, através de polarização eletroquímica em solução ácida, simulando as condições no ambiente de uma pilha do tipo PEM em operação: com borbulhamento de ar e polarização a  $+0,6 \text{ V}$  por  $7,5 \text{ h}$  para simulação do catodo e borbulhamento de  $\text{H}_2$  e polarização a  $-0,1 \text{ V}$  por

7,5 h para simulação do anodo (potenciais referidos ao eletrodo de calomelano saturado - ECS). Nota-se que, no caso específico deste material, a influência da corrosão não é muito acentuada, e o valor da RCI a  $140 \text{ N/cm}^2$  permanece dentro da meta ( $< 20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ).

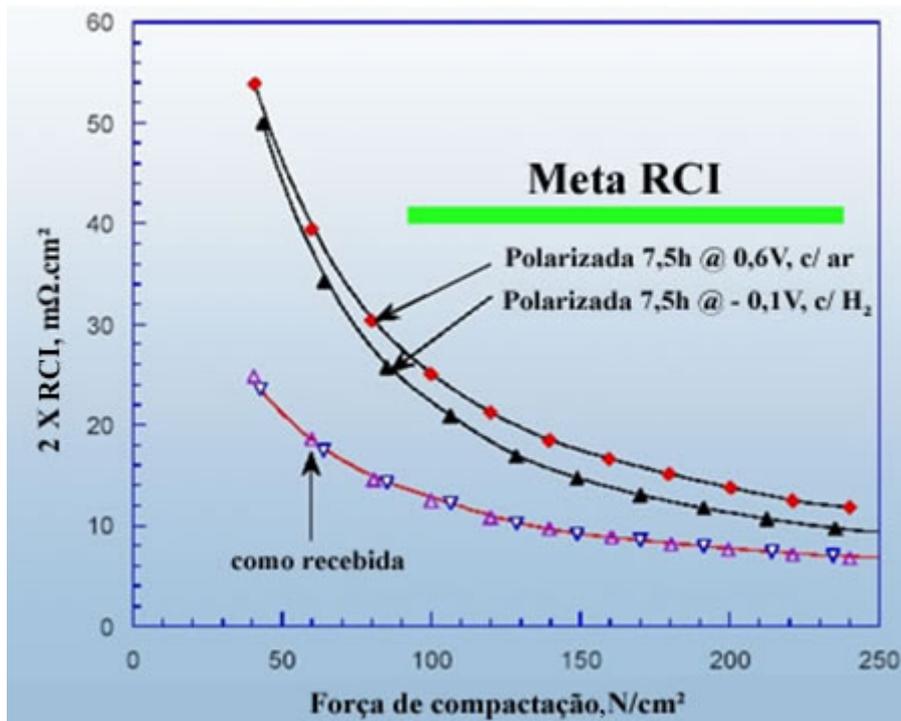


Figura 13 - Resistência de contato interfacial de uma amostra de aço AISI446 modificado. O aço é apresentado em duas condições: como recebida e após degradação introduzida pela polarização eletroquímica por 7,5 h em condições simulando o catodo ( $+0,6 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , borbulhamento com ar) e o anodo ( $-0,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , borbulhamento com  $\text{H}_2$ ) de uma pilha PEM [22].

Na Figura 14 mostra-se a forte melhoria da RCI de placas de aço inoxidável AISI446 (não modificado) com a nitretação. Esta figura mostra também o efeito da corrosão na degradação da RCI, tanto nas placas não recobertas quanto nas recobertas. A corrosão foi efetuada pela polarização eletroquímica a  $+0,6 \text{ V}_{\text{ECS}}$  por 7,5 h em solução ácida, simulando o ambiente do catodo em uma pilha do tipo PEM.

A Figura 15 mostra a variação dos efeitos da nitretação nos valores de RCI em função do substrato utilizado [24].

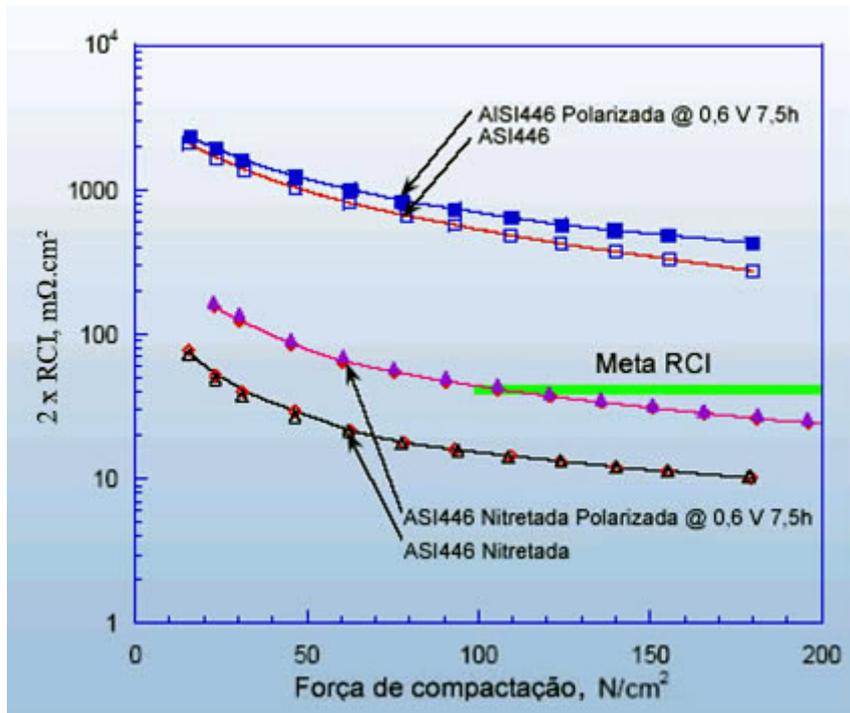


Figura 14 – Resistência de contato interfacial de placas de aço AISI446, com e sem nitretação. Mostra-se a degradação introduzida pela polarização eletroquímica a +0,6 V<sub>ECS</sub> por 7,5 h em solução ácida simulando o ambiente do catodo em uma pilha do tipo PEM [24].

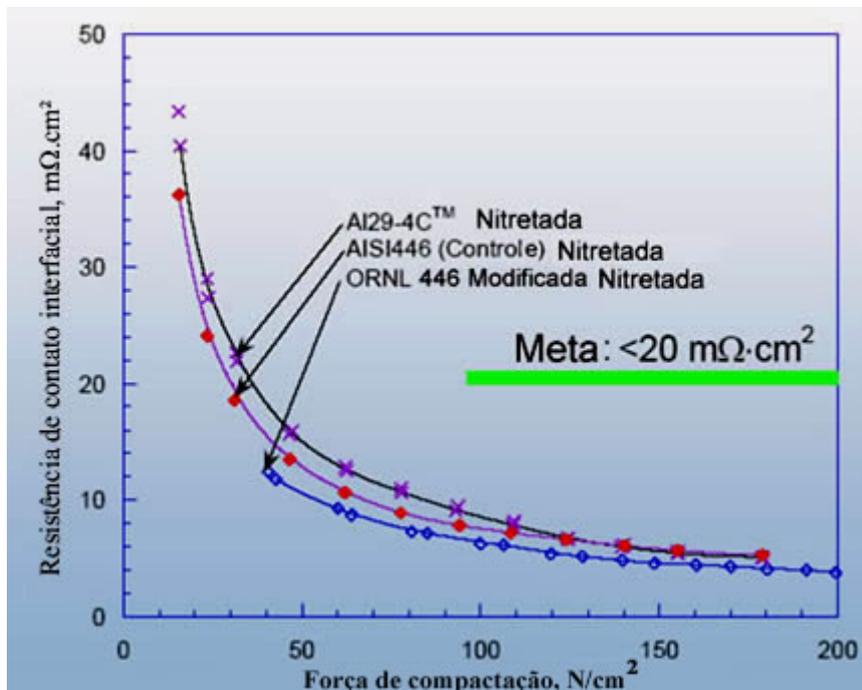


Figura 15 – Resistência de contato interfacial de placas de diferentes aços inoxidáveis recobertas por nitretação. Nota-se a variação dos efeitos da nitretação nos valores de RCI em função do substrato utilizado [24].

A Figura 16 apresenta a RCI em função da força de compactação para o aço inoxidável AISI316L e para uma liga Ni-50Cr, com e sem recobrimento por nitretação. Esta figura está sendo apresentada para efeitos de comparação, dado que na presente dissertação serão realizados ensaios com o aço AISI316L.

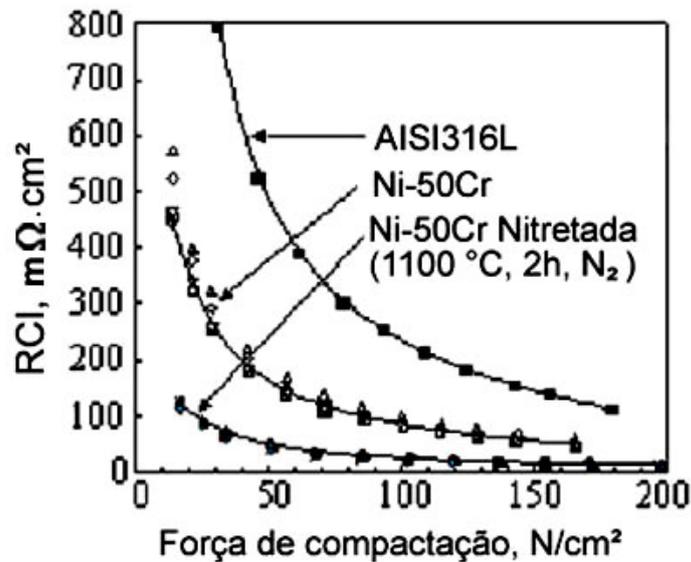


Figura 16 – Resistência de contato interfacial de placas separadoras metálicas do aço inoxidável AISI316L e para uma liga Ni-50Cr não recoberta e recoberta por nitretação [25].

A Figura 17 mostra resultados de ensaios de polarização eletroquímica em diversos materiais metálicos para placas separadoras, em solução ácida simulando condições do catodo de uma pilha do tipo PEM (ácido sulfúrico, pH = 3, 80°C, borbulhamento de ar).

**Polarização c/ borbulhamento de ar, ácido sulfúrico (pH=3) a 80 °C**

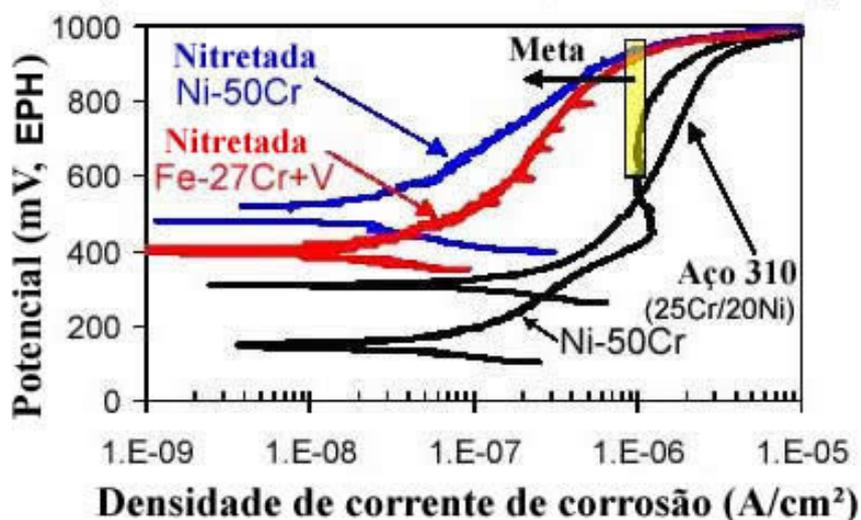


Figura 17 - Ensaio de polarização eletroquímica em solução ácida simulando condições do catodo (ácido sulfúrico, pH = 3, 80°C, borbulhamento de ar) em diversos materiais metálicos para placas separadoras. A barra vertical indica o limite de corrente estipulado pelo DoE para 2010, correspondendo a  $1 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> no potencial típico de operação do catodo, i. e., +0,84 V<sub>EPH</sub> (eletrodo padrão de hidrogênio)  $\cong$  +0,6 V<sub>ECS</sub> [25].

A Tabela 3 [24], apresenta os resultados obtidos das avaliações de RCI, bem como a meta determinada pelo DoE, para a RCI, na pressão de compactação de 140 N/cm<sup>2</sup>.

Tabela 3 - Placas separadoras metálicas e valores de RCI [24].

Liga	RCI a 140 N/cm <sup>2</sup> (mΩ.cm <sup>2</sup> )
349	110
AISI446	190
2205	130
AISI446 Nitretada	6,0
AISI446 Modificada	4,8
Meta (DoE)	20

**DoE: Department of Energy – EUA**

### **3.5 Processos de recobrimento**

Existem diversos processos de recobrimento de camadas finas aplicáveis a substratos metálicos. Neste item descrevem-se tão somente dois processos, os quais são, ao mesmo tempo, processos industriais entre os mais utilizados e comercialmente disponíveis no Brasil, e também, em princípio, adequados ao emprego em placas separadoras metálicas.

#### **3.5.1 Nitretação a plasma (nitretação iônica)**

O processo de nitretação a plasma é realizado em um reator, que consiste de uma câmara, onde o ar atmosférico é substituído pela mistura gasosa nitretante a uma determinada pressão de trabalho. Os gases são, então, ionizados por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos imersos no reator. A peça a ser tratada fica em contato elétrico com o catodo e a câmara do reator pode ser usada como anodo. Dessa forma é gerada e mantida uma descarga elétrica incandescente, através da qual íons são acelerados pelo campo elétrico e bombardeiam a peça (catodo) com considerável energia cinética, elevando a temperatura até valores favoráveis a difusão de nitrogênio. Os fenômenos produzidos pelos íons na superfície de um componente são: pulverização de superfície, adsorção gasosa e difusão de nitrogênio no substrato (Figura 18) [27]. A camada nitretada de um aço é formada por uma zona de difusão, com ou sem zona de compostos (camada branca). Os principais fatores que determinam a profundidade da camada nitretada são: tempo de tratamento, temperatura, atividade do nitrogênio e composição do aço [Apud 28].

As técnicas de nitretação têm por base as reações entre nitrogênio e os metais, que sendo realizadas em atmosferas redutoras, promovem o endurecimento superficial dos aços. O agente de nitretação mais comumente empregado é a amônia.

O processo de tratamento é limpo, não poluente, e tem um controle relativamente fácil, pois é monitorado unicamente por parâmetros elétricos como corrente e tensão. Também um grande número de parâmetros como composição gasosa, temperatura e pressão, permitem produzir camadas com diferentes estruturas. A possibilidade de se processar componentes em temperaturas inferiores a 500°C é outra característica importante.

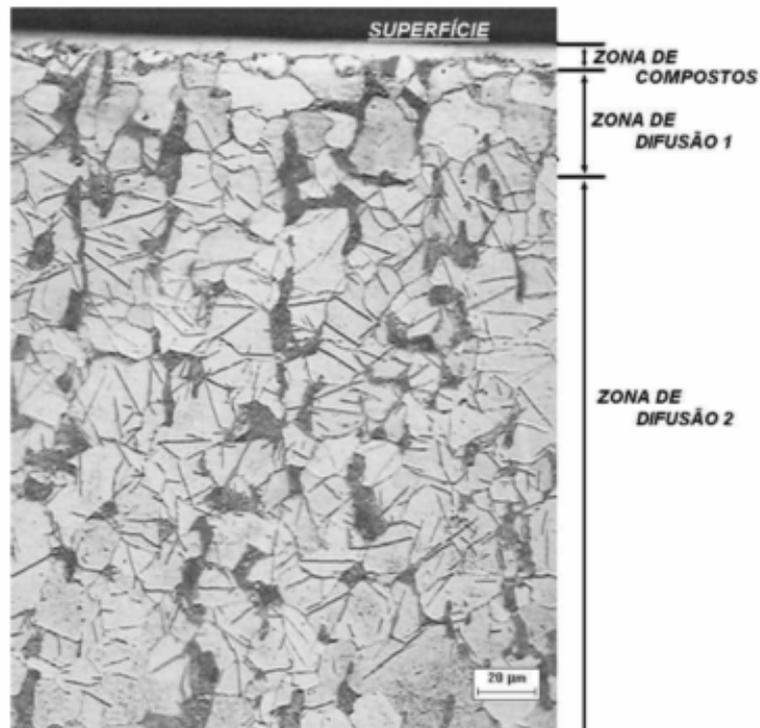


Figura 18 – Micrografia óptica de uma amostra nitretada a 500°C [27].

### 3.5.2 Recobrimentos por PVD

A deposição física de vapor (PVD – do acrônimo em inglês *physical vapour deposition*) é um processo que consiste em vaporizar o material do recobrimento e expor o substrato a esse vapor em temperaturas relativamente baixas, entre 150°C e 550°C.

As principais vantagens deste processo são:

- Versatilidade da composição do material a ser depositado. A princípio, qualquer metal, liga, refratário ou composto intermetálico, alguns tipos de materiais poliméricos e suas misturas podem ser facilmente depositados;
- Ampla faixa de temperatura de deposição;
- Alta pureza do material depositado;
- Obtenção de filmes com excelente aderência aos substratos;

- Excelente acabamento final da superfície, o qual pode ser igual ao do substrato, eliminando ou diminuindo a necessidade de tratamentos após a deposição.

Existem diferenças intrínsecas na microestrutura e no estado de tensão residual de materiais depositados por processos químicos e físicos de vapor. Altas tensões residuais de compressão e tamanho de grão fino em deposições feitas por PVD contribuem para o aumento da microdureza e tenacidade.

O processo de deposição e a temperatura afetam a adesão do filme depositado no substrato. Diferenças na adesão são devido às diferentes estruturas resultantes em diferentes temperaturas de deposição.

Processos globais de recobrimento por PVD incluem ações pré-PVD e pós-PVD, destacando-se os de ataque químico e por plasma, existindo também os de pré-tratamento mecânico. Se um pré-tratamento de limpeza por jateamento for usado, a pressão e o tamanho dos grãos podem ser otimizados para produzir uma alta resistência interfacial recobrimento/substrato [29].

#### 4 Materiais e Métodos

O aço inoxidável AISI316L foi o material escolhido como substrato na confecção das placas separadoras. A escolha foi feita levando-se em conta sua disponibilidade, baixo custo e o fato do mesmo ser freqüentemente considerado promissor para esta aplicação, conforme reportado em artigos técnicos disponíveis na literatura [18, 19, 30, 31]. A Tabela 4 apresenta a composição química especificada para este aço [32]. Os recobrimentos (ou revestimentos) utilizados, quais sejam, nitreto de titânio, nitreto de cromo, nitretação iônica e DLC, estão igualmente sendo empregados por outros pesquisadores e seus processos de aplicação estão disponíveis no Brasil.

Tabela 4 – Composição química do aço inoxidável AISI316L (% em peso) [32].

<b>Aço AISI316L</b>							
<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mo</b>
0,03	2,00	1,00	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	0,045	0,03	2,0 – 3,0

Obs.: Valores únicos na tabela correspondem a máximos permitidos

O aço AISI316L foi adquirido na forma de placas laminadas com 4 mm de espessura, na firma Cavallo Aços Especiais Ltda. (Rio de Janeiro/RJ). Estas placas foram cortadas no CEPEL, sem alteração da espessura e do estado superficial como recebido, para as dimensões 45 x 45 x 4 mm e 95 x 95 x 4 mm, e encaminhadas à firma BRASIMET (São Paulo/SP) para aplicação dos diversos tipos de recobrimento. As placas de 45 x 45 x 4 mm seriam destinadas aos ensaios de RCI e de corrosão. As de 95 x 95 x 4 mm seriam destinadas à montagem de uma pilha experimental. As amostras são identificadas por letras, de acordo com o recobrimento aplicado, conforme codificação mostrada na Tabela 5. Por exemplo, as diversas amostras recobertas com nitreto de titânio são identificadas pelas designações A1, A2, etc.

Tabela 5 - Identificação das amostras revestidas e sem revestimento.

<b>Recobrimento</b>	<b>Identificação</b>
Nitreto de Titânio	A
Nitreto de Cromo	B
Nitretação iônica	C
DLC: WC:H	D
Sem revestimento	F

As amostras foram preparadas e processadas pela BRASIMET, da seguinte forma:

### 1) Nitreto de Titânio:

Realizado pelo processo PVD (deposição física de vapor).

Etapas:

Preparação do substrato (placa de aço AISI316L):

Desengraxante

Jateamento 100% com alumina (5 kg)

Jateamento 100% com microesfera de vidro (3 kg)

Lavagem com Ultra Som

Detergente

Água Deionizada < 2  $\mu$ S

Aplicação do recobrimento: nitreto de titânio, espessura 3,2  $\mu$ m

### 2) Nitreto de Cromo

Realizado pelo processo PVD (deposição física de vapor).

Etapas:

Preparação do substrato (placa de aço AISI316L):

Desengraxante

Jateamento 100% com alumina (5 kg)

Jateamento 100% com microesfera de vidro (3 kg)

Lavagem com Ultra Som

Detergente

Água Deionizada < 2  $\mu$ S

Revestimento

Nitreto de Cromo: 2,7  $\mu$ m

### 3) DLC - WC: H

Realizado pelo processo PVD (deposição física de vapor).

Etapas:

Preparação do substrato (placa de aço AISI316L):

Desengraxante

Jateamento 100% com alumina (5 kg)

Jateamento 100% com microesfera de vidro (3 kg)

Lavagem com Ultra Som

Detergente

Água Deionizada < 2  $\mu$ S

Revestimento : 2,5  $\mu$ m

### 4) Nitretação iônica

Processo IONIT – nitretação iônica (resulta em uma camada difundida, não é uma deposição como no PVD).

Etapas:

Preparação do substrato (placa de aço AISI316L):

Desengraxante

Jateamento 100% com alumina (5 kg)

Jateamento 100% com microesfera de vidro (3 kg)

Lavagem com Ultra Som

Detergente

Água Deionizada < 2  $\mu$ S

Revestimento

Camada Nitretada por Difusão: 0,08 mm

Pós Revestimento

Jateada 100% com alumina (5 kg)

Jateada 100% com microesfera de vidro

Na Figura 19 pode-se observar uma amostra de cada placa de aço inoxidável AISI316L recoberta com cada um dos 4 (quatro) tipos de revestimentos utilizados e uma amostra sem revestimento.

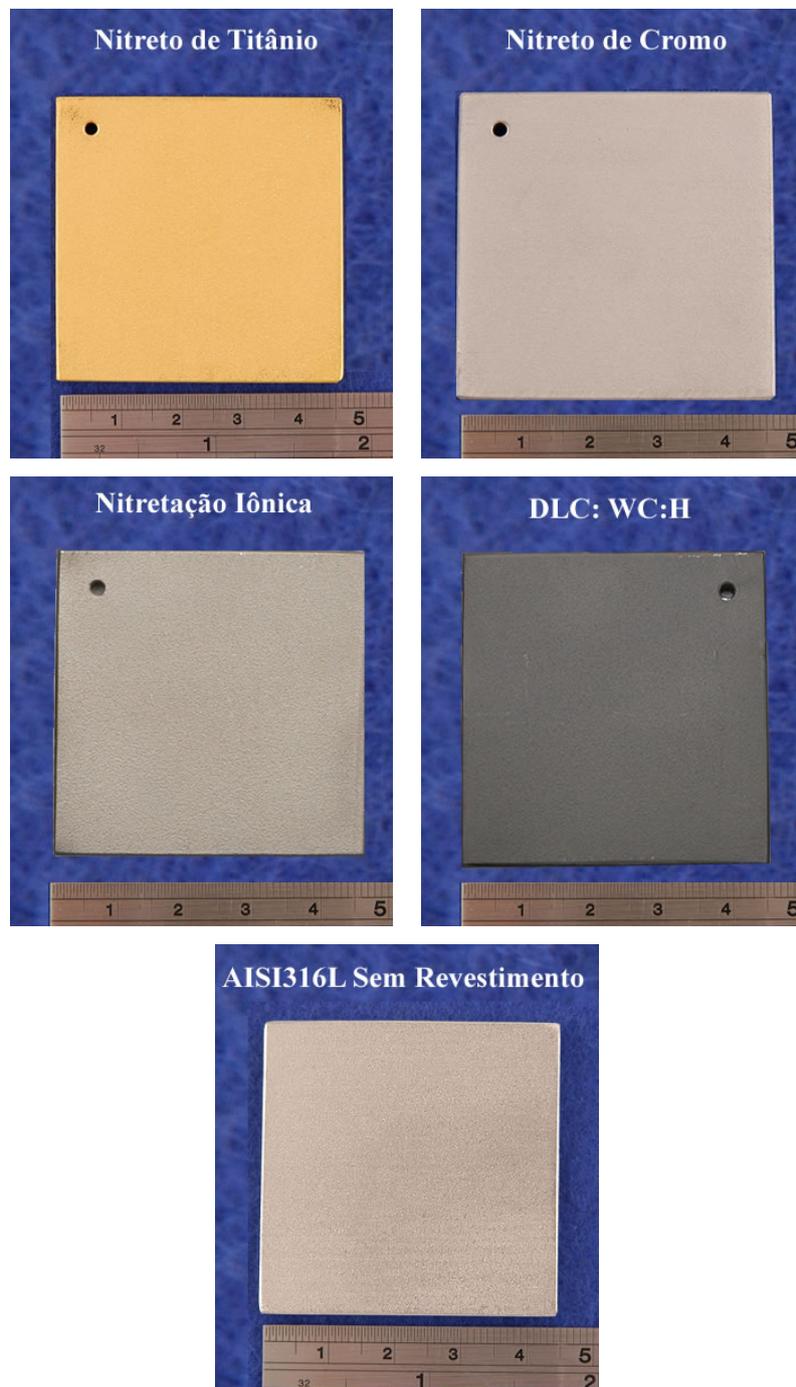


Figura 19 – Fotografias representativas das amostras ensaiadas.

## 4.1 Ensaio

A adequação dos materiais estudados quanto ao seu emprego em placas separadoras de pilhas a combustível de membrana polimérica foi, essencialmente, avaliada através de dois grupos de ensaios:

- Ensaios para determinação da RCI (resistência de contato interfacial) em função da força de compressão aplicada;
- Ensaios de corrosão simulando as condições tipicamente encontradas em uma pilha a combustível do tipo PEM, observando-se também o eventual efeito da corrosão nos valores de RCI.

Outros ensaios foram realizados com vistas à complementação das avaliações ou com objetivos de caracterização dos materiais: análises químicas, caracterizações metalográficas e medições de rugosidade superficial (dado que esta característica pode influenciar a RCI). Adicionalmente, duas pilhas a combustível de membrana polimérica unitárias foram confeccionadas – uma tendo placas separadoras tradicionais de grafita e outra com placas separadoras metálicas produzidas a partir de um dos materiais metálicos avaliados nos ensaios supracitados – com o intuito de se efetuar uma análise comparativa de desempenho.

#### **4.1.1 Resistência de contato interfacial**

A resistência de contato interfacial em função da pressão de compactação foi medida conforme a representação esquemática mostrada na Figura 20. O método adotado para as medições, foi o originalmente proposto por Davies et al. [33] seguindo as modificações originalmente apresentadas por Wang et al. [15] e Lee et al. [23, 30]. Neste método de medição a amostra é colocada entre duas folhas de papel carbono, o mesmo utilizado para contato e vedação das placas separadoras nas pilhas a combustível de membrana polimérica, formando um sanduíche entre duas placas de cobre, conforme pode ser visto na Figura 21. O método de medição adotado é o conhecido método de medição a 4 (quatro) terminais, que minimiza as perdas resistivas das conexões elétricas usadas nos ensaios. A diferença de potencial (V) observada entre as placas de cobre, ao se aplicar uma corrente (I) (com uma fonte PS 6000), era lida pelo Data Logger Fluke Hydra Series II. A pressão era exercida dinamicamente por uma máquina Instron modelo 1125, Figura 22, iniciando com uma carga nula e aumentando progressivamente até uma carga de 1000 kgf, correspondente à pressão máxima aproximada de 500 N/cm<sup>2</sup> adotada nos ensaios. A velocidade da ponte da máquina foi de 0,2 mm/min. Os valores da força de compactação, corrente, tensão e da temperatura ambiente durante os ensaios, eram armazenados automaticamente no microcomputador (Notebook HP Evo N 1020 V), utilizando-se o programa Fluke Hydra Logger Software.

As amostras eram limpas com um tecido embebido em solvente isoparafina 13:15 (conhecido comercialmente como "fluxopar") antes de serem submetidas aos ensaios de RCI.

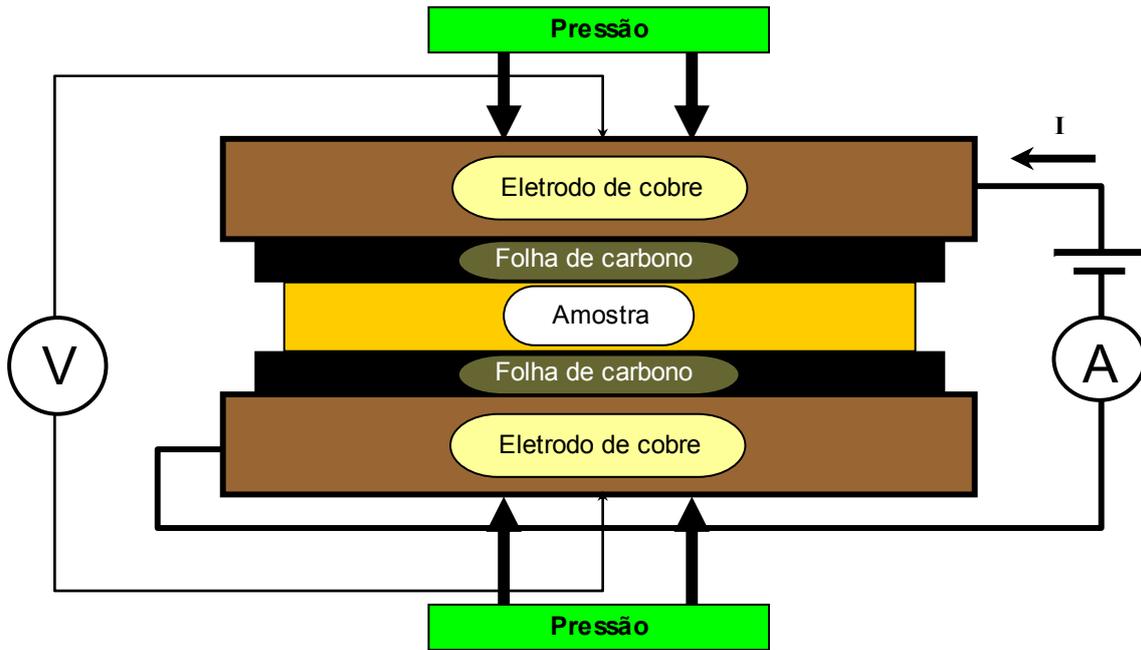


Figura 20 - Ilustração esquemática do dispositivo (célula de medição) para o ensaio de resistência de contato interfacial (RCI).

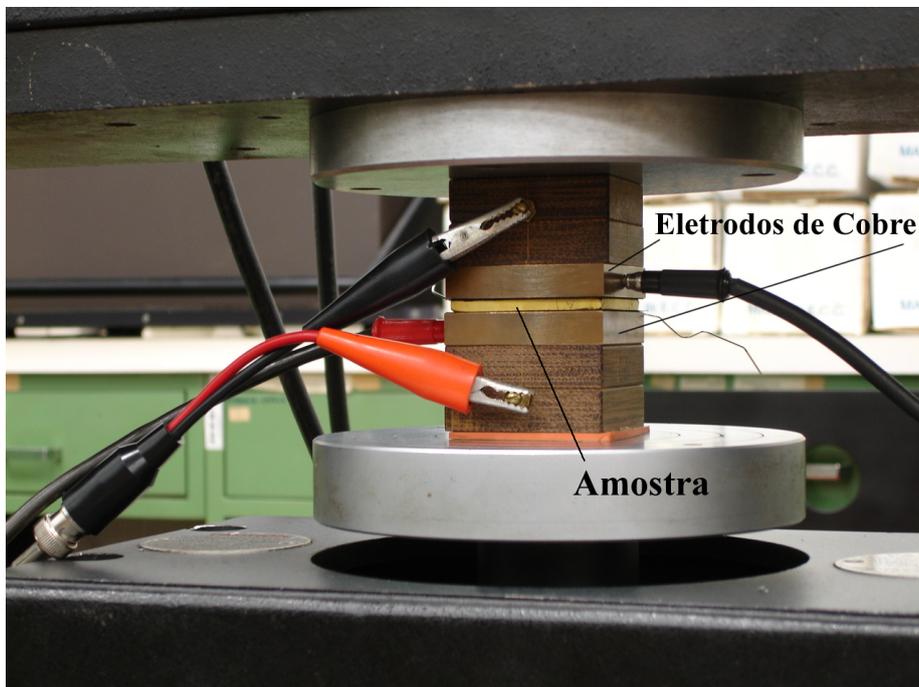


Figura 21 - Foto do arranjo de ensaio utilizando o método a 4 (quatro) terminais para medição da resistência de contato interfacial (RCI).



