



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

(11) PI 0413855-4 B1

(22) Data do Depósito: 30/08/2004

(45) Data de Concessão: 01/03/2016
(RPI 2356)



(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO
TENDO UMA SUPERFÍCIE RESISTENTE À OXIDAÇÃO

(51) Int.Cl.: C22C 38/06; C22C 38/18; H01M 8/02; C21D 6/00

(30) Prioridade Unionista: 03/09/2003 US 10/654.203

(73) Titular(es): ATI PROPERTIES, INC.

(72) Inventor(es): JAMES A.RAKOWSKI

“MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE AÇO
INOXIDÁVEL FERRÍTICO TENDO UMA SUPERFÍCIE RESISTENTE À
OXIDAÇÃO”

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente revelação se refere a métodos de fabricação de aços inoxidáveis ferríticos tendo pelo menos uma superfície resistente à oxidação. A presente invenção também se refere a aços inoxidáveis ferríticos incluindo pelo menos
10 uma superfície resistente à oxidação, e, além disso, se refere a artigos de fabricação formados de ou incluindo tais aços inoxidáveis ferríticos.

DESCRIÇÃO DOS ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Células de combustível são dispositivos de conversão de energia que geram eletricidade e calor pela combinação eletroquímica de um combustível gasoso e um gás oxidante através de um eletrólito condutor de íon. Um aspecto primário das células de combustível é a capacidade de converter a energia química diretamente para energia elétrica na ausência da combustão, o que provê eficiências de conversão significativamente maiores do que os motores de alternção, turbinas a gás e outros métodos termomecânicos convencionais de produção de energia. Para a mesma saída de energia, as células de combustível produzem substancialmente menos emissões de dióxido de carbono do que as tecnologias baseadas em
20 combustíveis fósseis. As células de combustível também produzem quantidades insignificantes de SO_x e NO_x, que são os constituintes principais da chuva ácida e poluição fotoquímica.

Vários tipos de células de combustíveis estão atualmente sendo desenvolvidos. Uma diferença primária entre esses tipos de célula de combustível é o material utilizado como o eletrólito, o que afeta a temperatura de operação. A
5 NASA desenvolveu células de combustível alcalinas incluindo um eletrólito líquido na década de 60 para energizar a Apollo e outras aeronaves, e a NASA atualmente usa versões amplamente aperfeiçoadas no ônibus espacial. As células de combustível de óxido sólido (SOFCs), em contraste, são cons-
10 truídas inteiramente de materiais no estado sólido, usando uma cerâmica condutora de íon oxigênio rápida (tipicamente bióxido de zircônio estabilizado com ítria ou "YSZ") como o eletrólito, e operam em uma faixa de temperatura de cerca de 500°C (932°F) a 1000°C (1832°F) para facilitar o transporte
15 no estado sólido. Vantagens dos SOFCs relativas a outros tipos de célula de combustível incluem alta eficiência de energia e poucos problemas com o gerenciamento do eletrólito (os eletrólitos líquidos são tipicamente corrosivos e podem ser difíceis de lidar). SOFCs também produzem calor residual
20 de alta qualidade, que pode ser usado em dispositivos combinados de calor e energia, e a reforma interna dos combustíveis de hidrocarboneto (para produzir hidrogênio e metano) é possível.

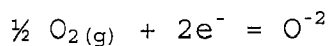
Uma organização que estimula o desenvolvimento das
25 SOFCs nos Estados Unidos é a Solid State Energy Conversion Alliance (SECA). A SECA consiste de um grupo industrial, que está focalizado na construção de SOFCs integradas usando tecnologias desenvolvidos pelas companhias membro da SECA, e

um grupo de tecnologia de núcleo, que executa a pesquisa fundamental conduzida pelas necessidades do grupo industrial como um todo. O programa da SECA, que foi organizado e é supervisionado pela Repartição de Energia Fóssil do Departamento de Energia dos Estados Unidos, estabeleceu certos objetivos de custo e desempenho para as SOFCs sob desenvolvimento.

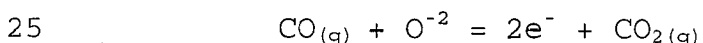
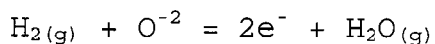
Uma única "célula" da SOFC ou subunidade inclui um ânodo e um cátodo, que são separados pelo eletrólito. Pelo fato de que as SOFCs da geração atual operam em temperaturas até cerca de 1000°C (cerca de 1832°F), os eletrodos são geralmente construídos de materiais cerâmicos para evitar a degradação ambiental. Ambas as camadas de ânodo e cátodo são intencionalmente permeáveis aos gases através do estabelecimento de uma rede de porosidade interligada e são boas condutoras elétricas (por exemplo, elas essencialmente não exibem condutividade iônica). Nas SOFCs da geração atual, o ânodo é tipicamente formado de um compósito de níquel/YSZ eletricamente condutor (um compósito de cerâmica/metal ou "cermet"). O níquel provê uma trajetória eletricamente condutora contínua, enquanto o YSZ serve para reduzir o coeficiente de expansão térmica do compósito geral e evita que a porosidade feche por sinterização. As partículas de níquel são protegidas da oxidação pelo gás rico em hidrogênio presente no ânodo, que está reduzindo para níquel puro. O cátodo pode ser baseado, por exemplo, em manganato de lantânio (LaMnO_3), tipicamente dopado com estrôncio (substituindo um pouco do lantânio para produzir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) para melhorar

sua condutividade elétrica. O eletrólito é tipicamente uma camada fina (em relação ao ânodo e cátodo) de YSZ totalmente denso.

