



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e
Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) PI0708054-9 A2



* B R P I 0 7 0 8 0 5 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 31/01/2007
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)

(51) Int.Cl.:
C22C 38/00
C22C 38/18
H01M 8/02

(54) Título: **AÇO FERRÍTICO RESISTENTE A ESCOAMENTO**

(30) Prioridade Unionista: 18/02/2006 DE 10 2006 007 598.6

(73) Titular(es): Forschungszentrum Julich GmbH

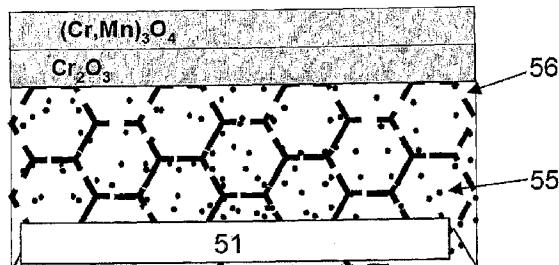
(72) Inventor(es): Leszek Niewołak, PHILIP James Ennis, Willem J. Quadakkers

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT DE2007000166 de 31/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/093148 de 23/08/2007

(57) Resumo: AÇO FERRÍTICO RESISTENTE A ESCOAMENTO. A presente invenção se refere a um aço ferrítico que é especialmente resistente a escoamento a temperaturas de 600 a 1000°C e contém precipitações de uma fase intermetálica $Fe_2(M, Si)$ e/ou $Fe_7(M, Si)_6$ em que M é um metal, especialmente niábio, molibdênio, tungstênio e/ou tântalo. As precipitações podem se formar durante a sua produção durante um tratamento térmico ou durante o uso a alta temperatura. O metal é parcialmente substituído por silício. Como resultado é possível se introduzir uma quantidade consideravelmente maior de precipitações que aumentam a resistência a escoamento no aço em comparação com o aço na técnica anterior, sem que assim se prejudique a resistência à oxidação do material. Se a liga ainda contiver cromo, pode-se transformar o aço em um aço formador de óxido de cromo, que pode ser usado dentre outros empregos para a placa bipolar em uma pilha de células combustíveis de alta temperatura. A placa bipolar pode ser projetada de modo tal que a sua camada superficial de óxido tenha uma boa condutividade elétrica e baixa taxa de evaporação de cromo.



AÇO FERRÍTICO RESISTENTE À ESCOAMENTO

A presente invenção se refere a um aço ferrítico resistente a escoamento para componentes submetidos a altas temperaturas, especialmente para emprego em células combustíveis de alta temperatura.

Estado da Técnica

Uma célula combustível de alta temperatura (célula combustível de óxido sólido SOFC) converte a energia química de um combustível, tal como hidrogênio, metano ou monóxido de carbono, com a ajuda de um oxidante, tal como oxigênio ou ar, diretamente em energia elétrica. O combustível é separado do meio de oxidação por meio de um eletrólito sólido, tal como óxido de zircônio estabilizado com ítrio. A uma temperatura de funcionamento da célula entre 600 e 1000°C o eletrólito sólido conduz os íons de oxigênio do lado do oxigênio (espaço catódico) para o lado do combustível (espaço anódico), onde eles reagem com o combustível. Durante este processo são liberados os elétrons que podem alimentar um usuário externo.

O eletrólito sólido é revestido com um material de eletrodos de efeito catalítico poroso. Em geral os anodos do lado do combustível consistem em um compósito metalocerâmico de níquel metálico e óxido de zircônio estabilizado com ítrio. Os cátodos do lado do oxigênio consistem em geral em perovsquita à base de lantânia.

Como uma única célula combustível produz uma tensão mínima somente da ordem de 1 volt, para a maior parte de empregos técnicos deve ser ligada em conjunto uma multiplicidade de células combustíveis. Geralmente para tal fim empilha-se uma multiplicidade de células em uma pilha.

Neste caso, de cada vez é necessário se dispor entre duas células ainda uma placa bipolar, que é também denominada interconector. A placa bipolar conduz a corrente de uma célula para a célula vizinha e simultaneamente separa, com 5 estanqueidade a gás, o espaço catódico de uma célula do espaço anódico da outra célula. No caso da maioria de projetos de células SOFC planas hoje discutidas, a placa bipolar assume ainda a função de distribuição de gás nas células e confere às células a sua estabilidade mecânica 10 (EP 0338 823 A1). Por este motivo a placa bipolar ao contrário dos eletrólitos e dos eletrodos, que têm uma espessura da ordem de 100 μm , geralmente tem alguns milímetros de espessura. Nos novos projetos de SOFC, especialmente para aplicações móveis em veículos e 15 aeronaves, as placas bipolares por motivo de economia de peso são, no entanto, já projetadas com uma espessura substancialmente menor (0,3-1 mm).

As exigências a que é submetida uma placa bipolar são múltiplas. Ela deve apresentar a altas temperaturas e 20 quando atacada por combustível de um lado e por oxigênio do outro lado uma alta resistência a oxidação. Além disso, ela está mecanicamente firmemente ligada aos demais componentes da célula, que consistem em parte em cerâmica. Para que não se formem durante a troca de temperaturas nenhuma tensão 25 mecânica, que poderia danificar os demais componentes, a placa bipolar deve apresentar um coeficiente de dilatação térmica ajustado aos dos demais componentes (aproximadamente $-263,15 - (261,15) \cdot 10^{-6} \text{ } \text{C}^{-1}$). O valor exato 30 exigido de cada vez do coeficiente de dilatação depende do projeto de células respectivo. No caso de células apoiadas

sobre um substrato de anodo em geral são necessários coeficientes de dilatação um tanto mais elevados do que nos projetos de células que funcionam à base de eletrólito em lâmina.

5 Os aços cromo-ferríticos podem em princípios satisfazer este perfil de exigências. Estes materiais formam na sua superfície uma camada de óxido à base de Cr₂O₃, que protege o interior do material contra corrosão. Estas camadas, no entanto, são em geral instáveis devido às 10 altas temperaturas de funcionamento de células combustíveis de alta temperatura. Elas se rompem, podendo os fragmentos obstruir os canais de gás da placa bipolar e impedir o fluxo de gás. Além disso, com o tempo, com a continuação da corrosão, elas se espessam, o que gradativamente reduz a 15 sua condutividade elétrica e consequentemente o rendimento da pilha de células combustíveis. Com uma grande oferta de hidrogênio, que ocorre no espaço catódico, formam-se ainda óxidos de cromo ou hidróxidos de cromo voláteis, que atuam sobre o cátodo ou sobre a superfície limite entre o cátodo 20 e o eletrólito como envenenadores do catalisador e fazem cair permanentemente ainda mais o rendimento da célula.

Para a estabilização das camadas de óxido de cromo, DE 44 10 711 C1 propõe uma placa bipolar de uma liga que forma óxido de cromo, e que é dotada na região das 25 superfícies condutoras de gás com uma camada protetora de alumínio. A camada de alumínio forma na sua superfície, à temperatura de funcionamento, uma camada de Al₂O₃, que protege a camada de óxido de cromo contra corrosão. A redução prejudicial da condutividade elétrica por meio de 30 camadas de óxido de cromo na região das superfícies de

contato entre os eletrodos e a placa bipolar deve, no entanto, ser considerada, no caso desta placa bipolar como invariável.

Além disso, conhece-se de EP 04 10 166 A1 um componente para a condução de corrente para células combustíveis de alta temperatura. Este componente apresenta um invólucro metálico inoxidável feito de ouro, paládio ou platina, que apresenta uma condutividade elétrica elevada e não perde nenhum material por evaporação. No entanto, um tal componente é de produção muito cara, e não é garantida a sua estabilidade durante um funcionamento de longa duração.