Figura 22 - Vista geral do local dos ensaios de medição da RCI, com destaque para a máquina Instron Modelo 1125 (Laboratório de Propriedades Mecânicas MA-4 da DVLF - CEPEL).

Para determinação dos valores da RCI, foi utilizada a Equação (18). Cada componente do sistema de medição pode ser visto na Figura 23, que mostra uma representação por circuito equivalente deste sistema, onde:

- $R_{Cu-C}$  : Representa a resistência interfacial entre a placa de cobre e a folha de carbono;
- $R_C$  : Representa a resistência volumétrica da folha de carbono;
- $R_{C-A}$  : Representa a resistência interfacial entre a folha de carbono e a amostra;
- $R_{amostra}$  : Representa a resistência volumétrica da amostra;
- $R_{A-C}$  : Representa a resistência interfacial entre a amostra e a folha de carbono;
- $R_{C-Cu}$  : Representa a resistência interfacial entre a folha de carbono e a placa de cobre.

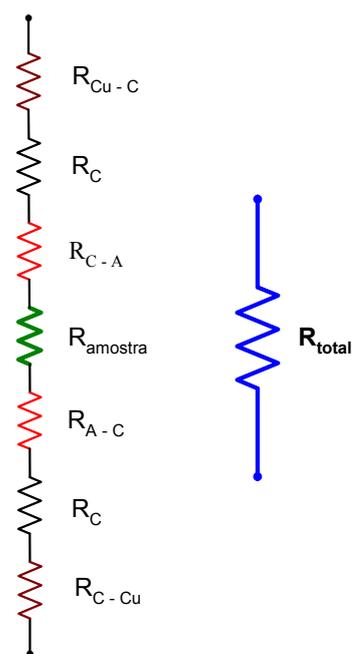


Figura 23 – Representação em termos de circuito equivalente do sistema de medição da RCI.

A resistência total ( $R_{total}$ ) medida é a soma das 4 (quatro) componentes interfaciais mais a resistência volumétrica da amostra e das folhas de carbono. Para efeitos práticos podemos considerar desprezível a resistência volumétrica das duas folhas de carbono ( $R_C$ ) e assim temos:

$$\text{Considerando } R_{Cu-C} = R_{C-Cu} \text{ e } R_{C-A} = R_{A-C}, \quad (14);$$

$$R_{total} = \{2 \times (R_{C-Cu})\} + \{2 \times (R_{C-A})\} + R_{amostra} \quad (15).$$

A RCI é a resistência de contato interfacial entre a folha de carbono e a amostra, normalizada pela área ( $S$ ) de contato utilizada no ensaio, ou seja:

$$RCI = (R_{C-A}) \times S = [(R_{total} - 2 \times R_{C-Cu} - R_{amostra})/2] \times S \quad (16);$$

$$R_{amostra} = (\rho_{amostra} \times \text{espessura da amostra})/S$$

onde,

$\rho_{amostra}$  = resistividade volumétrica da amostra;

$S$  = área da superfície de contato da placa = 20,25 cm<sup>2</sup>;

Espessura da amostra = 4mm = 0,4 cm

No caso das amostras com substrato de aço AISI316L,  $\rho_{amostra} = 73 \times 10^{-3} \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  (valor típico do AISI316L [34]), logo:

$R_{amostra} = 1,44 \times 10^{-3} \text{ m}\Omega$ , que é um valor desprezível nos cálculos de RCI.

No caso da grafita,  $\rho_{amostra} = 1,5 - 50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  (valor típico de grafita para placas separadoras, conforme Tabela 15). A resistividade da amostra de grafita especificamente utilizada na presente dissertação foi estimada em cerca de 4,5 m $\Omega\cdot\text{cm}$ , logo  $R_{amostra} = 0,09 \text{ m}\Omega$ , podendo-se desprezar esta parcela no cálculo de RCI. Para determinar o valor de  $2 \times R_{C-Cu}$  na equação (16), um ensaio de calibração foi conduzido, onde apenas uma folha de carbono foi ensaiada entre as duas placas de cobre em função da pressão aplicada.

E assim temos:

$$2 \times (R_{C-Cu}) = R_o \quad (17).$$

Onde  $R_o$  representa a contribuição da folha de carbono na medição da RCI.  $R_o$  varia com a pressão de compactação. Entre 10 e 500 N/cm<sup>2</sup> ela variou entre 2,6 e 0,08 m $\Omega$ , o que equivale a uma resistência de contato interfacial normalizada "folha de carbono - placa de cobre" variando entre 26 e 0,8 m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ .

A RCI pode ser calculada da seguinte forma:

$$RCI = \frac{R_{total} - R_o}{2} \times S \quad (18).$$

#### 4.1.2 Ensaio de corrosão sem polarização

Nestes ensaios, realizados segundo o procedimento adotado por Silva et al. [17], procurou-se verificar eventuais alterações da RCI em função do "envelhecimento" do material por imersão das placas em soluções simulando as condições vigentes junto ao catodo e ao anodo de uma pilha do tipo PEM, em potencial de circuito aberto, isto é, sem polarização. Utilizou-se uma solução aquosa de  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, em um banho térmico com borbulhamento de  $H_2$ , para simulação das condições reinantes no anodo e de  $O_2$  para as do catodo [17]. A temperatura do banho era mantida a  $60^\circ C$  durante o período das 08:00 h às 16:00 h e deixada esfriar até a temperatura ambiente ( $22 - 28^\circ C$ ) nos demais horários e nos finais de semana. A fotografia do aparato e da célula de medição empregados é apresentada na Figura 24. O potencial de corrosão em circuito aberto das amostras era continuamente monitorado, em referência a um eletrodo de calomelano saturado conectado através de um tubo em U (ponte salina), de forma a se detectar variações que pudessem ser associadas com processos de corrosão. Amostras de placas foram retiradas da solução para medições de RCI após 310 horas. Antes de serem levadas ao ensaio de RCI, as amostras sofriam uma limpeza leve padronizada que consistia em um jato de água deionizada seguido de jato de ar quente. O tempo decorrido entre a retirada das amostras do ensaio de corrosão e a realização dos ensaios de RCI era sempre menor que 1 (uma) hora. Como será visto nesta dissertação, esta informação pode ser relevante em alguns casos, dada a possibilidade de alteração da superfície da amostra e da RCI devido à oxidação ao ar ao longo do tempo.

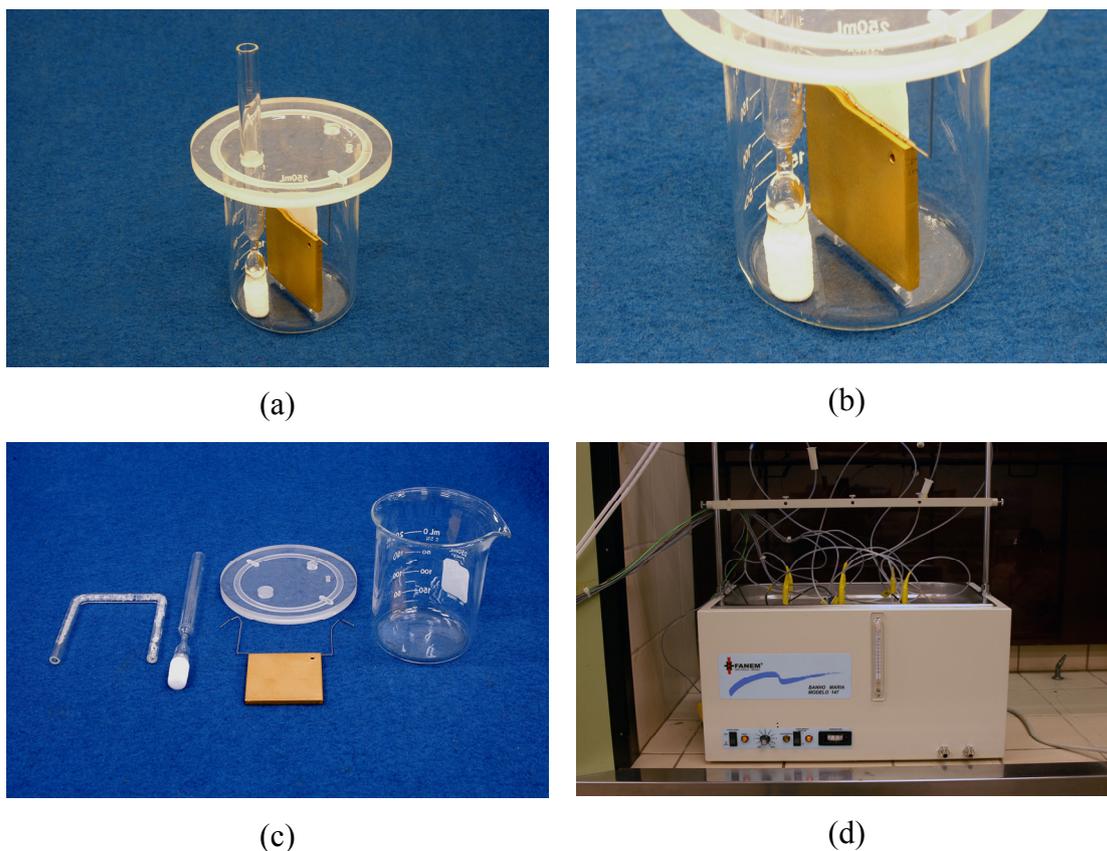


Figura 24 – Aparato utilizado para os ensaios de corrosão; (a) célula de ensaio, (b) detalhe da célula, (c) cada componente para formação da célula e uma placa para ensaio e (d) banho termostático.

#### 4.1.3 Ensaios de corrosão com polarização

Curvas de polarização foram realizadas com amostras em solução igual à utilizada para os ensaios descritos no item 4.1.2 e também em solução aquosa mais ácida, de acordo com procedimento mais usualmente adotado em trabalhos do DoE [24, 26], ou seja, 1 M  $H_2SO_4$  + 2 ppm de  $F^-$ ,  $pH \approx 0$ . Os objetivos principais destes ensaios foram: i) avaliar as correntes de corrosão nos potenciais típicos de operação do catodo e do anodo de uma PEM e ii) avaliar a degradação da RCI devido à polarização potencioestática por aproximadamente 6 h nos potenciais que simulam a operação do anodo e do catodo, de acordo com procedimento do DoE [24, 26]. Nos ensaios de polarização foi adotada a seguinte sistemática: após a imersão da amostra na solução e estabilização por 15 minutos, efetuava-se a polarização potenciodinâmica crescente no intervalo de  $-200m V_{ECS}$  a  $+800m V_{ECS}$ , com velocidade de varredura de  $0,33 mV/s$ ,

após o que a amostra era polarizada potenciostaticamente por 6 h no potencial de -100 mV<sub>ECS</sub> ou de +600 mV<sub>ECS</sub>, dependendo de se tratar de uma simulação da condição do anodo ou do catodo da PEM. A área de exposição da amostra era de 49,5 cm<sup>2</sup>. Um maior detalhamento da sistemática dos ensaios de polarização é apresentado juntamente com a descrição dos resultados (item 5.3.2).

#### **4.1.4 Ensaios de caracterização química e metalográfica dos materiais e medições de rugosidade superficial**

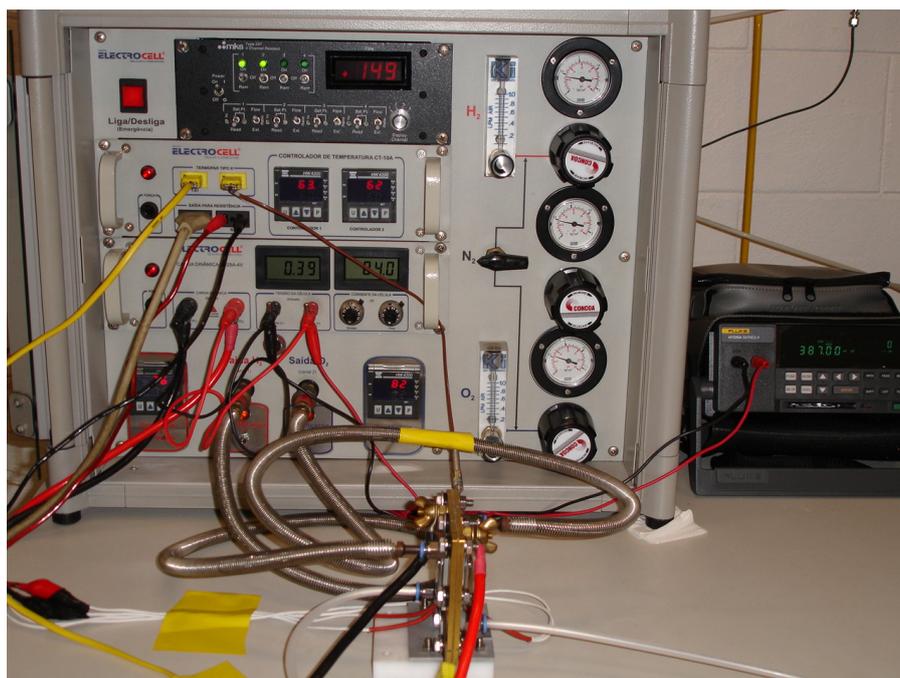
Foram realizadas análises químicas quantitativas do substrato das placas sem recobrimento (AISI316L) e análises químicas semi-quantitativas obtidas por sonda EDS acoplada em microscópio eletrônico de varredura das superfícies das amostras recobertas. O aspecto superficial foi caracterizado por fotomicrografias em microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo LEO 940A. Foram também registrados os aspectos metalográficos por microscopia ótica (microscópio ótico metalográfico Olympus, modelo GX71), de seções transversais das amostras recobertas. A dureza dos recobrimentos foi medida na escala Vickers com carga de 10 g. A rugosidade superficial das placas foi medida com rugosímetro Taylor-Hobson, modelo Surtronic 3<sup>+</sup>, código 112-1590.

#### 4.1.5 Desempenho (Montagem de pilha experimental)

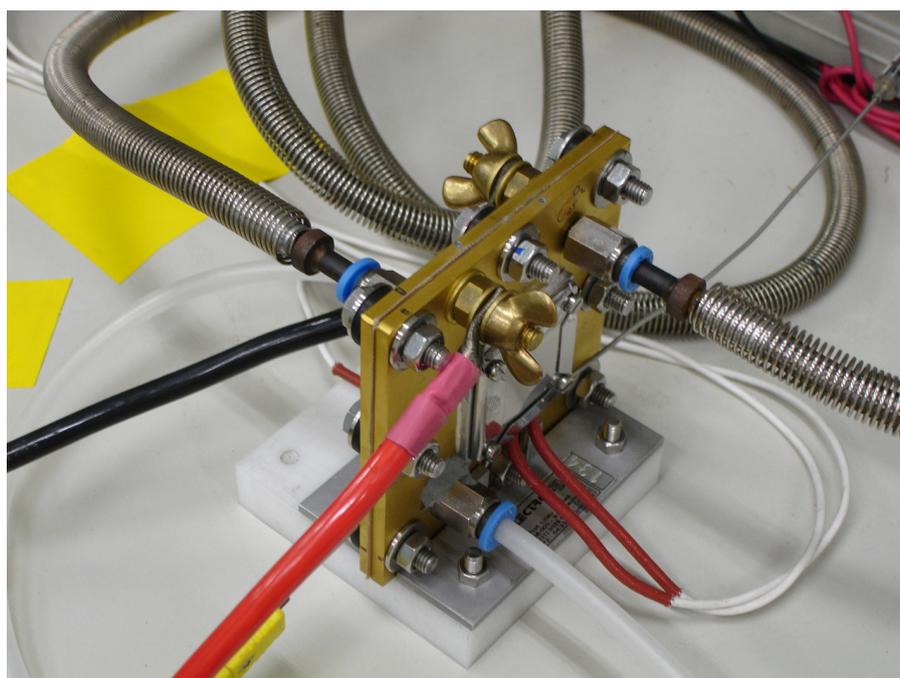
Os estudos de desempenho foram efetuados mediante a avaliação comparativa dos comportamentos elétrico e eletroquímico de duas pilhas a combustível unitárias com eletrólitos de membrana polimérica. Ambas as pilhas a combustível unitárias possuem as mesmas dimensões úteis, utilizam o mesmo tipo de conjugado eletrólito-eletródos (CEE), utilizam idênticas cargas de catalisadores platínicos anódicos ( $0,4 \text{ mg/cm}^2$ ) e catódicos ( $0,6 \text{ mg/cm}^2$ ) e foram simultaneamente produzidas sob as mesmas condições de montagem e fixação dos componentes, diferindo-se apenas pelo material empregado nas placas que comprimem o CEE – num caso utilizaram-se tradicionais placas de grafita e, no outro caso, as placas foram de aço AISI316L com recobrimento escolhido dentre os diversos tipos avaliados as quais são as placas iniciadoras e finalizadoras das respectivas pilhas unitárias, e não propriamente placas separadoras, uma vez que não separam pilhas unitárias adjacentes. Esta abordagem é adequada para estudos iniciais, uma vez que os novos e potenciais materiais para placas separadoras devem primeiramente se mostrar adequados à confecção de placas iniciais e terminais de pilhas a combustível de membrana polimérica, visto que estas são mais simples do ponto de vista construtivo. Da mesma forma, os tipos e dimensões (projeto) dos canais existentes nestas placas são idênticos para as duas pilhas consideradas. A Figura 25 apresenta o aparato experimental utilizado na avaliação de desempenho destas pilhas a combustível. As condições operacionais empregadas durante os ensaios foram:

- Temperatura:  $60 - 65^\circ\text{C}$ ;
- Alimentação com gases analíticos (99,99%): hidrogênio e oxigênio;
- Pressão típica dos gases alimentados: 0,5 bar;
- Razão (vazão de oxigênio)/(vazão de hidrogênio): 1,5;
- Condições saturadas de umidificação dos gases.

Ambas as pilhas a combustível unitárias passaram por um processo de ativação de seus eletrocatalisadores e que também visou garantir elevados graus de umidificação dos respectivos eletrólitos. Após esta etapa as células unitárias operaram continuamente, sob as condições operacionais supracitadas, num nível de potencial de cerca de 0,60 V, mediante a fixação da corrente solicitada por uma carga resistiva nos respectivos valores apropriados. As variações de potencial foram continuamente monitoradas, de forma a caracterizar elétrica e eletroquimicamente as células consideradas.



(a)



(b)

Figura 25 – Aparato experimental utilizado na avaliação de desempenho das pilhas unitárias; a) bancada de testes eletroquímicos para células a combustível unitárias ELECTROCELL Modelo BCT50W, b) pilha unitária com placas separadoras de aço AISI316L recobertas com nitreto de titânio.

## 5 Resultados

### 5.1 Observações metalográficas e microanálise química

A Figura 26 apresenta as micrografias, com ampliação original de 1000X, das amostras observadas no microscópio eletrônico de varredura, antes de serem submetidas aos ensaios (como recebidas).

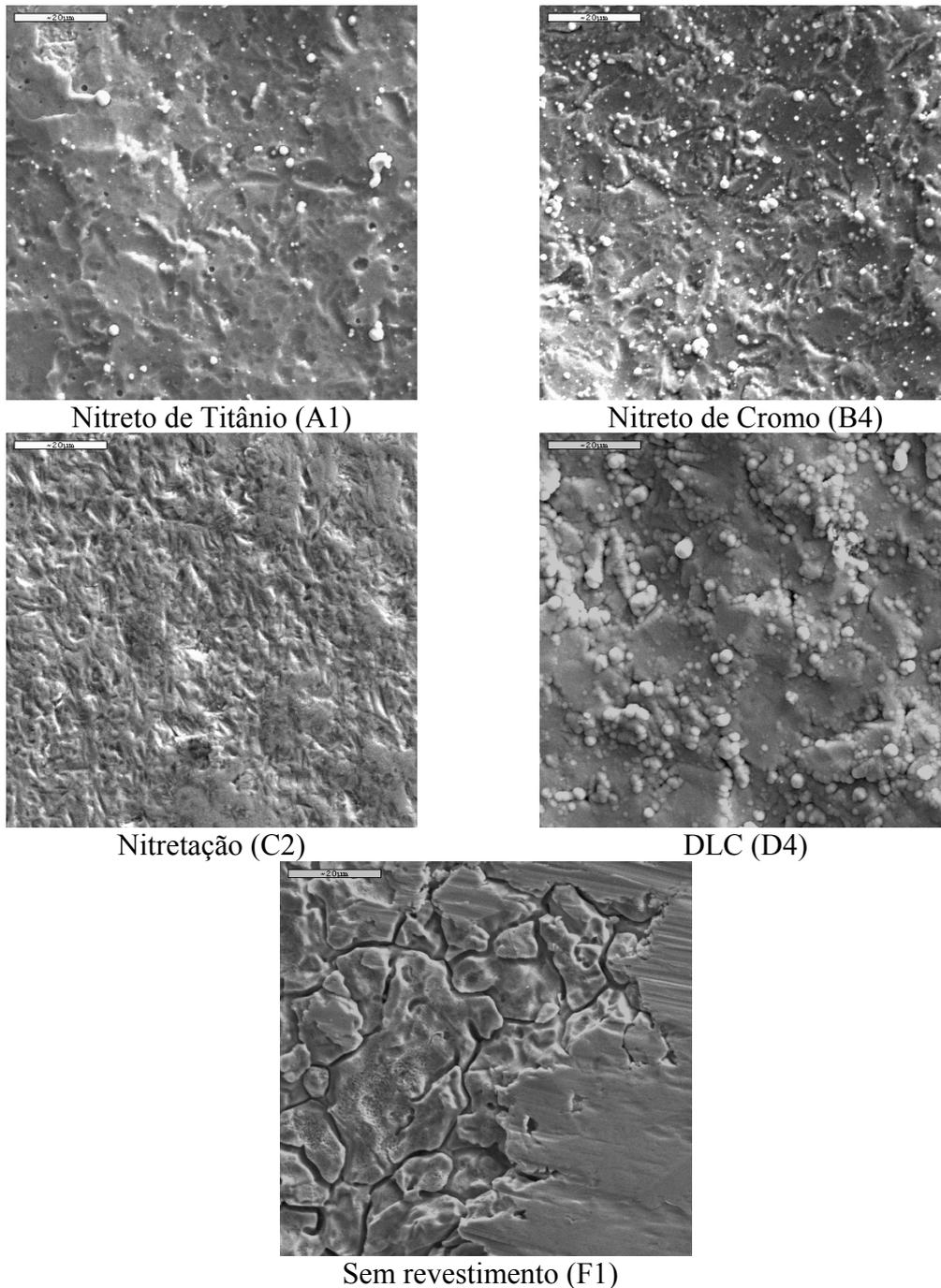


Figura 26 – Superfície das amostras dos quatro tipos de revestimentos e de uma amostra sem revestimento. Microscópio eletrônico de varredura (MEV), ampliação original de 1000X (barra = 20 µm).

A Figura 27 apresenta os resultados de análise química elementar obtida por EDS (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) do material original (aço AISI316L) sem revestimento e de exemplares do aço revestido por nitreto de titânio e nitreto de cromo.

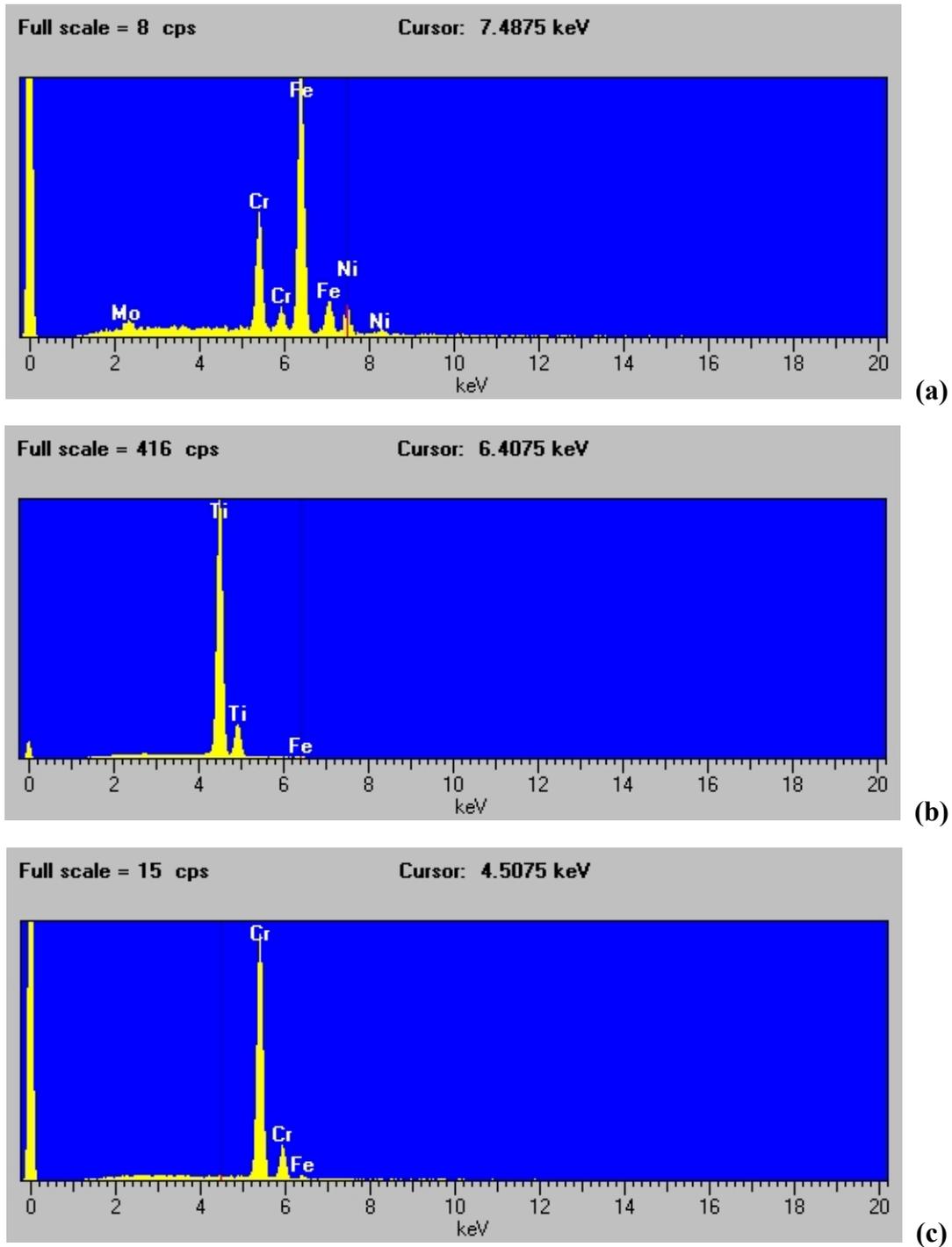


Figura 27 – Análise química elementar obtida por EDS de amostras características dos sistemas: (a) aço AISI316L sem revestimento, (b) aço AISI316L revestido com nitreto de titânio, e (c) aço AISI316L revestido com nitreto de cromo.

Na Figura 26 observa-se apenas uma maior heterogeneidade espacial da superfície recoberta com DLC. A amostra recoberta com nitreto de titânio e aquela obtida por nitretação apresentaram maiores graus de uniformidade aparente dos revestimentos considerados. O aspecto granular observado na superfície da amostra sem revestimento deve ser decorrente do processo de fabricação e acabamento, uma vez que este aspecto estava presente em todas estas amostras.

A Figura 27 mostra que, em todos os casos, os principais elementos de liga ou constituintes dos revestimentos foram detectados.

Adicionalmente, a Tabela 6 apresenta os resultados da análise química quantitativa das placas de aço sem recobrimento utilizadas nesta dissertação. Os resultados encontrados estão de acordo com a especificação de composição química do aço AISI316L (ver Tabela 4), salvo uma pequena discrepância no teor de carbono.

Tabela 6 – Composição química das placas de aço AISI316L utilizadas neste trabalho.

<b>Elementos</b>	<b>C (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
<b>Amostra Aço Inox</b>	0,039	1,5	0,36	16,8	10,0	0,034	0,008	2,1

A Figura 28 apresenta detalhes, obtidos por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura da interface entre o substrato (aço AISI316L) e os recobrimentos empregados.

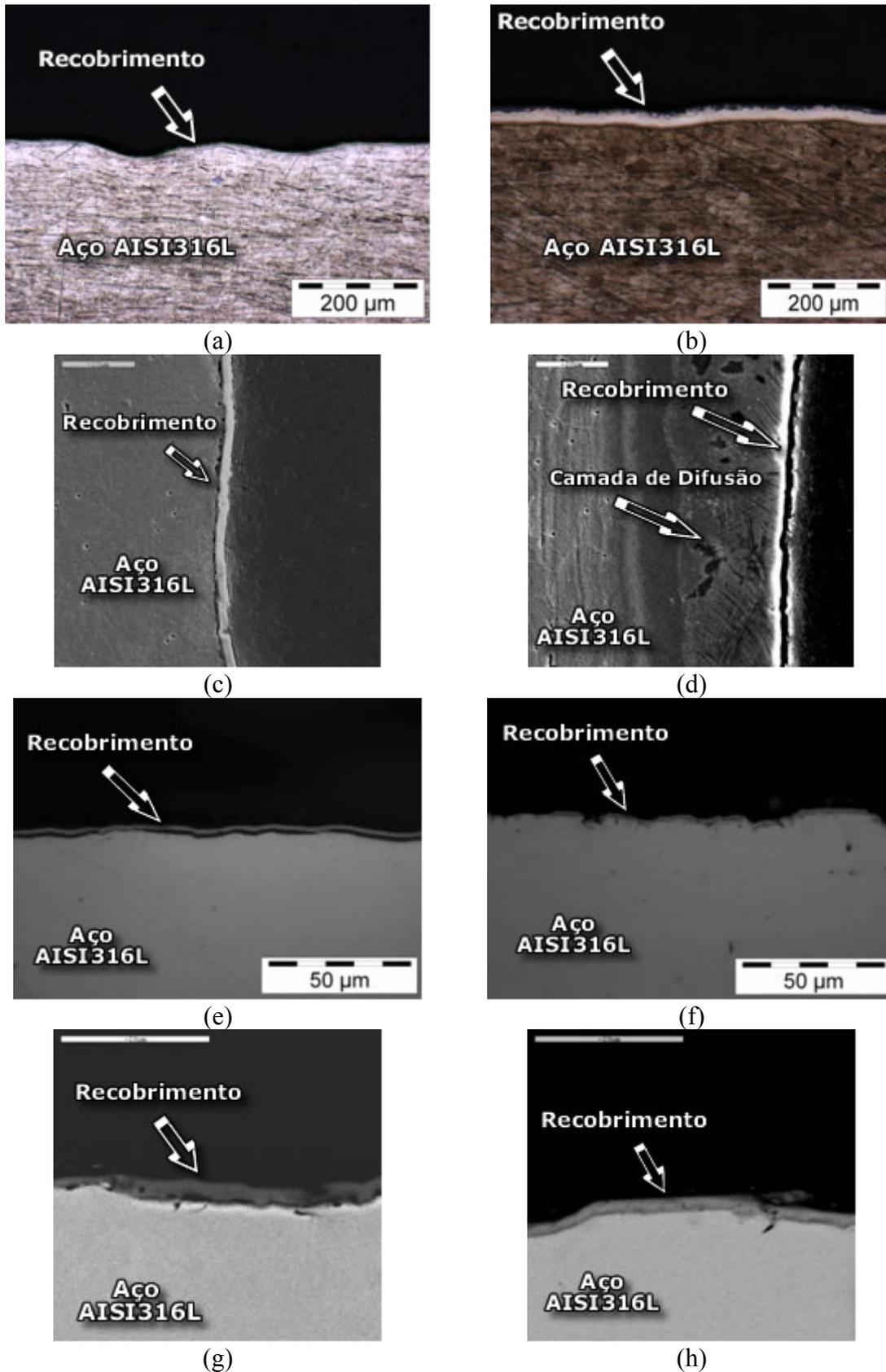


Figura 28 – Fotomicrografias (microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV)) apresentando detalhes da interface entre o substrato (aço AISI316L) e os recobrimentos empregados: (a) DLC (MO); (b) nitretada (MO); (c) DLC (MEV); (d) nitretada (MEV); (e) nitreto de titânio (MO); (f) nitreto de cromo (MO); (g) Nitreto de titânio (MEV); (h) Nitreto de cromo.