Durante a operação da célula de SOFC, um oxidante (tal como O_2 ou ar) é alimentado para dentro da célula de combustível no lado do cátodo, onde ele supre íons de oxigênio para o eletrólito aceitando elétrons de um circuito externo pela seguinte reação de meia célula:



Os átomos de oxigênio passam através do eletrólito de YSZ através da difusão do estado sólido para a interface de eletrólito/ânodo. A SOFC pode utilizar hidrogênio (H_2) e/ou monóxido de carbono (CO) como um combustível básico. Operacionalmente, hidrogênio puro pode ser usado como suprido, enquanto um combustível de hidrocarboneto tal como metano, querosene ou gasolina deve ser parcialmente queimado, ou reformado, para hidrogênio e monóxido de carbono. Isso é tipicamente realizado internamente dentro da célula de combustível, auxiliado pela alta temperatura de operação e pela injeção de vapor. A mistura de gás combustível penetra o ânodo até a interface de ânodo/eletrólito, onde ela reage com os íons de oxigênio do eletrólito condutor de íon nas duas reações seguintes de meia célula:



Isso libera elétrons, que entram novamente no circuito externo. O fluxo da carga elétrica devido ao transporte do íon de oxigênio através do eletrólito do cátodo para o

ânodo é equilibrado exatamente pelo fluxo da carga elétrica devido à condução do elétron no circuito externo. A força condutora é a necessidade de manter o equilíbrio geral da carga elétrica. O fluxo de elétrons no circuito externo provê energia útil em um potencial de aproximadamente um volt.

Para gerar uma voltagem razoável, as células de combustível não são operadas como unidades únicas, mas, no lugar disso, como "pilhas" compostas de uma disposição em série de várias células individuais com uma "interligação" unindo e conduzindo corrente entre o ânodo e o cátodo de células imediatamente adjacentes. Um projeto de pilha comum é a SOFC de placa plana ou "planar" (PSOFC), que é mostrada em uma forma esquemática na Figura 1. Na PSOFC da Figura 1, uma única célula de conversão de energia inclui o cátodo 20 e o ânodo 30 separados pelo eletrólito 40. A interligação 50 separa o ânodo 30 do cátodo 60 de uma célula de conversão de energia imediatamente adjacente 14 (não mostrada totalmente) dentro da pilha. A PSOFC 10 inclui uma disposição repetida de células idênticas à célula 12, com uma interligação 20 disposta entre cada unidade adjacente.

O projeto de uma interligação de SOFC é crítico porque a interligação serve a várias funções, incluindo separar e conter os gases reagentes e prover uma trajetória de pouca resistência para a corrente, de modo a conectar eletricamente as células em série. Em geral, o material da interligação deve suportar as condições ambientais de alta temperatura rígidas dentro das células; deve ser adequadamente condutor eletricamente (incluindo quaisquer óxidos ou

outra película de superfície ou corrosão de escama que se forma no material); e deve ter um coeficiente de expansão térmica (CTE) que é suficientemente similar ao CTE dos eletrodos cerâmicos dentro das células para garantir a integridade estrutural requisitada e a hermeticidade ao gás da pilha da célula de combustível.

Projetos iniciais de PSOFC usaram um material cerâmico de cromato de lantânio dopado (LaCrO_3) como o material de interligação. O LaCrO_3 cerâmico não degrada nas altas temperaturas nas quais as SOFCs operam e tem um coeficiente de expansão térmica que iguala substancialmente os outros componentes cerâmicos da célula de combustível. O LaCrO_3 cerâmico, entretanto, é quebradiço, difícil de fabricar e extremamente caro. Para tratar essas deficiências, interligações metálicas foram propostas para uso nas PSOFCs. Essas incluem interligações formadas de ligas com base em níquel, tal como liga AL 600™, e certos aços inoxidáveis austeníticos, tal como a família da série 300, o protótipo do qual é a liga tipo 304. Aços inoxidáveis ferríticos, tais como liga ALFA-II™, liga E-BRITE® e liga AL 453™ também foram propostas para uso nas interligações da PSOFC. A tabela 1 provê composições nominais para as ligas precedentes com base em níquel e aço inoxidável, todas as quais estão disponíveis de Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburgh, Pensilvânia.

25 Tabela 1

Liga	Composição (peso percentual)						
	Ni	Cr	Fe	Al	Si	Mn	Outros
Liga AL 453™	0,3 máx.	22	Eq.	0,6	0,3	0,3	0,06 Ce+La máx.

Liga E-BRITE®	0,15 máx.	26	Eq.	0,1	0,2	0,05	1 Mo
Liga ALFA-II™	0,3 máx.	13	Eq.	3	0,3	0,4	0,4 Ti
Liga Al 600™	Eq.	15,5	8	--	0,2	0,25	--
Liga Tipo 304	8	18	Eq.	--	--	--	--

Os aços inoxidáveis ferríticos têm certas propriedades que os tornam atrativos para aplicações de interligação de PSOFC, incluindo baixo custo, boa capacidade de fabricação e CTE compatível com a cerâmica. As interligações metálicas, entretanto, geralmente tendem a formar uma camada de óxido de superfície com baixa condutividade elétrica nas altas temperaturas típicas da operação da PSOFC. Essa camada se torna mais grossa com o tempo e aumenta a resistividade das interligações e da pilha da PSOFC como um todo. Certas ligas, com a exposição ao oxigênio em altas temperaturas, formam óxidos de superfície que engrossam em uma taxa extremamente lenta (por exemplo, a escama de Al_2O_3 da liga ALFA-II®) ou são altamente condutivas eletricamente (por exemplo, a escama de NiO de níquel puro ou fortalecido na dispersão). Entretanto, o mecanismo básico que controla esses dois fatores aparentemente diferentes (resistividade e taxa de formação do óxido) é essencialmente o mesmo (a estrutura de defeito eletrônico do óxido), resultando em muito poucos óxidos que são tanto de crescimento lento quanto eletricamente condutor.