Em DE 44 22 624 A1 é descrito um processo para a proteção de elementos contendo cromo, em que é aplicada uma camada de proteção feita de óxido de cromo. Uma desvantagem destes processos de revestimento consiste, no entanto, no fato de que eles encarecem nitidamente as placas bipolares. Além disso, no caso e dano mecânico durante o funcionamento as camadas não possuem nenhuma capacidade de sanar a falha.

Em DE 100 25 108 A1 foram propostas novas composições para materiais de interconectores ferríticos. Por meio da combinação especial de elementos de liga pôde ser obtido que durante as temperaturas de funcionamento habituais se formassem sobre as superfícies de aço camadas de óxido, que apresentavam uma taxa de crescimento mínima, uma excelente aderência ao substrato metálico uma alta condutividade elétrica assim como uma evaporação mínima de cromo. A fim de se obter esta combinação de qualidades vantajosas foi, por exemplo, limitada a concentração máxima dos elementos de liga alumínio e silício foi limitada a

valores muito baixos. Como estes elementos na produção convencional de aço freqüentemente são adicionados como desoxidantes, puderam ser obtidas as qualidades vantajosas de aço, principalmente com o emprego de processos de 5 processo novos dispendiosos e, portanto, mais caros.

Especialmente nos projetos de pilhas, em que se prevêem espessuras de interconectores somente mínimas (aproximadamente 0,3-1 mm), temperaturas de funcionamento altas (aproximadamente acima de 800°C) e uma troca de 10 temperaturas freqüente (aproximadamente algumas centenas ou até mesmo alguns milhares de trocas de temperatura durante o tempo de funcionamento da célula), pode-se perceber uma qualidade especial dos aços ferríticos que é desvantajosa. Estes aços possuem a altas temperaturas uma resistência a 15 escoamento muito baixa. Submetidos a tensão mecânica, causada por oxidação, por exemplo, eles têm a tendência de se deformar permanentemente plasticamente. Deste modo pode ser interrompida a vedação estanque a gás entre duas células combustíveis que é produzida pela placa bipolar, 20 causando a falha total da pilha de células combustíveis.

Para se elevar a resistência a escoamento, geralmente se acrescentam metais de transição, metais refratários ou metais leves. Os metais de transição têm a desvantagem de produzir freqüentemente uma austenização do 25 material, o que eleva os coeficientes de dilatação e piora a resistência a oxidação. Os metais refratários reduzem regularmente, além disso, a ductilidade do material. Os metais leves, mesmo quando são empregados em concentrações muito baixas da ordem de 0,1-0,4% em massa, pioram em geral 30 as propriedades protetoras e a condutividade elétrica das

camadas de cobertura de óxido à base de Cr. Os aços resistentes a escoamento deste modo produzidos não são, portanto adequados como material de construção para o interconector de uma célula combustível de alta 5 temperatura.

Objetivo e Solução

O objetivo da invenção consiste, portanto, na proposição de um aço ferrítico que seja adequado como material de construção para o interconector de uma célula 10 combustível de alta temperatura e que apresente a temperaturas acima de 600°C uma melhor resistência a escoamento do que os aços para tal fim empregados no estado da técnica.

Um outro objetivo da invenção consiste em propor 15 uma placa bipolar constituída a partir do aço ferrítico citado acima e que é permanentemente resistente a gás, mesmo a freqüentes mudanças de temperatura, assim como uma pilha de células combustíveis com uma vida útil mais longa a altas temperatura e freqüentes mudanças de temperatura. 20 Estes objetivos são atingidos de acordo com a presente invenção com um aço de acordo com a reivindicação principal assim como com o emprego dos aços em uma placa bipolar e em 25 uma pilha de células combustíveis de acordo com as reivindicações secundárias. Outras modalidades vantajosas são dadas nas reivindicações secundárias a elas referentes.

Objeto da invenção

O aço ferrítico abrange precipitações de uma fase intermetálica do tipo $Fe_2(M, Si)$ ou $Fe_7(M, Si)_6$, tendo pelo menos um elemento de liga metálico M. Esta fase 30 intermetálica pode se formar já durante a produção do aço.

Ela pode, no entanto, também ser formada depois de um tratamento térmico subsequente ou durante o emprego subsequente a temperaturas entre 600 e 1000°C. Como elemento de liga M é em princípio adequado aquele metal, 5 que juntamente com o ferro forma a fase intermetálica do tipo $Fe_2(M, Si)$ ou $Fe_7(M, Si)_6$, especialmente nióbio, molibdênio, tungstênio ou tântalo. É também possível o emprego de uma combinação de muitos metais M.

Foi reconhecido que a liga destes metais em si de 10 acordo com o estado da técnica torna inadequado, devido a dois mecanismos de efeito físico independentes entre si, o emprego em uma célula combustível de alta temperatura. Por um lado, precipitações do tipo Fe_2M ou Fe_7M_6 apresentam uma resistência a oxidação muito precária. Com eles a altas 15 temperaturas acumulam-se rapidamente óxidos no local. Por outro lado o elemento M que se encontra na matriz da liga é embutido na camada de óxido de Cr e aumenta muito a sua taxa de acúmulo.

De acordo com a presente invenção agora o metal M 20 na fase intermetálica é parcialmente substituído por silício. A fase intermetálica tem então uma fórmula química geral do tipo $Fe_2(M, Si)$ ou do tipo $Fe_7(M, Si)_6$. Constatou-se com surpresa que a resistência a oxidação das fases 25 intermetálicas citadas a altas temperaturas foi assim substancialmente elevada, especialmente em contato com as atmosferas de funcionamento das células combustíveis de alta temperatura. Simultaneamente impede-se que o metal M penetre na camada de óxido de Cr, o que é nocivo.

Foi também observado que o silício não desenvolve 30 regularmente seu efeito pernicioso como elemento de liga de

metal leve com a substituição do metal M como é conhecido do estado da técnica, uma vez que o silício está dissolvido na fase intermetálica. O efeito pernicioso de acordo com o estado da técnica era causado pelo fato de que o silício se oxida internamente a altas temperaturas.

Por oxidação interna se comprehende que a precipitação de óxido no interior da ligas se forma abaixo da camada de cobertura externa de óxido sobre a superfície de liga.

Devido à oxidação interna, se produzem com o aumento de volume inclusões metálicas na camada de cobertura de óxido de cromo e se formavam abaixo do óxido de cromo camadas de óxido de Si que parcialmente a atravessavam. Estes efeitos perniciosos do silício são suprimidos com a substituição de acordo com a presente invenção do metal M por silício, desde que seja adicionada uma quantidade de silício máxima tal, que ele não possa se dissolver totalmente na fase intermetálica. A relação em quantidades entre silício e metal M máxima que seria aconselhável depende tanto da escolha do metal M como também da composição do material base. Ela pode ser determinada para o caso de aplicação concreta pelos versados na técnica após uma série razoável de tentativas.

Com a substituição de acordo com a presente invenção do metal M por silício, é possível, com o emprego em células combustíveis de alta temperatura visando se obter uma resistência a escoamento mais elevada, introduzir uma quantidade maior de precipitações da fase intermetálica de $Fe_2(M, Si)$ ou $Fe_7(M, Si)_6$ na matriz de liga ferrítica do que era possível no estado da técnica com Fe_2M ou Fe_7M_6 .

Estas precipitações elevam significativamente a resistência a escoamento em comparação com uma liga que não apresenta nenhuma precipitação do tipo $\text{Fe}_2(\text{M},\text{Si})$ ou do tipo $\text{Fe}_7(\text{M},\text{Si})_6$.

