



Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos
10 a 13 de maio de 2011

COTEQ 088

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L MOLDADO POR INJEÇÃO COM REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO EM AMBIENTE DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

Mara Cristina Lopes de Oliveira¹, Olandir Vercino Correa², Renato Altobelli Antunes³

Copyright 2011, ABENDI.

Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos no evento CONBRASCORR.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

O objetivo do presente trabalho foi estudar a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L moldado por injeção e revestido com nitreto de titânio (TiN) em eletrólito que simula o ambiente da célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEM). O revestimento foi aplicado por processo de evaporação catódica. A morfologia do filme foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica foram conduzidos em solução de H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente ao longo de 21 dias de imersão. Os resultados mostraram que a presença do filme de TiN promoveu aumento do potencial de corrosão e diminuição da densidade de corrente de corrosão do aço AISI 316L moldado por injeção, apesar de defeitos inerentes ao processo de deposição terem sido observados em sua superfície.

1 Doutora – Engenheira de Materiais – Electrocell Ind. Com. Equip. Elétricos LTDA

2 Técnico em Metalurgia – IPEN

3 Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

SINOPSE

O objetivo do presente trabalho foi estudar a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L moldado por injeção e revestido com nitreto de titânio (TiN) em eletrólito que simula o ambiente da célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEM). O revestimento foi aplicado por processo de evaporação catódica. A morfologia do filme foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica foram conduzidos em solução de H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente ao longo de 21 dias de imersão. Os resultados mostraram que a presença do filme de TiN promoveu aumento do potencial de corrosão e diminuição da densidade de corrente de corrosão do aço AISI 316L moldado por injeção, apesar de defeitos inerentes ao processo de deposição terem sido observados em sua superfície.

Palavras-chave: AISI 316L; moldagem por injeção de pós; TiN; PEM; corrosão

1. INTRODUÇÃO

Entre as diferentes tecnologias de células a combustível existentes atualmente a que apresenta aplicações comerciais mais consolidadas é a célula de eletrólito de membrana polimérica (PEM) (1). Esta tecnologia produz eletricidade a partir de uma reação eletroquímica direta entre hidrogênio e oxigênio, gerando água e calor como subprodutos (2). A estrutura de uma célula tipo PEM consiste nos seguintes componentes principais: placas bipolares, vedação e o conjunto formado pela membrana de troca de prótons, difusor gasoso (GDL – *gas diffusion layer*) e catalisadores conhecido como MEA (*membrane electrode assembly*) (3). As placas bipolares têm como funções distribuir o combustível (hidrogênio) e o oxidante (oxigênio) dentro da célula, facilitar o gerenciamento da água na célula, separar células individuais no *stack*, conduzir a corrente elétrica, umidificar os gases e auxiliar no resfriamento da célula (4). O transporte dos gases é feito através de canais usinados ou diretamente moldados na placa. Existem diferentes materiais tradicionalmente utilizados para esta aplicação, os quais apresentam vantagens e desvantagens inerentes às suas propriedades típicas. Os materiais mais utilizados são grafite, compósitos de grafite com polímeros termoplásticos ou termofixos e metais (5). As placas de compósitos à base de grafite apresentam condutividade elétrica inferior às placas metálicas. Além desta propriedade, as placas metálicas oferecem vantagens como resistência mecânica superior, nenhuma permeabilidade a gases, melhor processabilidade e durabilidade em relação a choques e vibrações. O principal obstáculo ao uso de metais para placas bipolares é a susceptibilidade à corrosão no ambiente agressivo ácido e úmido da célula PEM. A exposição dos materiais metálicos a essas condições pode levar à formação de camadas de óxido de alta resistividade elétrica (6). Na literatura são citados metais nobres como ouro e platina, os quais têm excelente condutividade elétrica e resistência à corrosão, mas cujo custo, no entanto, é demasiadamente elevado para aplicações comerciais. Outros materiais de uso mais comum são alumínio, níquel, titânio e, especialmente, aços inoxidáveis (7). O uso de revestimentos condutores sobre estes materiais tem influência marcante sobre sua resistência à corrosão e pode melhorar a estabilidade química dos metais no ambiente da célula (8).