Os aços inoxidáveis ferríticos atraíram o interesse como material de interligação em parte porque na sua forma convencional eles desenvolvem uma escama consistindo primariamente de óxido de cromo (Cr_2O_3), que é tanto de cresci-

mento relativamente lento quanto eletricamente condutor em altas temperaturas. Ligas resistentes ao calor que contam com a oxidação do cromo podem oferecer um compromisso entre crescimento relativamente lento da escama de óxido e condutividade elétrica apreciável em alta temperatura. Contudo, a taxa de degradação oxidante dos aços inoxidáveis ferríticos de formação de óxido de cromo comercialmente disponível resultaria na degradação do desempenho da pilha de combustível com o tempo. Materiais não metálicos alternativos dos quais as interligações podem ser construídas, particularmente cerâmicas perovskitas (tal como LaCrO_3), não exibem níveis similares de degradação, mas aumentam o custo da pilha de PSOFC para níveis não econômicos.

Dessa maneira, existe uma necessidade por um novo material de interligação de célula de combustível que seja tanto econômico quanto exiba um nível adequado de resistência à oxidação quando submetido às condições de operação da PSOFC com o tempo. De forma mais geral, existe uma necessidade por um aço inoxidável ferrítico tendo resistência à oxidação aperfeiçoada quando exposto em altas temperaturas a um ambiente oxidante.

SUMÁRIO

De modo a tratar as necessidades acima descritas, a presente revelação provê um método para fabricação de um artigo de aço inoxidável ferrítico tendo uma superfície resistente à oxidação. O método inclui prover um aço inoxidável ferrítico compreendendo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de

cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. Pelo menos uma superfície do aço inoxidável ferrítico é modificada, de modo que, quando submetida a uma atmosfera oxidante em alta temperatura, a superfície modificada desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita diferindo da estrutura da hematita de Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Em certas modalidades do método, os parâmetros da treliça a_0 e c_0 da escama de óxido resistente à oxidação rica em alumínio diferem desses do Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Também, em certas modalidades do método, a superfície modificada do aço inoxidável ferrítico é modificada de maneira eletroquímica, tal como, por exemplo, pelo polimento elétrico da superfície.

A presente revelação também é direcionada a um aço inoxidável ferrítico incluindo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. Pelo menos uma superfície do aço inoxidável ferrítico é modificada, de modo que, a superfície modificada desenvolve uma escama de óxido rica em alumínio quando aquecida em uma atmosfera oxidante por 100 horas ou mais em uma temperatura na faixa de 750°C (1382°F) a 850°C (1562°F), onde a escama de óxido inclui ferro e cromo e tem uma estrutura de hematita, a_0 na faixa de cerca de 4,95 a cerca de 5,04 Å e c_0 na faixa de cerca de 13,58 a cerca de 13,75 Å.

A presente revelação é adicionalmente direcionada a um método para fabricação de um artigo de aço inoxidável ferrítico tendo uma superfície resistente à oxidação, e no qual o aço inclui alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, o peso total dos metais de terras raras sendo maior do que 0,02 pesos percentuais. A superfície resistente à oxidação do aço inoxidável ferrítico é provida pela modificação eletroquímica da superfície, tal como, por exemplo, pelo polimento elétrico da superfície. Em uma modalidade do método, a superfície modificada de maneira eletroquímica desenvolve uma escama de óxido rica em alumínio incluindo ferro e cromo e tendo uma estrutura de hematita, a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å, quando aquecida em uma atmosfera oxidante por 100 horas ou mais em uma temperatura na faixa de 750°C (1382°F) a 850°C (1562°F). Também, em certas modalidades do método, o artigo é um entre uma placa, uma lâmina, uma faixa, uma folha, uma barra, uma interligação de célula de combustível, um aparelho de fabricação para alta temperatura, um aparelho de manipulação para alta temperatura, um aparelho de calcinar, um aparelho de fabricação de vidro, um aparelho de manipulação de vidro e um componente de trocador de calor. Um exemplo do polimento elétrico de uma superfície do aço inoxidável ferrítico inclui colocar a superfície do artigo em um banho contendo uma solução de polimento elétrico e um cátodo, e passar corrente entre o aço e o cátodo, de modo que o material é removido da superfície, dessa maneira reduzindo a aspereza da superfície. Foi veri-

ficado que uma superfície polida eletricamente, por exemplo, exibe resistência à oxidação significativamente melhorada quando submetida a uma temperatura e uma atmosfera características das condições de operação dentro de uma célula de
5 combustível de óxido sólido.