Como o exemplo típico neste caso citemos um aço ferrítico com uma porcentagem de cromo de 22% em massa e uma porcentagem de manganês de 0,4% em massa. A uma temperatura de 700°C este aço apresenta sob uma carga de 10 MPa, depois de 1000 horas, uma dilatação de escoamento permanente de 1,5%. Como o emprego dos elementos M, tais como nióbio e/ou tungstênio, em uma proporção de somente 1% em massa em combinação com uma adição de silício de 0,3% em massa a dilatação de escoamento permanente do aço cai, mantendo-se o mesmo teor de cromo e manganês, para 0,06%, portanto, de um fator de 25.

De acordo com o estado da técnica, o teor permitido máximo de precipitações do tipo Fe_2M ou do tipo Fe_7M_6 muito limitado. A resistência a oxidação precária das precipitações do tipo Fe_2M e Fe_7M_6 tinha como resultado que com o emprego do ao nas células combustíveis de altas temperaturas formavam-se camadas de óxido que se acumulavam rapidamente. Isto era uma desvantagem, especialmente com os aos que formavam óxido de cromo, uma vez que ficava impedida a formação das camadas de óxido protetor à base de Cr localmente ou acelerava a sua taxa de acúmulo. Deste modo o material como um todo era menos resistente a corrosão. Para o teor de Fe_2M e/ou de Fe_7M_6 na liga era sempre necessário se encontrar um consenso entre a elevação da resistência do escoamento e a redução da resistência de oxidação. A substituição do metal M parcialmente por

silício, de acordo com a presente invenção, elimina-se a limitação da resistência a escoamento máxima possível devida a este consenso.

É vantajoso que o aço contenha tanto o metal M como o silício em concentrações tais, que a temperaturas entre 5 700°C e 900°C, possa-se formar uma fase intermetálica do tipo $Fe_2(M, Si)$ ou $Fe_7(M, Si)_6$. Esta faixa de temperaturas corresponde à temperatura de funcionamento visada das células combustíveis de alta temperatura e é, portanto, 10 tecnologicamente especialmente relevante. A quantidade de metal M que é para tal fim necessária pode ser calculada a partir de diagramas de fases conhecidos. Para a formação da fase Fe_2Nb , por exemplo, na faixa de temperaturas entre 700 e 900°C é necessário um teor de nióbio de aproximadamente 15 0,2% em massa na liga. Para a formação da fase Fe_2W a 800°C é necessário um teor de tungstênio de pelo menos aproximadamente 3% em massa na liga. Se o metal M e o silício se encontrarem em concentrações vantajosas, a fase 20 intermetálica pode se formar durante a primeira utilização do aço em uma célula combustível de alta temperatura. Tanto antes como depois, ela pode se formar, no entanto, também alternativamente diretamente durante a produção do aço.

A liga deveria conter entre 1 e 8 por cento em volume, de preferência entre 2,5 e 5 por cento em volume de 25 precipitações de $Fe_2(M, Si)$ e/ou $Fe_7(M, Si)_6$. Com quantidades abaixo desta faixa não é tecnologicamente significativo o aumento da resistência a escoamento. Proporções acima desta faixa, no entanto, levam regularmente a um enrijecimento indesejável da liga.

30 O total de precipitações da fase de $Fe_2(M, Si)$ e/ou

de $\text{Fe}_7(\text{M},\text{Si})_6$ deveria conter de 2 a 15 de porcentagem atômica de silício. Com um teor de silício abaixo de 2% de porcentagem atômica na fase de $\text{Fe}_2(\text{M},\text{Si})$ e/ou $\text{Fe}_7(\text{M},\text{Si})_6$, é precária a resistência a oxidação da fase intermetálica.

5 Com um teor de silício acima de 15% de porcentagem atômica fica transposto o limite de dissolução do silício na fase intermetálica, de modo que aparecem novamente gradualmente os inconvenientes conhecidos do silício como elemento de liga, uma vez que o silício se oxida internamente. Obtém-se

10 um teor de silício numa faixa vantajosa entre 2 e 15% de porcentagem atômica na fase intermetálica, por exemplo, com o emprego de nióbio como o único metal M, de modo que a relação da massa de silício para a de nióbio se encontra entre 0,08 e 1, de preferência entre 0,1 e 0,4. Deste modo

15 se formam, em um aço ferrítico com 22 por cento em massa de cromo e uma adição de nióbio e silício de 0,6 ou 0,25 por cento em massa, durante o emprego a 800°C, precipitações do tipo $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Si})$ com uma proporção de silício de aproximadamente 7% de porcentagem atômica. O total de todas

20 as precipitações constitui no aço uma proporção de aproximadamente 1 por cento em volume.

Paralelamente às medidas descritas acima para se aumentar a resistência a escoamento, pode ser também otimizada, com medidas vantajosas descritas abaixo, sua conveniência como material de construção para o interconector de uma célula combustível de alta temperatura, sem que seja prejudicada a alta resistência a escoamento obtida de acordo com a presente invenção.

É vantajoso que o total de concentrações de níquel e cobalto na liga seja superior a 0, no entanto inferior a

4 por cento em massa, de preferência inferior a 1 por cento em massa. Deste modo fica impedido que a liga, às altas temperaturas, como as que existem em uma célula combustível de alta temperatura, passe para uma estrutura austenística.

5 É vantajoso que cada uma das concentrações de carbono, nitrogênio, enxofre, boro e fósforo na liga seja superior a 0, no entanto inferior a 0,1 por cento em massa, de preferência inferior a 0,02 por cento em massa. Estes elementos pertencem a elementos e impurezas que ocorrem habitualmente em aços ferríticos. Em geral adições mais elevadas destes elementos de liga produzem um enrijecimento, especialmente nos limites de granulação da liga.

10 É vantajoso que a liga contenha entre 12 e 28 por cento em massa, de preferência entre 17 e 25 por cento em massa de cromo. O aço se torna então um formador de óxido de cromo. Ele forma a temperaturas elevadas, especialmente em uma célula combustível de alta temperatura, uma camada de cobertura de óxido protetor à base de cromo. Com esta camada de cobertura, o aço é protegido, especialmente na atmosfera oxidante de uma célula combustível, contra a corrosão. O teor de cromo necessário para a formação da camada de cobertura varia de acordo com a temperatura de funcionamento, à qual o aço é empregado e pode ser determinado pelos versados na técnica com um número razoável de tentativas. A tendência é que temperaturas mais elevadas de funcionamento exijam teores mais elevados de cromo

15 A camada de cobertura é vantajosa, especialmente em células combustíveis de alta temperatura, uma vez que a

temperaturas de funcionamento normais entre 600 e 1000°C ela se forma espontaneamente. Deste modo os defeitos são sanados automaticamente. Isto é especialmente vantajoso quando a célula é submetida a trocas de temperatura freqüentes por decolagem e aterrissagem. Em condições deste tipo, fica assim prolongada a vida útil da célula combustível.