O objetivo do presente trabalho foi estudar a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L moldado por injeção e revestido com nitreto de titânio (TiN) em eletrólito que simula o ambiente da célula a combustível tipo PEM. A abordagem se baseia no

uso de um material com resistência à corrosão intrínseca e que pode ser fabricado por um processo de alta precisão e produtividade como a moldagem por injeção de pós (9). Ambas as características são altamente desejáveis para a fabricação de placas bipolares. Não existem relatos sobre o uso deste material como placas bipolares na literatura. A deposição do TiN teve como objetivo aumentar a resistência à corrosão do metal base, minimizando, assim, os efeitos que o eletrólito pode ter sobre o aumento de sua resistência interfacial de contato. O TiN é um revestimento que pode ser obtido comercialmente e possui boa resistência à corrosão, além de ser condutor elétrico (10).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O material utilizado foi o aço inoxidável AISI 316L moldado por injeção atomizado a gás. Sua composição química nominal é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química nominal do aço inoxidável AISI 316L moldado por injeção.

	C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	Outros	Fe
Massa (%)	0,03	0,8	0,8	2,0 - 3,0	16 - 18	10 - 14	2,0 máx.	Bal.

O revestimento de nitreto de titânio (TiN) foi aplicado pelo processo PVD de evaporação por arco catódico na empresa Bodycote-Brasimet em São Paulo. A espessura da camada é de aproximadamente 2 μm . Os parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Principais parâmetros do processo PVD utilizado para deposição do revestimento de TiN.

Parâmetro	Valor típico
Pressão de revestimento	10^{-2} mbar
Tensão nas peças	200 V
Corrente nos evaporadores	50 A
Temperatura do substrato	450 - 500 °C
Tempo de resfriamento	2 horas

2.2 Ensaios eletroquímicos

O arranjo experimental consistiu numa célula com três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado, fio de platina como contra-eletrodo e amostras do aço AISI 316L moldado por injeção com e sem revestimento de TiN como eletrodos de trabalho. As amostras foram imersas em solução H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente ao longo de 21 dias. Ao longo deste período a evolução do comportamento eletroquímico foi investigada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A faixa de frequências investigada foi de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude do sinal de perturbação de 10 mV e 10 pontos por década de frequência. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto. Ao final de 21 dias de imersão, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a partir do potencial de circuito aberto até +1500 mV. Todos os

potenciais mencionados no texto são dados em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Em todas as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT100 com módulo FRA (Frequency Response Analyser).

2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície das amostras antes da imersão foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diagramas de EIE do aço 316L moldado por injeção com revestimento de TiN após diferentes períodos de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente são mostrados na Fig. 1.

Os diagramas de ângulo de fase da Fig. 1a são caracterizados por uma constante de tempo que forma um extenso patamar entre as regiões de médias para baixas frequências. Os valores de ângulo de fase do patamar chegam a -80° , apresentando uma redução suave em frequências inferiores a 100 mHz. Este comportamento é associado a um material com alta resistência à corrosão (11) e já foi identificado para o aço inoxidável AISI 316L moldado por injeção com revestimento de TiN em eletrólito que simula o fluido fisiológico humano (12). É interessante notar, ainda, que o formato dos diagramas de ângulo de fase se mantém praticamente inalterado ao longo de todo o período de imersão. Tal fato indica que o filme de TiN apresentou elevada estabilidade no eletrólito, característica altamente desejável quando se considera sua aplicação como revestimento protetor para placas bipolares de células a combustível tipo PEM. Estes dispositivos são projetados para operar por até 5000 h. Sendo assim, é imprescindível que as placas bipolares apresentem estabilidade química durante todo este período, no qual ficam diretamente em contato com o eletrólito.

A estabilidade do filme de TiN no eletrólito fica também evidente ao se analisar a variação dos valores de impedância conforme mostrado nos diagramas de Nyquist da Fig. 1b. Observa-se que, independentemente do tempo de imersão, os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo pouco achatado na região de baixas frequências, cujo raio se manteve aproximadamente inalterado ao longo do teste. Este comportamento é associado com elevada resistência à corrosão (13). Deve-se enfatizar, no entanto, que houve uma pequena diminuição da impedância em baixas frequências após 21 dias de imersão em relação ao início do teste. Tal fato poderia estar relacionado à penetração do eletrólito através de defeitos presentes no filme de TiN como poros e microcavidades, os quais são inerentes aos processos PVD de evaporação por arco catódico (14). Outro fator a ser analisado com cautela é o valor relativamente baixo da impedância em baixas frequências. Conforme mostrado na Fig. 1b, a impedância não chega a $80 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. No entanto, é possível encontrar valores mais baixos do que este na literatura, da ordem de 20 a $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para aços inoxidáveis austeníticos revestidos com TiN (15,16). Mesmo nestes casos, o desempenho da placa bipolar se mostrou satisfatório em relação à resistência à corrosão (determinada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica) e condutividade elétrica.