Ainda um outro aspecto da presente revelação é direcionado a um método de melhora da resistência à oxidação em alta temperatura de um artigo de aço inoxidável ferrítico compreendendo de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de
10 cromo, pelo menos 0,2 pesos percentuais de alumínio, e pelo menos um metal de terras raras, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 até 1,0 pesos percentuais. O método inclui modificar uma superfície do artigo, tal como, por exemplo, pela modificação eletroquímica da superfície.
15 Um exemplo de um modificado de modo eletroquímico é uma superfície polida eletricamente. A superfície modificada desenvolve uma camada de óxido rica em alumínio tendo uma estrutura de hematita quando submetida a uma atmosfera e temperatura características das condições às quais uma interligação de célula de combustível de óxido sólido é submetida durante a operação da célula de combustível.
20

Um aspecto adicional da presente invenção é direcionado a um método de fabricação de um SOFC. O método inclui prover pelo menos uma interligação de SOFC incluindo um
25 aço inoxidável ferrítico incluindo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. A interligação

inclui pelo menos uma superfície modificada que, quando submetida a uma atmosfera de oxidação em alta temperatura, desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita, a superfície modificada desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutiva compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita diferindo da estrutura de hematita de Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em certas modalidades do método, os parâmetros da treliça a_0 e c_0 da escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio diferem desses do Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A interligação e os componentes adicionais incluindo pelo menos um ânodo, pelo menos um cátodo e pelo menos um eletrólito são montados para prover a SOFC.

Um aspecto adicional da presente revelação é direcionado a um método de fabricação de uma célula de combustível de óxido sólido onde pelo menos uma interligação é provida incluindo um aço inoxidável ferrítico compreendendo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. A interligação inclui pelo menos uma superfície modificada de modo eletroquímico. A superfície pode ser modificada de modo eletroquímico, por exemplo, pelo polimento elétrico da superfície. A interligação e os componentes adicionais compreendendo pelo menos um ânodo, pelo menos um cátodo e pelo menos um eletrólito são montados para prover a célula

de combustível. Em uma modalidade do método, uma superfície polida eletricamente desenvolve uma escama de óxido rica em alumínio incluindo ferro e cromo e tendo uma estrutura de hematita, a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å, quando aquecida em uma atmosfera oxidante por 100 horas ou mais em uma temperatura na faixa de 750°C (1382°F) a 850°C (1562°F).

A presente revelação também é direcionada a um aço inoxidável ferrítico incluindo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. O aço inoxidável ferrítico adicionalmente inclui pelo menos uma superfície modificada que, quando submetida a uma atmosfera oxidante em alta temperatura, desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita, a modificada tendo uma estrutura de hematita diferindo da estrutura de hematita de Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Em certas modalidades do método, os parâmetros da treliça a_0 e c_0 da escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio diferem desses do Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Também, em certas modalidades a escama de óxido é **CARACTERIZADA** por a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å. Também, em certas modalidades, a superfície modificada do aço inoxidável ferrítico é uma superfície modificada de modo eletroquímico, tal como uma superfície polida eletricamente.

Ainda um outro aspecto da presente revelação é di-

reacionado a um aço inoxidável ferrítico compreendendo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais, e onde o aço inoxidável ferrítico adicionalmente compreende pelo menos uma superfície modificada de modo eletroquímico. Em certas modalidades, a pelo menos uma superfície modificada no modo eletroquímico é uma superfície polida eletricamente, e onde a pelo menos uma superfície polida eletricamente desenvolve uma escama de óxido rica em alumínio incluindo ferro e cromo e tendo uma estrutura de hematita, a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å quando aquecida por 100 horas ou mais em 750°C (1382°F) a 850°C (1562°F) em uma atmosfera oxidante. Como também descrito aqui, em certas modalidades do aço inoxidável ferrítico, a pelo menos uma superfície modificada de modo eletroquímico é pelo menos uma superfície polida eletricamente exibindo resistência melhorada à oxidação quando submetida a condições de atmosfera e temperatura características das condições de operação em uma célula de combustível de óxido sólido.

Um aspecto adicional da presente revelação provê um aço inoxidável ferrítico compreendendo de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, pelo menos 0,2 pesos percentuais de alumínio, e pelo menos um metal de terras raras, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 até 1,0 pesos percentuais. O aço inoxidável ferrítico também inclui pelo menos uma superfície modificada resisten-

te à oxidação que desenvolve uma camada de óxido rica em alumínio quando aquecida no ar em uma temperatura na faixa de 750°C a 850°C. Em certas modalidades, a superfície modificada é uma superfície modificada no modo eletroquímico tal como, por exemplo, uma superfície polida eletricamente.

A presente revelação também revela um artigo de fabricação incluindo um aço inoxidável ferrítico compreendendo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. O aço inoxidável ferrítico também tem pelo menos uma superfície modificada, que pode ser, por exemplo, uma superfície modificada no modo eletroquímico. Quando submetida a uma atmosfera oxidante em alta temperatura, a superfície modificada desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita diferindo de Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em certas modalidades, a superfície modificada é uma superfície polida eletricamente.

A presente revelação também provê um artigo de fabricação incluindo um aço inoxidável ferrítico compreendendo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. O aço inoxidável ferrítico inclui pelo menos uma superfície modificada tal como, por exemplo, uma superfície modificada no modo eletroquímico. A pelo menos uma superfí-

cie modificada no modo eletroquímico pode ser, por exemplo, pelo menos uma superfície polida eletricamente. Em certas modalidades, o artigo de fabricação é selecionado de uma célula de combustível, uma célula de combustível de óxido sólido, uma célula de combustível de óxido sólido planar, uma interligação de célula de combustível, um aparelho de fabricação para alta temperatura, um aparelho de manipulação para alta temperatura, um aparelho de calcinar, um aparelho de fabricação de vidro, um aparelho de manipulação de vidro e um componente de trocador de calor.