Através do teor de cromo pode também ser ajustado o coeficiente de dilatação térmica do aço. Isto é especialmente vantajoso quando do aço é produzida uma placa de interconector (placa bipolar) para uma pilha de células combustíveis. Em uma tal pilha um lado da placa está ligado mecanicamente firmemente com o material do cátodo de uma célula e o outro lado da placa com o material de ânodo. Se o coeficiente de dilatação da placa bipolar diferir de muito do coeficiente do material do cátodo ou do coeficiente do material do ânodo, ocorrem fortes tensões mecânicas. Estas podem causar uma ruptura do cátodo, do ânodo ou dos eletrólitos sólidos que se encontram entre o cátodo e o anodo de uma célula, o que leva a falência da célula. Tipicamente, o coeficiente de dilatação térmica de um aço ferrítico que contém o cromo como o único elemento substancial da liga, a uma temperatura entre 800°C e a temperatura ambiente e com um teor de cromo de 9%, é da ordem de aproximadamente $16 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e com um teor de cromo de 32% da ordem de aproximadamente $13 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;

É vantajoso que a liga no caso do formador de óxido de cromo contenha pelo menos um elemento afim do oxigênio, tal como ítrio lantânio, zircônio cério ou hâfnio. A concentração total dos elementos afins do oxigênio na liga

pode se encontrar entre 0,01 e 1 por cento em massa. A adição de um elemento afins do oxigênio ou também uma combinação de muitos elementos afins do oxigênio produz uma redução da taxa de crescimento e uma melhor aderência da 5 camada de cobertura de óxido à base de cromo. Isto é vantajoso, uma vez que taxas de crescimento altas levam a uma redução rápida da espessura de paredes dos componentes mais delgados. Além disso, com altas taxas de crescimento é rapidamente atingida a espessura crítica que leva para o 10 rompimento das camadas de óxido, o que trava de modo inaceitável o fluxo de gás para dentro de canais de gás estreitos de uma célula combustível de alta temperatura.

A liga pode conter o elemento afim do oxigênio também na forma de uma dispersão de óxido, tal como Y_2O_3 , 15 La_2O_3 ou ZrO_2 , por exemplo. A concentração da dispersão de óxido em questão na liga deve então atingir entre 0,1 e 2 por cento em massa, de preferência entre 0,4 e 1 por cento em massa. A vantagem da dispersão de óxido em relação à aplicação da forma metálica é que neste caso é elevada a 20 resistência a alta temperatura. Os aços que contêm dispersões de óxidos podem ser produzidos por meios metalúrgicos de pó, por exemplo.

É vantajoso que a liga contenha um elemento E, que a temperaturas acima de 500°C forma na superfície do aço 25 uma fase de espinélio do tipo ECr_2O_4 . Exemplos deste de elementos são manganês, níquel, cobalto e cobre, tendo o manganês provado ser especialmente adequado. A concentração do elemento E na liga deveria se encontrar entre 0,05 e 2 por cento em massa, sendo preferível de 0,2 a 1 por cento em massa. Com a formação de espinélio, uma quantidade menor 30

de compostos de cromo voláteis se evapora da peça do que seria o caso de uma peça que formasse uma camada de óxido de cromo puro. Tais compostos de cromo voláteis são especialmente indesejáveis no interior de uma célula 5 combustível de alta temperatura, uma vez que eles reduzem permanentemente o rendimento das células, pois envenenam catalisadores. Com a formação de espinélio na camada de óxido de cromo a evaporação de compostos voláteis de cromo é reduzida, por exemplo, a 800°C em ar úmido de um fator de 10 5-20.

Em uma outra modalidade vantajosa da presente invenção a liga contém menos de 0,5 por cento em massa, de preferência menos de 0,15% em massa de alumínio. Deste modo fica impedido que no aço, na zona abaixo da camada de óxido 15 à base de cromo, ocorram, a altas temperaturas, inclusões de óxidos de alumínio, especialmente nos limites de granulação da liga. Estas inclusões devem ser evitadas, uma vez que têm um efeito nocivo sobre as propriedades mecânicas do aço e produzem, além disso, por um aumento no 20 volume uma formação de inclusões metálicas na camada de óxido de cromo. Estas inclusões de metal prejudicam por sua vez as propriedades protetoras da camada de óxido de cromo.

Além disso, com o teor mínimo de alumínio é 25 impedida a formação na superfície do aço de camadas de óxido ricas em alumínio eletricamente isolantes. Tais tipos de camadas de óxido têm um efeito nocivo especialmente quando do aço se produzem placas bipolares para uma pilha de células combustíveis. A corrente produzida pela pilha de 30 células combustíveis deve atravessar a totalidade das placas bipolares na pilha. As camadas isolantes sobre estas

placas elevam, portanto, a resistência interna da pilha e fazem cair consideravelmente o rendimento.

É vantajoso que a liga contenha um pequeno acréscimo de titânio de menos de 0,2 por cento em massa, de 5 preferência de menos de 0,1 por cento me massa. A concentrações tão baixas, acumulam-se a temperaturas elevadas partículas extremamente finamente divididas de óxido de titânio sob a camada de cobertura de óxido de cromo. Esta camada produz um enrijecimento do material no 10 interior desta zona, sendo impedido pelas tensões induzidas pela oxidação um abaulamento da superfície. A concentrações mais altas de titânio ocorrem efeitos nocivos semelhantes aos que acontecem com teores demasiado altos de alumínio.

Dentro do âmbito da invenção foi observado que uma 15 placa bipolar constituída do aço de acordo com a presente invenção possui vantagens especiais para emprego em uma pilha de células combustíveis e especialmente para emprego em uma placa bipolar para uma pilha de células combustíveis. O aço de acordo com a presente invenção pode 20 ser de tal modo cortado sob medida que a placa a temperaturas de funcionamento típicas de células combustíveis de alta temperatura é resistente a oxidação, apresenta uma boa condutividade elétrica (inclusiva das compostos de óxido que se formam nas superfícies) e uma 25 taxa de evaporação mínima de compostos voláteis de cromo (óxido de cromo ou óxi-hidróxido de cromo). Além disso, o aço apresenta um coeficiente de dilatação térmica baixo 30 (semelhante ao dos componentes cerâmicos em uma célula combustível de alta temperatura). Ele pode ser deformado por processos convencionais a quente e a frio assim como

ser usinado. Foi reconhecido que devido a estas propriedades vantajosas os rendimentos e pode ser consideravelmente elevada a vida útil de uma pilha de células combustíveis, se ela for dotada com placas bipolares do aço de acordo com a presente invenção.

O aço descrito aqui pode também ser empregado em outras áreas da técnica, em que for exigida uma alta resistência a oxidação/corrosão e alta resistência a escoamento em combinação com uma condutividade elétrica mais alta da camada de óxido de cromo formada durante o funcionamento eventualmente com um acréscimo adicional de uma evaporação mínima de cromo. Ele pode ser empregado, por exemplo, para eletrodos ou para porta-eletrodos em metais fluidos e em massas fundidas. Além disso, ele pode ser empregado, por sua especial combinação de qualidades, como material de construção para eletrofiltros em gases de escapamento assim como material para condutores térmicos ou aparelhos de tomada de corrente para condutores de calor cerâmicos, à base de siliceto de molibdênio, ou carboneto de silício, por exemplo. O material pode ser também empregado em detectores de oxigênio assim como, por exemplo, em sondas lambda. Um outro campo de emprego são condutos condutores de vapor em usinas de força. Neste caso o novo material pode substituir os aços ferríticos com 9-12% de Cr empregados hoje em dia, especialmente se, pretendendo-se um grau de eficácia mais elevado, as temperaturas de funcionamento que hoje são convencionalmente de 500 a 550°C forem elevadas para 600 a 700°C.

30 Descrição Detalhada

Em seguida será descrito com mais detalhes o objeto da presente invenção recorrendo-se aos exemplos de concretização e às figuras, sem que se limite deste modo o objeto da presente invenção. É mostrado:

5 Na Figura 1: Camada de óxido 13 sobre uma liga 11 composta por ferro, cromo, manganês e lantânio.

Na Figura 2: Camada de óxido 13 sobre uma liga 21 composta por ferro, cromo, manganês e lantânio com a adição de titânio.