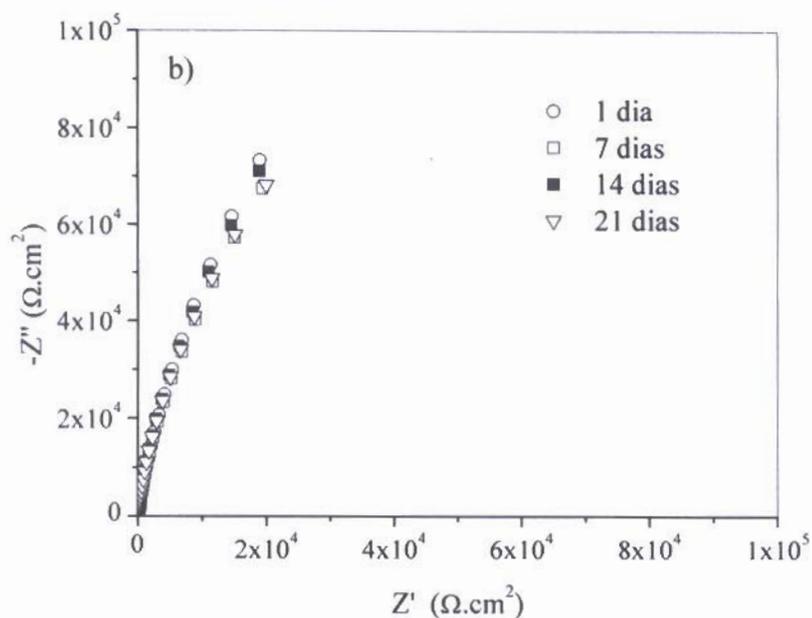
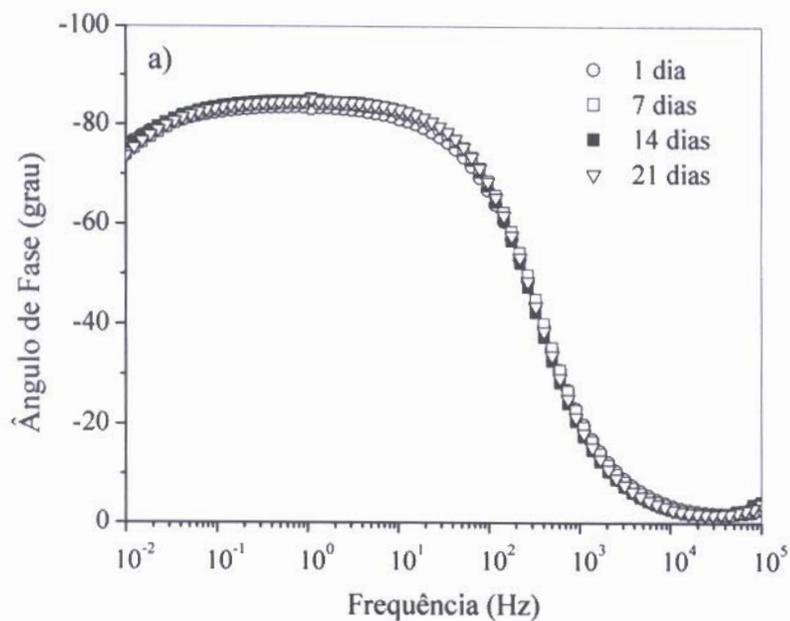


Figura 1. Diagramas de EIE do aço 316L moldado por injeção com revestimento de TiN após diferentes períodos de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente: (a) Ângulo de fase; (b) Nyquist.

Diagramas de EIE do aço 316L moldado por injeção sem revestimento após diferentes períodos de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente são mostrados na Fig. 2.