Aspectos adicionais da presente revelação descrevem uma célula de combustível incluindo um ânodo, um cátodo, um eletrólito sólido intermediário ao ânodo e o cátodo e uma interligação. A interligação inclui um aço inoxidável ferrítico compreendendo de 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, pelo menos 0,2 pesos percentuais de alumínio, e pelo menos um metal de terras raras, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 até 1,0 pesos percentuais. O aço inoxidável ferrítico adicionalmente inclui pelo menos uma superfície modificada que, quando submetida a uma atmosfera de oxidação em alta temperatura, desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita diferente da estrutura de hematita de Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Em certas modalidades da célula de combustível, os parâmetros da treliça a_0 e c_0 da escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio diferem desses de Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Tam-

bém, em certas modalidades da célula de combustível, a pelo menos uma superfície modificada do aço inoxidável ferrítico é uma superfície modificada no modo eletroquímico tal como, por exemplo, uma superfície polida eletricamente.

5 Um aspecto adicional da presente revelação provê uma célula de combustível incluindo um ânodo, um cátodo, um eletrólito sólido intermediário ao ânodo e o cátodo e uma interligação compreendendo um aço inoxidável ferrítico incluindo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de
10 16 a menos do que 30 pesos percentuais de cromo, onde o peso total dos metais de terras raras é maior do que 0,02 pesos percentuais. O aço inoxidável ferrítico inclui pelo menos uma superfície modificada no modo eletroquímico tal como, por exemplo, uma superfície polida eletricamente. Em uma mo-
15 dalidade, uma superfície polida eletricamente do aço inoxidável ferrítico desenvolve uma escama de óxido rica em alumínio incluindo ferro e cromo e tendo uma estrutura de hematita, a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å quando aquecida por 100 horas ou mais em 750°C
20 (1382°F) a 850°C (1562°F) em uma atmosfera oxidante. A célula de combustível, em certas modalidades, pode ser selecionada de uma célula de combustível de óxido sólido e uma célula de combustível de óxido sólido planar. Também, em certas modalidades, a célula de combustível é uma parte de uma
25 pilha de célula de combustível incluindo uma pluralidade de células, cada célula compreendendo um ânodo, um cátodo, um eletrólito e uma interligação, onde as interligações conectam eletricamente a pluralidade de células em série.

Os novos métodos, materiais e artigos descritos na presente revelação são direcionados a ou incluem aços inoxidáveis ferríticos que são econômicos em relação a certos materiais alternativos convencionais e exibem um nível adequado de resistência à oxidação quando submetidos com o tempo às condições de alta temperatura características, por exemplo, das condições de operação internas de uma PSOFC. Como tal, acredita-se que os métodos, materiais e artigos descritos aqui sejam particularmente adequados para aplicação na fabricação de PSOFCs e outras células de combustível. De forma mais geral, os novos métodos, materiais e artigos descritos na presente revelação provêm aços inoxidáveis ferríticos que exibem resistência à oxidação melhorada quando expostos em altas temperaturas a um ambiente de oxidação, bem como artigos incluindo tais aços.

Essas e outras vantagens se tornarão evidentes com a consideração da descrição seguinte de certas modalidades.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As modalidades da presente invenção serão entendidas por referência as figuras seguintes, nas quais:

A Figura 1 é uma representação esquemática dos elementos de uma porção de uma pilha de PSOFC.

A Figura 2 é uma fotografia de talões de aço inoxidável AL 453™ tendo superfícies laminadas, esmeriladas ou polidas eletricamente depois de 500 horas de exposição em 750°C (1382°F) no ar.

A Figura 3 é uma fotografia de talões de aço inoxidável AL 453™ tendo superfícies laminadas, esmeriladas ou

polidas eletricamente depois de 500 horas de exposição em 850°C (1362°F) no ar.

A Figura 4 é uma marcação da mudança de peso específico (mg/cm²) com o tempo para amostras de aço inoxidável AL 453™ tendo superfícies polidas eletricamente expostas em 5 750°C (1382°F) e 850°C (1562°F) no ar.

A Figura 5 é uma representação gráfica da mudança de peso específico (mg/cm²) para amostras de aço inoxidável AL 453™ tendo superfícies laminadas, esmeriladas ou polidas 10 eletricamente depois de 500 horas de exposição em 750°C (1382°F) e 850°C (1562°F) no ar.

A Figura 6 é uma marcação Arrhenius do desempenho de oxidação do aço inoxidável AL 453™ polido eletricamente comparado com o aço inoxidável AL 453™ padrão e ligas resis- 15 tentes ao calor genéricas que contam com a formação de cromo e óxido de alumínio para a resistência à oxidação.

A Figura 7 é uma marcação da mudança de peso específico com o tempo para amostras de aço inoxidável AL 453™ preparadas com várias superfícies diferentes expostas em 20 800°C (1472°F) no ar.

A Figura 8 é uma marcação parabólica da mudança de peso específico através da raiz quadrada do tempo para amostras de aço inoxidável AL 453™ preparadas com várias superfícies diferentes expostas em 800°C (1472°F) no ar.

25 A Figura 9 é uma marcação da mudança de peso específico com o tempo para amostras de aço inoxidável AL 453™ polido eletricamente e várias outras ligas com base em níquel e aço inoxidável resistentes ao calor expostas em 800°C

(1472°F) no ar.

A Figura 10 é uma marcação da mudança do peso específico com o tempo para várias amostras de aço inoxidável ferrítico polidas eletricamente incluindo níveis variados de cromo expostas em 800°C (1472°F) no ar.