10 Na Figura 3: Camada de óxido 13 sobre uma liga 31 composta por ferro cromo, manganês e lantânio com o acréscimo de titânio e substituição com silício.

15 Na Figura 4: Camada de óxido 13 sobre uma liga 41 composta por ferro, cromo, manganês lantânio, nióbio e tungstênio com uma camada de óxido rica em nióbio 47 disposta entre a camada de óxido 13 e a liga 41.

20 Na Figura 5: Camada de óxido 13 sobre uma liga 51 composta por ferro, cromo, manganês, lantânio, nióbio e tungstênio com substituição por silício.

Na Figura 6; Precipitações (56) do tipo $Fe_2(M, Si)$ nos limites de granulação da liga e precipitações (55) do tipo $Fe_2(M, Si)$ na granulação da liga.

As composições apresentadas abaixo para uma liga de interconector (placa bipolar) provaram ser especialmente vantajosas no tocante aos seus coeficientes de dilatação, sua resistência a escoamento, a sua resistência a oxidação, assim como a condutividade elétrica da camada de cobertura de óxido. As quantidades em porcentagem se referem sempre a porcentagem em massa.

30 1. Base de ferro, 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de

manganês, 0,05- 0,15% de lantânio, 0,4-1% de nióbio, 0,3-0,6% de silício, menos de 0,1% de alumínio, 0,001-0,02% de carbono.

2. Base de ferro, 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de manganês, 0,05- 0,15% de lantânio, 0,4-1% de nióbio, 0,3-0,6% de silício, 0,04-0,1% de titânio, menos de 0,1% de alumínio, 0,001-0,04% de carbono.

3. Base de ferro, 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de manganês, 0,05-0,15% de lantânio, 0,2-0,6% de nióbio, 1,5-3,5% de tungstênio, 0,3-0,6% de silício, menos de 0,05% de alumínio.

4. Base de ferro, 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de manganês, 0,05- 0,15% de lantânio, 0,2-0,6% de nióbio, 1,5-3,5% de tungstênio, 0,3-0,6% de silício, 0,04-0,1% de titânio, menos de 0,08% de alumínio, 0,001-0,01% de carbono.

5. Base de ferro, 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de manganês, 0,05- 0,15% de lantânio, 3,0-5,0% de tungstênio, 0,1-0,6% de silício, 0,02-0,1% de titânio, menos de 0,08% de alumínio, 0,001- 0,01% de carbono.

6. Base de ferro, 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de manganês, 0,05-0,15% de lantânio, 5,0-7,0% de tungstênio, 0,2-0,8% de silício, 0,02-0,1% de titânio, menos de 0,08% de alumínio, 0,001-0,01% de carbono.

25 Os dados microestruturais da nova liga, assim como a influência das taxas de aumento do óxido serão agora esclarecidos com recurso da liga citada no item 4.

A Figura 1 mostra uma camada de óxido 13 sobre uma base de liga de ferro 11 tendo 21-23% de cromo, 0,2-0,6% de manganês e 0,05- 0,15% de lantânio com os limites de

granulação da liga 12. A camada de óxido 13 constituída por Cr₂O₃ e Cr₂MnO₄ se forma a 800°C ao ar.

A Figura 2 mostra a camada de óxido 13 sobre uma liga 21, que, ao contrário da liga 11 da Figura 1, tem 5 acrescentados 0,02-0,1% de titânio. Deste modo se formam sob a camada de Cr₂O₃ partículas finas internas de óxido de titânio.

A Figura 3 mostra a camada de óxido 13 sobre uma liga 31, que, ao contrário da liga 21 da Figura 2, contém 10 ainda 0,3-0,6% de silício. Com a adição de silício, formam-se, na superfície limite entre a liga e as precipitações de óxido e na sua proximidade, precipitações de SiO₂. Estas têm o efeito indesejável de criar inclusões metálicas 34 e elevar a taxa de oxidação. A camada de óxido fica assim 15 nitidamente mais espessa do que nas Figuras 1 e 2. A formação de inclusões metálicas e a elevação da taxa de oxidação também ocorrem quando se acrescentam a uma liga isenta de titânio 0,3-0,6% de silício (veja a Figura 1).

A Figura 4 mostra a camada de óxido 13 sobre uma 20 liga 41, que, ao contrário da 11 da Figura 1, teve acrescentados 0,2-0,6% de nióbio e 1,5-3,5% de tungstênio. Entre a camada de óxido 13 e a liga 41 se encontra uma 25 camada de óxido 47 rica em nióbio. Com as adições de nióbio e de tungstênio formam-se na granulação da liga precipitações 45 do tipo Fe₂M. Nos limites da granulação das ligas se formam precipitações 46 do tipo Fe₂M, atingindo com elas a liga uma maior resistência a escoamento. A desvantagem é que é elevada em muito a taxa de oxidação. Depois de um tempo de armazenagem igual, a 30 camada de óxido sobre a liga 41 é nitidamente mais espessa

do que sobre a liga 11. Um acréscimo de 0,02-0,1% de titânio teria criado partículas de oxidação interna que tem o efeito de produzir partículas finas internas de oxidação, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 3.

5 A Figura 5 mostra a modalidade de acordo com a presente invenção tendo uma camada de óxido 13 sobre uma liga 51, que, ao contrário da liga 11 da Figura 1, teve acrescentados 0,2-0,6% de nióbio, 1,5-3,5% de tungstênio e 0,3-0,6% de silício. Com isto formam-se na granulação da 10 liga precipitações 55 do tipo $Fe_2(M, Si)$. Nos limites da granulação da ligas formam-se as precipitações 56 do tipo $Fe_2(M, Si)$. Devido às precipitações 55 e 56 a liga atinge uma resistência maior a escoamento. Ao contrário da liga 41 da Figura 4 a taxa de oxidação, em comparação com a da liga 15 11 da Figura 1, não foi elevada com o acréscimo dos elementos Nb e W. Depois de tempos de armazenagem iguais, a camada de óxido sobre a liga 51 na Figura 5 apresenta uma espessura similar à das liga 11 na Figura 1. O acréscimo de 0,02-0,1% de titânio teria produzido partículas finas 20 internas de oxidação, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 3.

A Figura 6 mostra uma tomada do microscópio eletrônico de varredura das precipitações 55 e 56 da Figura 5.

REIVINDICAÇÕES

1. Aço Ferrítico, caracterizado por compreender eliminações de uma fase de intermetálico do tipo $Fe_2(M, Si)$ ou $Fe_7(M_7Si)_6$ com pelo menos um aço metálico do elemento de liga M.

2. Aço, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o nióbio, molibdênio, tungstênio ou tântalo como o aço do elemento de liga M.

3. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por tanto as concentrações do metal M assim como o silicone que próprio em temperaturas entre 700 °C e 900 °C um a fase de intermetálico do tipo $Fe_2(M, SI)$ ou $Fe_7(M, SI)_6$ ao formulário pode.

4. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado por ser uma liga com uma parcela das eliminações de $Fe_2(M_7Si)$ e/ou de $Fe_7(M_7Si)_6$ entre 1 e 8, preferivelmente com porcentagem por um volume 2.5 e 5.

5. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a soma das fases em eliminações do $Fe_2(M_7Si)$ e/ou $Fe_7(M_7Si)_6$ contém entre 2 e 15 por cento atômicos de silicone.

6. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado por uma liga, em que a soma das concentrações de níquel e cobalto é maior que 0, porém menor de 4 por cento de massa.

7. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado por uma liga, em que as concentrações de carbono, de nitrogênio, de enxôfre, de boro e de fósforo são maiores que 0, porém menores que 0.1

por cento em massa, preferivelmente menores que 0.02 por cento em massa.

8. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado por uma liga, que 5 contenha o cromo, em particular entre 17 e 25 por cento maciços de cromo, entre 12 e 28 maciço por cento.

9. Aço, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela colocação da fase IE, que contém pelo menos um elemento dos sauerstoffaffines.

10 10. Aço, de acordo com a revindicação 9, caracterizado pelo ítrio, lantânio, pelo zircônio, pelo cério ou pelo hâfnio como o elemento dos nes do sauerstoffaffi.

11. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado por conter uma liga 15 com elementos de uma concentração do total sauerstoffaffinen sobre entre 0.01 e 1 por cento maciços, em particular entre 0.05 e 0.3 por cento maciços

12. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado por conter uma liga, que contenha o 20 elemento do sauerstoffaffine no formulário de uma dispersão do óxido.

13. Aço, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por conter uma concentração da dispersão do 25 óxido na liga entre 0.1 e 2 por cento maciços, em particular entre 0.4 e 1 por cento maciços

14. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado por conter uma liga, que contenha um elemento E, que dê forma a uma fase do spinel em temperaturas acima de 500°C com o 30 Cr₂O₃ do tipo ECr₂O₄ na superfície do aço.

15. Aço, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por conter um elemento E do manganês do grupo, niquelar, cobalto, cobre.

16. Aço, de acordo com qualquer uma das 5 reivindicações 14 ou 15, caracterizado por conter uma liga, que contém entre 0.05 e 2 por cento maciços, em particular entre 0.2 e 1 por cento maciços, do E do elemento contenha.

17. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 10 14, 15 ou 16, caracterizado por uma liga que contenha menos de 0.15 por cento maciços de alumínio como 1 por cento maciço, em particular.

18. Aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15 14, 15, 16 ou 17, caracterizado por conter uma liga, o um aditivo no titânio de menos como 0.2 por cento maciços, em particular menos de 0, 1 por cento maciço.

19. Uso de um aço, caracterizado por ser de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 20 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18 em uma pilha da pilha de gás.

20. Uso de um aço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18 caracterizado pelo fato de ser em uma 25 placa bipolar para uma célula de pilha de gás. ?