A título de informação, apresentam-se, na Tabela 7, os valores típicos de microdureza para os recobrimentos de nitreto de titânio, nitreto de cromo e DLC, utilizados nesta dissertação, conforme reportado na literatura [35, 36, 37]. Apresenta-se também, na mesma tabela, a microdureza efetivamente medida em uma das amostras com recobrimento por nitretação. Não foram efetuadas medições em amostras dos demais recobrimentos devido às dificuldades causadas pela pequena espessura dos recobrimentos. Observa-se que todos os tipos de recobrimento utilizados apresentam, tipicamente, durezas elevadíssimas. Para a aplicação em pauta, a relevância desta informação está relacionada unicamente a eventuais correlações entre RCI e dureza do material. Como todos os recobrimentos são muito duros, o parâmetro dureza deve ter importância secundária na explicação das diferenças de RCI encontradas entre os diferentes tipos de recobrimentos.

Tabela 7- Valores típicos de microdureza.

<b>Revestimento</b>	<b>Microdureza (HV)</b>	<b>Ref.</b>
Nitreto de Titânio	2000	[35]
Nitreto de Cromo	1100	[36]
DLC	1020 - 3800	[37]
Nitretação	940	[Este trabalho]

Sumarizando a caracterização do aço AISI316L, a Tabela 8 exhibe as principais características físico-químicas deste material que são relevantes à sua aplicação em placas separadoras [38].

Tabela 8 – Principais características físico-químicas típicas do aço AISI316L.

<b>Propriedade</b>	<b>Aço AISI316L</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8,0
Condutividade Térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	13,39
Resistividade Elétrica (μΩ.cm)	73
Coefficiente Médio de Expansão 20 – 425°C (μm/(m)(°C))	17,5
Módulo de Elasticidade 10 <sup>4</sup> MPa	19,3
Resistência Mecânica (Limite de ruptura) - (MPa)	480

## 5.2 Resistência de contato interfacial

São apresentados, a seguir, os resultados de RCI em função da pressão aplicada obtidos em amostras de placas de aço inoxidável AISI316L recobertas com os 4 (quatro) tipos de revestimentos utilizados, amostras de placas não revestidas e em uma placa de grafita, tomada como referência. Em todos os casos, os valores reportados foram os obtidos no ciclo de pressão crescente, sob corrente igual a 1 A. As Figuras 29 a 33 apresentam os resultados obtidos nas amostras como recebidas, bem como o desvio padrão obtido nos ensaios. Para cada tipo de material, foram ensaiadas 6 (seis) amostras. A Figura 34 mostra o resultado do mesmo ensaio conduzido em uma amostra de grafita utilizada em placas separadoras. Observa-se que a RCI decresce exponencialmente com o aumento da pressão aplicada, em acordo com a equação (12), apresentada no item 3.3. Dentre as amostras metálicas, apenas as com recobrimentos de nitreto de titânio (A) e nitreto de cromo (B) apresentam valores de RCI próximos à meta de 20 mΩ.cm<sup>2</sup> ou menor, a 140 N/cm<sup>2</sup>, ao passo que as demais apresentam valores muito superiores. Por isto, as amostras recobertas por nitretação (C) ou recobertas com DLC (D) não foram incluídas nas séries de ensaios de corrosão. As amostras sem recobrimento (F) foram incluídas principalmente para comparação.

É importante ressaltar que todos os ensaios de RCI reportados nesta dissertação foram realizados utilizando-se papel carbono marca BALLARD modelo P50T, espessura de 110 μm a 15 kg/cm<sup>2</sup>. Papéis carbono de especificações diferentes podem resultar em valores de RCI substancialmente diferentes, como pode ser observado em

ensaios exploratórios no decorrer dos trabalhos. Maiores detalhes podem ser vistos no Anexo I.

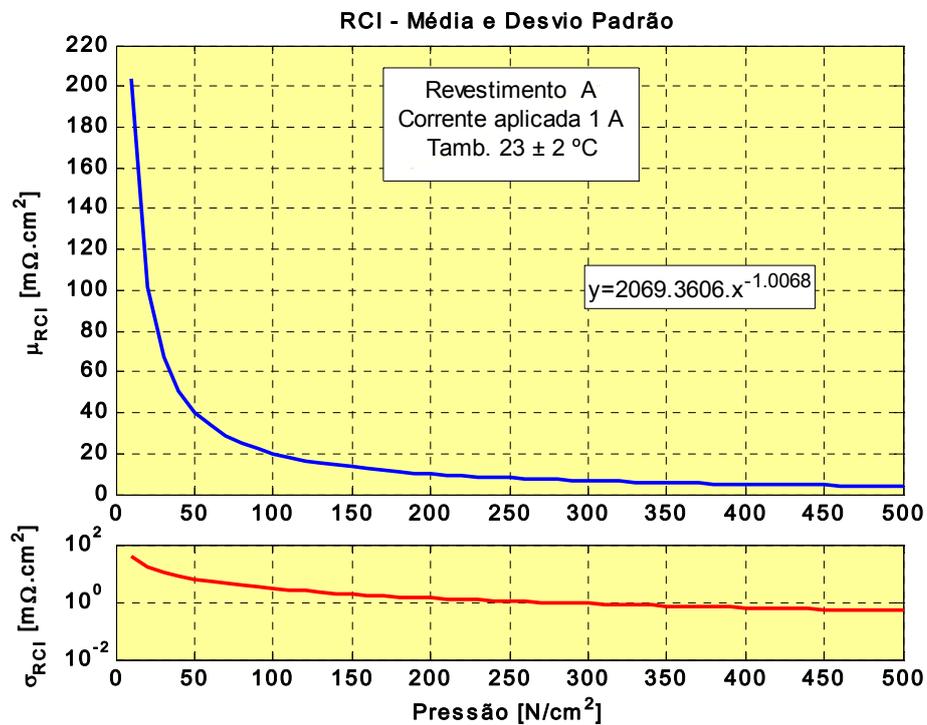


Figura 29 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento A (nitreto de titânio).

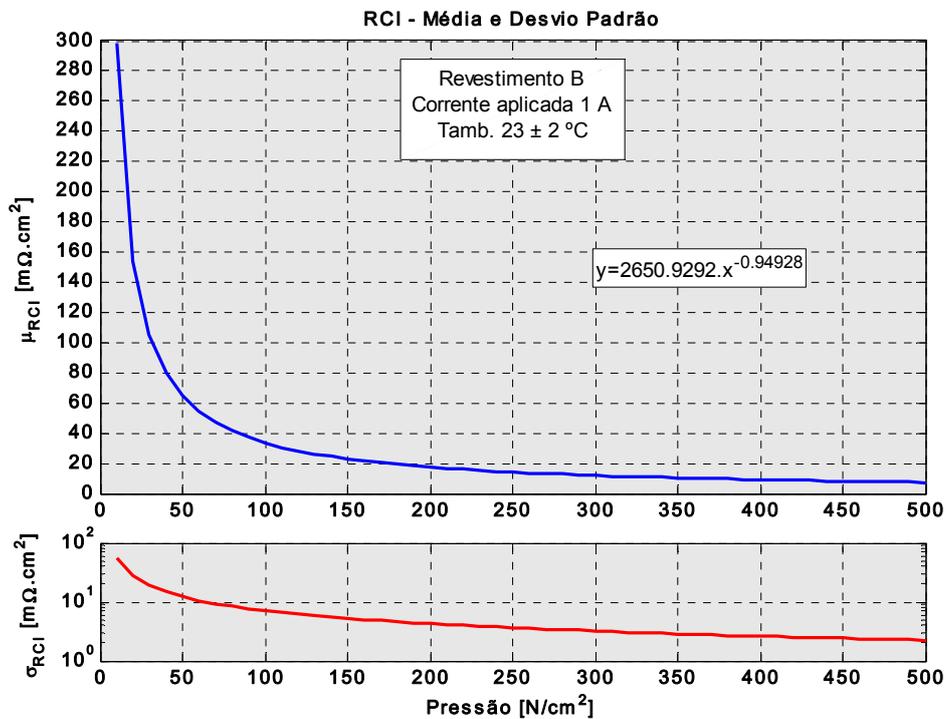


Figura 30 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento B (nitreto de cromo).

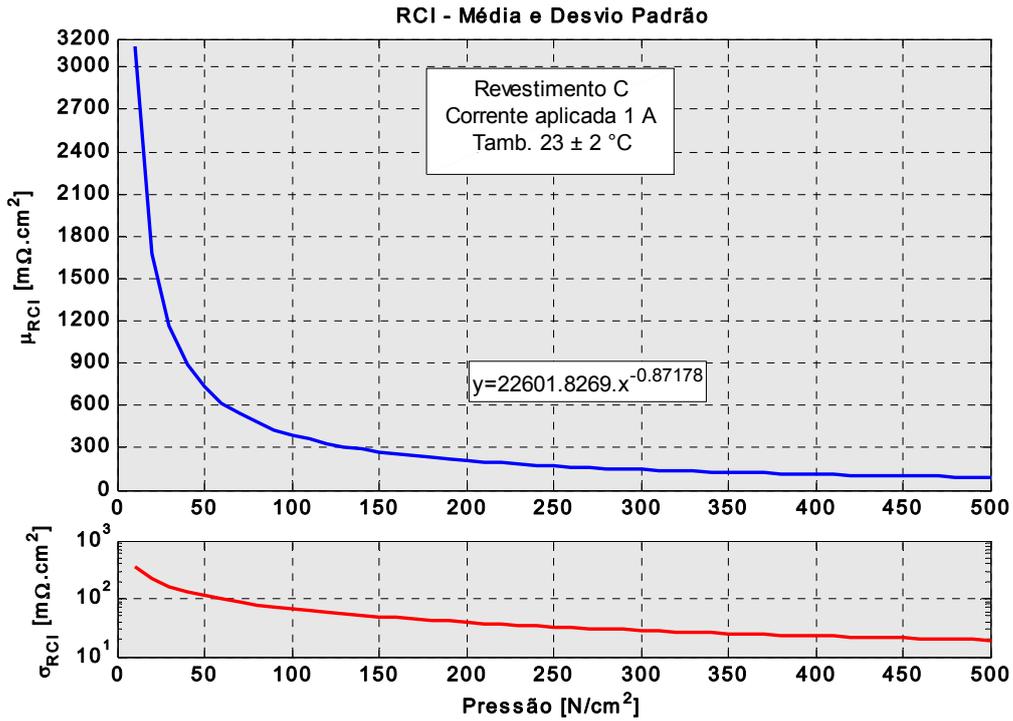


Figura 31 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento C (nitretação).

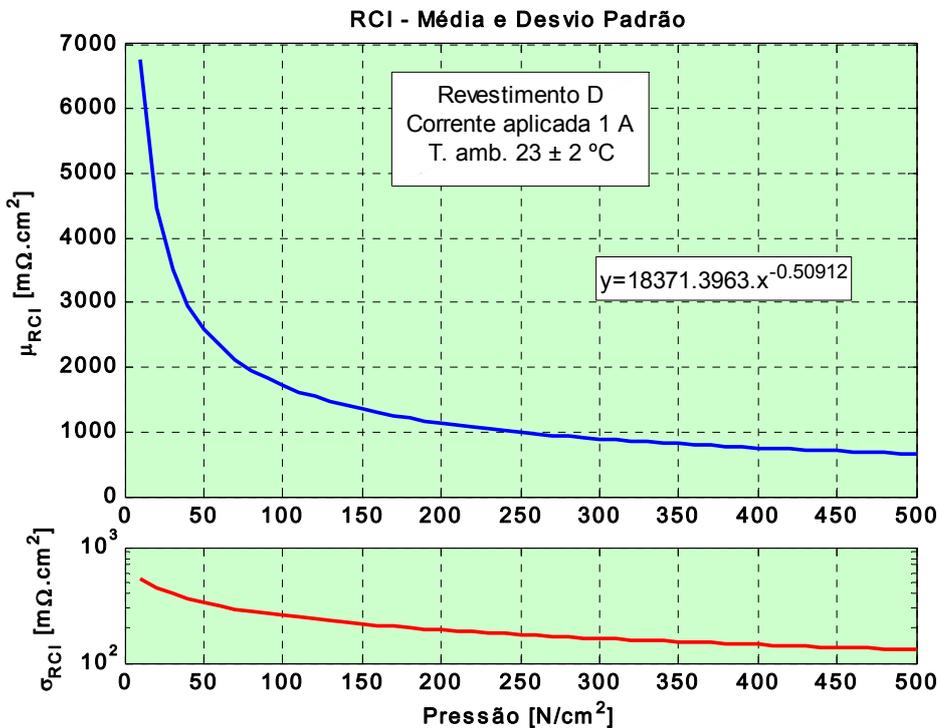


Figura 32 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras com revestimento D (DLC).

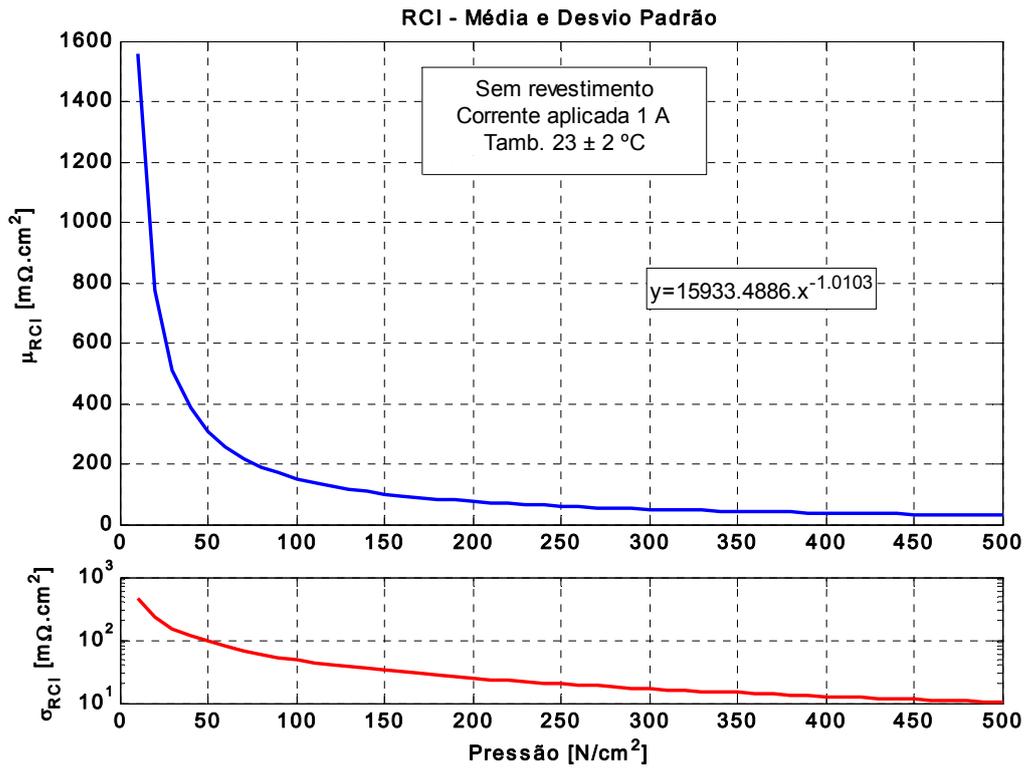


Figura 33 – Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada. Média e desvio padrão de 6 (seis) amostras de aço AISI316L sem revestimento (amostras F).

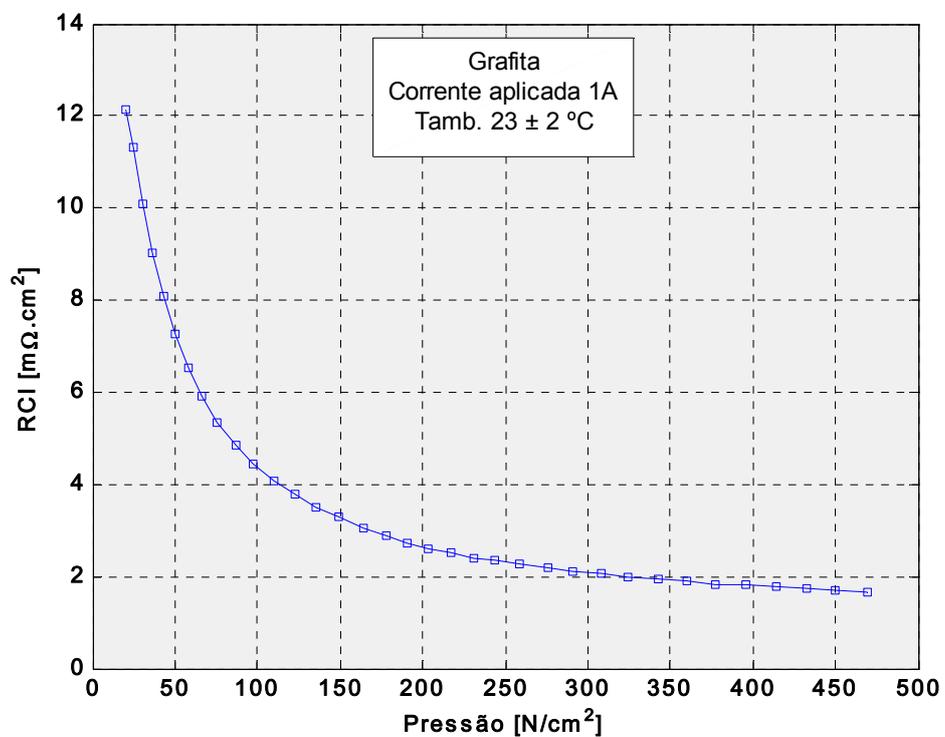


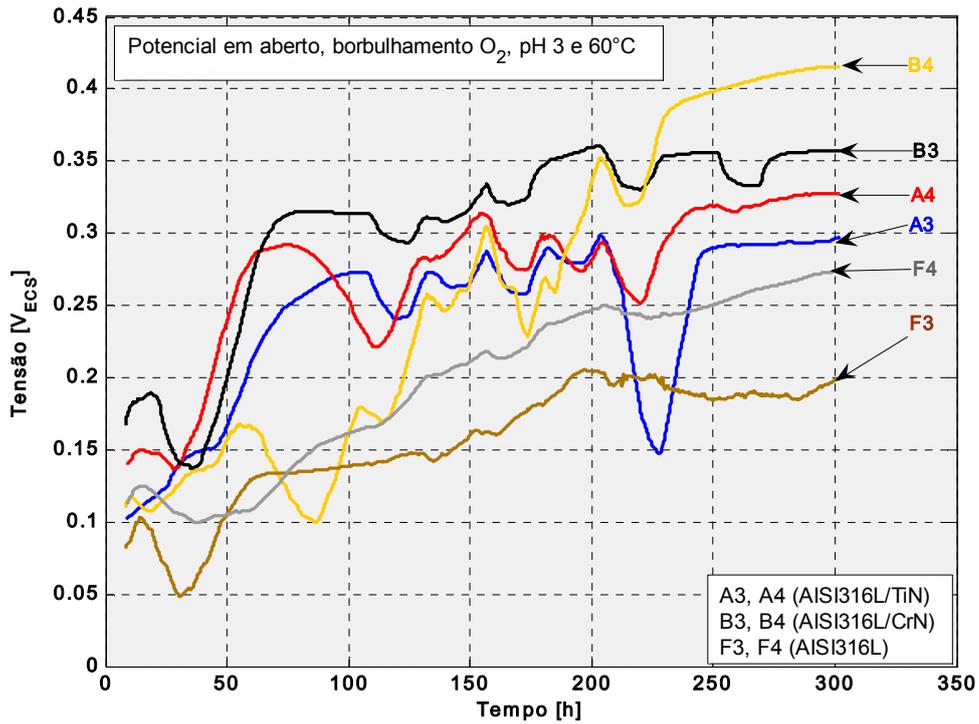
Figura 34 - Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada na amostra de grafita.

### **5.3 Ensaios de corrosão**

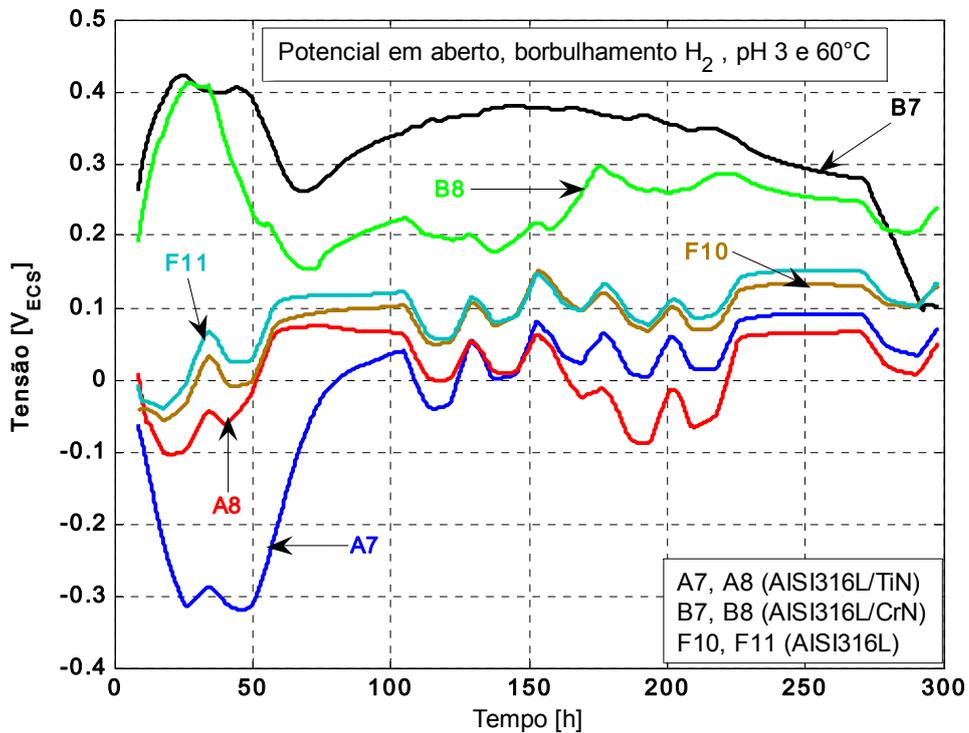
#### **5.3.1 Ensaios de corrosão sem polarização**

##### **5.3.1.1 Ensaios em solução com $10^{-3}$ M $H_2SO_4$ + $1,5 \times 10^{-4}$ M HCl + 15 ppm HF**

Estes ensaios foram realizados por imersão das amostras, durante 310 h, em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF [17], pH = 3, 60°C. Durante o ensaio, a solução era borbulhada com  $O_2$ , para simular as condições do catodo na pilha a combustível, ou com  $H_2$ , para simular as condições do anodo. A Figura 35 mostra a evolução do potencial de corrosão de amostras A (nitreto de titânio), B (nitreto de cromo) e sem revestimento (F) ao longo do ensaio. Como era de se esperar, os potenciais tendem a se estabilizar em valores mais altos com o borbulhamento de  $O_2$  do que com o borbulhamento de  $H_2$ . Além disto, nota-se que as amostras revestidas com nitreto de cromo se estabilizam em potenciais mais elevados que as demais amostras sob ambas as condições avaliadas, muito embora a distância em relação às demais amostras seja mais significativa sob condições oxidantes. As grandes oscilações de potencial observadas estão principalmente associadas às variações de temperatura, uma vez que a solução era deixada resfriar até a temperatura ambiente após o expediente e nos finais de semana.



(a)



(b)

Figura 35 - Evolução do potencial de corrosão ao longo do tempo em ensaios de imersão em solução  $10^{-3} M H_2SO_4 + 1,5 \times 10^{-4} M HCl + 15 \text{ ppm } HF$ , pH = 3,  $60^\circ C$ : (a) com borbulhamento de  $O_2$  (simulação do catodo); (b) com borbulhamento de  $H_2$  (simulação do anodo).

A observação visual das amostras ao final dos ensaios com borbulhamento de O<sub>2</sub> mostrou apenas um leve aumento do brilho das superfícies, semelhante ao resultado de uma limpeza química. Além disso a análise de metais dissolvidos na solução e as observações das superfícies das amostras ao microscópio mostraram que a corrosão havia sido desprezível em todas as amostras. Observações similares foram feitas ao final dos ensaios com borbulhamento de H<sub>2</sub>, sendo que, neste caso, observou-se um manchamento das amostras A (nitreto de titânio).

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise química, através da medição em espectrometria de absorção atômica, da solução ácida ao final dos ensaios de envelhecimento nas condições catódica e anódica, para determinação dos teores de íons de Fe, Cr, Mo, Ni e Ti. Apresenta-se também uma estimativa da corrente média de corrosão durante os ensaios. Esta estimativa foi feita a partir da quantidade de metal em solução ao final do ensaio, utilizando-se a equação (19) da lei de Faraday para a eletrólise:

$$m = Eq \times \frac{Q}{F} \quad (19);$$

derivando-se daí a equação:

$$I = m \times \frac{\left( \frac{F}{Eq} \right)}{t} \quad (20);$$

onde,

m = massa de metal dissolvido (g), calculado pela soma das quantidades de íons metálicos na solução ao final do ensaio;

Eq = equivalente-grama do metal (g);

Q = carga elétrica resultante da dissolução do metal (Coulombs);

$F =$  Constante de Faraday = carga elétrica resultante da dissolução de cada equivalente-grama de metal = 96.487,0 Coulombs;

$I =$  corrente de dissolução (A);

$t =$  tempo de ensaio (segundos)

Os detalhes das estimativas são apresentados no Anexo II.

Tabela 9 – Análise química da solução ácida ao final dos ensaios de envelhecimento por 310 h (imersão em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 60°C) e estimativas das correntes de corrosão durante os ensaios.

Amostra	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mo (mg/l)	Ni (mg/l)	Ti (mg/l)	Corrente ( $\mu A/cm^2$ )	Tipo de ensaio (simulação)
A3	< 1	< 1	< 1	< 1	*	< 0,18	catodo
A4	< 1	< 1	< 1	< 1	*	< 0,18	catodo
B3	< 1	< 1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
B4	< 1	< 1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
F3	< 1	< 1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
F4	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
A7	1	5	< 1	< 1	3	< 0,22	anodo
A8	< 1	4	< 1	< 1	4	< 0,22	anodo
B7	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo
B8	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo
F10	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo
F11	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo

Notas:

O volume de solução no becher de ensaio era de 0,20 litros. A superfície exposta das amostras era de 40,5 cm<sup>2</sup>.

\* Não medido

\*\* Não aplicável

As Figuras 36 e 37 mostram os resultados dos ensaios de RCI após os ensaios de corrosão sem polarização descritos acima. As amostras revestidas com nitreto de titânio (A) e nitreto de cromo (B) não apresentaram degradação significativa da RCI. Até pelo contrário, o que se verificou foi ligeira diminuição da RCI em quase todos os casos. As exceções foram as amostras de nitreto de cromo em condições de simulação do anodo, mas nestes casos os acréscimos de RCI foram irrelevantes, de tal forma que, para efeito

prático, pode-se considerar sem variações. As amostras de aço sem revestimento (F) tiveram um comportamento mais errático: uma amostra não se alterou enquanto que duas outras tiveram, respectivamente, duplicação e redução à metade do valor da RCI a 140 N/cm<sup>2</sup>.

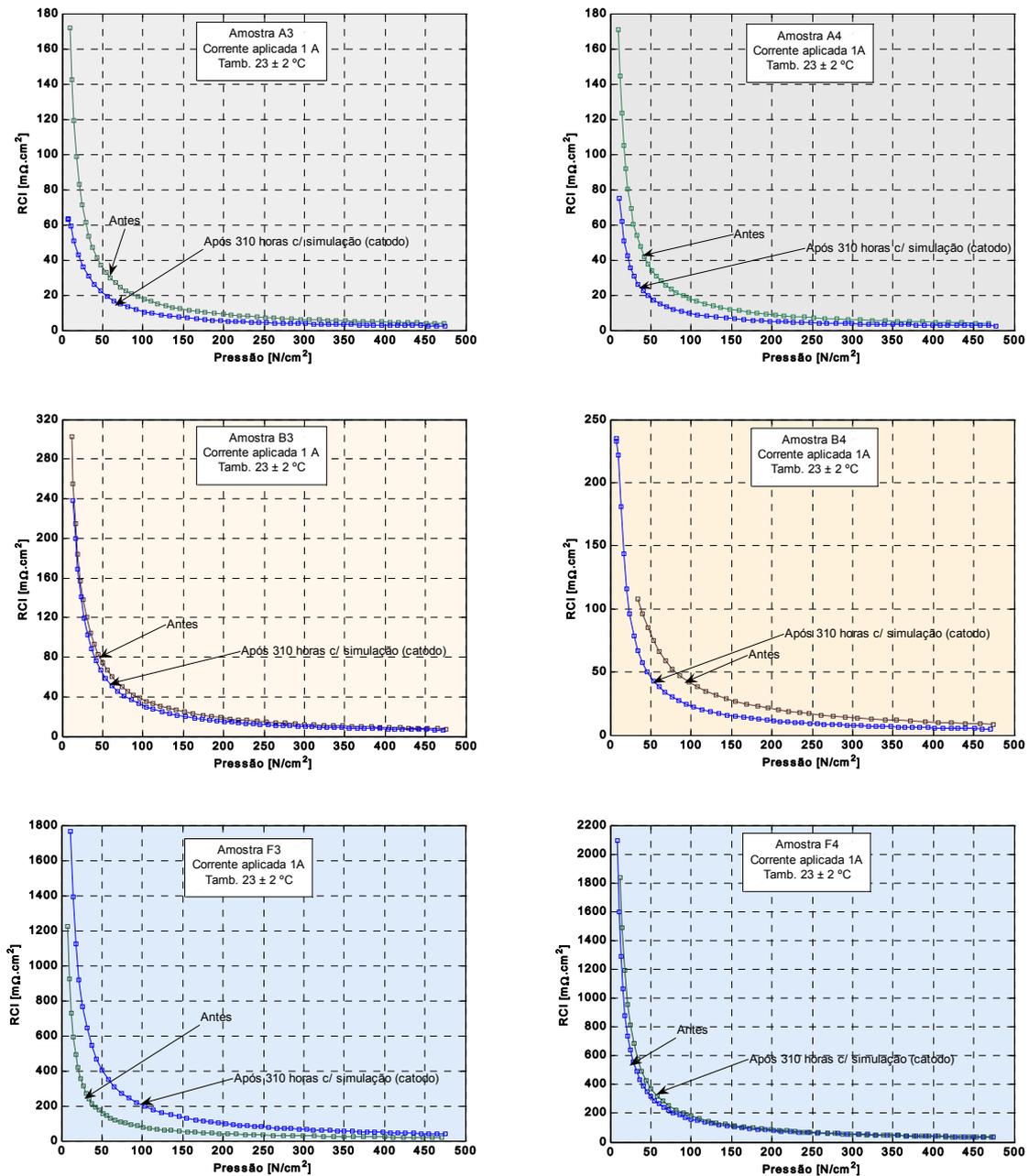


Figura 36- Ensaio de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução  $10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M  $\text{HCl}$  + 15 ppm HF, pH = 3,  $60^\circ\text{C}$ , com borbulhamento de  $\text{O}_2$  (simulação do catodo), por 310h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento.