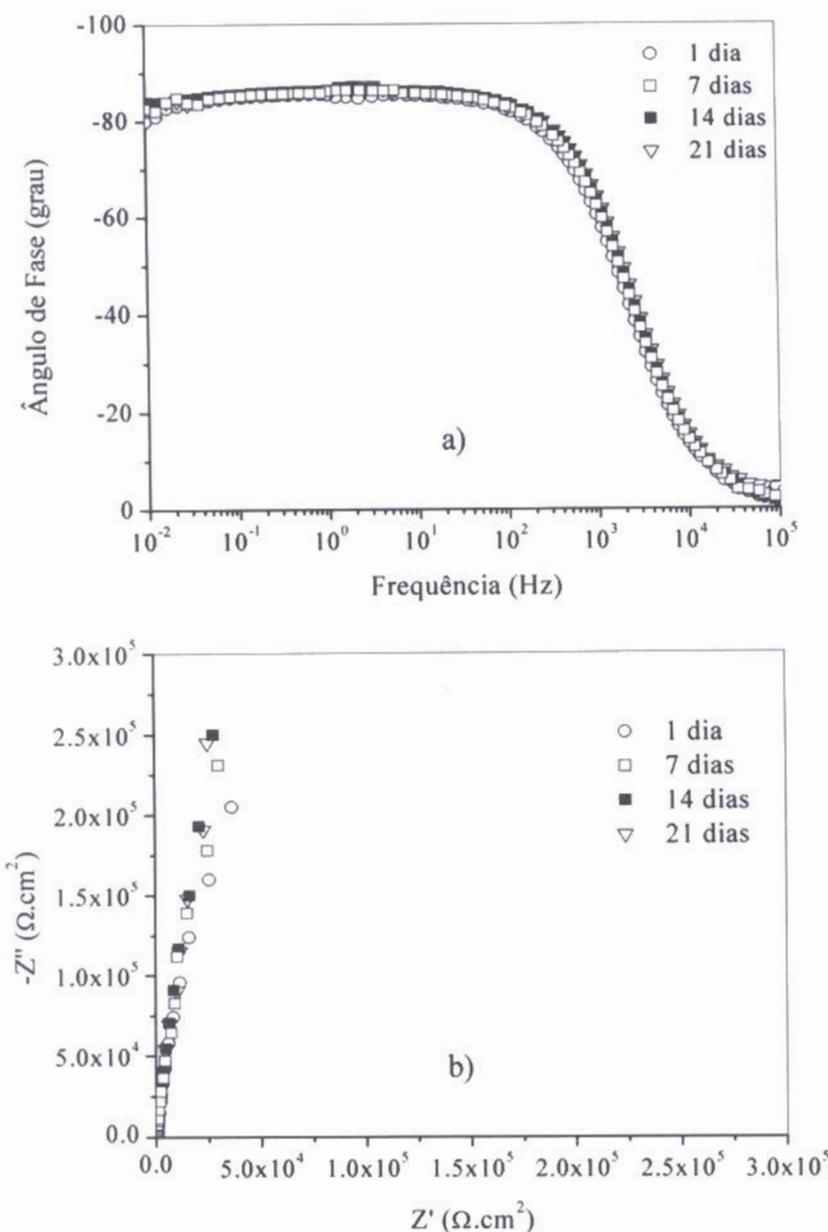


Figura 2. Diagramas de EIE do aço 316L moldado por injeção sem revestimento, após diferentes períodos de imersão em solução de H₂SO₄ 0,5 M + 2 ppm de HF a temperatura ambiente: (a) Ângulo de fase; (b) Nyquist.

O comportamento eletroquímico do aço sem revestimento foi muito semelhante ao do material revestido, conforme observado na Fig. 2. Os diagramas de ângulo de fase, assim como para o material revestido com TiN, apresentaram um patamar extenso entre as regiões de médias e baixas frequências, com valores de ângulo de fase pouco acima de -80 °, típico de materiais com alta resistência à corrosão (11). A estabilidade da camada de óxido do aço 316L no eletrólito fica também evidente ao se observar que os valores do ângulo de fase se mantiveram ao longo de todo o período de imersão. Assim como o material revestido com TiN, os diagramas de Nyquist do aço sem revestimento são caracterizados por um arco capacitivo pouco achatado em baixas frequências, cujo raio se manteve aproximadamente inalterado ao longo do teste. No entanto, os valores

de impedância do aço sem revestimento são mais altos do que os do aço com filme de TiN, alcançando até $250 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Com base na literatura (15,16), esperava-se que a presença da camada de nitreto de titânio elevasse os valores de impedância em relação aos do metal não revestido. Entretanto, a presença de um filme com defeitos superficiais como são as camadas convencionais obtidas por processos PVD pode diminuir a impedância do sistema em relação ao material sem revestimento (13).

Curvas de polarização anódica do aço 316L moldado por injeção sem e com revestimento de revestimento de TiN após 21 dias de imersão em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ M} + 2 \text{ ppm}$ de HF a temperatura ambiente são mostradas na Fig. 3.