A Figura 11 é uma marcação da mudança de peso específico com o tempo para várias amostras de aço inoxidável ferrítico polidas eletricamente incluindo níveis variados de alumínio expostas em 800°C (1472°F) no ar.

A Figura 12 é uma marcação da mudança de peso específico com o tempo para várias amostras de aço inoxidável ferrítico polidas eletricamente incluindo níveis variados de elementos de terras raras expostas em 800°C (1472°F) no ar.

A Figura 13 é uma representação gráfica dos resultados da mudança de peso específico para várias amostras de aços inoxidáveis ferríticos polidas eletricamente incluindo níveis variados de adições de ligação depois de 250 horas em 800°C (1472°F) no ar.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES

Como discutido acima, os aços inoxidáveis ferríticos foram considerados como materiais possíveis de substituição com custo efetivo para interligações de SOFC. Entretanto, os reagentes gasosos que fluem em ambos os lados de uma interligação são oxidantes para os aços inoxidáveis ferríticos de ferro-cromo. Uma interligação oxidada é um condutor de corrente elétrica menos eficiente, e a eficiência da pilha da célula de combustível como um todo diminui com o tempo à medida que as camadas de óxido nas interligações dentro

da célula de combustível aumentam na espessura. As limitações inerentes das interligações metálicas de geração de corrente têm limitado os projetos de PSOFC disponíveis a operação em baixa temperatura relativamente ineficiente (aproximadamente 700°C (1292°F)) de modo a impedir a oxidação excessiva nas superfícies da interligação.

Um aço inoxidável ferrítico previamente considerado para uso como material de interligação de SOFC é a liga AL 453™, que é um aço inoxidável ferrítico incluindo metais de terras raras (REMs) e tendo uma composição nominal como mostrado na Tabela 1 acima. O REM na forma de metal misch é adicionado durante a produção da liga AL 453™. O metal misch é uma forma comercial disponível de REMs misturados e pode ser obtido com composições diferentes tendo concentrações conhecidas do cério, lantânio e praseodímio dos REMs. Por exemplo, uma forma de metal misch comum usada na fabricação de aço é nominalmente de 50Ce-30La-20Pr por peso. A química geral da liga AL 453™ inclui, em porcentagens de peso, nominalmente 22Cr-0,6Al-0,06(Ce+La), junto com cerca de 0,3 pesos percentuais cada de silício, níquel e manganês, e o equilíbrio de ferro e impurezas incidentais (tal como cerca de 250 ppmw (partes por milhão, por peso) de carbono e 300 ppmw de nitrogênio).

Como é conhecido na técnica, a adição do REM em uma liga contendo cromo tal como liga AL 453™ deve resultar na formação de uma escama de óxido de cromo de crescimento lento aderente em altas temperaturas. Entretanto, foi determinado que a resistência à oxidação em alta temperatura da

liga AL 453™ convencional é geralmente inferior a essa dos aços inoxidáveis ferríticos comercialmente disponíveis com maior teor de cromo.

5 Acredita-se que aços inoxidáveis ferríticos comercialmente disponíveis não modificados não tenham resistência ambiental adequada para uso como interligações nas SOFCs. Como descrito na presente revelação, entretanto, foi determinado inesperadamente que a modificação de toda ou uma porção de uma ou mais superfícies da liga AL 453™ e ligas de 10 aço inoxidável ferrítico tendo composições similares pode aumentar significativamente a resistência à oxidação das áreas modificadas. Por exemplo, a revelação seguinte mostra que a modificação, de maneira eletroquímica, de uma superfície de uma liga AL 453™ diminuía a taxa de oxidação da superfície por várias ordens de magnitude em relação à mesma 15 liga preparada com uma superfície 2BA convencional (um acabamento comercial padrão provido pela laminação a frio com rolos lisos e a seguir recozimento em uma atmosfera de hidrogênio seco redutora) quando exposta ao ar e temperaturas 20 típicas das condições de operação internas das SOFCs.

Como usado aqui, "modificar de modo eletroquímico" uma superfície ou região de superfície de uma liga ou um artigo significa aplicar uma corrente na superfície na presença de uma substância química na superfície.

25 Nos exemplos descritos abaixo, a modificação eletroquímica foi executada pela aplicação do polimento elétrico. Como é conhecido na técnica, o polimento elétrico é um processo eletroquímico onde uma porção de um metal ou liga

de metal é eletroliticamente removida em uma solução altamente iônica pela ação de um potencial elétrico e corrente. O polimento elétrico é convencionalmente usado para remover uma camada fina de material da superfície de um artigo metálico, tal como uma parte ou componente, e para dessa maneira reduzir a aspereza de superfície do artigo e melhorar o acabamento de superfície. Um aparelho de polimento elétrico convencional típico geralmente compreende um banho incluindo uma solução de polimento elétrico (tipicamente uma mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico) na qual a peça de trabalho é colocada para processamento. A solução age como o eletrólito e transporta os íons de metal de um ânodo para um cátodo. A peça de trabalho serve como o ânodo, e o cátodo é tipicamente na forma de uma ou mais estruturas de metal de composição adequada formada de modo a prover densidades de corrente geralmente uniformes para a superfície da peça de trabalho (ânodo). A peça de trabalho e o cátodo, respectivamente, podem ser conectados nos terminais positivo e negativo de um retificador. Acredita-se convencionalmente que quando a corrente é aplicada na peça de trabalho e no cátodo no banho, o caráter da película da solução de polimento elétrico na superfície da peça de trabalho é modificado, e a película se torna viscosa e assume as propriedades de um isolador ou resistor. Quanto maior a espessura da película viscosa, maior as propriedades resistivas ou isolantes da película. Assim, considerando uma superfície particular na peça de trabalho, uma película eletricamente isolante relativamente fina cobre as porções da peça de trabalho que se