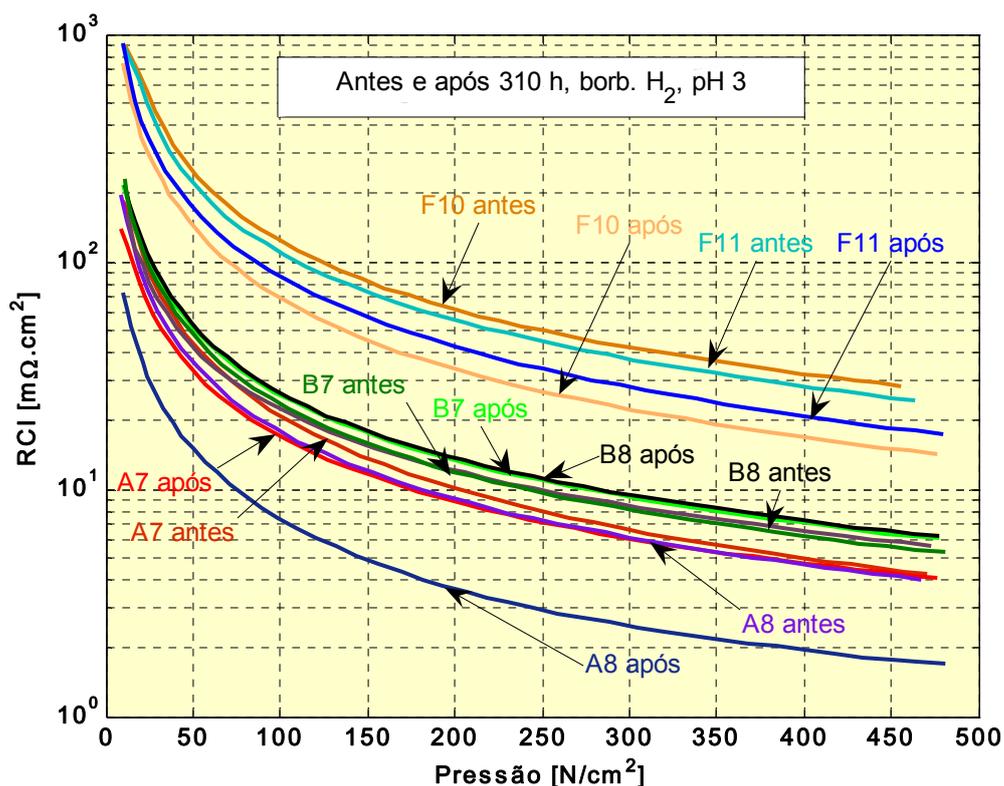


Figura 37 - Ensaio de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução  $10^{-3}$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 60°C, com borbulhamento de H<sub>2</sub> (simulação do anodo), por 310 h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento.

### 5.3.1.2 Ensaio exploratório de corrosão com aumento da severidade da solução descrita em 5.3.1.1

A partir dos resultados obtidos com a solução  $10^{-3}$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, dois ensaios exploratórios foram realizados seguindo o mesmo procedimento, mas com soluções potencialmente mais agressivas, derivadas daquela. Objetivou-se com isto obter uma melhor compreensão da relação entre a corrosão da amostra e a RCI resultante. Em um caso, o teor de HCl (e portanto de cloreto) foi multiplicado por 100, sendo efetuado um borbulhamento com O<sub>2</sub>. No outro caso, os teores de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e de HCl foram multiplicados por 1000, sendo efetuado um borbulhamento com H<sub>2</sub>. As Figuras 38 e 39 mostram os resultados das medições de RCI antes e após os ensaios.

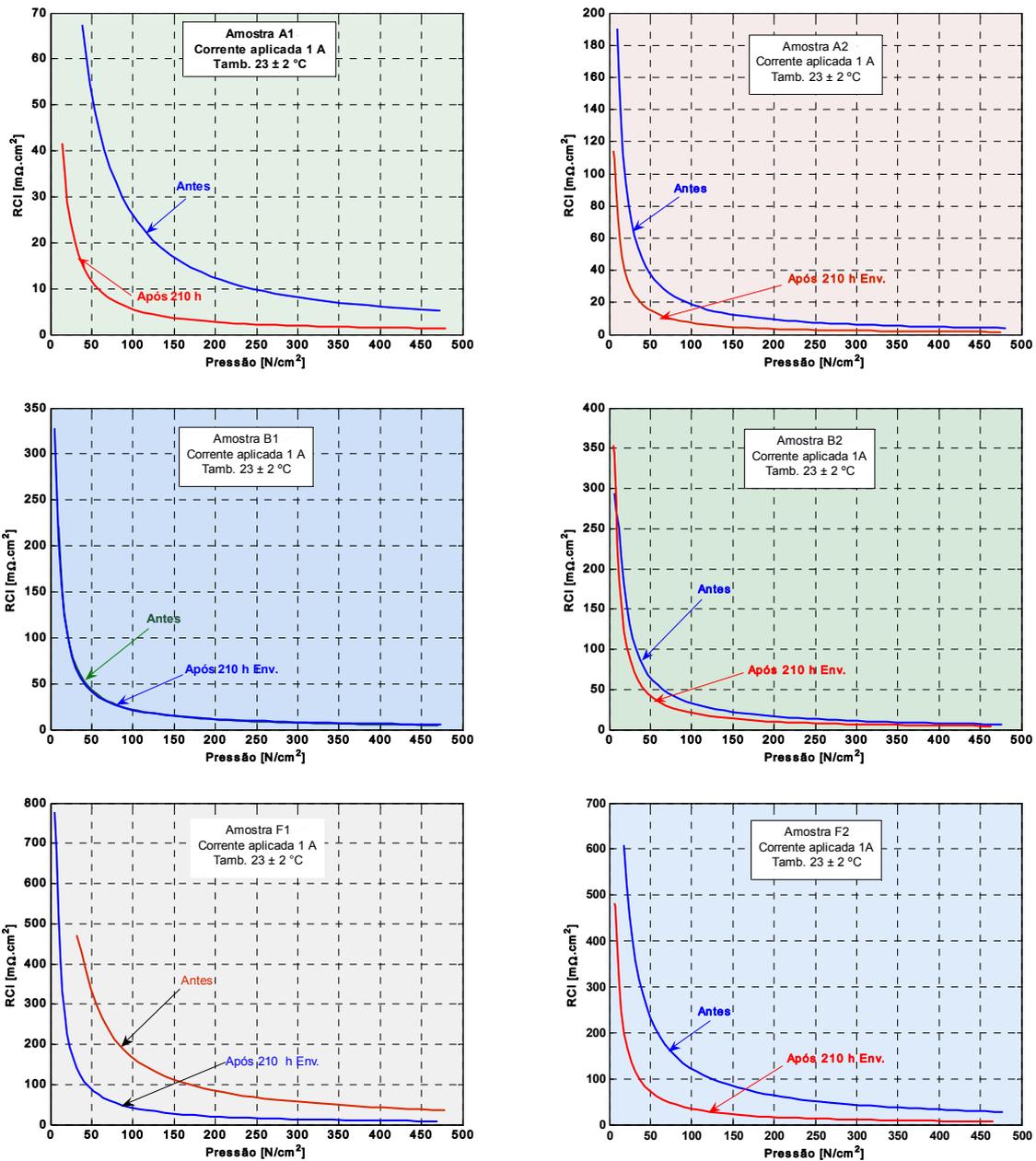


Figura 38 - Ensaio de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução  $10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1,5 \times 10^{-2}$  M  $\text{HCl}$  + 15 ppm HF, pH <2,  $60^\circ\text{C}$ , com borbulhamento de  $\text{O}_2$  (simulação do catodo), por 220 h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento.

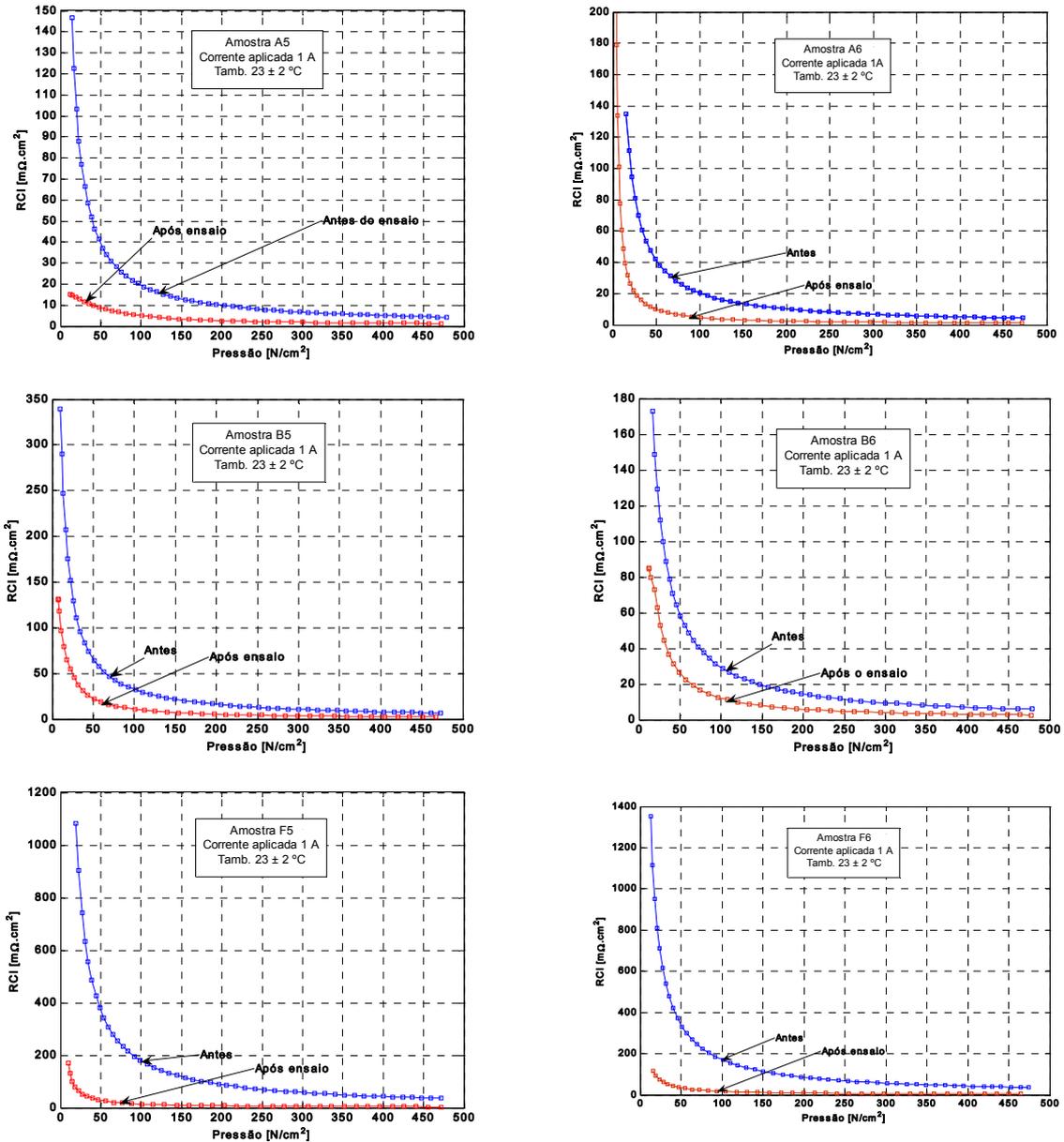


Figura 39 - Ensaio de RCI com amostras antes e depois dos ensaios de corrosão por imersão em solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-1</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 0, 60°C, com borbulhamento de H<sub>2</sub> (simulação do anodo), por 310 h. Notação: A = nitreto de titânio; B = nitreto de cromo; F = aço AISI316L sem recobrimento.

No ensaio com solução 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-2</sup> M HCl + 15 ppm HF as amostras recobertas com nitreto de titânio não apresentaram sinais visuais de corrosão, ao passo que pelo menos uma de cada par de amostras de nitreto de cromo (B) e de aço sem recobrimento (F) sofreu forte corrosão, como mostrado pela aparência das suas superfícies e pela coloração da solução. A medição da concentração de metais na solução ao final dos ensaios (Tabela 10) confirmou a forte corrosão de amostras

B (nitreto de cromo) e F (sem revestimento), e uma pequena corrosão das amostras A (nitreto de titânio). No entanto, os valores de RCI se mantiveram inalterados ou foram menores do que os encontrados antes do ensaio, como pode ser observado na Figura 38. No caso da amostra de aço não revestido F2, a redução da RCI foi tão acentuada que atingiu um valor compatível com a meta (limite máximo de  $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $140 \text{ N}/\text{cm}^2$ ). A Tabela 10 mostra as concentrações de metais encontradas na solução e a corrente média de corrosão para a pior amostra de cada par, estimada por critérios semelhantes aos utilizados anteriormente na elaboração da Tabela 9. Os detalhes são apresentados no Anexo II

Tabela 10 – Análise química da solução ao final dos ensaios de envelhecimento por 220 h (imersão em solução  $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \times 10^{-2} \text{ M HCl} + 15 \text{ ppm HF}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , borbulhamento de  $\text{O}_2$ ) e estimativas das correntes de corrosão durante os ensaios.

<b>Amostra</b>	<b>Cr (mg/l)</b>	<b>Fe (mg/l)</b>	<b>Mo (mg/l)</b>	<b>Ni (mg/l)</b>	<b>Corrente de corrosão estimada (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>
A2	34	114	1	14	< 14
B1	87	1373	19	158	39
F2	1117	8932	130	1329	277

Notas:

O volume de solução no becher de ensaio era de 0,2 litros. A superfície exposta das amostras era de  $40,5 \text{ cm}^2$ .

No ensaio com solução  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \times 10^{-1} \text{ M HCl} + 15 \text{ ppm HF}$  todas as amostras sofreram forte redução na RCI, conforme mostrado na Figura 39. A redução mais expressiva ocorreu com as amostras de aço sem revestimento, que atingiram um valor de apenas  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $140 \text{ N}/\text{cm}^2$ , portanto bem abaixo da meta. As amostras de nitreto de cromo sofreram corrosão visível, o que não aconteceu com as amostras de nitreto de titânio.

Com relação aos dois ensaios exploratórios descritos acima, cabem as seguintes observações: i) o nitreto de titânio apresentou maior resistência à corrosão do que o nitreto de cromo, mas esta comparação não deve ser decisiva com relação à escolha de um revestimento de placa separadora à base de aço AISI316L, pois os altíssimos teores de cloreto utilizados na solução não correspondem ao meio encontrado junto ao catodo

ou ao anodo das pilhas PEM; ii) os baixos valores de RCI encontrados após os ensaios não são, por si sós, indicativos da adequação dos materiais considerados ao uso na PEM, pois estão associados a processos de dissolução superficial (corrosão) que podem atingir níveis proibitivos tendo em vista a contaminação da membrana polimérica. Este foi claramente o caso das amostras B (nitreto de cromo) e F (sem revestimento).

### 5.3.2 Ensaios de corrosão com polarização

As Figuras 40 e 41 apresentam as curvas de polarização obtidas para diferentes amostras A (nitreto de titânio), B (nitreto de cromo) e sem revestimento (F) em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C, com borbulhamento de ar (simulando o catodo) ou de  $H_2$  (simulando o anodo). Trata-se da mesma solução utilizada nos ensaios reportados no item 5.3.1.1. As Figuras 42 e 43 apresentam a evolução da densidade de corrente ao se polarizar amostras nesta solução a  $+0,6 V_{ECS}$  com borbulhamento de ar (simulando o catodo) ou a  $-0,1 V_{ECS}$  com borbulhamento de  $H_2$  (simulando o anodo). As duas curvas de polarização mostraram superioridade, ou seja, menores correntes de corrosão, das amostras B (nitreto de cromo) em relação às amostras A (nitreto de titânio) e F (aço sem revestimento), sendo que, em quaisquer casos, as correntes foram baixas, inferiores a  $10 \mu A/cm^2$ . Nos ensaios potencioestáticos, as correntes ficaram na faixa de  $1 - 7 \mu A/cm^2$  na simulação do catodo e próximas de  $0 \mu A/cm^2$  na simulação do anodo, portanto abaixo da meta ( $16 \mu A/cm^2$ ) em todos os casos.

As Figuras 44 e 45 apresentam curvas de polarização em solução 1 M  $H_2SO_4$  + 2 ppm  $F^-$ , pH = 0; 70°C, com borbulhamento de ar ou de  $H_2$  para simulação, respectivamente, do catodo ou do anodo. Trata-se da solução mais utilizada nos ensaios realizados no âmbito do DoE. Ela é provavelmente mais agressiva do que a descrita no parágrafo anterior, pois, apesar de conter menor teor de haletos (cloreto e fluoreto), apresenta uma acidez muito maior, simulando certas condições extremas a que as placas separadoras podem ser submetidas na pilha a combustível de membrana polimérica. A maior agressividade desta solução se refletiu particularmente nas amostras A (nitreto de titânio), que passaram a atingir correntes de corrosão de até  $100 \mu A/cm^2$  nas duas curvas de polarização potenciodinâmica, enquanto que as amostras B (nitreto de cromo) e F (aço sem revestimento) não ultrapassaram cerca de  $10 \mu A/cm^2$  até o potencial de  $+600 mV_{ECS}$ . Na Figura 44 observa-se um pico de corrente anódica a  $-50 mV_{ECS}$  para as

amostras recobertas com nitreto de titânio e com nitreto de cromo. Picos de corrente anódica por volta deste potencial podem estar associados à oxidação do hidrogênio atômico formado na fase de polarização catódica e adsorvido na superfície da amostra [39, 40, 41], mas como no presente caso estes picos só se manifestaram nas amostras recobertas, é também possível que se tratem de correntes de dissolução especificamente associadas aos respectivos recobrimentos, muito embora estes não tenham a mesma natureza físico-química. Ainda na Figura 44, chama-se a atenção para o fato de que, em todas as amostras, a polarização foi iniciada acima dos respectivos potenciais de corrosão, de modo que as correntes mostradas são anódicas, a despeito de apresentarem, em alguns trechos, uma evolução parecida com o que se observa usualmente em uma transição catódica-anódica. As Figuras 46 e 47 mostram a evolução da densidade de corrente ao polarizar potenciostaticamente as amostras na solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, pH = 0, a +0,6 V<sub>ECS</sub> com borbulhamento de ar ou a -0,1 V<sub>ECS</sub> com borbulhamento de H<sub>2</sub>. Na simulação do catodo (+0,6 V<sub>ECS</sub>), confirmou-se o mau desempenho apresentado pelas amostras A (nitreto de titânio) nas curvas de polarização potenciodinâmica: a sua densidade de corrente ficou por volta de 50 μA/cm<sup>2</sup>, portanto acima do limite máximo estipulado como meta (16 μA/cm<sup>2</sup>), enquanto que as densidades de corrente das amostras B (nitreto de cromo) e F (aço sem revestimento) ficaram abaixo de 10 μA/cm<sup>2</sup>. Na simulação do anodo (-0,1 V<sub>ECS</sub>), por outro lado, todas as amostras apresentaram corrente negativa. Reportando ensaios realizados em condições praticamente idênticas a estas, Wang et al. [15, 46] mencionam que a ocorrência de corrente negativa nas condições mostradas indica que a superfície passivada do aço está sendo protegida da dissolução. A Tabela 11 apresenta as concentrações de íons metálicos presentes nas soluções ao final dos ensaios de polarização. Observa-se que as concentrações referentes aos ensaios das amostras "A" são maiores do que as referentes aos ensaios das amostras "B", refletindo a tendência observada nas medições de corrente de corrosão.

Em resumo, os ensaios de corrosão com polarização mostraram uma ligeira superioridade das amostras B (nitreto de cromo) em relação às amostras F (aço AISI316L sem revestimento) e estes dois materiais se mostraram claramente superiores às amostras A (nitreto de titânio). Na solução menos agressiva, de pH = 3, todas as amostras apresentaram densidades de corrente abaixo do limite estipulado como meta. Na solução de pH = 0, as amostras B e F tornaram a apresentar densidades de corrente

abaixo do limite máximo, mas as amostras A ultrapassaram este limite quando na condição de simulação do catodo. A Tabela 12 apresenta, de forma resumida, os principais parâmetros obtidos nos ensaios de polarização.

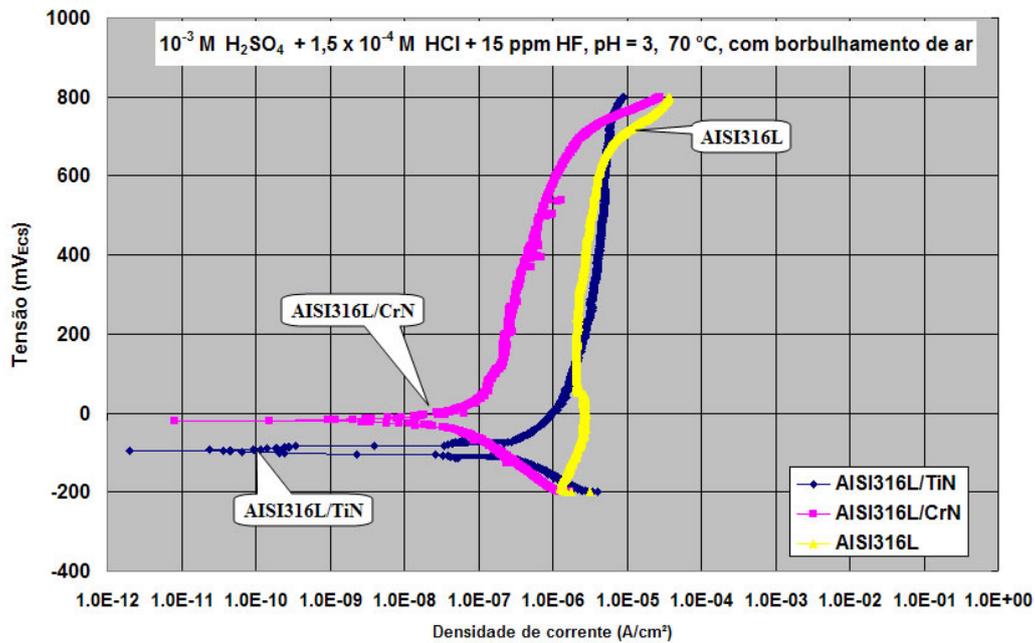


Figura 40 - Curva de polarização em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, pH = 3,  $70^\circ C$ , com borbulhamento de ar (simulação do catodo).

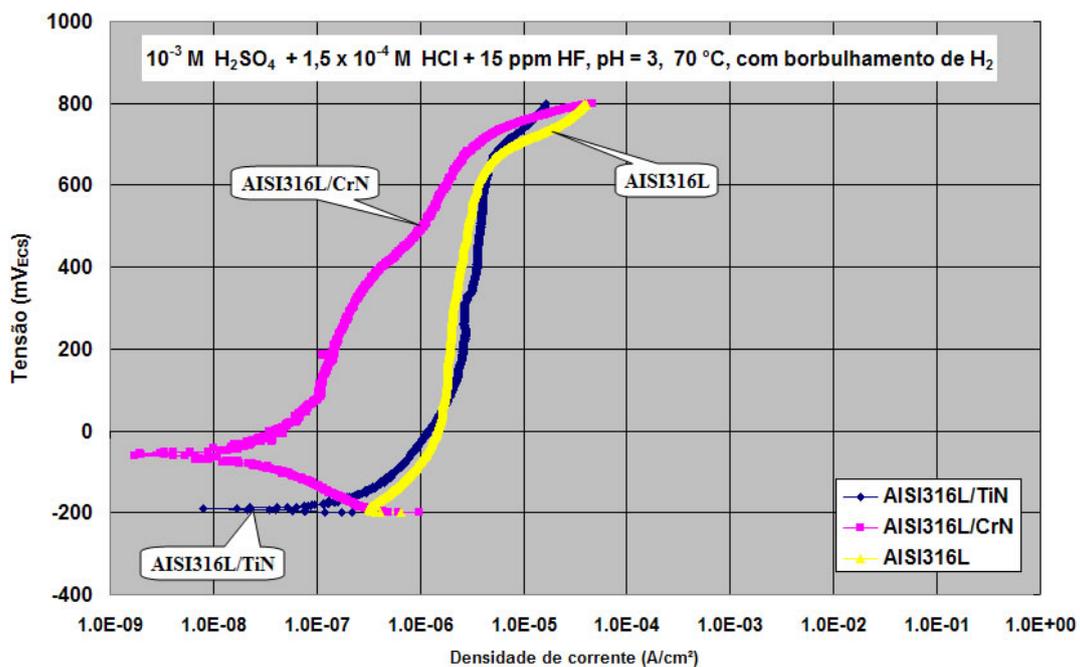


Figura 41 - Curva de polarização em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, pH = 3,  $70^\circ C$ , com borbulhamento de  $H_2$  (simulação do anodo).

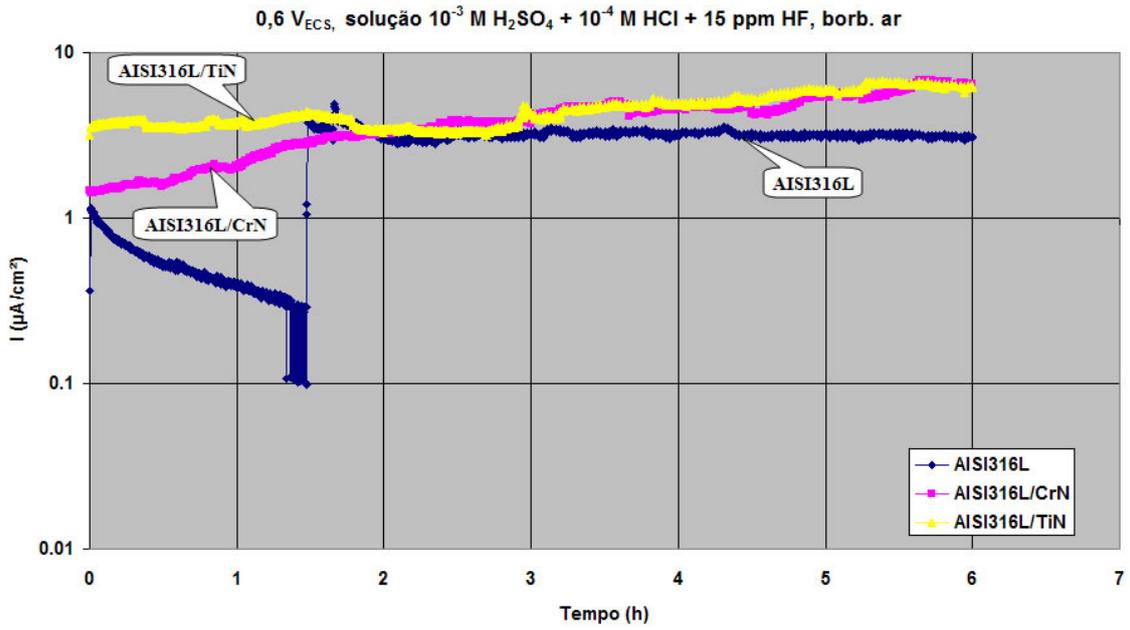


Figura 42 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras a +0,6 V<sub>ECS</sub> na solução 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C, com borbulhamento de ar (simulação do catodo). A parte inicial (até 1,5 h) da curva do AISI316L provavelmente contém falha de medição.

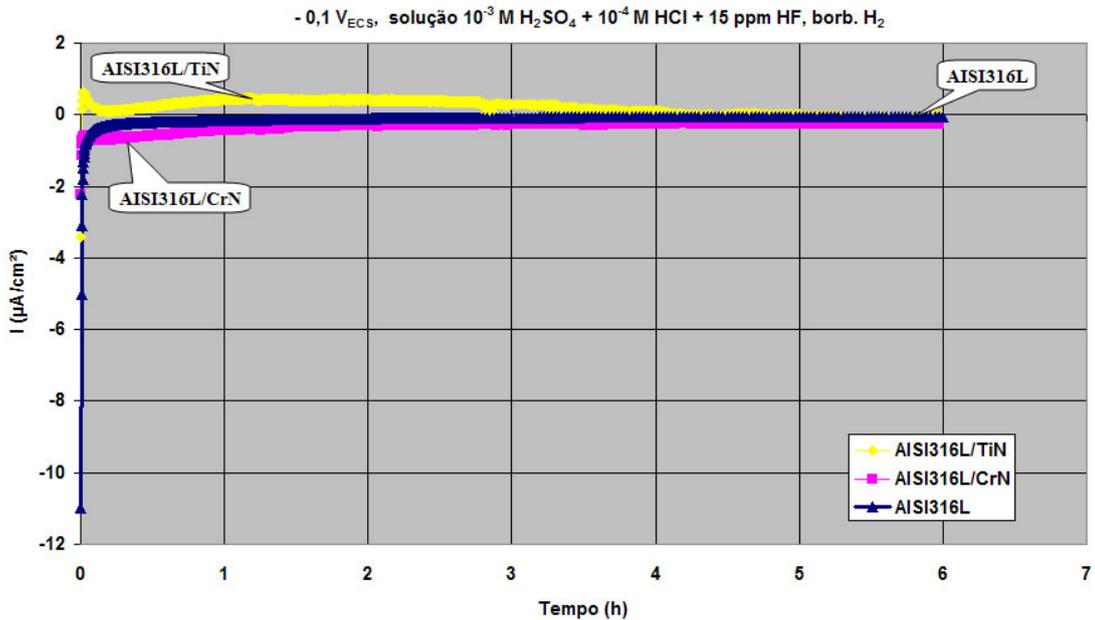


Figura 43 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras na solução 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, pH = 3, 70°C a -0,1 V<sub>ECS</sub> com borbulhamento de H<sub>2</sub> (simulação do anodo).

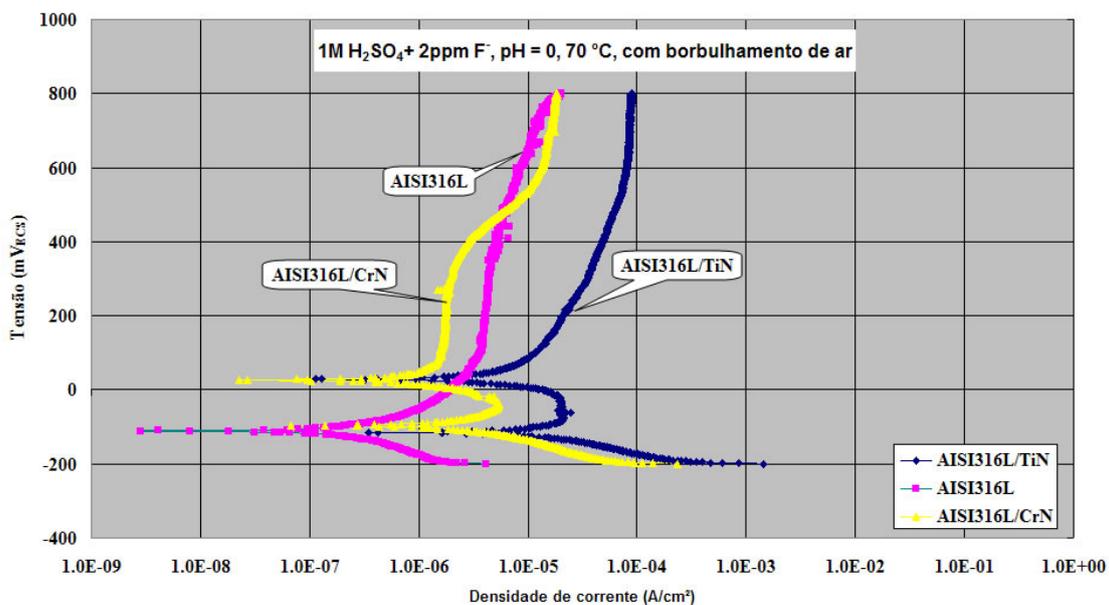


Figura 44 - Curvas de polarização em solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 ppm F<sup>-</sup>, pH = 0, 70°C, com borbulhamento de ar (simulação do catodo).