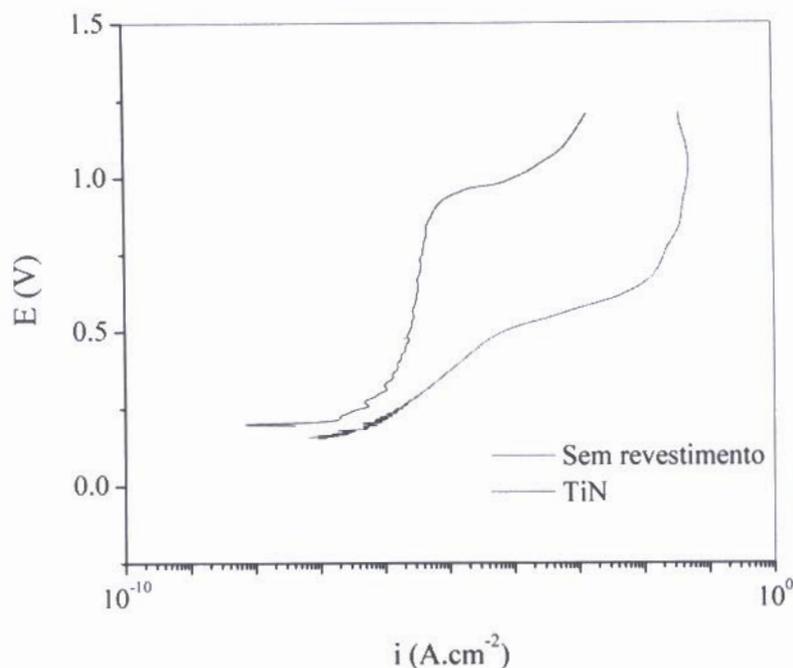


Figura 3. Curvas de polarização anódica do aço 316L moldado por injeção sem revestimento e com revestimento de TiN após 21 dias de imersão em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ M} + 2 \text{ ppm}$ de HF a temperatura ambiente.

Verifica-se que a presença do filme de TiN elevou o potencial de corrosão do aço 316L moldado por injeção de $+153 \text{ mV}$ para $+194 \text{ mV}$. A densidade de corrente de corrosão do metal revestido foi mais baixa ($0,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação à amostra sem revestimento ($1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Além disto, a presença do filme de TiN aumentou significativamente a faixa de passividade do aço 316L, mantendo-se a densidade de corrente passiva em valores baixos (da ordem de $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) até quase o potencial de $1,0 \text{ V}$, quando a densidade de corrente apresentou um aumento acentuado pela ruptura da camada de TiN. A curva referente ao aço sem revestimento, por sua vez, não mostrou uma faixa de passividade bem definida. Ao contrário, a densidade de corrente aumentou continuamente com o potencial aplicado, especialmente a partir de 500 mV . O efeito benéfico do filme de TiN sobre a resistência à corrosão localizada do aço 316L ficou, assim, evidente a partir dos resultados mostrados nas curvas de polarização anódica. Este comportamento já foi verificado anteriormente na literatura para um aço 316L com revestimento PVD de TiCN (11) e parece estar relacionado ao efeito de barreira que o filme cerâmico exerce, bloqueando o acesso do eletrólito ao substrato metálico.

Na Fig. 4 é apresentada uma micrografia obtida por MEV do aço 316L com revestimento de TiN antes da imersão no eletrólito.

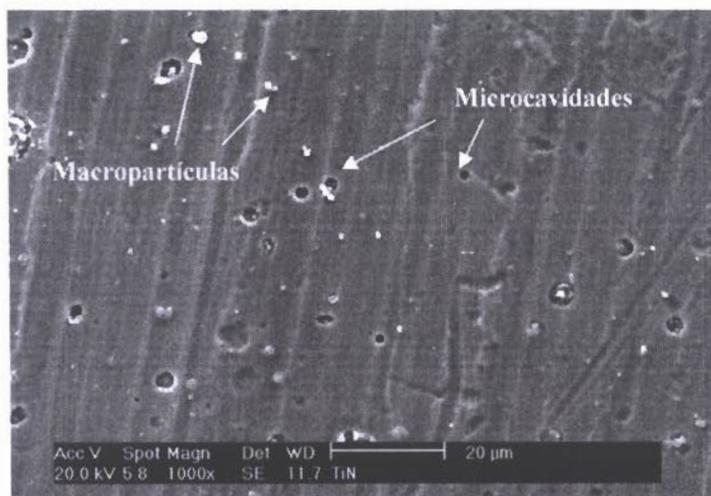


Figura 4. Micrografia de MEV do aço com revestimento de TiN, mostrando a presença de defeitos superficiais típicos do processo PVD de evaporação por arco catódico.