projetam significativamente da peça de trabalho, e uma película isolante relativamente grossa cobre porções da peça de trabalho que se projetam da peça de trabalho até um menor grau. Quanto mais uma porção da peça de trabalho se projeta para dentro da película isolante viscosa, tanto mais fina a película isolante e maior a carga recebida pela porção do cátodo. Dessa maneira, as irregularidades de superfície que se projetam até uma maior extensão recebem proporcionalmente maior corrente do cátodo e dissolvem mais rapidamente do que as irregularidades da superfície que se projetam até um menor grau. Isso tem o efeito de reduzir as irregularidades de superfície e produzir um acabamento melhor de superfície.

Como é conhecido na técnica, o processo de polimento elétrico pode ser executado em uma série de maneiras. Por exemplo, em uma colocação de laminação, o polimento elétrico pode ser conduzido em bobinas de material em tiras ou em peças acabadas. Em uma escala pequena experimental, uma técnica de polimento elétrico que foi utilizada para aços inoxidáveis de ferro-cromo inclui mergulhar amostras de liga em um eletrólito contido dentro de um prato de vidro raso. Um exemplo de um eletrólito típico usado no processo de pequena escala é uma solução de 25% de ácido sulfúrico - 47% de ácido fosfórico - 28% de ácido glicólico (todos por volume), que é mantida em uma temperatura de aproximadamente 170°F (76,7°C). As amostras imersas no eletrólito são conectadas em um potenciostato através de fios eletricamente condutores, e uma corrente de aproximadamente 1 amp/polegada² é aplicada. Em um processo particular, amostras de liga podem

ser polidas eletricamente dessa maneira por aproximadamente 20 minutos e são sacudidas a cada 5 minutos. As amostras de liga também podem ser pré-tratadas esmerilando para uma superfície lisa usando papéis abrasivos e a seguir limpando/desengraxando.

Nada aqui com relação às técnicas particulares de polimento elétrico é planejado para limitar a presente revelação ou o escopo das reivindicações anexas de qualquer maneira. Esses de conhecimento comum, com a consideração da presente revelação, podem adaptar prontamente técnicas de polimento elétrico conhecidas para modificar de maneira eletroquímica as superfícies dos aços inoxidáveis ferríticos tendo as composições descritas aqui para prover superfícies modificadas tendo as propriedades melhoradas de resistência à oxidação descobertas pelo presente inventor.

É conhecido modificar de modo eletroquímico as superfícies de certos aços inoxidáveis austeníticos. Por exemplo, é conhecido polir eletricamente certos aços inoxidáveis austeníticos usados em aplicações médicas e farmacêuticas para prover superfícies que são limpas e geralmente livres de fendas. Entretanto, não é geralmente conhecido polir eletricamente ou de outra forma modificar no sentido eletroquímico as superfícies dos aços inoxidáveis ferríticos, e até o momento não foi considerado útil polir eletricamente aços inoxidáveis ferríticos para melhorar as suas propriedades de resistência à oxidação em alta temperatura.

Os resultados ilustrando a observação inesperada que o polimento elétrico significativamente melhora a resis-

tência à oxidação de certos aços inoxidáveis ferríticos são apresentados nos exemplos abaixo. Com base nos resultados seguintes acredita-se que pelo menos algum alumínio e REM devem estar presentes no aço inoxidável para produzir a me-
5 lhora na resistência à oxidação provida pela modificação eletroquímica, desde que foi verificado que a redução do conteúdo dessas adições de ligação no aço corresponde à maior oxidação. A concentração de cromo julgada necessária no aço inoxidável foi determinada como sendo muito ampla - uma liga
10 de aço inoxidável ferrítico deve incluir pelo menos 16 pesos percentuais de cromo para ser adequadamente resistente ao calor, e nenhum aço inoxidável ferrítico forjado comercial existe atualmente com mais do que 26 pesos percentuais de cromo.

15 Exemplo 1

Uma bobina de liga AL 453™ foi provida pelo processo convencional de fundição de liga para uma placa ou lingote, redução a quente para uma tira, laminação a frio para o calibre acabado com recozimentos de alívio de tensão
20 intermediários, e um recozimento final no hidrogênio. Vários talões de teste de 1" x 2" (25,4 x 50,8 mm) foram preparados da bobina e processados por três tratamentos de superfície diferentes. Cada talão tinha uma espessura inicial de 0,075" (1,9 mm) e um acabamento 2BA padrão, e foi desengraxado e
25 tinha bordas acabadas. Esse acabamento de superfície é geralmente citado aqui como uma superfície "laminada", e as amostras incluindo essa superfície são citadas aqui como amostras "laminadas". Várias amostras laminadas foram adicio-

nalmente processadas pelo esmerilamento usando papel SiC de granulação 120 para remover nominalmente 0,005" (0,127 mm) por lado. As amostras preparadas dessa maneira são citadas aqui como amostras "esmeriladas". Várias das amostras esmeriladas foram polidas eletricamente em uma solução de polimento elétrico incluindo, por volume, 25% de ácido sulfúrico - 47% de ácido fosfórico - 28% de ácido glicólico por 20 minutos (amostras sacudidas a cada 5 minutos) em 1 amp/polegada² em aproximadamente 170°F (cerca de 77°C) para
10 prover várias amostras "polidas eletricamente".