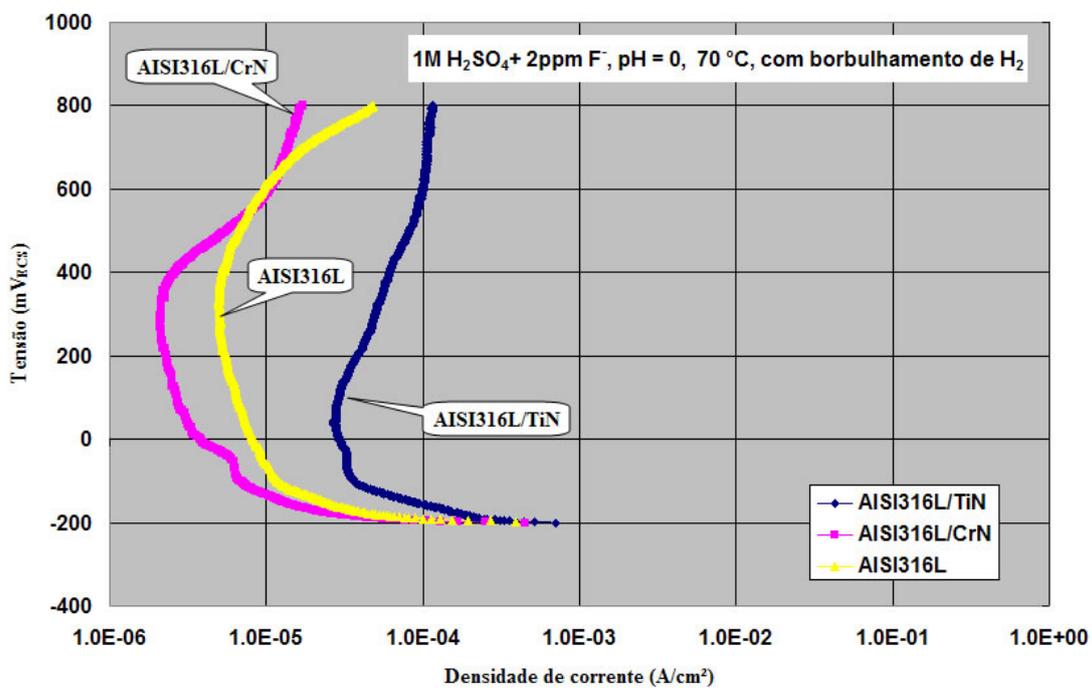


Figura 45 - Curvas de polarização em solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 ppm F<sup>-</sup>, pH = 0, 70°C, com borbulhamento de H<sub>2</sub> (simulação do anodo).

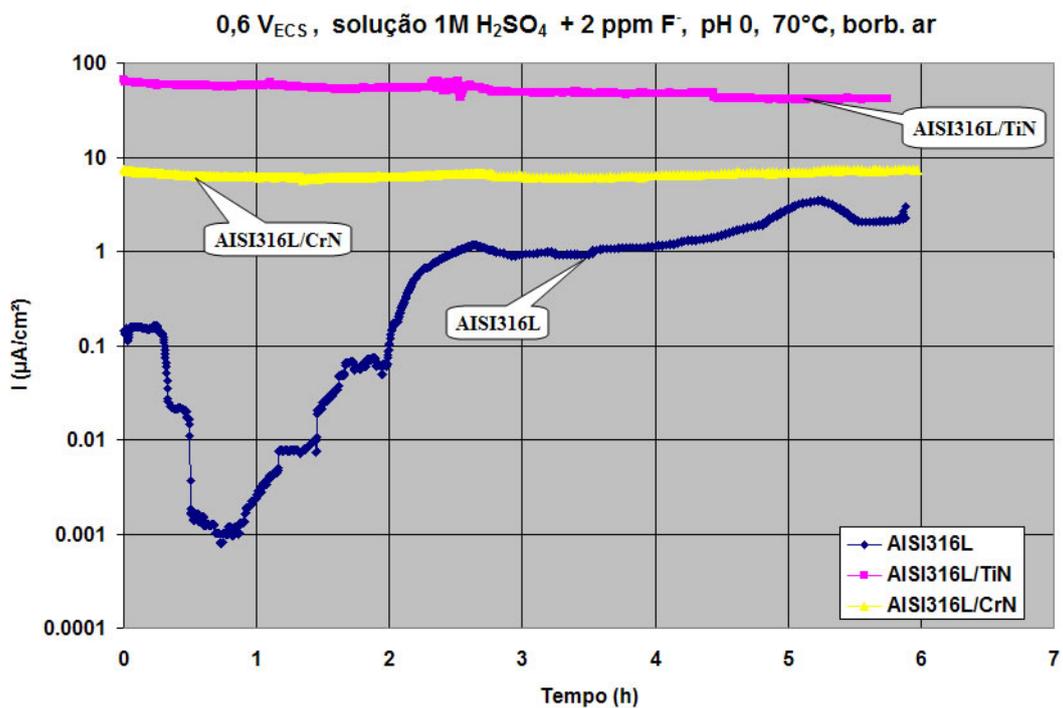


Figura 46 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras na solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, pH = 0, 70°C a +0,6 V<sub>ECS</sub> com borbulhamento de ar (simulação do catodo).

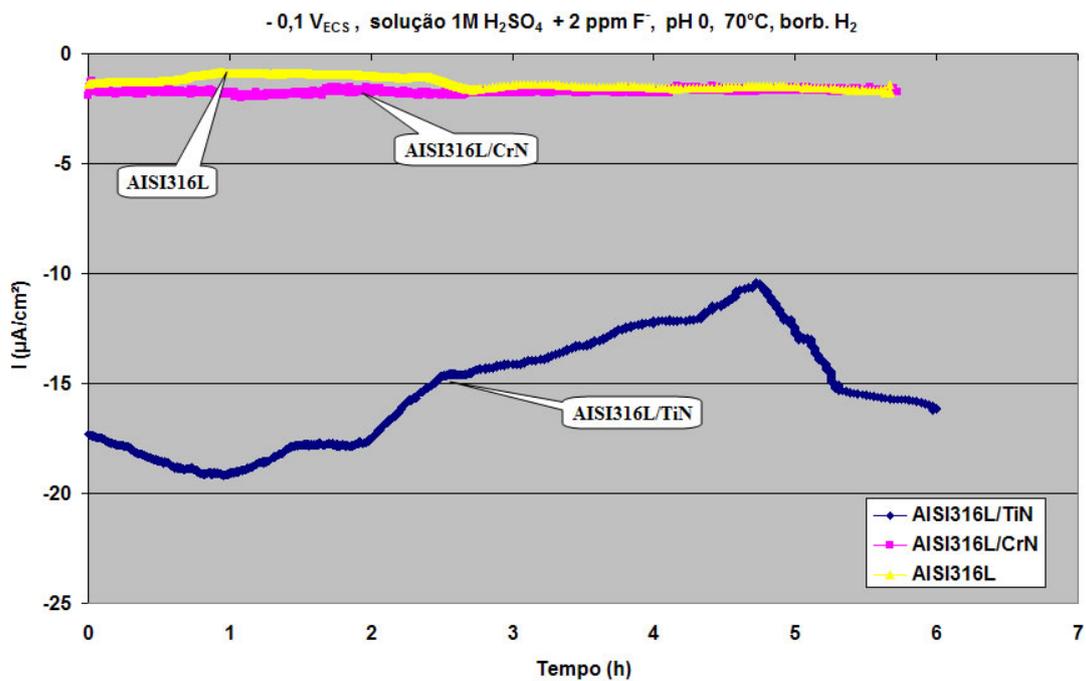


Figura 47 - Evolução da densidade de corrente ao polarizar amostras na solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, pH = 0, 70°C a -0,1 V<sub>ECS</sub> com borbulhamento de H<sub>2</sub> (simulação do anodo).

Tabela 11 - Concentrações de íons metálicos nas soluções ao final dos ensaios de polarização.

Solução	Amostra *	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mo (mg/l)	Ni (mg/l)	Ti (mg/l)	Tipo de ensaio (simulação)
10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1,5 x 10 <sup>-4</sup> M HCl + 15ppm HF, pH = 3, 70°C	A11	< 1	3	< 1	< 1	2	catodo
	B12	< 1	2	< 1	< 1	**	catodo
	F12	1	3	< 1	< 1	**	catodo
	A13	< 1	1	< 1	< 1	1	anodo
	B13	< 1	2	< 1	< 1	**	anodo
	F14	< 1	1	< 1	< 1	**	anodo
1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2ppm F <sup>-</sup> , pH = 0, 70°C	A10	2	23	< 1	3	92	catodo
	B9	1	12	< 1	2	**	catodo
	F9	2	2	< 1	< 1	**	catodo
	A14	5	38	< 1	5	30	anodo
	B14	4	14	< 1	2	**	anodo
	F15	3	26	***	3	**	anodo

Notas:

\* Codificação das amostras: A = AISI316L revestido com nitreto de titânio; B = AISI316L revestido com nitreto de cromo; F = AISI316L sem revestimento;

\*\* Medição do teor de Ti não é aplicável

\*\*\* Teor de Mo não foi medido

Obs.: Volume de solução em todos os ensaios = 0,25 litros

Tabela 12 - Valores encontrados nos ensaios de polarização.

Solução	Parâmetros	Amostras A: (AISI316L/TiN)	Amostras B: (AISI316L/CrN)	Amostras F: (AISI316L)
pH=3 borb.ar	E <sub>corr</sub> (mV <sub>ECS</sub> )	-90	-14	-273
	I <sub>passiv.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	5	0,1 - 1	5
	I <sub>potenciost.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	8	8	5
pH=3 borb. H <sub>2</sub>	E <sub>corr</sub> (mV <sub>ECS</sub> )	-190	-60	-234
	I <sub>passiv.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	1 - 5	0,1 - 2	1 - 5
	I <sub>potenciost.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	≅ 0	≅ 0	≅ 0
pH=0 borb.ar	E <sub>corr</sub> (mV <sub>ECS</sub> )	-290	-297	*<-200
	I <sub>passiv.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	20 - 100	2 - 12	3 - 10
	I <sub>potenciost.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	70	8	3
pH=0 borb. H <sub>2</sub>	E <sub>corr</sub> (mV <sub>ECS</sub> )	-310	-351	-331
	I <sub>passiv.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	50 - 100	5 - 10	7 - 10
	I <sub>potenciost.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	-12	-2	-2

Notas:

\*O valor exato de E<sub>corr</sub> não foi registrado para o ensaio com amostra F em sol. pH = 0 com borb. de ar;

Solução pH = 3: 10<sup>-3</sup>M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, 70°C;

Solução pH = 0: 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, 70°C;

E<sub>corr</sub>: potencial de corrosão

$I_{passiv.}$ : densidade de corrente de passivação observada na faixa de 0 a + 600 mV<sub>ECS</sub>;

$I_{potenciost.}$ : densidade de corrente ao polarizar potenciostaticamente por 6 horas a -0,1 V<sub>ECS</sub> (borb. H<sub>2</sub>) ou a +0,6 V<sub>ECS</sub>(borb. c/ar)

As Figuras 48 e 49 apresentam os valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática (6 h em potencial fixo) na solução 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 x 10<sup>-4</sup> M HCl + 15 ppm HF, 70°C, pH = 3, simulando, respectivamente, as condições de catodo e de anodo. Nesta solução, o aço não revestido e a amostra revestida com nitreto de cromo aumentaram suas RCIs após o ensaio de corrosão, mas mesmo assim as RCIs das amostras de nitreto de cromo ainda ficaram próximas (apenas um pouco acima) da meta. A RCI das amostras de nitreto de titânio não foi alterada em um caso e foi reduzida em outro; em ambos os casos, ficando abaixo da meta.

As Figuras 50 e 51 apresentam os valores de RCI antes e após os ensaios em solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, pH = 0, 70°C. Nesta solução, a RCI da amostra de aço não revestido diminuiu um pouco, mas ficando ainda muito acima da meta, quando foi polarizada com +0,6 V<sub>ECS</sub> e diminuiu bastante quando polarizada com -0,1 V<sub>ECS</sub>. A RCI das amostras de nitreto de cromo (B) não foi praticamente alterada em ambos os ensaios. A RCI das amostras de nitreto de titânio (A) foi reduzida nos dois ensaios sendo a diminuição mais expressiva com a polarização de -0,1 V<sub>ECS</sub>.

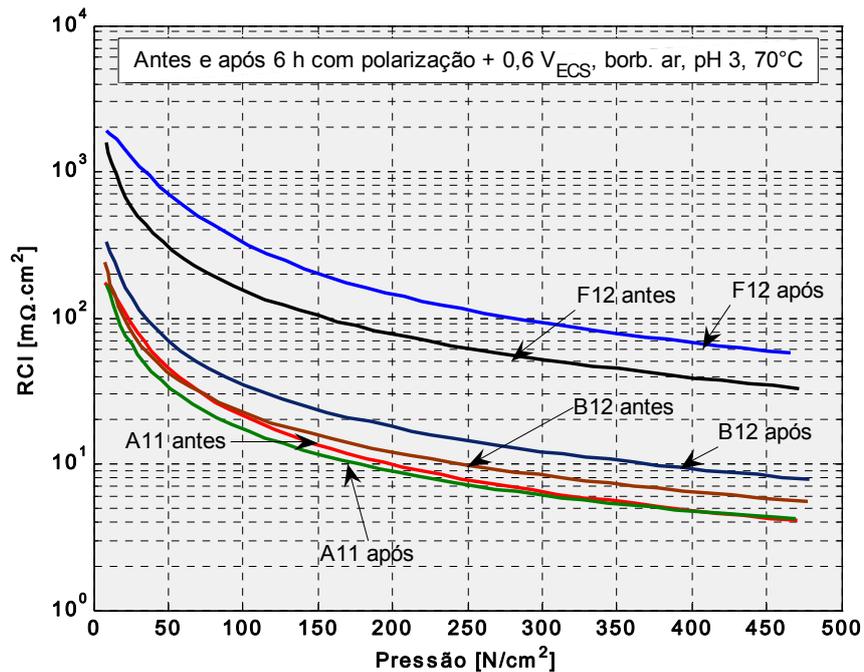


Figura 48 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática (6 h em potencial fixo) na solução  $10^{-3}$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, 70°C, pH = 3. Neste ensaio, simulou-se a condição de catodo, portanto o potencial fixo utilizado foi +0,6 V<sub>ECS</sub>, e a solução foi borbulhada com ar.

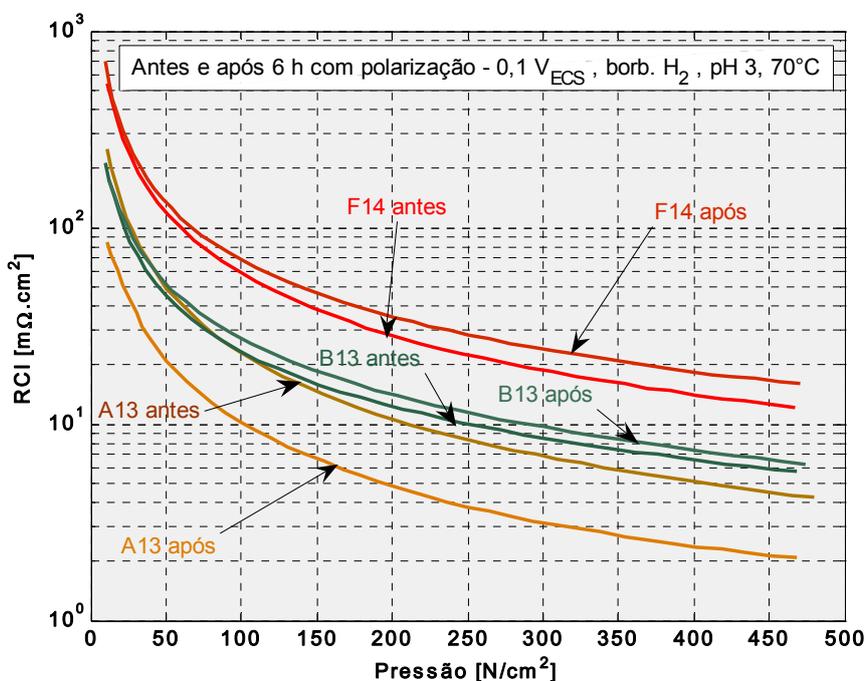


Figura 49 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática (6 h em potencial fixo) na solução  $10^{-3}$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $1,5 \times 10^{-4}$  M HCl + 15 ppm HF, 70°C, pH = 3. Neste ensaio, simulou-se a condição de anodo, portanto o potencial fixo utilizado foi -0,1 V<sub>ECS</sub>, e a solução foi borbulhada com H<sub>2</sub>.

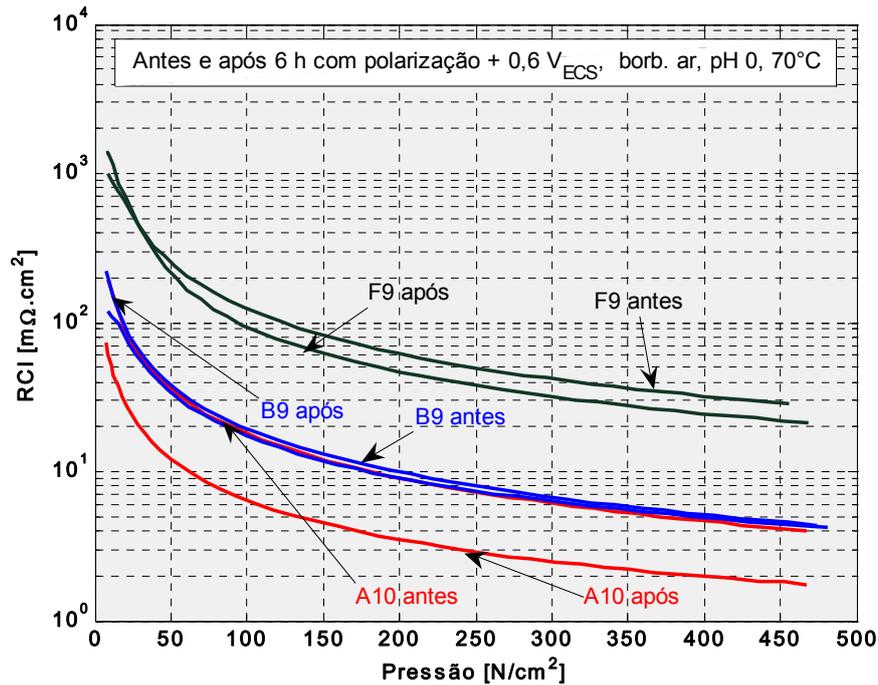


Figura 50 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática (6 h em potencial fixo) na solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, 70°C, pH=0. Neste ensaio, simulou-se a condição de catodo, portanto o potencial fixo utilizado foi +0,6 V<sub>ECS</sub>, e a solução foi borbulhada com ar.

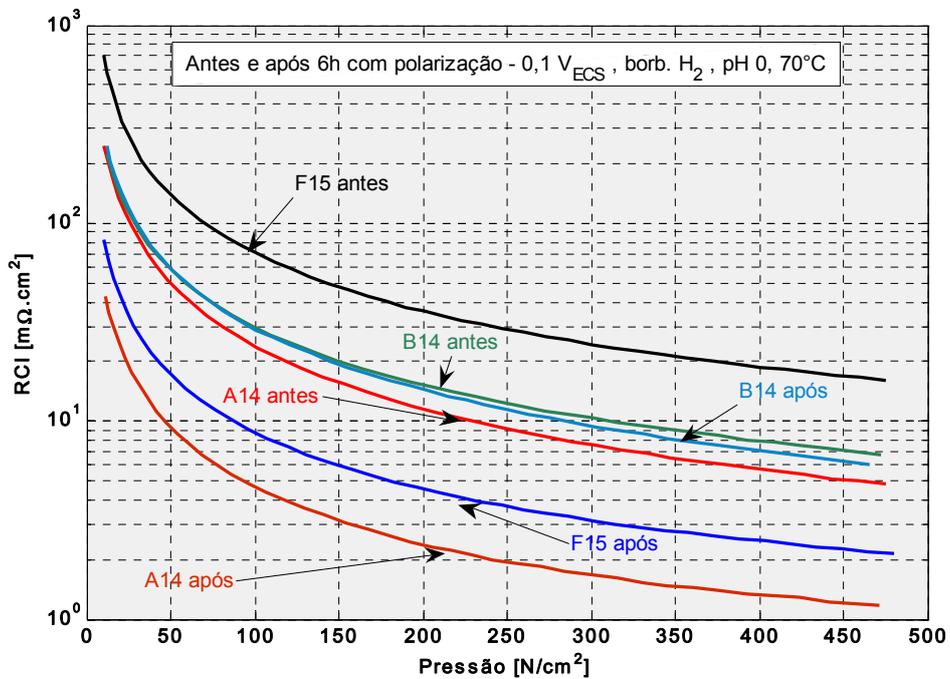
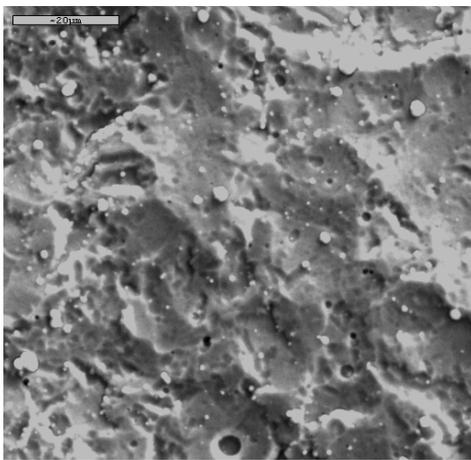


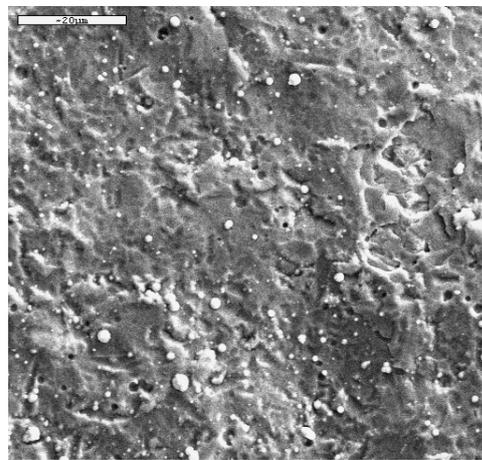
Figura 51 - Valores de RCI antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática (6 h em potencial fixo) na solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm F<sup>-</sup>, 70°C, pH=0. Neste ensaio, simulou-se a condição de anodo, portanto o potencial fixo utilizado foi de -0,1 V<sub>ECS</sub>, e a solução foi borbulhada com H<sub>2</sub>.

#### 5.4 Caracterização metalográfica e medições de rugosidade superficial

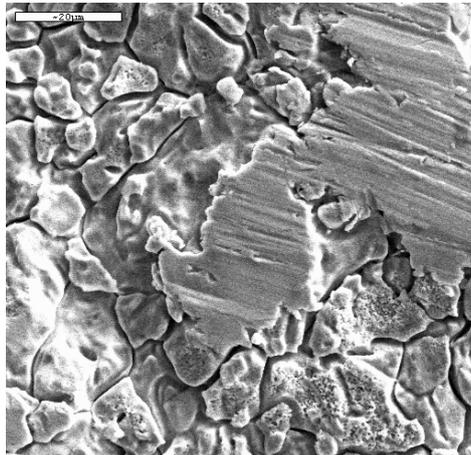
A Figura 52 apresenta fotomicrografias características de amostras de aço AISI316L sem revestimento e do mesmo aço revestidas com nitreto de titânio e nitreto de cromo, após o ensaio de corrosão sem polarização (item 5.3.1.1), simulando as condições vigentes no catodo de uma pilha a combustível de membrana polimérica. Estas fotomicrografias não mostram variações significativas em relação às superfícies das amostras como recebidas (cf Figura 26), embora suas RCIs tenham sido alteradas pelos ensaios de corrosão.



Nitreto de Titânio (A4)



Nitreto de Cromo (B4)



Sem revestimento (F3)

Figura 52 – Micrografias das amostras dos quatro tipos de revestimentos e uma sem revestimento observado em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com ampliação de 1000X.

A Tabela 13 apresenta os resultados das medições de rugosidade superficial efetuadas nas amostras como recebidas e após ensaio de corrosão, pelo método descrito em 5.3.1.1. Coerentemente com o que foi observado nas fotomicrografias obtidas por MEV, os valores apresentados na Tabela 13 mostram que: i) os processos de recobrimento não alteraram significativamente a rugosidade superficial do substrato de aço AISI316L, ii) os ensaios de corrosão não alteraram a rugosidade das amostras ensaiadas; notando-se apenas um desvio padrão maior nas amostras após os ensaios, iii) as amostras apresentam uma rugosidade relativamente elevada. Para efeito de comparação, uma amostra de aço lixada com lixas #120, #240 e #500 e depois polida com pastas de diamante de 6 – 12  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$  apresentou uma rugosidade média de 0,09  $\mu\text{m}$ , e uma amostra lixada com lixa #500 apresentou uma rugosidade média de 2,37  $\mu\text{m}$ .

Tabela 13 – Rugosidade  $R_a$ , antes e após os ensaios de corrosão (item 5.3.1.1).

Amostra	Face	Como recebida (média/desvio) ( $\mu\text{m}$ )	Após ensaio (média/desvio) ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Ensaio (simulação)
A3	a	5,69/0,21	5,32/0,89	catodo
A3	b	3,83/0,33	3,91/0,91	catodo
A4	a	5,81/0,32	5,33/0,81	catodo
A4	b	3,82/0,42	3,75/0,81	catodo
B3	a	5,80/0,25	5,04/0,67	catodo
B3	b	3,85/0,32	3,56/0,93	catodo
B4	a	5,91/0,47	5,22/0,61	catodo
B4	b	3,85/0,35	4,04/0,72	catodo
F3	a	5,77/0,26	5,26/0,53	catodo
F3	b	3,42/0,47	3,38/0,63	catodo
F4	a	6,02/0,40	5,50/0,39	catodo
F4	b	3,81/0,42	3,74/0,84	catodo
A7	a	4,56/0,29	4,64/0,50	anodo
A7	b	3,07/0,40	2,87/0,39	anodo
A8	a	4,66/0,35	4,47/0,30	anodo
A8	b	3,10/0,41	2,91/0,42	anodo
B7	a	4,94/0,58	4,74/0,34	anodo
B7	b	3,29/0,59	3,16/0,40	anodo
B8	a	4,86/0,66	4,76/0,46	anodo
B8	b	2,80/0,43	2,99/0,46	anodo
F10	a	4,59/0,42	4,88/0,45	anodo
F10	b	2,85/0,47	2,90/0,26	anodo
F11	a	4,94/0,57	4,88/0,23	anodo
F11	b	3,24/0,37	3,11/0,51	anodo

## 5.5 Resultados das pilhas experimentais

As pilhas montadas na Electrocell são mostradas na Figura 53. Conforme dito anteriormente, elas são idênticas em suas características construtivas, com área ativa de  $25\text{ cm}^2$ , diferindo apenas nos materiais empregados como placas separadoras. Em um caso, o material é grafita convencional. No outro, o material escolhido foi o aço inoxidável AISI316L revestido com nitreto de titânio. Este material foi escolhido, em detrimento do aço revestido com nitreto de cromo (o qual apresentou melhor resistência à corrosão nos ensaios descritos em 5.3.2) porque, na época de encomendar a confecção da pilha, tínhamos como resultados de comparação apenas os valores de RCI e os resultados dos ensaios de corrosão exploratórios com alto teor de cloreto apresentados em 5.3.1.2, os quais mostravam vantagem do revestimento de nitreto de titânio.

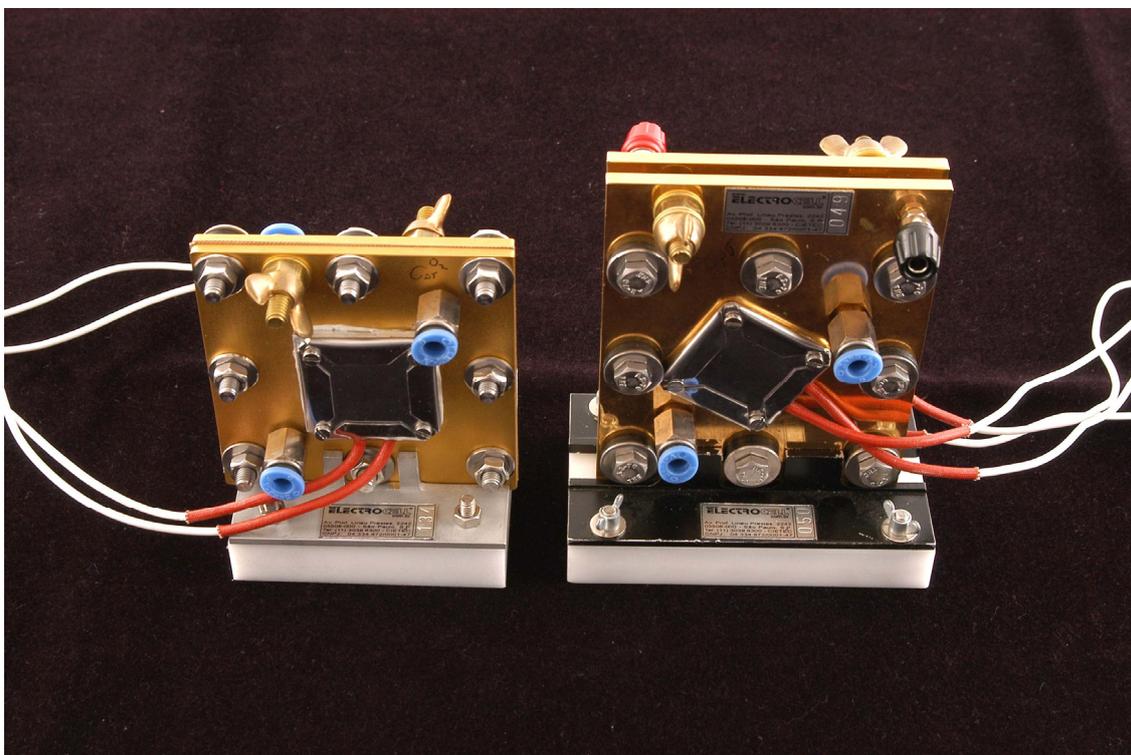


Figura 53 - Pilhas (células unitárias) confeccionadas com grafita (direita) e com placa de aço revestida com nitreto de titânio (esquerda).

A Figura 54 apresenta as curvas de desempenho (tensão ou potencial versus densidade de corrente elétrica) das pilhas (células unitárias) com placas de grafita e de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, mostradas na Figura 53, no início do período de operação das mesmas e sob as mesmas condições operacionais e de ativação. Nota-se que na condição de potencial em aberto e em baixas densidades de corrente, até cerca de  $170 \text{ mA/cm}^2$ , os desempenhos eletroquímicos são semelhantes. Contudo, para valores de densidades de corrente superiores a  $170 \text{ mA/cm}^2$  as curvas apresentam consideráveis discrepâncias, com o pico de potência da pilha com placa de grafita sendo da ordem do dobro daquele característico da pilha com placa metálica.

A Figura 55 apresenta as curvas de desempenho da pilha com placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio no início dos testes (apenas após a ativação) e após 500 horas de operação. Verificam-se, em geral, pequenas reduções (da ordem de 5% ou menor) dos valores de potencial para os mesmos valores de densidade de corrente elétrica em função do possível envelhecimento da pilha unitária, notadamente na faixa onde predomina a polarização ôhmica (cerca de  $50$  a  $300 \text{ mA/cm}^2$ ).

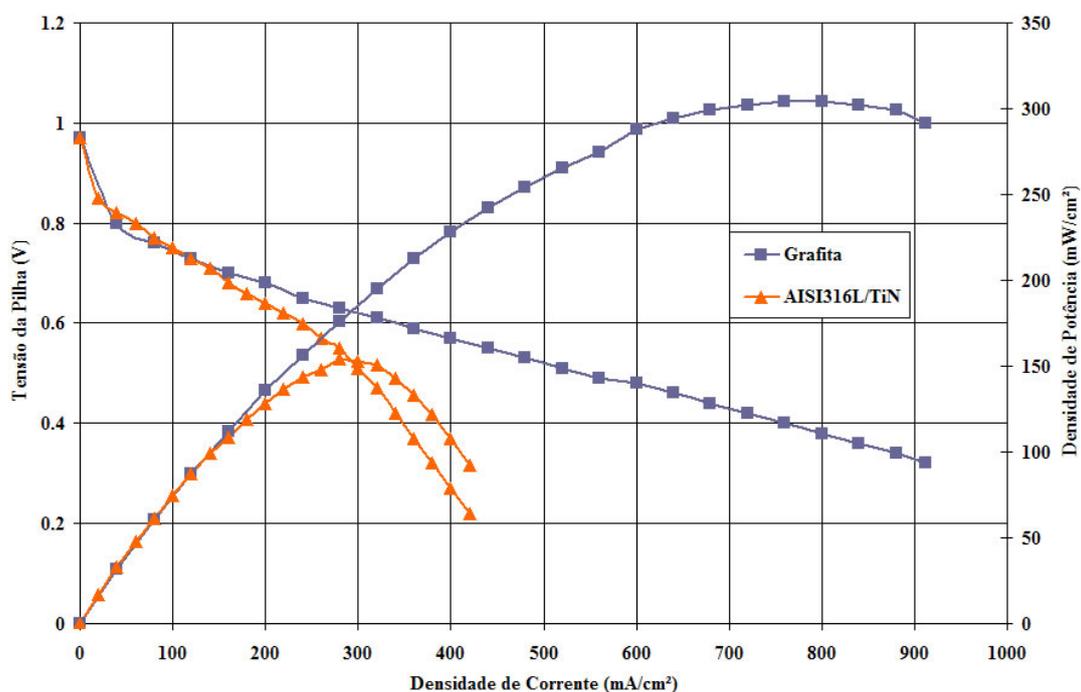


Figura 54 - Curvas de desempenho das pilhas (células unitárias) com placas de grafita e de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, no início do período de operação. As curvas de tensão são as que decrescem a partir de aproximadamente 1 V no eixo vertical à esquerda.