Observa-se que o filme apresenta microcavidades e macropartículas em sua superfície. Tais defeitos são inerentes ao processo de deposição de evaporação por arco catódico (14). É bem estabelecido na literatura (17,18) que estas regiões de defeitos nos filmes PVD constituem um caminho preferencial para difusão do eletrólito até o substrato metálico, causando reações de corrosão que podem diminuir a capacidade de proteção do filme. Assim, os baixos valores de impedância obtidos para o aço com revestimento de TiN, conforme mostrado nos diagramas de Nyquist da Fig. 1a seriam uma consequência da presença dos defeitos na superfície do filme.

4. CONCLUSÃO

O filme de TiN teve um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada do aço 316L moldado por injeção em solução que simula o ambiente de uma célula à combustível tipo PEM. Este resultado está relacionado ao efeito de barreira do filme, bloqueando o acesso do eletrólito ao substrato metálico. No entanto, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a presença de defeitos superficiais como microcavidades e macropartículas diminui a impedância do material revestido em relação ao não revestido. Tal fato pode levar à perda da capacidade protetora do filme durante períodos de imersão mais longos do que o avaliado neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Bodycote-Brasimet pela deposição dos filmes de nitreto de titânio.

REFERÊNCIAS

- 1) Schafer A., Heywood J.B. and Weiss M.A., "Future fuel cell and internal combustion engine automobile technologies: a 25-year life cycle and fleet impact assessment", Energy, 31, 2064–2087 (2006).

- 2) Brandon N.P., Skinner S. and Steele B.C.H., "Recent advances in materials for fuel cells", *Annual Review of Materials Research*, 33, 183-213 (2003).
- 3) Barbir F. and Yazici S., "Status and development of PEM fuel cell technology", *International Journal of Energy Research*, 32, 369-378 (2008).
- 4) Mehta V. and Cooper, J. S., "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", *Journal of Power Sources*, 114, 32-53 (2003).
- 5) Du L. and Jana S.C., "Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 172, 734-741 (2007).
- 6) Tawfik H., Hung Y. and Mahajan D., "Metal bipolar plates for PEM fuel cell: a review", *Journal of Power Sources*, 163, 755-67 (2007).
- 7) Antunes R.A., Oliveira M.C.L., Ett G. and Ett V., "Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3632-3647 (2010).
- 8) Gamboa S.A., Gonzalez-Rodriguez J.G., Valenzuela E., Campillo B., Sebastian P.J. and Reyes-Rojas A., "Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment", *Electrochimica Acta*, 51, 4045-51 (2006).
- 9) Gonçalves A.C., "Metallic powder injection molding using low pressure", *Journal of Materials Processing Technology*, 118, 193-198 (2001).
- 10) Purushotam K.P., Ward L.P., Brack N., Pigram P.J., Evans P., Noorman H. and Manory R.R., "Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates", *Wear*, 254, 589-596 (2003).
- 11) Antunes R.A., Rodas A.C.D., Lima N.B., Higa O.Z., Costa I., "Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications", *Surface and Coatings Technology*, 205, 2074-2081 (2010).
- 12) Antunes R.A., Wiggers W.S., Terada M., Vendhausen P.A.P., Costa I., "The corrosion behaviour of TiN-coated powder injection molded AISI 316L steel", *Materials Science Forum*, 530-531, 105-110 (2006).
- 13) De Oliveira M.C.L., Antunes R.A., Costa I., "Investigation on the corrosion resistance of PIM 316L stainless steel in PEM fuel cell simulated environment", *Materials Science Forum*, 660-661, 209-214 (2010).
- 14) Elsener B, Röta A, Böhni H., "Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings", *Materials Science Forum*, 44-45, 29-38 (1989).
- 15) Jeon W.-S., Kim J.-G., Kim Y.-J., Han J.-G., "Electrochemical properties of TiN coatings on 316L stainless steel separator for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Thin Solid Films*, 516, 3669-3672 (2008).
- 16) 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*, 165, 293-298 (2007).
- 17) Ibrahīm M.A.M, Korablov S.F., Yoshimura M., "Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N, and CrN in aqueous environments", *Corrosion Science*, 44, 815-828 (2002).
- 18) Merl D.K., Panjan P., Cekada M., Macek M., "The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates", *Electrochimica Acta*, 49, 1527-1533 (2004).