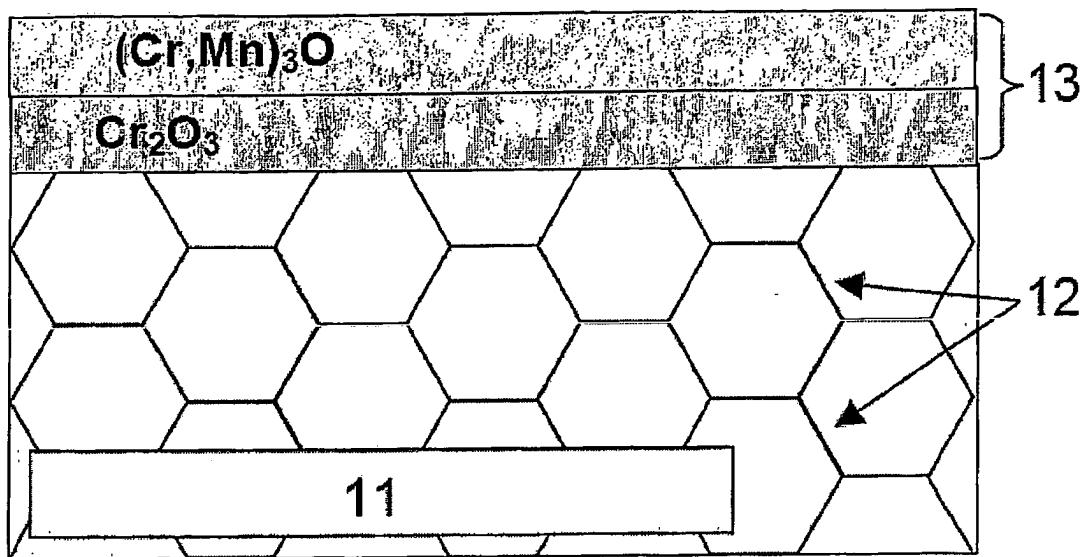


FIGURA 1

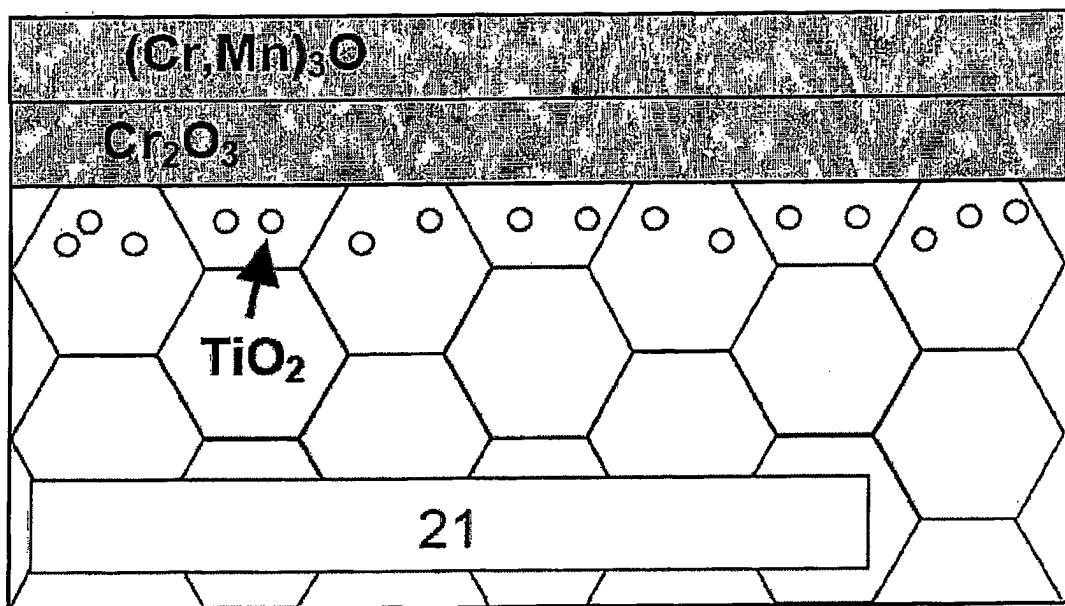


FIGURA 2

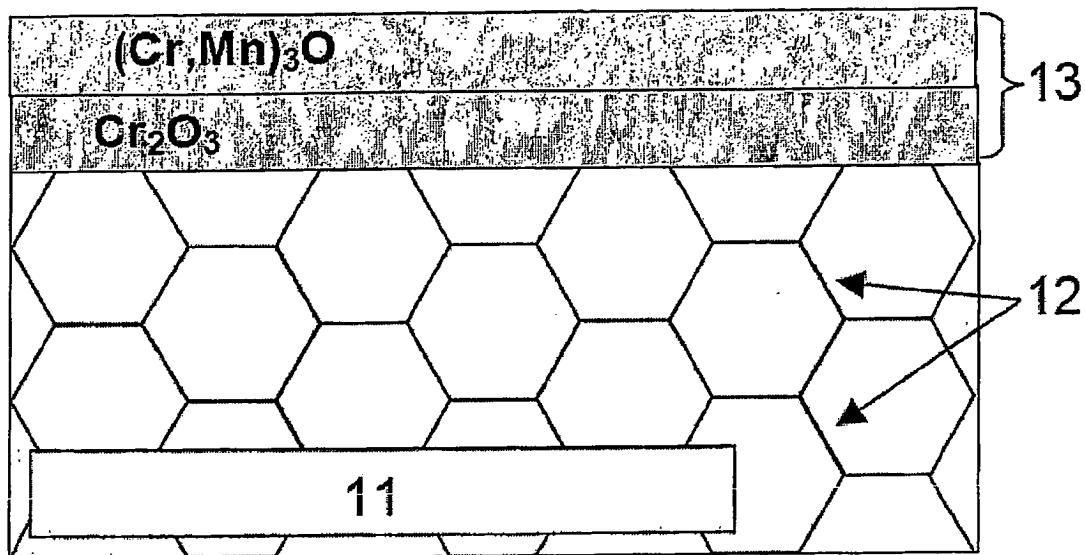


FIGURA 1

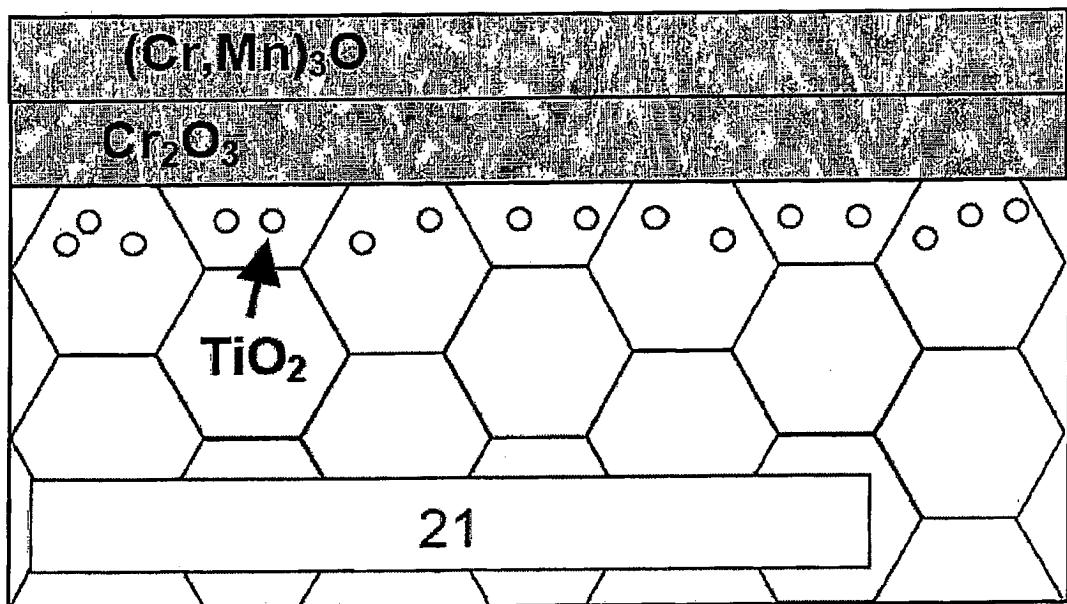


FIGURA 2

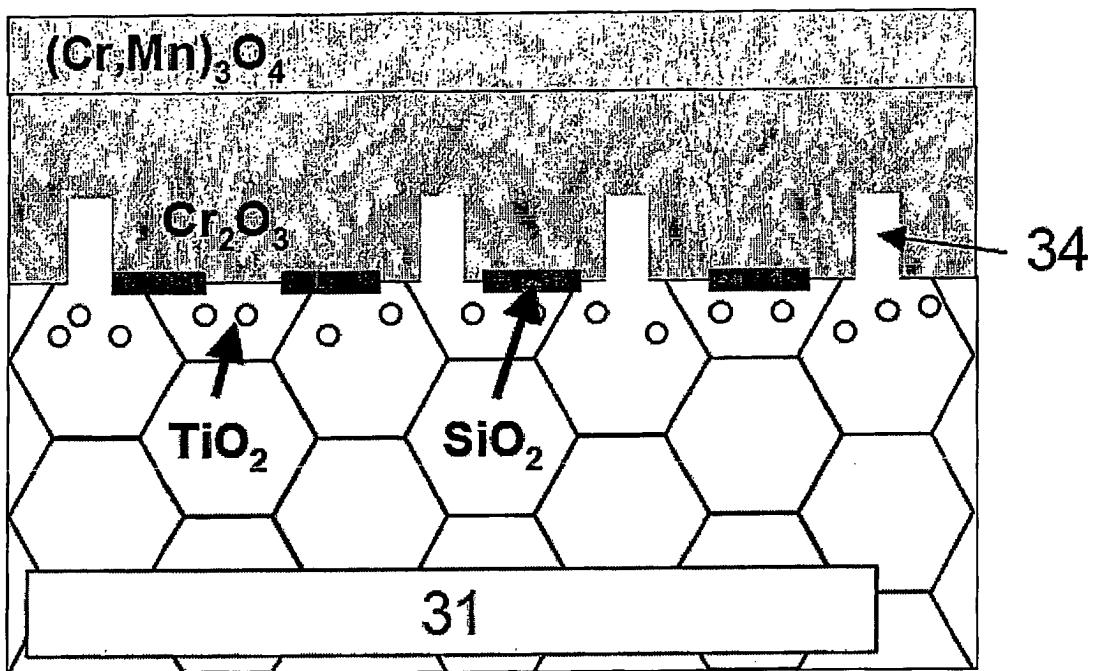


FIGURA 3

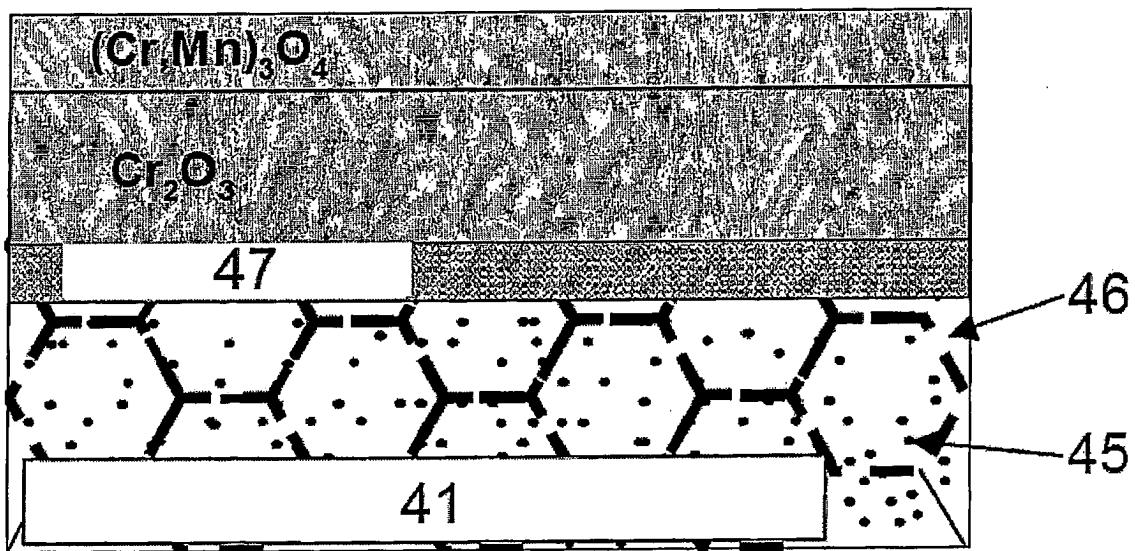
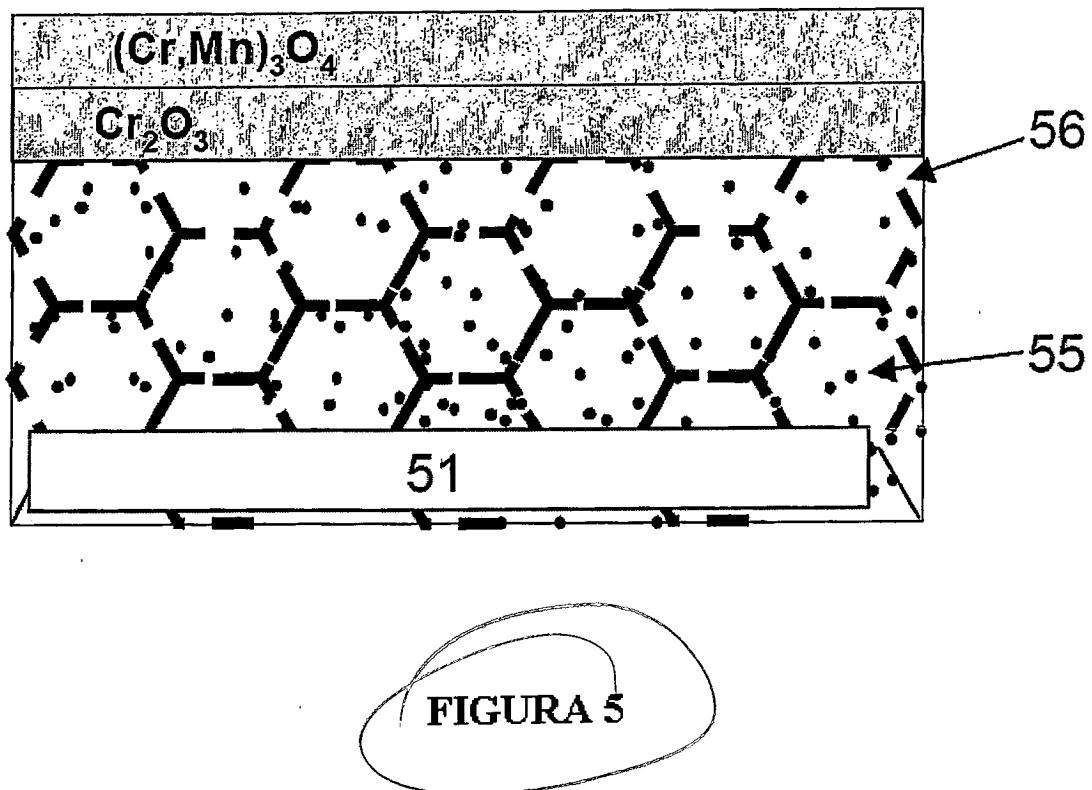


FIGURA 4



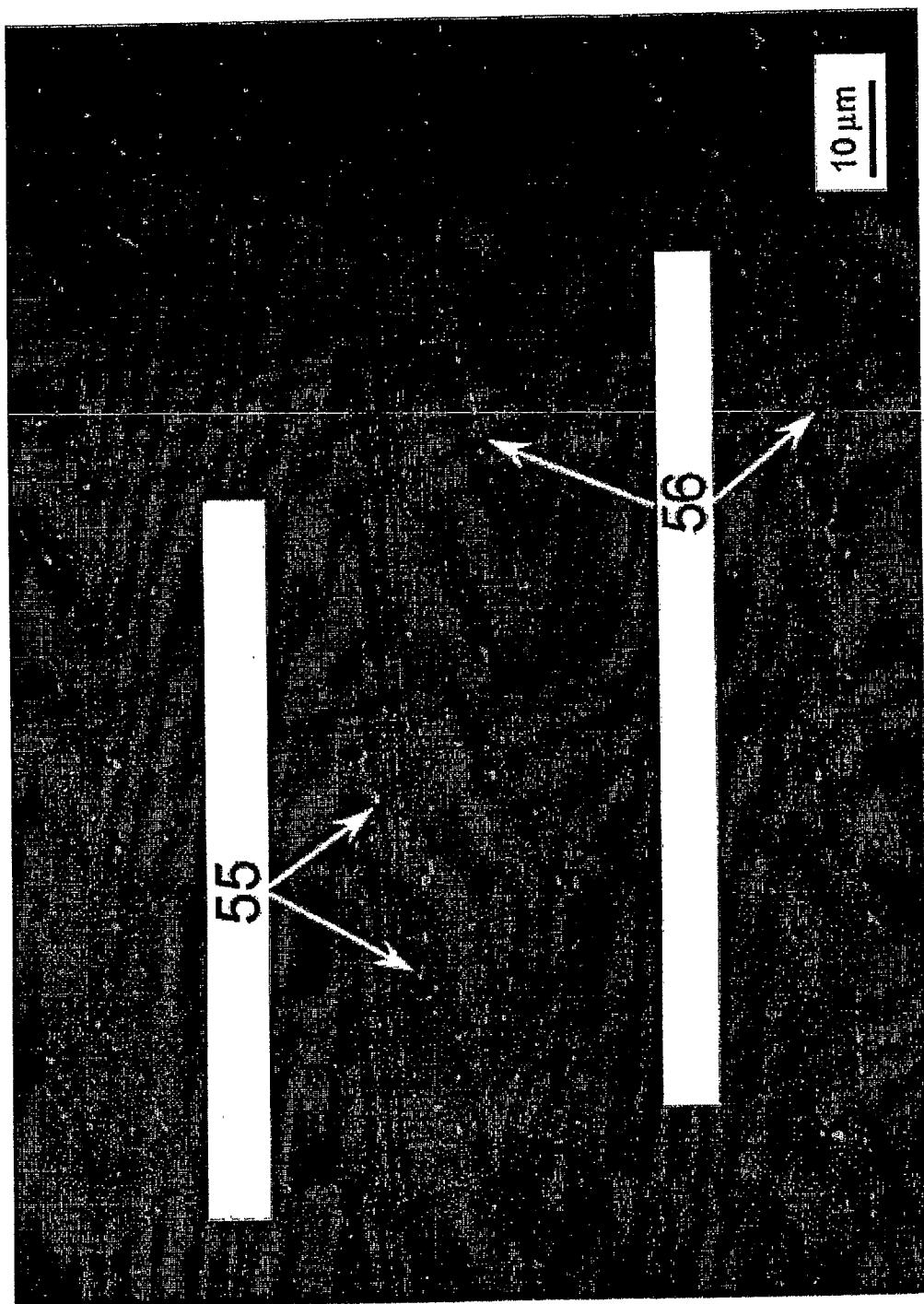


FIGURA 6

AÇO FERRÍTICO RESISTENTE A ESCOAMENTO

A presente invenção se refere a um aço ferrítico que é especialmente resistente a escoamento a temperaturas de 600 a 1000°C e contém precipitações de uma fase intermetálica $Fe_2(M, Si)$ e/ou $Fe_7(M, Si)_6$, em que M é um metal, especialmente nióbio, molibdênio, tungstênio e/ou tântalo. As precipitações podem se formar durante a sua produção durante um tratamento térmico ou durante o uso a alta temperatura. O metal é parcialmente substituído por silício. Como resultado é possível se introduzir uma quantidade consideravelmente maior de precipitações que aumentam a resistência a escoamento no aço em comparação com o aço na técnica anterior, sem que assim se prejudique a resistência a oxidação do material. Se a liga ainda contiver cromo, pode-se transformar o aço em um aço formador de óxido de cromo, que pode ser usado dentre outros empregos para a placa bipolar em uma pilha de células combustíveis de alta temperatura. A placa bipolar pode ser projetada de modo tal que a sua camada superficial de óxido tenha uma boa condutividade elétrica e baixa taxa de evaporação de cromo.