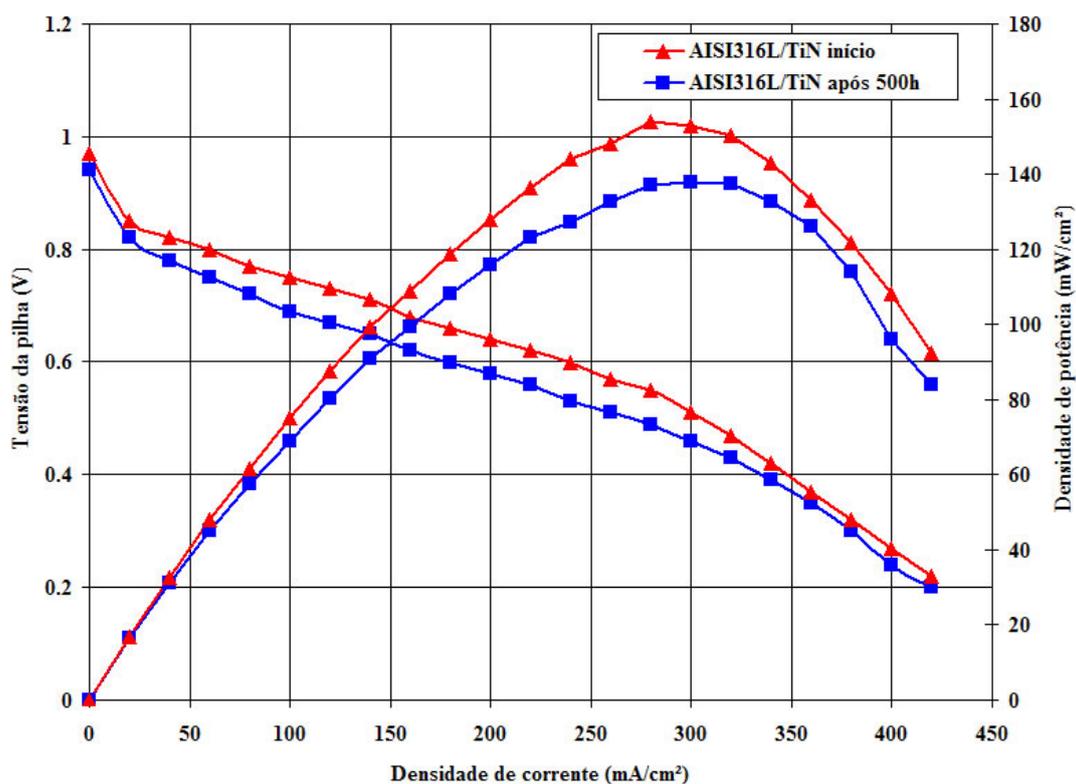


Figura 55 – Curvas de desempenho da pilha com placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, no início e após 500 horas de operação.

A pilha experimental de placas de aço AISI316L recobertas com nitreto de titânio foi aberta para inspeção, após ter permanecido em operação pelo período de 500 horas. A Figura 56 apresenta as fotografias das placas antes e após este período.

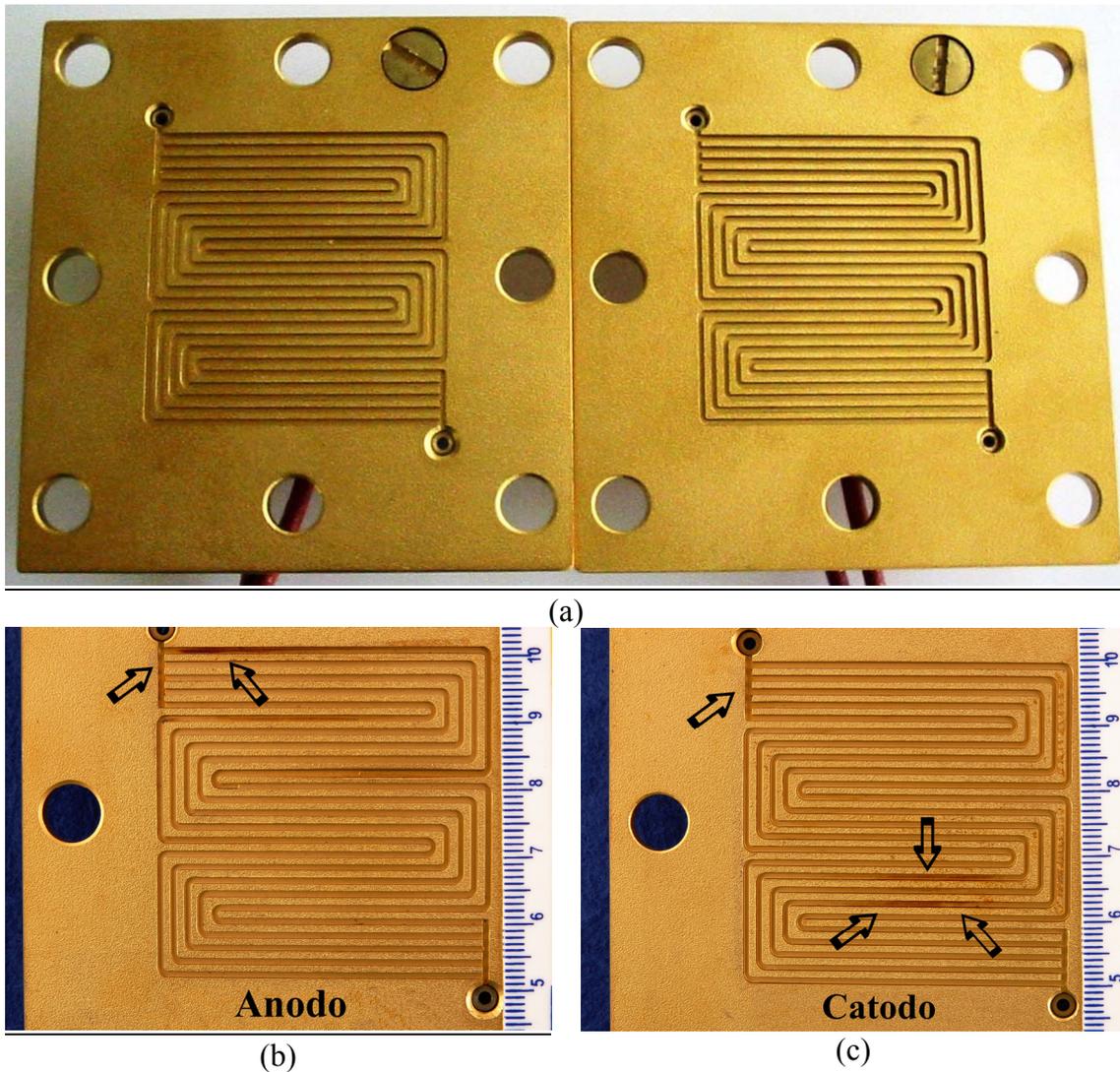


Figura 56 – Placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio: (a) antes de entrar em operação, (b) anodo e (c) catodo após 500 horas de operação.

A diferença de tonalidade das placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, antes e após as 500 horas de operação, notada nas fotografias apresentadas na Figura 56, foi causada por diferenças de iluminação e ajustes de exposição das máquinas fotográficas utilizadas. Deve ser dada atenção, entretanto, a diferenças de tonalidade, nas fotografias "b" e "c", entre a região dos canais e a região não usinada circundante, pois apenas a região dos canais foi exposta aos gases umidificados e ao GDL (“*gas diffusion layer*”), estando sujeita às condições corrosivas às quais as placas metálicas utilizadas nas pilhas a combustível de membrana polimérica são normalmente submetidas. Nas Figura 56 (b) e (c) notam-se pequenos trechos escurecidos na região dos canais após 500 horas de operação, conforme exemplificado por setas. Estes trechos

são mostrados com maior aumento na Figura 57 (a), (b), (c) e (d), verificando-se que correspondem a áreas onde o revestimento de nitreto de titânio adquiriu uma coloração marrom ou azulada, seja ao longo do interior de alguns canais ou em áreas dispersas no topo das paredes divisórias dos canais, que entram em contato direto com o GDL. Esta coloração foi atribuída a um possível processo de corrosão. Contudo, dada a pequena extensão do processo, considera-se improvável que resultados de desempenho eletroquímico apresentados na Figura 55 estejam relacionados a este processo.

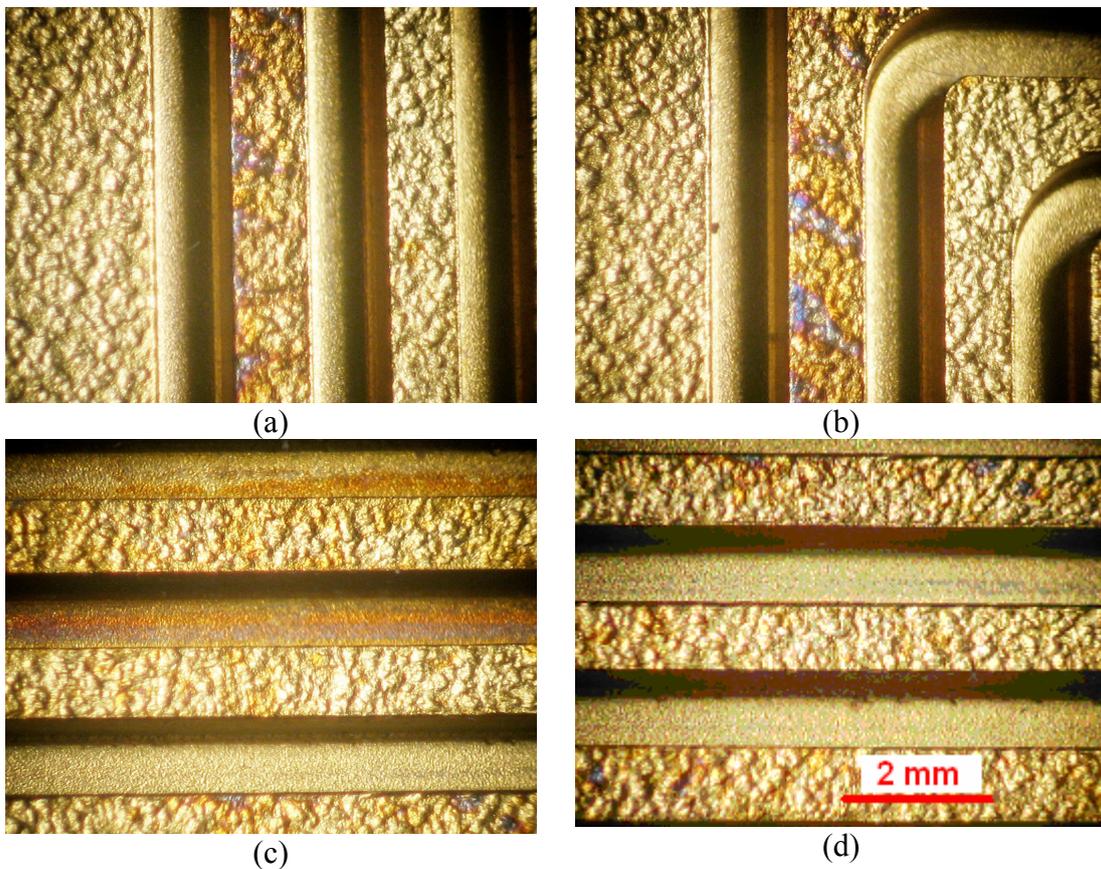


Figura 57 - Regiões escurecidas da Figura 56 observadas com maior aumento. Notam-se colorações marrom/azuladas no revestimento de nitreto de titânio em manchas dispersas no topo de paredes entre canais (a e b) e ao longo do interior de alguns canais (c), contrastando com canais vizinhos não afetados (d).

Depois de ter sido aberta, a pilha foi remontada e um novo ensaio para determinação de curva de desempenho foi realizado. O resultado pode ser visto na Figura 58. Comparando-se o desempenho da pilha experimental com placas metálicas antes e após a remontagem, nota-se um aumento na potência da pilha principalmente na região final das curvas, de maior influência do transporte de massa (densidades de corrente entre 400 e 500 mA/cm<sup>2</sup>).

As curvas de desempenho do início de operação das pilhas experimentais mostradas nas Figuras 54, 55 e 58 foram as melhores obtidas durante o período de ativação das pilhas.

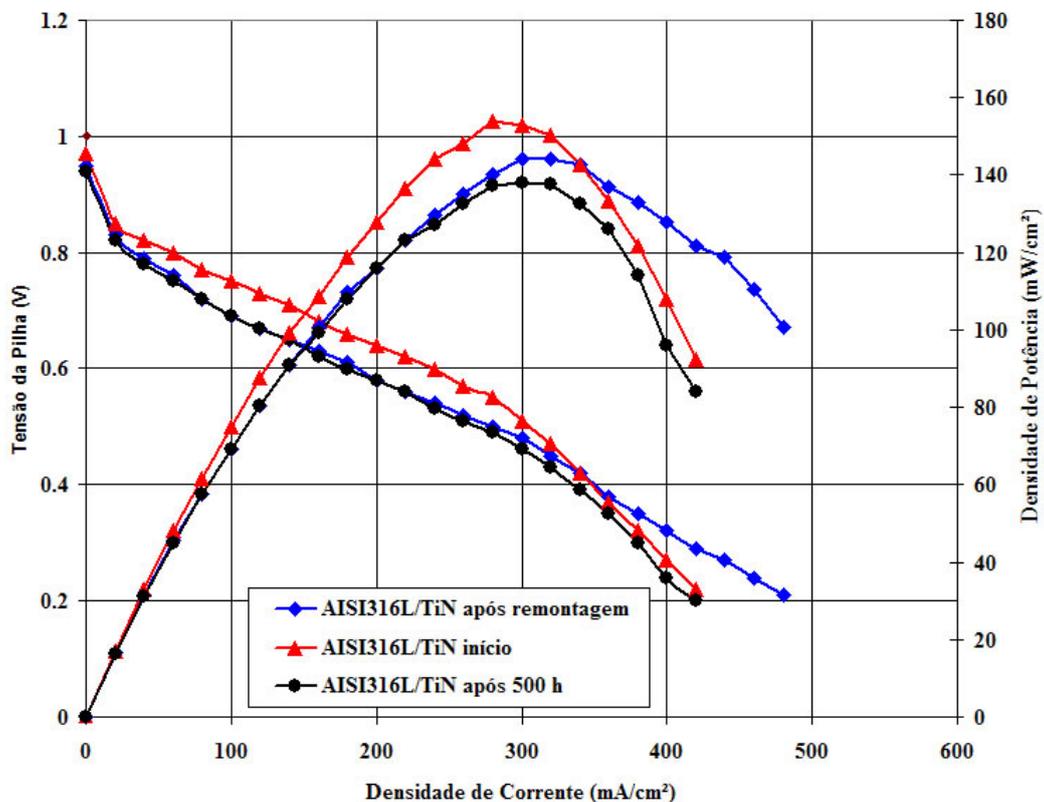


Figura 58 – Comparativo das curvas de desempenho da pilha experimental com placas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, no início, após 500 horas de operação e após ser remontada.

## 6 Discussão

### Aspectos metodológicos da medição da RCI

As curvas "RCI x pressão aplicada" apresentam um efeito de histerese, ou seja, para uma dada pressão de compactação, o valor de RCI obtido no ciclo de carga crescente é maior que o valor obtido no ciclo de carga decrescente. Isto é verificado nos ensaios de todas as amostras, sendo ilustrado especificamente na Figura 59 e na Figura 60 para as amostras C1 e F1. A explicação mais provável para este comportamento é que, no ciclo de carga decrescente, os contatos conservam o efeito benéfico do melhor amoldamento ou ajustamento entre as superfícies, conseguido na mais alta carga aplicada. Os resultados obtidos no ciclo de carga crescente são mais conservativos e provavelmente mais próximos ao que seriam obtidos em montagens na prática, por isto eles foram os valores adotados em todo o texto desta dissertação, ao se reportar resultados de RCI x pressão para as diversas amostras ensaiadas.

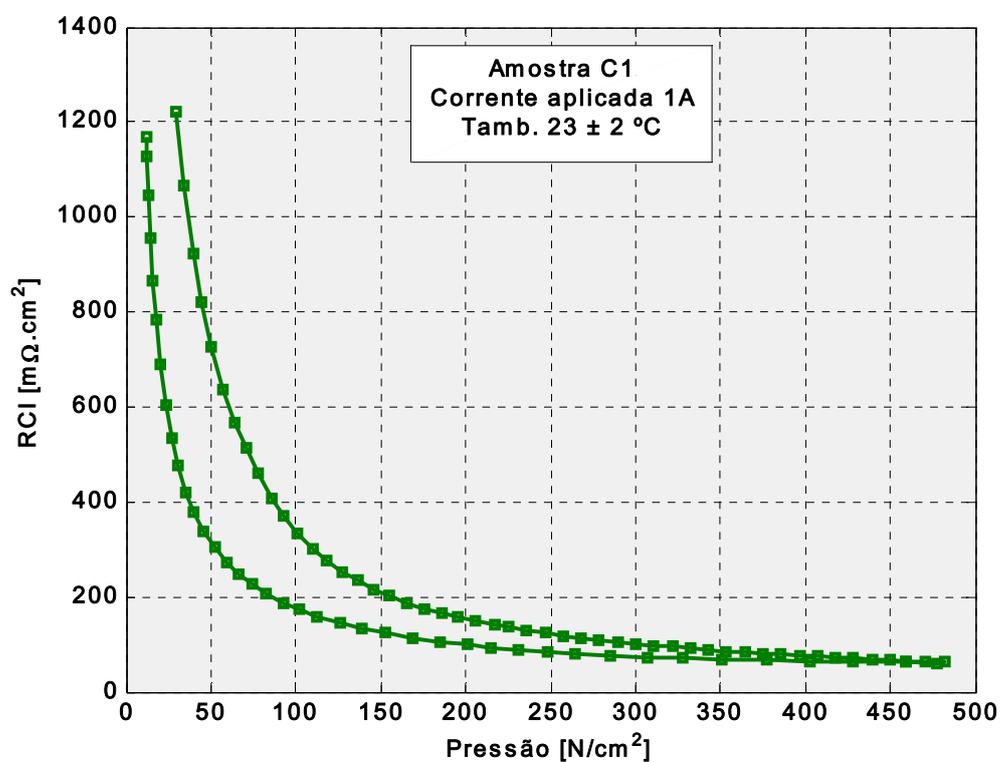


Figura 59 - Variação da resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada de forma crescente (curva superior) e decrescente (curva inferior) em uma amostra com revestimento C.

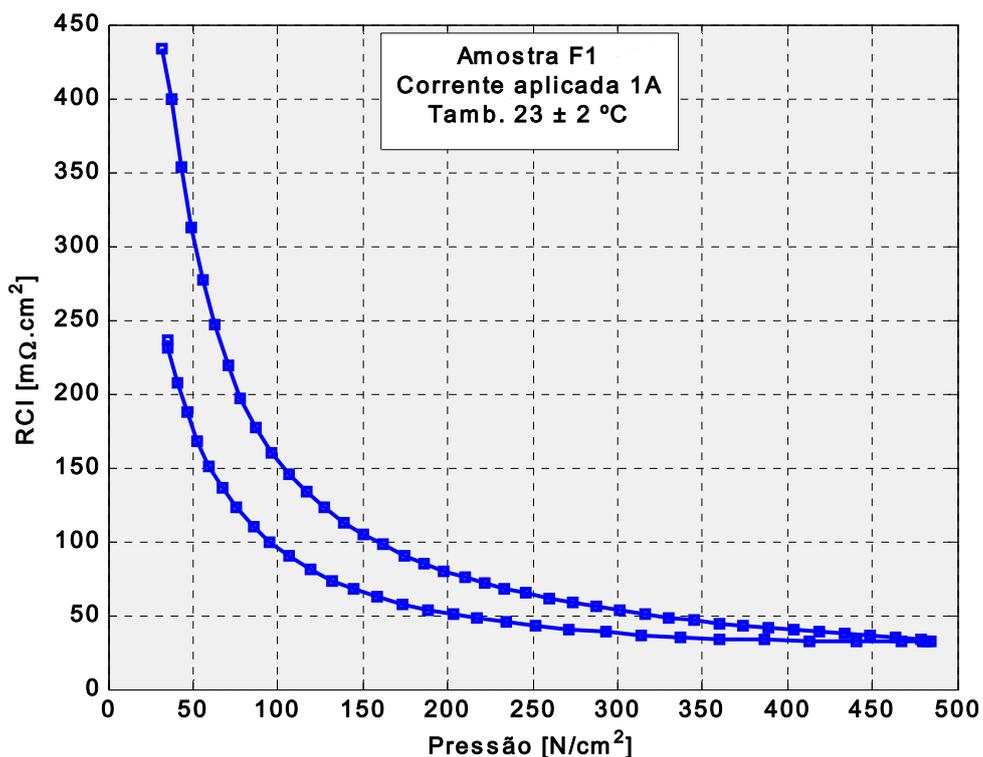
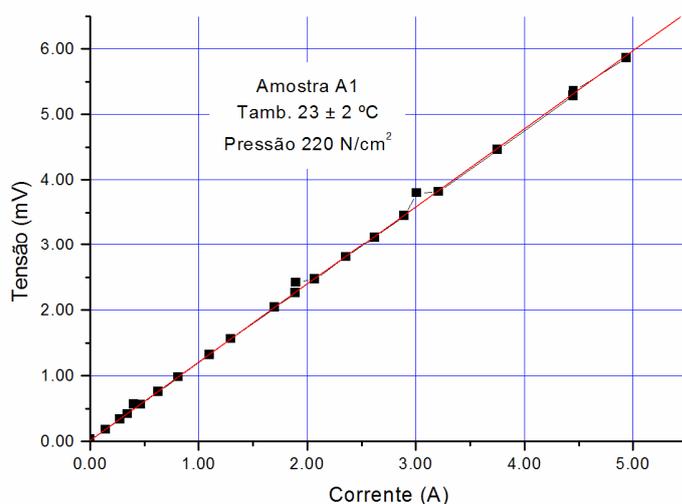
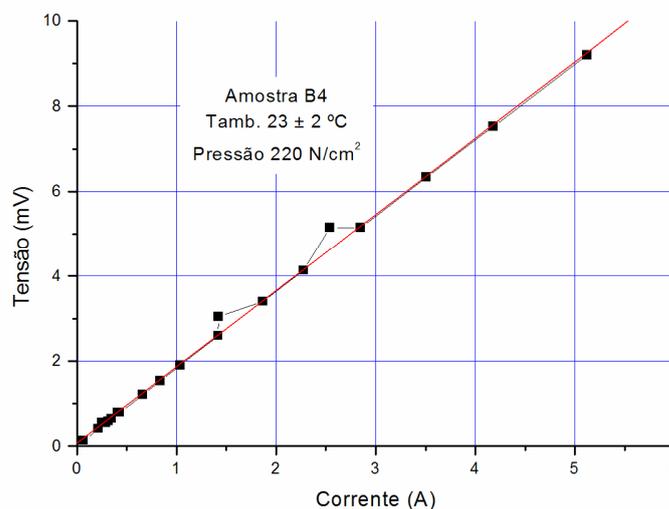


Figura 60 - Variação da resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada de forma crescente (curva superior) e decrescente (curva inferior) em uma amostra sem revestimento.

A Figura 61 ilustra, para diferentes amostras (nitreto de titânio e nitreto de cromo), a linearidade das curvas Tensão x Corrente ( $V \times I$ ), obtidas por meio dos ensaios de RCI, quando as amostras foram submetidas a uma pressão constante de  $220 \text{ N/cm}^2$  e a corrente aplicada variou de 0,1 a 5 A. Curvas semelhantes foram obtidas para as demais amostras recobertas por nitretação, DLC e amostras sem recobrimento. Estes resultados mostram que: i) os valores de RCI não são influenciados pela corrente utilizada, dentro da faixa de 0,1 a 5 A. Portanto, em todos os ensaios de RCI utilizou-se uma única corrente escolhida dentro desta faixa, nomeadamente, uma corrente de 1 A, por ser conveniente; ii) Nos gráficos da Figura 61, a pressão foi mantida constante em  $220 \text{ N/cm}^2$  por cerca de 3 (três) minutos, intervalo de tempo este necessário para variar a corrente de 0,1 a 5 A. Os resultados de RCI obtidos com este carregamento estático a  $220 \text{ N/cm}^2$  foram semelhantes aos obtidos à mesma pressão em carregamento dinâmico, validando, portanto, este último método de carregamento, o qual foi o adotado em todos os ensaios de RCI reportados nesta dissertação.



(a)



(b)

Figura 61 – Variação da tensão nas amostras: (a) nitreto de titânio e (b) nitreto de cromo, em função da corrente aplicada, com a pressão de  $220 \text{ N/cm}^2$ .

### Resultados dos ensaios de RCI e corrosão

A Figura 62 mostra, de forma resumida, a comparação dos valores obtidos da RCI entre os diversos materiais ensaiados como recebidos, ou seja, antes dos ensaios de corrosão. Cada curva é o valor médio de todos os ensaios para um dado tipo de material. Nesta Figura, adotou-se uma escala logarítmica para o eixo vertical, de forma a apresentar todas as curvas médias em um mesmo gráfico. A Tabela 14 apresenta os valores de RCI para todos os materiais à pressão de referência de  $140 \text{ N/cm}^2$ .

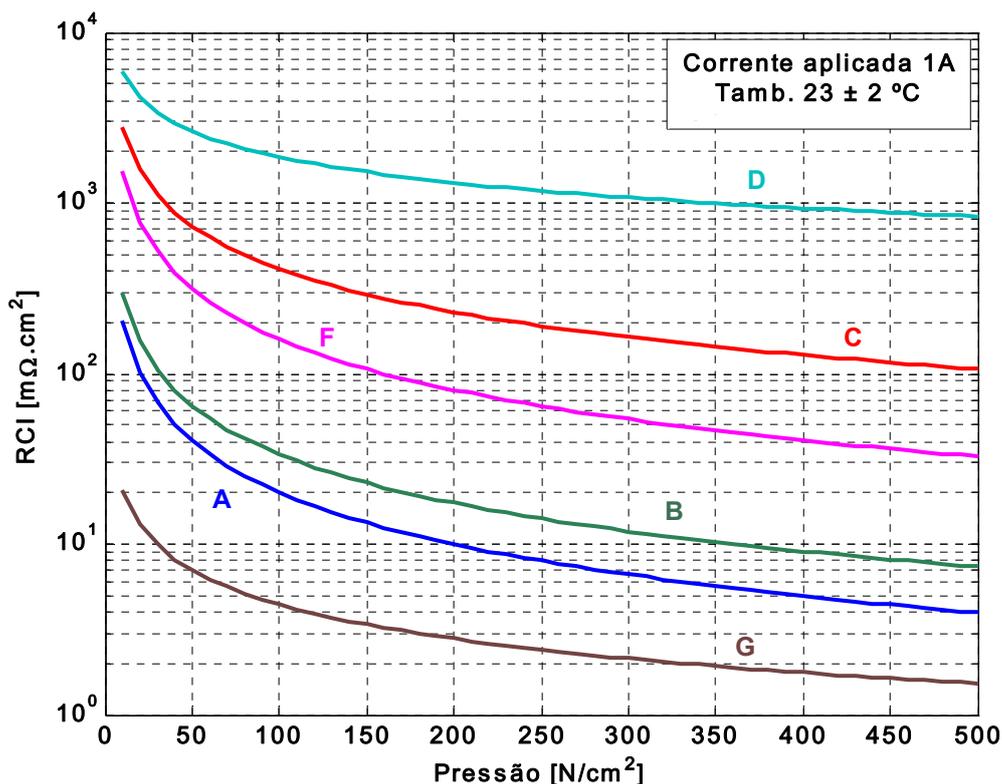


Figura 62 – Comparativo da variação da resistência de contato interfacial em função da pressão, nas amostras de aço revestidas (A, B, C, D), sem revestimento (F) e na amostra de grafita (G).

Tabela 14 - RCI a 140 N/cm<sup>2</sup> para as amostras ensaiadas como recebidas.

	Material						Meta
	A	B	C	D	F	G	
RCI a 140 N/cm <sup>2</sup> (mΩ.cm <sup>2</sup> )	14	24	292	1511	108	3	< 20

A = recobrimento de nitreto de titânio; B = recobrimento de nitreto de cromo;  
 C = nitretação a plasma; D = DLC; F = amostra sem recobrimento e G = grafita

Dentre os materiais ensaiados, a grafita apresentou os menores valores de RCI em toda a faixa de pressão aplicada. Os resultados obtidos nesta dissertação foram melhores do que os reportados na Figura 12 [24], provavelmente por alguma diferença de qualidade entre as amostras consideradas.

Dentre os materiais metálicos ensaiados, apenas as placas de aço AISI316L com os recobrimentos A (nitreto de titânio) e B (nitreto de cromo) ficaram próximos à meta ( $< 20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $140 \text{ N/cm}^2$ ). Os recobrimentos C (nitretação iônica) e D (DLC) apresentaram valores de RCI muito acima da meta. Portanto, amostras destes materiais não foram incluídas nas etapas posteriores de avaliação, quais sejam, as de degradação por corrosão em solução ácida simulando as condições na pilha do tipo PEM.

As amostras de aço inoxidável AISI316L não recobertas (amostras F) apresentaram um valor médio de RCI cerca de 5 vezes maior do que o estipulado como meta, de forma que este material foi submetido às etapas subseqüentes de avaliação (corrosão) apenas para efeito de comparação. Os valores individuais de RCI das diversas amostras F ensaiadas nesta dissertação variaram entre  $40 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  e  $140 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  com força de compressão de  $140 \text{ N/cm}^2$ . Tawfik et al. [42] apresentam uma coletânea de valores de RCI reportados na literatura para diversos materiais metálicos pesquisados para placas separadoras, incluindo os aços AISI316 ou 316L. Os valores são, via de regra, referidos à força de compressão de  $140 \text{ N/cm}^2$ . Em alguns casos, a RCI é referida a uma força de compressão maior ( $180 \text{ N/cm}^2$  a  $220 \text{ N/cm}^2$ ), mas nestes casos é fácil inferir o valor de RCI equivalente a  $140 \text{ N/cm}^2$ , por comparação com curvas típicas de RCI x pressão. Nesta coletânea mencionada, os valores de RCI para o aço inoxidável 316 variam entre  $45 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  e  $160 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $140 \text{ N/cm}^2$ , o que coincide, praticamente, com a faixa de valores individuais encontrados para as amostras de aço AISI316L nesta dissertação.

É interessante observar a grande melhoria proporcionada nos valores de RCI pelos recobrimentos A (nitreto de titânio) e B (nitreto de cromo), em relação ao aço sem recobrimento. Isto foi também reportado, com outros aços e outros recobrimentos, nas Figuras 14 e 15 e na Tabela 3. Conforme será abordado ao longo desta discussão, esta melhoria decorre provavelmente do fato de que, no processo de preparação e recobrimento do aço, a prévia camada de oxidação formada ao ar é substituída por uma camada com novas propriedades, de menor resistência elétrica.

Kogut et al. [43] apresentam um modelo teórico incorporando os diversos fatores que influenciam a resistência de contato interfacial. As curvas resultantes mostram a resistência de contato interfacial decrescendo exponencialmente com o aumento da pressão, da mesma forma que determinado empiricamente por

Zhou et al. [20] e nos diversos gráficos de RCI x pressão levantados nesta dissertação. De acordo com Kogut et al. [43], com uma baixa força de compressão, apenas uma fração ínfima da superfície nominal ou aparente da amostra se encontra realmente em contato elétrico com a folha de carbono, devido à rugosidade das superfícies. À medida que a força de compressão aumenta, a fração da superfície que faz contato elétrico também aumenta, por efeito de deformações elásticas e plásticas, e, portanto, diminui a resistência de contato interfacial. A resistência de contato interfacial diminui com o aumento da força de forma progressivamente menos acentuada, tendendo para valores que dependem mais da resistividade elétrica dos materiais em contato do que das suas propriedades mecânicas ou das suas morfologias superficiais. Nos ensaios realizados nesta dissertação, observa-se uma tendência à relativa saturação do valor de RCI a partir de um valor de compressão por volta de 50 a 100 N/cm<sup>2</sup>, como se pode ver na Figura 62 e, mais claramente, nos gráficos de "RCI x força" onde o eixo vertical não se encontra em escala logarítmica. Neste estágio de relativa estabilização, de acordo com Kogut et al. [43], o valor da RCI dependeria principalmente das resistividades elétricas dos materiais em contato. No caso dos ensaios realizados nesta dissertação, não há variação de um dos materiais de contato (a folha de carbono) e as amostras metálicas não são homogêneas, mas apresentam uma fina camada de recobrimento aplicado ou de oxidação (caso do aço inoxidável). É razoável supor que, para a força de compressão de interesse neste trabalho (140 N/cm<sup>2</sup>), o valor da RCI das amostras metálicas ensaiadas é, em grande medida, determinado pela resistência elétrica volumétrica da camada existente na superfície da amostra. Trata-se de uma camada muito fina, mas com uma resistividade elétrica que pode ser muito superior à do substrato (aço AISI316L). A resistividade elétrica é uma propriedade cujo valor pode sofrer alterações de várias ordens de grandeza de um material para outro e em função de pequenas diferenças composicionais ou estruturais. Por isto, sua influência na RCI tende a ser muito mais relevante que os demais parâmetros.

A Tabela 15 apresenta uma comparação entre as resistividades volumétricas de diferentes materiais, relacionados aos trabalhos efetuados nesta dissertação. Apresenta-se também a resistência volumétrica das camadas existentes sobre as diversas amostras, calculada pelas resistividades volumétricas dos materiais dos recobrimentos e pelas suas espessuras. Para efeito de comparação, mostram-se ainda as resistências volumétricas que seriam apresentadas por camadas de 3 μm (mesma espessura dos recobrimentos A,

B e D) de aço inoxidável AISI316L (sem óxido) e de grafita. As resistividades do nitreto de titânio, do nitreto de cromo e do DLC são valores típicos encontrados na literatura, e servem apenas como orientação, pois os valores reais correspondentes a camadas efetivamente aplicadas dependem do processo de aplicação e de interações com o substrato. A resistividade da camada de oxidação sobre o aço inoxidável é via de regra considerada muito elevada, atribuindo-se a isto a alta resistência de contato interfacial observada em aços inoxidáveis [17, 44]. Valores típicos da resistividade elétrica destas camadas não são facilmente encontráveis na literatura. Silva et al. [17] mencionam que as camadas de óxidos sobre aços inoxidáveis podem ter propriedades condutoras, semicondutoras e isolantes, dependendo de pequenas variações estequiométricas e estruturais. Kim et al. [45] reportam ensaios resultando em valores por volta de  $5 \times 10^{11}$  mΩ.cm, mas fazem ressalvas com relação à metodologia utilizada, uma vez que os valores encontrados foram considerados irrealisticamente elevados. J. S. Kim et al. [45] também fazem menção a estimativas realizadas em outros trabalhos, onde a resistividade era calculada a partir de parâmetros de semicondutividade, resultando em algo por volta de 0,25 a 0,39 mΩ.cm. Na Tabela 15 a resistividade da camada de óxido foi estimada em  $6,0 \times 10^7$  mΩ.cm a partir dos resultados dos ensaios de RCI realizados, nesta dissertação, nas amostras de aço sem recobrimento. Considerou-se, no cálculo, a RCI medida a uma compressão de  $500 \text{ N/cm}^2$  ( $30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), supondo-se, para efeito de uma estimativa grosseira, que a esta compressão a RCI é devida inteiramente à resistência volumétrica da camada de óxido. Considerou-se ainda que a espessura da camada era de 5 nm (valores típicos reportados na literatura ficam por volta de 2 a 5 nm [46, 47]).

Tabela 15 - Resistividades elétricas volumétricas de diferentes materiais.

	<b>AISI316L</b>	<b>Camada de oxidação no aço AISI316L</b>	<b>Nitreto de titânio</b>	<b>Nitreto de cromo</b>	<b>DLC</b>	<b>Grafita para placas separadoras</b>
Resistividade elétrica volumétrica, $\rho$ (m $\Omega$ .cm)	$73 \times 10^{-3}$ [34]	$6,0 \times 10^7$	$25 \times 10^{-3}$ [48]	0,12 - 0,48 [49]	$10^5 - 10^{19}$ [50]	1,5 – 50 [51, 52]
Espessura (t)	3 $\mu\text{m}$ = $3 \times 10^{-4}$ cm	5 nm = $5 \times 10^{-7}$ cm	3 $\mu\text{m}$ = $3 \times 10^{-4}$ cm	3 $\mu\text{m}$ = $3 \times 10^{-4}$ cm	2,5 $\mu\text{m}$ = $2,5 \times 10^{-4}$ cm	3 $\mu\text{m}$ = $3 \times 10^{-4}$ cm
Resistência = $\rho \times t(\text{cm})/20,25 \text{ cm}^2$ (m $\Omega$ )	$1,08 \times 10^{-6}$	1,48	$3,7 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-6}$ a $7,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^0$ a $1,2 \times 10^{14}$	$2,2 \times 10^{-5}$ a $7,4 \times 10^{-4}$

As amostras revestidas com nitreto de titânio e nitreto de cromo, assim como a grafita, apresentam baixas RCIs, coerentemente com as baixas resistividades destes materiais. O aço inoxidável AISI316L também deveria apresentar RCI baixa, se não fosse pela sua camada de óxido. Isto foi possível observar nas medições de RCI após ensaios de corrosão, onde as amostras de aço não recobertas chegaram a apresentar RCI a  $140 \text{ N/cm}^2$  tão baixa quanto  $6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (item 5.3.2, na Figura 51), o que se atribui à decapagem (dissolução do óxido) da amostra pela ação da corrosão. As amostras revestidas com DLC apresentaram valores de RCI cerca de 14 vezes maiores do que o aço sem recobrimento, o que está coerente com a alta resistividade que o DLC pode alcançar. Em um trabalho conduzido por Lee et al. [23], amostras de alumínio recobertas com DLC apresentaram valores de RCI menores que aqueles típicos do aço AISI316L sem recobrimento, o que contrasta com os resultados encontrados nesta dissertação. Uma possível explicação, além da diferença de substratos utilizados, pode estar nas diferentes especificações dos recobrimentos à base de DLC. A resistividade elétrica pode variar significativamente, no caso dos revestimentos DLC, em função de minúsculas adições de certos elementos (dopagem) [50].

É interessante observar que, se o recobrimento simplesmente fosse superposto à camada de oxidação, sem qualquer interação ou substituição, a RCI resultante poderia ser maior que a do aço sem recobrimento, mesmo com um recobrimento de baixa resistividade elétrica, pois neste caso as resistências da camada de oxidação e do recobrimento se somariam. Um caso assim é relatado em um trabalho conduzido por Turner et al. [12], no qual é apresentado um caso de aplicação mal sucedida de um recobrimento de  $\text{SnO}_2$  sobre aços inoxidáveis AISI444 e 446, onde a RCI das placas aumentou após a aplicação do recobrimento. O processo de aplicação foi melhorado e o valor da RCI das mesmas placas apresentou acentuada redução.

Na presente dissertação, a nitretação a plasma não forneceu bons resultados, pois as amostras tratadas por este processo (amostras C) apresentaram RCI substancialmente maior que aquela do aço inoxidável sem recobrimento. A nitretação simples de ligas com alto teor de cromo propicia a redução de RCI devido à formação de uma camada superficial de nitreto de cromo com baixa resistividade, conforme demonstrado para uma liga Ni-50Cr e para o aço AISI446 (27%Cr) [26, 53]. Brady et al. [53], observaram que o efeito benéfico da nitretação é mais difícil de ser conseguido em aços

convencionais com menor teor de cromo, como o AISI316L (17%Cr), pois nestes aços o nitrogênio se difunde com facilidade para o interior do substrato ao invés de formar camada de nitreto de cromo na superfície. Por outro lado, Tian et al. [30] reportam uma forte redução da RCI ao aplicar nitretação a plasma em amostras de aço AISI316L, atribuindo este efeito não à formação de nitretos, mas de uma fase superficial  $\gamma_N$ , de baixa resistividade. As discrepâncias entre os diversos resultados, no que diz respeito à RCI, se devem provavelmente a diferenças entre os processos e os parâmetros utilizados.

Os resultados das medições de RCI após as amostras serem submetidas a ensaios de corrosão mostraram, na maioria dos casos, uma diminuição da RCI em relação ao seu valor original. Baseando-se em resultados reportados na literatura, os quais incluem observações do comportamento de placas metálicas montadas em pilhas a combustível experimentais, esperava-se um aumento da RCI devido à formação ou ao aumento da camada de passivação sobre as amostras metálicas. Isto, no entanto, só foi observado em parte das amostras B (nitreto de cromo) e F (aço sem recobrimento), e apenas nos ensaios em solução de pH = 3 com baixo teor de cloreto + fluoreto. Uma vez que estes resultados são mais similares ao que se observa na prática, supõe-se que esta solução represente mais aproximadamente as condições reinantes na pilha do tipo PEM do que a solução mais ácida (pH = 0), também empregada nos ensaios. É interessante observar que, em todos os ensaios de corrosão (com exceção do apresentado na Figura 51), com ou sem aumento de RCI, não houve inversão da ordenação dos materiais quanto ao seu valor de RCI, ou seja, foi sempre mantida a ordem  $RCI_F > RCI_B > RCI_A$ . Um exemplo disto é mostrado na Figura 63, que apresenta os resultados obtidos para a RCI após o ensaio de envelhecimento simulando as condições reinantes no catodo após 310 horas (item 4.1.2).

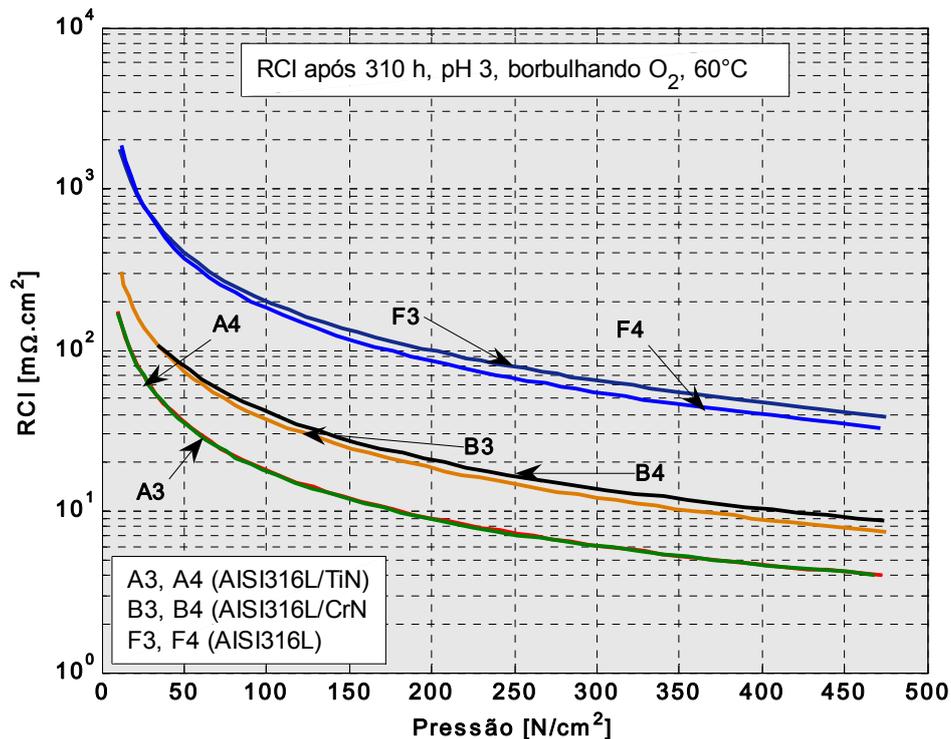


Figura 63 – Curvas de RCI x pressão de contato para amostras de aço revestidas (A, B) e sem revestimento (F) após ensaios de corrosão por imersão em solução pH = 3, 60°C, por 310 h, com borbulhamento de O<sub>2</sub> (item 4.1.2). Nota-se mesma ordenação de RCI verificada nas amostras como recebidas, i.é.,  $RCI_F > RCI_B > RCI_A$ .

Algumas hipóteses foram aventadas para explicar os casos em que ocorreram as melhorias (reduções) na RCI por efeito do ensaio de corrosão: i) alteração morfológica da superfície, através da dissolução de picos ou de partículas pouco aderentes na superfície da amostra, aplanando o relevo e melhorando o contato; ii) dissolução ou formação seletiva de compostos na superfície da amostra, resultando na remoção de camadas de maior resistividade ou na formação de uma camada com menor resistividade elétrica. A primeira hipótese foi especificamente investigada nas amostras submetidas aos ensaios de corrosão por imersão em solução de pH = 3 com baixo teor de cloreto (item 5.4) e não pôde ser corroborada pelas medições de rugosidade ou pela observação das superfícies em microscópio eletrônico, uma vez que não foram encontradas diferenças significativas entre a condição antes e depois do ensaio de corrosão. A segunda hipótese se revelou como a mais provável já a partir deste ponto, e encontra paralelo nos trabalhos conduzidos por Lee et al. [47] e Tzaneva et al. [54], onde a RCI de amostras de aço AISI316L é melhorada por um tratamento eletroquímico

que altera a composição e a estrutura da camada de oxidação na superfície das amostras [47] ou, mais simplesmente, por uma decapagem ácida, que removia a camada de oxidação do aço [54]. Como será visto adiante, investigações adicionais realizadas no decorrer deste trabalho mostraram que a redução da RCI nos ensaios de corrosão podia ser atribuída, com segurança, ao efeito da decapagem, como suposto na segunda hipótese.

Alguns ensaios específicos foram conduzidos para verificar, em maior detalhe, o efeito da rugosidade sobre a resistência de contato interfacial. Com este objetivo, amostras de aço AISI316L sem recobrimento foram submetidas a tratamentos superficiais diferenciados e posteriormente ensaiadas. Os tratamentos superficiais consistiram no jateamento com granalha de aço (tipo G50), pressão normal 100 kgf/cm<sup>2</sup>, de amostras como recebidas, seguido ou não de lixamento em lixa #500 ou de polimento em pasta de diamante. Foram obtidas, assim, rugosidades na faixa de 0,09 µm a 8,22 µm. Os resultados dos ensaios de RCI podem ser vistos na Figura 64.

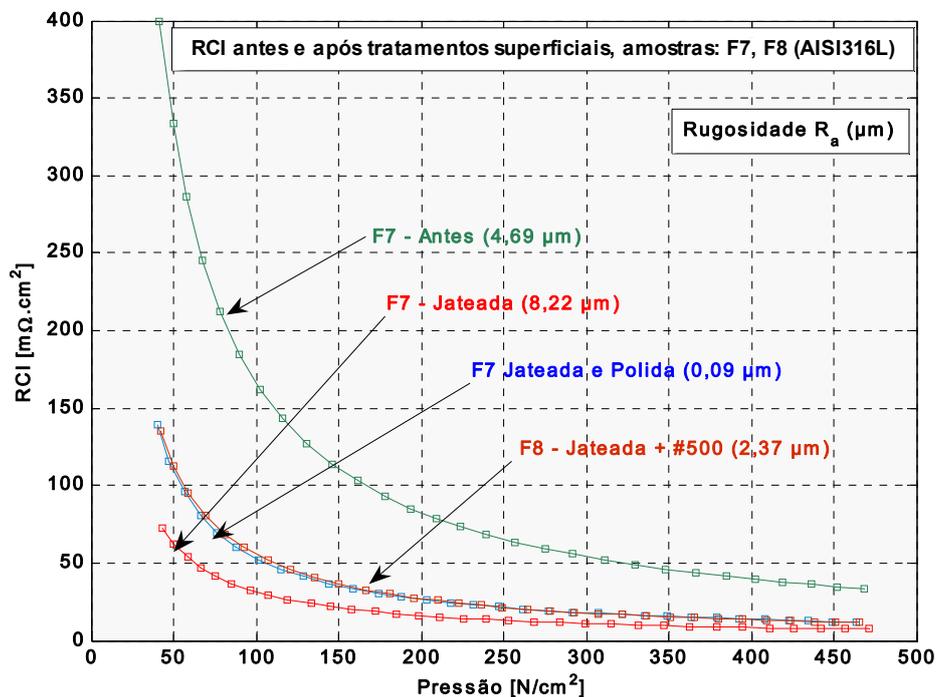


Figura 64 - Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada nas amostras F7 e F8, com diferentes tratamentos superficiais para mudar a rugosidade das superfícies das amostras (Rugosidade  $R_a$ ).

Observando-se a Figura 64, nota-se que, com o aumento ou redução da rugosidade em relação à superfície original, o efeito do tratamento aplicado foi uma drástica redução da RCI. Este efeito foi mais notado na amostra simplesmente jateada, talvez porque esta ofereça maior superfície de contato do que as amostras lixadas ou polidas. Por sua vez, estas duas últimas não mostraram diferenças de RCI entre si, apesar de diferirem muito em suas rugosidades.

Analisando-se estes resultados, conclui-se que a rugosidade tem influência muito limitada na RCI, para as amostras em questão. O efeito dominante dos tratamentos superficiais foi a remoção da camada de óxido formada nas superfícies. As amostras foram ensaiadas cerca de 24 horas após terem sido tratadas. Acredita-se que este período tenha sido suficiente para a formação de uma nova camada de oxidação, mas não com as mesmas propriedades resistivas da camada previamente existente.

Em um trabalho conduzido por Reid et al. [54] propõe-se a redução da RCI de aços inoxidáveis AISI316L, visando seu uso como placas separadoras, através da remoção da camada de óxido, seja por decapagem ou por jateamento, exatamente como verificado nesta dissertação. No entanto, a redução da RCI conseguida desta forma não é adequada, devido à instabilidade química do aço. Isto foi demonstrado através de ensaios de RCI realizados 500 horas após as amostras terem sido submetidas aos tratamentos superficiais diferenciados mostrados na Figura 64. Durante este tempo, as amostras estiveram guardadas em ambiente típico de laboratório (umidade relativa = 50 - 60%; temperatura = 23 - 28°C). Os resultados estão apresentados na Figura 65, e mostram que a RCI voltou ao valor original da amostra como recebida ou até mesmo superou este valor, provavelmente devido ao crescimento ou à alteração da camada de óxido formada logo após o jateamento.

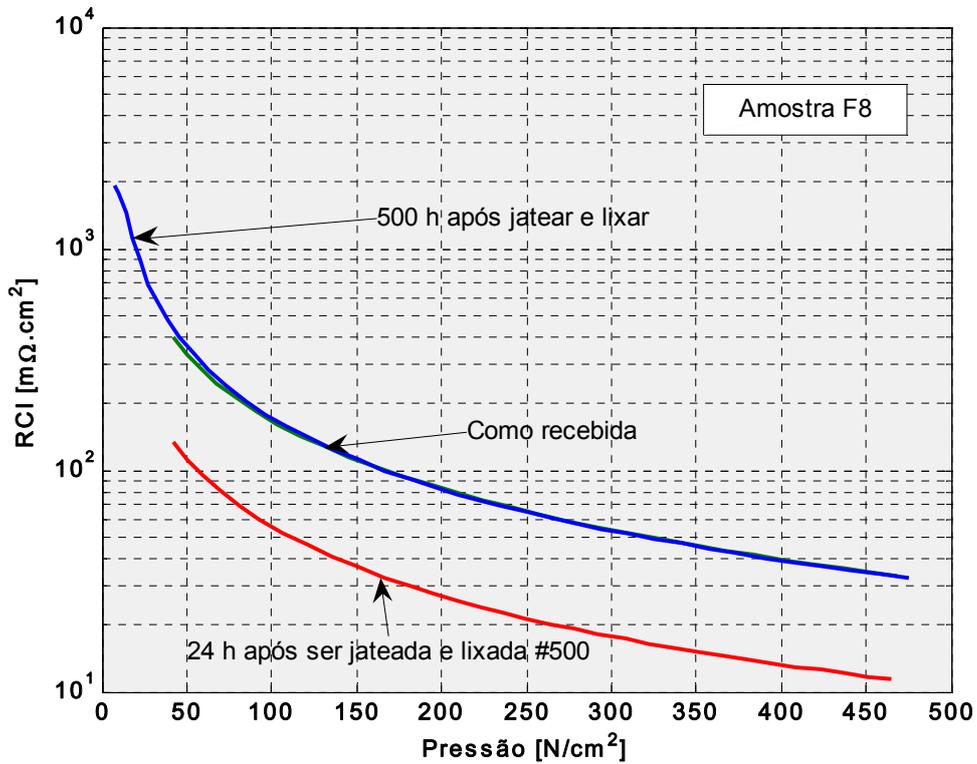
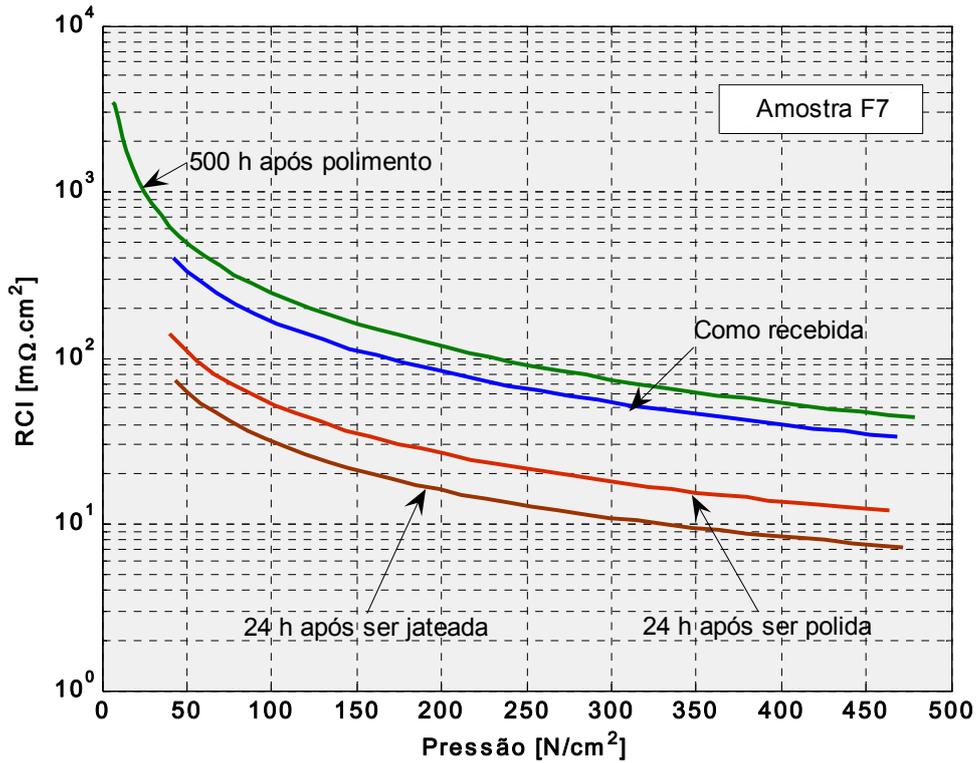


Figura 65 - Variação da curva RCI x pressão com o tempo das amostras sem revestimento F7 e F8, após tratamento de jateamento/lixamento/polimento para remoção da camada de óxido.

O mesmo fenômeno relatado acima foi observado ao se tornar a medir a RCI de amostras que haviam sido ensaiadas em corrosão e guardadas por vários dias em condições típicas de laboratório. Para esta nova série de medições, foram escolhidas algumas das amostras que haviam apresentado forte redução da RCI nos ensaios de corrosão, como verificado pelas primeiras medições de RCI, realizadas apenas 1 hora após cada ensaio de corrosão. Alguns dos resultados desta nova série de medições de RCI são mostrados nas Figuras 66 e 67. Antes de cada medição, as amostras foram limpas com um pano embebido em solvente isoparafina 13:15 ("fluxopar"). Nota-se, nas figuras citadas, que a RCI de todas as amostras aumentou e retornou a um valor próximo do originalmente obtido na mesma amostra, antes do ensaio de corrosão.

Não foi feito um levantamento minucioso do tempo necessário para a recuperação da RCI original após o tratamento superficial das amostras, seja um tratamento mecânico, como o jateamento ou polimento, seja um tratamento químico, como o ensaio de corrosão. Os dados disponíveis sugerem que este tempo deve ser maior que 24 h e menor que 120 h. Deve-se estar alerta com relação a este parâmetro ao se efetuar e reportar ensaios de RCI que envolvam avaliações de modificações superficiais, detalhe este negligenciado em toda a literatura consultada.

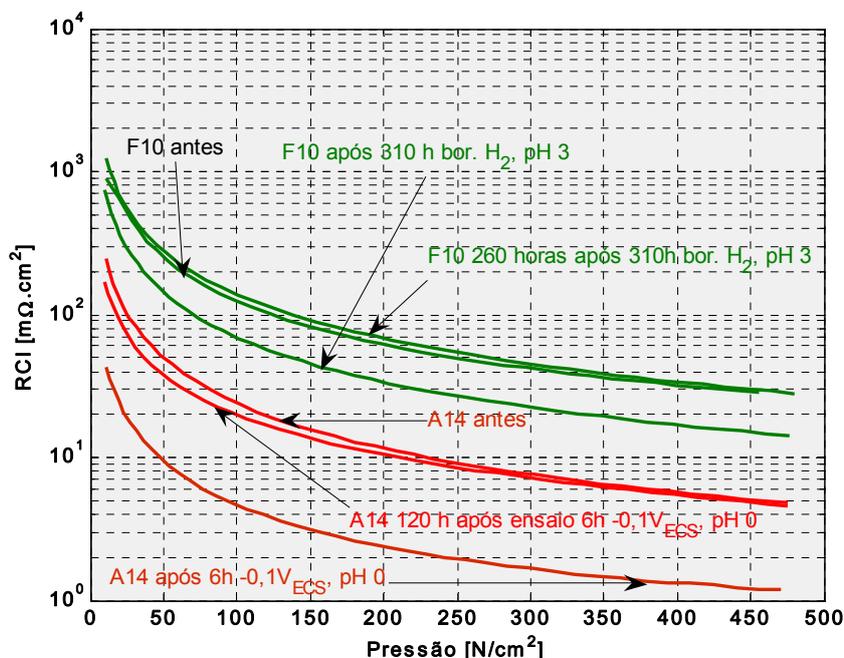


Figura 66 – Comparação entre curvas RCI x pressão para as amostras F10 (aço 316L sem revestimento) e A14 (aço 316L revestido com nitreto de titânio) em três diferentes condições: i) como recebido ("antes"); ii) imediatamente após o ensaio de corrosão indicado em cada curva; iii) após 120 h ou 260 h depois do ensaio de corrosão.

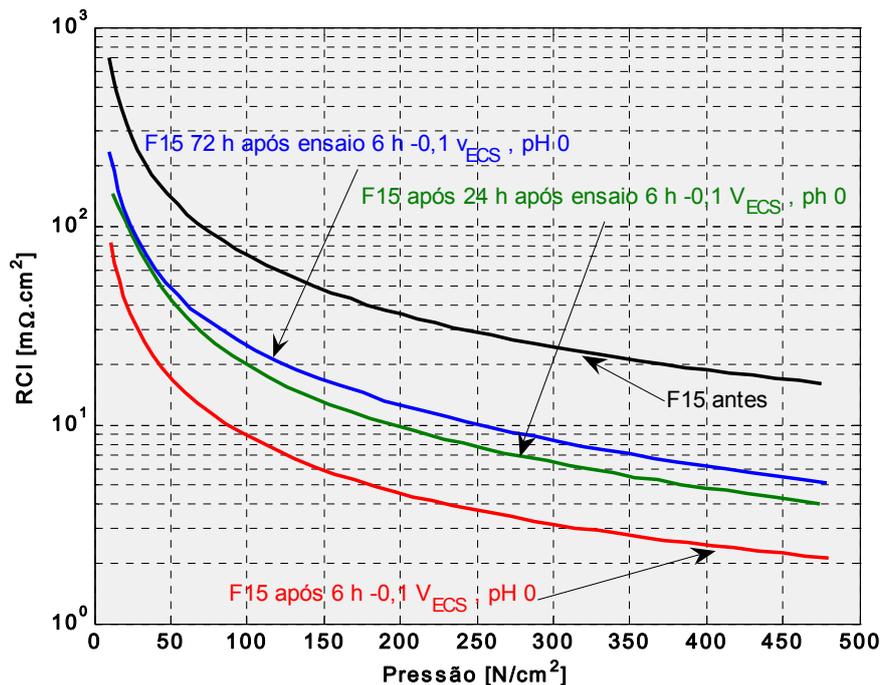


Figura 67 - Comparação entre curvas RCI x pressão para a amostra F15 (aço 316L sem revestimento) em três diferentes condições: i) como recebido ("antes"); ii) imediatamente após o ensaio de corrosão indicado na curva; iii) após 24 h ou 72 h depois do ensaio de corrosão.

Os resultados globais dos ensaios de RCI e de corrosão nas soluções consideradas mais representativas das condições de trabalho na pilha do tipo PEM (descritos em 5.3.1.1 e 5.3.2) podem ser resumidos da seguinte forma:

- Amostras recobertas por nitretação iônica e por DLC apresentaram RCI cerca de, respectivamente, 3 e 14 vezes maior que a RCI do aço inoxidável AISI316L não recoberto, de modo que estes recobrimentos não se mostraram promissores para a aplicação em placas separadoras, salvo se puderem ser introduzidas alterações radicais no processo de recobrimento, em relação ao que foi empregado para as amostras ensaiadas nesta dissertação;
- As amostras de aço AISI316L não recoberto não apresentaram corrosão excessiva em nenhum dos ensaios de corrosão. No entanto, a RCI deste material já se apresenta, em média, 5 vezes superior ao limite máximo estipulado nos estudos do DoE ( $< 20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $140 \text{ N/cm}^2$ ) antes dos ensaios de corrosão, e pode se apresentar ainda mais elevada após os ensaios, como foi visto em alguns

casos. Portanto, este material não é adequado para o emprego em placas separadoras;

- As amostras recobertas com nitreto de titânio conservaram suas RCIs adequadamente baixas (abaixo da meta) em todos os casos. No entanto, apesar de terem apresentado boa resistência à corrosão na solução de pH = 3, apresentaram corrosão excessiva na solução mais agressiva (pH = 0), que simularia condições extremas na pilha a combustível de membrana polimérica. Nesta solução, as amostras recobertas com nitreto de titânio apresentaram corrosão maior do que as amostras não recobertas. Fenômeno semelhante é também reportado na literatura [55, 56], em ensaios de polarização anódica realizados com amostras de aço carbono e aço inoxidável revestidas com nitreto de titânio em soluções aquosas de ácido sulfúrico e de NaCl. De acordo com Tzaneva et al. [56] e Li et al. [57], o nitreto de titânio apresenta alta resistência à dissolução nestas soluções, devido à formação de uma fina camada protetora de óxido de titânio na sua superfície. No entanto, quando aplicado sobre um substrato de aço, a presença de defeitos no revestimento, tais como poros, microfissuras e falhas de aderência, permite o acesso e o ataque corrosivo do eletrólito à interface substrato-revestimento. Em certos casos, as regiões da interface expostas ao eletrólito podem ser particularmente heterogêneas e ativas, explicando a maior corrosão do sistema substrato-revestimento em relação à corrosão do substrato sem o revestimento [55, 56], conforme foi o caso nesta dissertação. Esta ocorrência dependeria, portanto, da qualidade e da espessura do recobrimento, parâmetros estes que não foram otimizados nos trabalhos da presente dissertação. Nos ensaios de corrosão realizados com as amostras revestidas com nitreto de titânio observou-se, em vários casos, o desprendimento de partículas não dissolvidas do revestimento. Estas ocorrências eram identificáveis pela presença de resíduos de coloração amarelo-dourado (cor do revestimento) no fundo do recipiente de ensaio ou sobre a superfície da amostra, na forma de poeira facilmente removível. Isto se mostra perfeitamente coerente com a explicação acima, pela qual a corrosão em amostras de aço revestidas com nitreto de titânio acontece predominantemente na interface substrato-revestimento.
- As amostras recobertas com nitreto de cromo apresentaram, via de regra, RCIs mais altas que as recobertas com nitreto de titânio, em alguns casos superando

em até 25% a meta. Por outro lado, apresentaram maior resistência à corrosão nas duas soluções empregadas, sempre dentro dos limites estipulados como meta. Portanto, pode-se considerar que este recobrimento se apresentou mais adequado do que o nitreto de titânio nas avaliações globais. Observa-se, no entanto, que nas condições mais agressivas de ensaio ( $\text{pH} = 0$ ), mesmo as amostras de nitreto de cromo liberaram substancial quantidade de íons metálicos para a solução, o que sinaliza potenciais problemas de contaminação da membrana polimérica de uma pilha do tipo PEM. Isto deverá ser averiguado futuramente na operação de longo prazo de uma pilha montada com este material como placa separadora.

- Os ensaios de polarização com soluções de  $\text{pH} = 0$  e de  $\text{pH} = 3$  apresentaram uma certa complementaridade entre si: os resultados obtidos com a solução mais agressiva permitiram estabelecer uma distinção mais clara entre as resistências à corrosão dos diferentes materiais, ao passo que, pelo menos algumas amostras ensaiadas com a solução de  $\text{pH} = 3$  tiveram suas RCIs aumentadas por efeito do ensaio, o que é verificado com vários materiais quando montados em pilhas experimentais e não foi verificado em nenhum dos ensaios em  $\text{pH} = 0$ . Quanto aos ensaios de imersão por 310 h, não trouxeram informações adicionais às que foram obtidas com os ensaios de polarização.
- A metodologia de avaliação desenvolvida neste trabalho revelou ser apropriada para seleção de materiais candidatos para confecção de placas separadoras metálicas utilizadas em pilhas a combustível com eletrólito de membrana polimérica, através de ensaios relativamente simples, mas representativos, que permitem uma rápida pré-avaliação destes materiais.

### Pilha experimental

A pilha experimental utilizando placas separadoras metálicas de aço AISI316L revestidas com nitreto de titânio, não apresentou degradação significativa do seu desempenho no período de tempo em que permaneceu em operação, cerca de 500 h. Durante este período notou-se, no entanto, que seu desempenho foi inferior ao da pilha experimental montada com placas de grafita. Além disto, certa instabilidade na tensão de operação se fazia presente durante os ensaios. Esta instabilidade estava associada ao

que se denomina, genericamente, por problemas de gerenciamento de água, ou seja, problemas no escoamento de água ou fluxo bifásico (o que afeta a circulação de gases nos canais) ou de umidificação da membrana. Desta forma, a potência da pilha podia ser aumentada durante os ensaios, temporariamente e dentro de certos limites, por meio de: aumento de pressão ou vazão dos gases, movimentos bruscos na pilha ou mesmo aplicação de impactos leves em suas placas.

A investigação realizada após a abertura da pilha experimental de placas separadoras metálicas revelou que uma provável razão para um desempenho inferior em relação à pilha com placas de grafita está relacionada a sua montagem. Foi verificado que o papel carbono (GDL) não apresentava uma superposição adequada com a área dos canais nas placas e com a janela cortada no material empregado como vedação ou selante. Isto aparentemente poderia prejudicar o fluxo de gases pelos canais bem como permitir o contato direto do CEE (conjugado eletrólito-eletrodo) com as placas metálicas. Esta suposição deverá ser investigada com a troca do conjunto CEE-GDL-vedação.

A abertura da pilha com placas metálicas após cerca de 500 h de operação evidenciou algum manchamento das superfícies das placas, o que foi atribuído a um provável início de corrosão. Ensaios de maior duração devem ser conduzidos para comprovação da resistência à corrosão das placas de aço AISI316L com revestimento de nitreto de titânio nas condições reais de operação da pilha.

## 7 Conclusões

O uso de materiais metálicos na confecção de placas separadoras oferece perspectivas de vantagens em relação à grafita, convencionalmente utilizada em pilhas a combustível com eletrólito de membrana polimérica. Os pontos críticos dos materiais metálicos são a maior resistência de contato interfacial (RCI) e a menor resistência à corrosão, nas condições de trabalho da pilha, quando comparados aos resultados associados ao uso da grafita. A investigação de materiais metálicos que atendam aos requisitos relativos a estes pontos envolve pesquisa de materiais com e sem recobrimentos, os quais interagem com os substratos de diferentes formas.

Com a metodologia de avaliação desenvolvida neste trabalho, foi possível selecionar materiais candidatos para placas separadoras metálicas, sem a necessidade de confecção das pilhas a combustível para cada material a ser investigado, através de ensaios relativamente simples, mas representativos, que permitiram uma rápida pré-avaliação destes materiais. Procedimentos de ensaios desta natureza devem ser minuciosamente detalhados visando sua reprodução ou mesmo sua futura normalização, aspecto este geralmente negligenciado na literatura. A montagem de uma pilha, por ser dispendiosa, pode ser restrita apenas aos materiais pré-selecionados através da metodologia descrita.

Os ensaios de polarização com soluções de  $\text{pH} = 0$  e  $\text{pH} = 3$  apresentaram uma certa complementaridade:

- $\text{pH} = 0$  mais agressivo, permitiu distinção mais clara entre as resistências à corrosão dos diferentes materiais;
- $\text{pH} = 3$  aumento de RCI por efeito do ensaio, o que é verificado com vários materiais quando montados em pilhas experimentais e não foi verificado em nenhum dos ensaios com  $\text{pH} = 0$ ;

Ensaio com imersão por 310 horas ( $\text{pH} = 3$ ) não trouxe informações adicionais às que foram obtidas com os ensaios de polarização.

Dentre os diversos recobrimentos aplicados sobre o aço AISI316L, o de nitreto de titânio apresentou o melhor resultado de RCI –  $14 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $140 \text{ N/cm}^2$  - portanto abaixo do limite máximo estipulado como meta ( $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $140 \text{ N/cm}^2$ ). Nos ensaios

de corrosão, as amostras recobertas com nitreto de cromo mostraram ser mais resistentes do que as amostras revestidas com nitreto de titânio, sobretudo nas soluções com  $\text{pH} = 0$ , apresentando correntes de corrosão inferiores à estipulada como limite máximo ( $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Ensaio exploratório para verificar em maior detalhe o efeito da rugosidade sobre a RCI revelaram que, no contexto avaliado, este parâmetro tem influência muito limitada, e que o parâmetro dominante é a resistividade elétrica do material da superfície de contato. Aços inoxidáveis apresentam uma camada de óxido de alta resistividade elétrica. A redução da RCI destes aços para adequação ao uso em placas separadoras é conseguida pela remoção e substituição desta camada, pela aplicação de recobrimentos com menor resistência elétrica. Ao mesmo tempo, a redução temporária da RCI eventualmente verificada em ensaios de corrosão decorre da decapagem da camada de óxido.

A pilha a combustível montada com placas separadoras de aço AISI316L recobertas com nitreto de titânio não apresentou substancial degradação de desempenho ou corrosão no período em que permaneceu em operação (500 h). Por outro lado, apresentou instabilidades e um desempenho inferior ao da pilha montada com placas de grafita. A razão do desempenho inferior ainda está sendo investigada, podendo ser decorrente de aspectos construtivos.

## 8 Referências Bibliográficas

---

- [1] Larminie, J., Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained* Second Edition, John Wiley & Sons, Ltda. 2003.
- [2] Serra, E. T., Furtado, J. G. M., Soares, G. F. W., Neto, A. C., *Células a combustível: Uma Alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro*, 1ª Ed., CRESESB - CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Rio de Janeiro, 2005.
- [3] Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U., “Fuel Cell-Fundamentals and Applications”, *Fuel Cell 2001*, 1 No. 1.
- [4] Haile, S. M., “Fuel cell materials and components” *Acta Materialia*, v.51, pp. 5981-6000, 2003.
- [5] Perry, M. L., Newman, J., Cairns, E. J., “Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1), pp.5-15, 1998.
- [6] Miranda, P. E. V., Bustamante, L. A. C., Cerveira, M., Bustamante, J. C., “Pilhas a Combustível” em *Fontes Renováveis de Energia no Brasil*, Organizador Maurício T. Tolmasquim, Editora Interciência, Rio de Janeiro, pp. 425-483, 2003.
- [7] Li, X., Sabir, I., “Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow –field designs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 359-371, 2005.
- [8] Oh, M. H., Yoon, Y. S., Park, S. G., “The electrical and physical properties of alternative material bipolar plate for PEM fuel cell system”, *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 777-780, 2004.
- [9] Cho, E. A., Jeon, U. –S., Ha, H. Y., Hong, S. –A., Oh, I. –H., “Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources* , v.125, pp. 178-182, 2004.
- [10] Hermann, A, Chaudhuri, T, Spagnol, P., “Bipolar plates for PEM fuel cell: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 1297-1302, 2005.

---

[11] Makkus, R. C., Janssen, A. H. H., Bruijn, F. A., Mallant, R. K. A. M., "Stainless steel for cost-competitive bipolar plates in PEMFCs" *Fuel Cells Bulletin* No. 17.

[12] Turner, J. A., Wang, H., Brady, M. P., "Corrosion Protection of Metallic Bipolar Plates for Fuel Cells", DOE Hydrogen Program 2006 Annual Merit Review, Washington, DC, May 16-19, 2006, [www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/fcp\\_25\\_turner.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/fcp_25_turner.pdf), acesso: dezembro/2006.

[13] Los Alamos National Laboratory, home page. <http://www.ott.doe.gov/pdfs/contractor.pdf>, acesso:julho/2005.

[14] EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook*, 7<sup>a</sup> ed, Morgantown, West Virginia, nov. 2004.

[15] Wang, H., Sweikart, M. A., Turner, J. A., "Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells" *Journal of Power Sources*, v. 115, pp. 243-251, 2003.

[16] Brett, D., Brandon, N., "Bipolar plates: the lungs of the PEM fuel cell" *The Fuel Cell Review*, v.2, issue 1, Feb./Mar., pp. 15-23, 2005.

[17] Silva, R. F., Franchi, D., Leone, A., Pilloni, L., Masci, A., Pozio, A., "Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte cells". *Electrochimica Acta*, v.51, pp. 3592-3598, 2005.

[18] Wind, J., Späh, R., Kaiser, W., Böhm, G., "Metallic bipolar plates for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 105 pp. 256-260, 2002.

[19] Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M., Giorgi, L., "Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination", *Electrochimica Acta*, v. 48, pp. 1543-1549, 2003.

[20] Zhou, P., Wu, C. W., Ma, G. J., "Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates", *Journal of Power Sources*, v. 159, pp. 1115-1122, 2006.

- 
- [21] Cho, E. A., Jeon, U. -S., Hong, S. -A., Oh, I. -H., Kang, S. -G., "Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless bipolar plates", *Journal of Power Sources*, v. 142, pp. 177-183, 2005.
- [22] Joseph, S., McClure, J. C., Chianelli, R., Pich, P., Sebastian, P. J., "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 1339-1344, 2005.
- [23] Lee, S. -J, Huang, C. -H., Chen, Y. -P., "Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell", *Journal of Materials Proc. Tec*, v. 140, pp. 688-693, 2003.
- [24] Turner, J. A., Wang, H., Brady, M. P., "Corrosion Protection of Metallic Bipolar Plates for Fuel Cells" DOE Hydrogen Program Review, National Renewable Energy Laboratory, [www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fcp\\_12\\_turner.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fcp_12_turner.pdf), acesso: agosto/2005.
- [25] Brady, M. P., More, K. L., Tortorelli, P. F., Walker, L. R., "Cost-Effective Surface Modification for Metallic Bipolar Plates", Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure, Technologies, FY 2003 Progress Report, [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review04/fc\\_20\\_tortorelli\\_04.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review04/fc_20_tortorelli_04.pdf), acesso: agosto/2005.
- [26] Brady, M. P., Yang, B., Tortorelli, P. F., More, K. L., "Cost-Effective Surface Modification For Metallic Bipolar Plates", May 18, 2006, [www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/fc\\_34\\_tortorelli.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/fc_34_tortorelli.pdf), acesso: dezembro/2006.
- [27] Lima, J. A., Alves Jr., C., Santos, C. A., "Estudo do gradiente térmico no processo de Nitretação a plasma", *Revista Matéria* v. 10, n. 2, pp. 273-283, Junho de 2005.
- [28] Santos, G. R., Almazan, M. E., Rocha, A. S., Piana, L. A., Strohaeckert, R., "Avaliação do desgaste de brocas de aço rápido nitretadas a plasma", [www.brasimet.com.br](http://www.brasimet.com.br), acesso feito em 13/06/2004.
- [29] Tonshoff, K., Mohlfeld, A., Leyendecker, T., et al., "*Surf. Coat. Technol*", v. 94/95, pp. 603-609, 1997.

- 
- [30] Lee, S. -J., Huang, C. -H., Lai, J. -J., Chen, Y. -P., "Corrosion-resistant component for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 131, pp. 162–168, 2004.
- [31] Tian, R., Sun, J., Wang, L., "Plasma-nitred austenitic stainless steel 316L as bipolar plate for PEMFC", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 1874-1878, 2006.
- [32] "Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals", *Metals Handbook*, 9 Ed., ASTM, USA, 1980.
- [33] Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M., Rowen, S. J., "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells" *Journal of Power Sources*, v. 86, pp. 237-242, 2000.
- [34] Padhy, B. R., Reddy, R. G., "Performance of DMFC with SS 316 bipolar/ end plates", *Journal of Power Sources*, v. 153, pp. 125–129, 2006.
- [35] Bunshah, R. F., "Deposition Technologies, Properties and Applications", *Handbook of Hard Coatings*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, E. U. A., 2001.
- [36] Holleck, H., "Material selection for hard coatings", *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4(6), Nov/Dec., 1986.
- [37] Feng, H. -P., Hsu, C. -H., Lu, J. -K., Shy, Y. -H., "Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel", *Materials Science and Engineering A*, v. 349, Issues 1-2, pp. 73-79, 25 May 2003.
- [38] Peckner, D., Bernstein, I. M., "Physical and Mechanical Properties", *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill Book Company, 1977.
- [39] Li, M. C., Zeng, C. L., Luo, S. Z., Shen, J. N., Lin, H. C., Cao, C. N., "Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC", *Electrochimica Acta*, v. 48, pp. 1735-1741, 2003.

- 
- [40] Hermas, A. A., Morad, M. S., Ogura, K., "A correlation between phosphorous impurity in stainless steel and a second anodic current maximum in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Corrosion Science*, v. 41, pp. 2251-2266, 1999.
- [41] Hermas, A. A., Ogura, K., Adachi, T., "Accumulation of copper layer on a surface in the anodic polarization of stainless steel containing Cu at different temperatures", *Electrochimica Acta*, v. 40, No. 7, pp. 837-844, 1995.
- [42] Tawfik, H., Hung, Y., Mahajan, D., "Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A review", *Journal of Power Sources*, v 163, pp. 755-767, 2007.
- [43] Kogut, L., Komvopoulos, K., "Electrical contact resistance theory for conductive rough surfaces", *Journal of Applied Physics*, v. 94, No. 5, pp. 3153-3162 September, 2003.
- [44] Kraytsberg, A., Auninat, M., Ein-Eli, Y., "Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing" *Journal of Power Sources*, v. 164, pp. 697-703, 2007.
- [45] Kim, J. S., Peleena, W. H. A., Hemmesa, K., Makkus, R. C., "Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels" *Corrosion Science*, v. 44, Issue 4 , april 2002, Pages 635-655.
- [46] Wang, H., Turner, J. A., "Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 128, pp. 193–200, 2004.
- [47] Lee, S. -J., Lai, J.-J., Huang, C. -H., "Stainless steel bipolar plates", *Journal of Power Sources*, v. 145, pp. 362–368, 2005.
- [48] Bry Coat, home page: <http://www.brycoat.com/tin/physprop.html>. acesso: janeiro/2007.
- [49] Guglyaa, A., Marchenkob, I., Nekludova, I., "Chromium film deposition stimulated by nitrogen ion implantation with energies up to 30 keV", *Surface and Coatings Technology*, v. 173-174, pp. 1248-1252, 2003.

---

[50] Grill, A., "Electrical and optical properties of diamond-like carbon", *Thin Solid Films*, v. 355-356, pp. 189-193, 1999.

[51] Quintech - The European Fuel Cell Supplier, home page: <http://www.quintech.de/englisch/products/research/GraphitePlates.php>. acesso: janeiro/2007.

[52] SIGRACET – BPP Fuel Cell Components, home page: [http://www.sglcarbon.com/sgl\\_t/fuelcell/pdf/SIGRACET\\_BPP\\_BMA\\_5.pdf](http://www.sglcarbon.com/sgl_t/fuelcell/pdf/SIGRACET_BPP_BMA_5.pdf), acesso: janeiro/2007.

[53] Brady, M. P., Tortorelli, P. F., "Thermal Nitridation Enables Use of Metallic Alloys in Corrosive Fuel Cell Environment", Oak Ridge National Laboratory FY05, Accomplishment [www.ornl.gov/sci/fuelcellprogram/pdfs/fact\\_sheets/FY05\\_NitridationBrady.pdf](http://www.ornl.gov/sci/fuelcellprogram/pdfs/fact_sheets/FY05_NitridationBrady.pdf), acesso: janeiro/2007.

[54] Reid, C. E., et al., "Results and Analysis of a PEMFC Stack Using Metallic Bipolar Plates", Fuel Cell Seminar 1998, Abstracts, Pages 603–606, <http://www.iesvic.uvic.ca/publications/library/12ResultsAbstract.pdf>, acesso em 01/02/2007.

[55] Wang, Y., Northwood, D. O., "An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, v. 165, pp. 293-298, 2007.

[56] Tzaneva, D. V., Dimitrova, V. I., Rovsepyan, P. E., "Influence of the formation conditions of TiN coatings on their electrochemical behaviour in sulphuric acid and sodium chloride solutions", *Thin Solid Films*, v. 295, pp. 178-184, 1997.

[57] Li, M., Luo, M. S., Zeng, C., Shen, J., Lin, H., Cao, C., "Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments", *Corrosion Science*, v.46, pp. 1369-1380, 2004.

## Anexo I

### **Comparação de ensaios de RCI realizados com uma mesma amostra de aço utilizando dois papéis carbono com diferentes especificações**

Todos os ensaios de RCI reportados nesta tese foram realizados com o papel carbono BALLARD P50T, que denominamos neste texto como papel 1, que foi fornecido pela ELECTROCELL e é utilizado na montagem de células a combustível do tipo PEM. É importante ter em mente que os resultados podem variar significativamente se for utilizado um papel carbono de outra especificação. Um exemplo disto pôde ser verificado através de ensaios comparativos em uma mesma amostra de aço, utilizando-se o papel 1, com espessura de 165  $\mu\text{m}$  e um outro papel carbono também fornecido pela ELECTROCELL, o EC-GDL-S40 com espessura de 400  $\mu\text{m}$ , que no texto será denominado papel 2. Este papel apresenta faces com texturas diferentes entre si, obtendo-se diferentes resultados de RCI dependendo da face voltada para a amostra na montagem do ensaio.

A Figura 1 apresenta uma comparação entre os resultados de RCI de uma amostra de aço AISI316L sem revestimento, como recebido, utilizando-se o papel 1 e o papel 2, sendo este último montado no ensaio ou com a face mais lisa voltada para a amostra ou voltada para a placa de cobre.

A Figura 2 apresenta de forma comparativa os resultados de RCI para amostras dos quatro tipos de revestimentos e de uma amostra de aço AISI316L sem revestimento utilizando-se o papel 1 ou o papel 2 (este último com a face lisa voltada para as amostras).

Observação: As amostras de papel carbono não apresentam inscrições que permitam sua identificação. As identificações reportadas neste Anexo reproduzem informações verbais da ELECTROCELL, que forneceu as amostras para os ensaios.

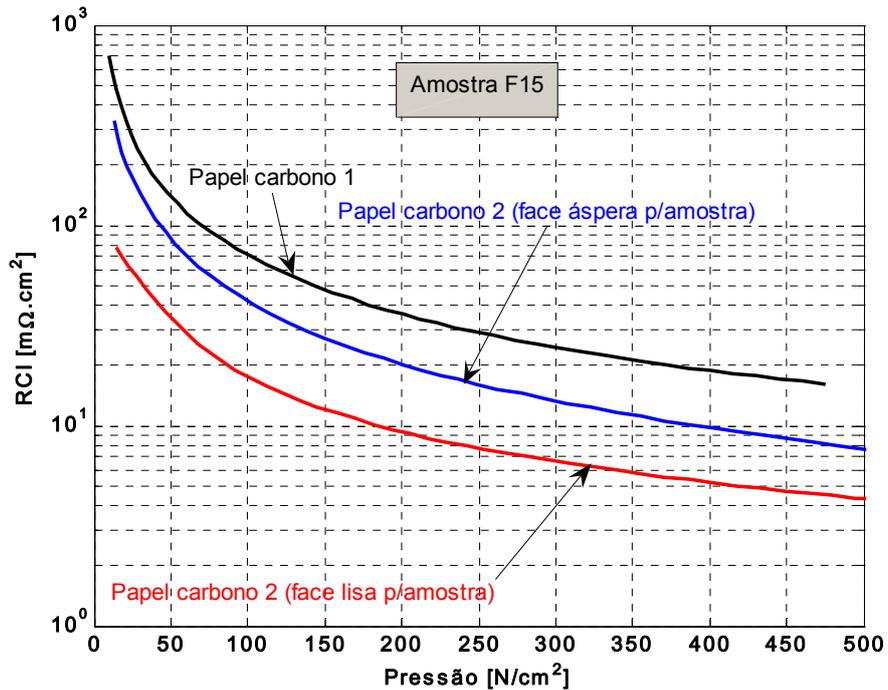


Figura 1 - Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada para uma amostra de aço AISI316L sem revestimento (F15), comparando-se dois tipos de papel carbono empregados nos ensaios: a) papel carbono 1, também utilizado em todos os demais ensaios de RCI reportados nesta tese ; b) papel carbono 2 com face lisa voltada para a amostra de aço; c) papel carbono 2 com face lisa voltada para a placa de cobre.

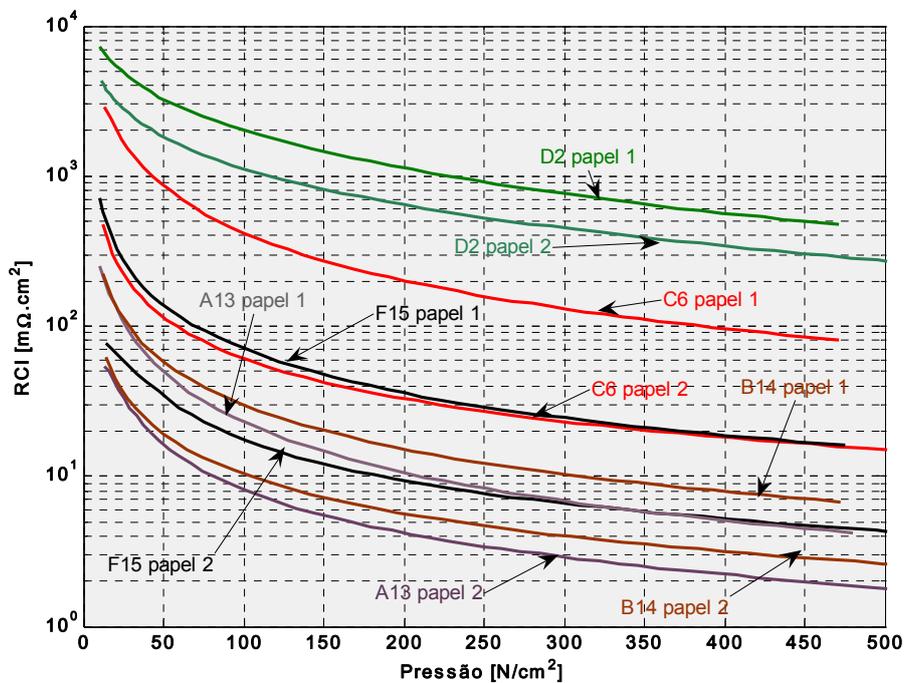


Figura 2 - Resistência de contato interfacial em função da pressão aplicada para cada um dos quatro tipos de revestimentos utilizados e uma amostra de aço AISI316L sem revestimento utilizando-se o papel 1 ou o papel 2 (este último com a face lisa voltada para as amostras).

## Anexo II

### **Estimativas das correntes de corrosão em ensaios de imersão a partir das concentrações de íons metálicos nas soluções ao final dos ensaios, apresentadas nas Tabelas 9 e 10 da tese (itens 5.3.1.1 e 5.3.1.2)**

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados da análise química, através da medição em espectrometria de absorção atômica, da solução ácida ao final dos ensaios de envelhecimento nas condições catódica e anódica, para determinação dos teores de íons de Fe, Cr, Mo, Ni e Ti. Apresenta-se também uma estimativa da corrente média de corrosão durante os ensaios. Esta estimativa foi feita a partir da quantidade de metal em solução ao final do ensaio, utilizando-se a equação (19) da lei de Faraday para a eletrólise:

$$m = Eq \times \frac{Q}{F} \quad (19);$$

derivando-se daí a equação:

$$I = m \times \frac{\left( \frac{F}{Eq} \right)}{t} \quad (20);$$

onde,

m = massa de metal dissolvido (g), calculado pela massa de íons metálicos na solução ao final do ensaio;

Eq = equivalente-grama do metal (g) = peso atômico de metal dividido pela sua valência;

Q = carga elétrica resultante da dissolução do metal (Coulombs);

F = Constante de Faraday = carga elétrica resultante da dissolução de cada equivalente-grama de metal = 96.487,0 Coulombs;

I = corrente de dissolução (A);

t = tempo de ensaio (segundos)

Observações:

- Para o aço AISI316L, consideram-se os percentuais dos diversos elementos metálicos constituintes, bem como suas respectivas valências usuais, resultando em  $E_q = 25 \text{ g [i]}$ . No cálculo da corrente de dissolução do aço, na equação (20), a massa a ser considerada é calculada pela soma das concentrações de íons metálicos provenientes do aço, ou seja, Fe, Cr, Ni e Mo;
- Para as amostras recobertas com nitreto de cromo e nitreto de titânio, as parcelas de corrente de dissolução dos revestimentos deveriam, em princípio, ser calculadas separadamente do substrato. Para este cálculo, seriam utilizados, na equação (20), a massa de Cr ou de Ti na solução e o equivalente-grama do Cr ou do Ti, respectivamente. O peso atômico do cromo é 52 g, e as suas valências possíveis são 2, 3 e 6. O peso atômico do titânio é 47,9 g e suas valências possíveis são 2, 3 e 4. Para uma estimativa grosseira, em termos de ordem de grandeza, pode ser tomada uma valência = 3 tanto para o cromo quanto para o titânio, resultando em  $E_q(\text{Cr}) = 17$  e  $E_q(\text{Ti}) = 16$ .

No caso das amostras A (nitreto de titânio) é possível calcular separadamente as parcelas de corrente atribuídas ao substrato e ao revestimento, mas no caso do nitreto de Cr isto se torna difícil, uma vez que o substrato também contém Cr. Por isto, a corrente de corrosão nestas últimas amostras será calculada sem distinção entre o revestimento e o substrato, utilizando-se o equivalente-grama do aço e a soma total das massas dos íons de Fe, Cr, Ni e Mo. O erro que este tratamento acarreta não é grande, ainda mais tendo-se em conta que a dissolução não ocorre isoladamente nos revestimentos, mas sim em conjunto com o substrato. Isto é indicado pelo exame da Tabela 10, por exemplo, onde se notam elevadas concentrações de íons provenientes do substrato nas soluções dos ensaios das amostras A e B.

Tabela 9 – Análise química da solução ácida ao final dos ensaios de envelhecimento por 310 h (imersão em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-4}$  M  $HCl$  + 15 ppm HF, pH = 3, 60°C) e estimativas das correntes de corrosão durante os ensaios.

Amostra	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mo (mg/l)	Ni (mg/l)	Ti (mg/l)	Corrente ( $\mu A/cm^2$ )	Tipo de ensaio (simulação)
A3	< 1	< 1	< 1	< 1	*	< 0,18	catodo
A4	< 1	< 1	< 1	< 1	*	< 0,18	catodo
B3	< 1	< 1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
B4	< 1	< 1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
F3	< 1	< 1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
F4	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	catodo
A7	1	5	< 1	< 1	3	< 0,22	anodo
A8	< 1	4	< 1	< 1	4	< 0,22	anodo
B7	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo
B8	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo
F10	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo
F11	< 1	1	< 1	< 1	**	< 0,07	anodo

Notas:

O volume de solução no becher de ensaio era de 0,20 litros. A superfície exposta das amostras era de 40,5 cm<sup>2</sup>.

\* Não medido

\*\* Não aplicável

Obs.: Os teores de Ti nos ensaios de simulação do catodo não foram medidos (amostras A3 e A4). Nestes casos, o cálculo da corrente de dissolução foi realizado supondo-se uma concentração de 4mg/litro, que foi a concentração máxima de Ti encontrada nos ensaios de simulação do anodo, os quais se revelaram iguais ou um pouco mais agressivos que os ensaios de simulação do catodo, a julgar por aspectos visuais.

Tabela 10 – Análise química da solução ao final dos ensaios de envelhecimento por 220 h (imersão em solução  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  +  $1,5 \times 10^{-2}$  M  $HCl$  + 15 ppm HF, 60°C, borbulhamento de  $O_2$ ) e corrente de corrosão estimada durante os ensaios.

Amostra	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mo (mg/l)	Ni (mg/l)	Corrente de corrosão estimada ( $\mu A/cm^2$ )
A2	34	114	1	14	< 14
B1	87	1373	19	158	39
F2	1117	8932	130	1329	277

Notas:

O volume de solução no becher de ensaio era de 0,2 litros. A superfície exposta das amostras era de 40,5 cm<sup>2</sup>.

O teor de Ti não foi medido no ensaio da amostra A2. Para se ter uma estimativa conservadora do limite máximo de corrente de dissolução desta amostra, calculou-se a parcela de corrente atribuída apenas ao substrato ( $3,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e somou-se esta parcela com a parcela que seria atribuída à dissolução de todo o revestimento de nitreto de titânio (Obs.: isto não ocorreu; o revestimento chegou ao final do ensaio aparentemente intacto. Trata-se aqui de uma estimativa propositalmente exagerada da corrente máxima).

O titânio total contido no revestimento é calculado por:  $m_{\text{Ti}}$  = espessura do revestimento (cm) x área do revestimento ( $\text{cm}^2$ ) x densidade do nitreto de titânio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) x teor de Ti no nitreto de titânio;

onde,

espessura do revestimento =  $3,2 \mu\text{m} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ;

área do revestimento =  $40,5 \text{ cm}^2$ ;

densidade do nitreto de titânio =  $5,4 \text{ g}/\text{cm}^3$  [ii];

teor de Ti no nitreto de titânio = 77% [ii]

O cálculo com os valores acima resulta em uma corrente de dissolução do nitreto de titânio de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A estimativa do limite máximo da corrente total de dissolução da amostra A2 é calculada então por  $3,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (aço) +  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (revestimento)  $\cong 14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

---

[i] Argentum Solutions, Inc. Home page: [http://www.argentumsolutions.com/calculator\\_corcurrent.html](http://www.argentumsolutions.com/calculator_corcurrent.html), acesso: janeiro/2007.

[ii] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ti/N1Ti1-25583204.html>

## ANEXO III

### Traballos Futuros

O campo de experimentação mostrou ser muito vasto e outros trabalhos deverão ser conduzidos, visando compreender melhor as interações entre os recobrimentos e diferentes substratos metálicos, de forma a buscar melhorias destes materiais para aplicação em placas separadoras para pilhas a combustível de membrana polimérica.

Como o desempenho da pilha unitária montada com placas separadoras de aço AISI316L recobertas com nitreto de titânio não foi o esperado, por razões que aparentemente não estão relacionadas à RCI ou à resistência à corrosão das placas metálicas, devem ser conduzidas investigações relacionadas aos parâmetros de projeto e aos parâmetros operacionais à luz das demais propriedades físicas, específicas das placas metálicas em comparação com as placas de grafita.