Os três tipos de superfície foram caracterizados usando microscopia eletrônica Auger antes do teste de oxidação em alta temperatura. As amostras esmeriladas e polidas eletricamente exibiam óxidos nativos extremamente finos
15 (cerca de 30 Angstroms de espessura), enquanto o óxido da superfície laminada era aproximadamente quatro vezes mais grosso (cerca de 130 Angstroms de espessura). Existiu uma diferença marcada na química do óxido da superfície entre as amostras. O óxido da superfície laminada tinha o único óxido
20 contendo níveis significativos de alumínio. O alumínio tem uma alta afinidade para o oxigênio e reagirá com a quantidade de traço do oxigênio residual em um forno de recozimento de hidrogênio para formar uma escama de alumina fina. O óxido da superfície esmerilada foi essencialmente representati-
25 vo da composição do metal de base e era devido à formação de um óxido nativo, que ocorre para todos os aços inoxidáveis de transporte de cromo no ar. O óxido formado nas amostras polidas eletricamente foi enriquecido no cromo por aproxima-

damente 60-70% com relação ao metal de base, por exemplo, para um nível absoluto de cerca de 30 pesos percentuais. O conteúdo de alumínio nas escamas de óxido formadas em temperatura ambiente em ambas as superfícies esmeriladas e polidas eletricamente foi muito pequeno para ser detectado usando a análise Auger.

Talões de liga AL 453™ tendo superfícies em cada uma das condições laminada, esmerilada e polida eletricamente foram colocados em cadinhos de óxido de alumínio e expostos ao ar parado por tempos variando de 5-500 horas em 750°C (1382°F) e 850°C (1562°F). As amostras foram removidas do forno periodicamente e pesadas para avaliar a resistência à escamação do óxido, resultando em um tempo de ciclo térmico médio de aproximadamente 50 horas.

As Figuras 2 e 3 representam talões com os três tratamentos de superfície depois da exposição por 500 horas em 750°C (1382°F) (Figura 2) e por 500 horas em 850°C (1562°F) (Figura 3). Ambas as amostras laminada e esmerilada formaram a escama de óxido aderente característica de carvão vegetal cinza geralmente observada para aços inoxidáveis. As amostras polidas eletricamente, entretanto, formaram uma película de óxido dourada transparente através da qual a superfície do metal original estava visível. Isso indica que o óxido nas amostras polidas eletricamente é extremamente fino a despeito do longo tempo de exposição, e era substancialmente mais fino do que a escama de óxido formada nas superfícies laminada e esmerilada.

Os dados de oxidação derivados das medições de pe-

so individuais das amostras polidas eletricamente são mostrados na Figura 4, que marca a mudança de peso específico em mg/cm^2 contra o tempo em 750°C (1382°F) e 850°C (1562°F), e onde as medições são identificadas como pontos de dados #1. A Figura 5 representa graficamente a mudança de peso específico em (mg/cm^2) depois de 500 horas na temperatura para as amostras laminadas, esmeriladas e polidas eletricamente. Os dados indicam que as superfícies laminadas e esmeriladas oxidaram substancialmente na mesma taxa, enquanto as amostras polidas eletricamente ganharam significativamente menos peso do que as outras amostras durante o período de exposição. O significado da diferença entre o desempenho de oxidação das amostras é mais evidente quando os dados são expressos como constantes de taxa parabólica. A constante de taxa parabólica retifica uma curva inteira de mudança de peso de oxidação em um número único, k_p . Quando expresso em uma marcação Arrhenius do logaritmo da constante de taxa parabólica contra a temperatura inversa, uma diferença unitária no $\log k_p$ traduz para uma redução significativa na taxa de oxidação (por exemplo, uma redução de 2 pontos em k_p corresponde a uma redução de cerca de 10X na mudança de peso específico com o tempo). Com base nos valores de $\log k_p$ mostrados na Tabela 2 seguinte, a taxa de oxidação das amostras polidas eletricamente era várias ordens de magnitude menor do que essa das superfícies laminadas e esmeriladas mecanicamente acabadas, com uma redução correspondente na mudança final do peso específico de cerca de uma ordem de magnitude. Quando marcado contra os dados constantes de taxa disponíveis, como

mostrado na Figura 6, foi verificado que a curva da taxa para a liga AL 453™ polida eletricamente é maior do que essa da alumina, mas consideravelmente menor do que essa de padrões de óxido de cromo normais ou liga AL 453™ acabada com laminação. As energias de ativação, como representado pelas inclinações das curvas, também são consideravelmente diferentes e, portanto, não são representativas do óxido de cromo dopado com REM ou da alumina.

Tabela 2

Temperatura		Log k_p (g^2/cm^4h)		
°C	°F	Superfície laminada	Superfície esmerilada	Superfície polida eletricamente
750	1382	-9,0	-9,1	-11,5
850	1562	-8,5	-8,5	-10,5

Um segundo conjunto de amostras polidas eletricamente foi preparado para confirmar as observações acima. Um forno de teste diferente foi usado, e as amostras polidas eletricamente foram dispostas em um padrão diferente dentro do forno. Os resultados das medições de peso periódicas dessas amostras polidas eletricamente aquecidas em 750°C (1382°F) e 850°C (1562°F) são marcados na Figura 4 como pontos de dados #2 e são substancialmente os mesmos como os resultados derivados dos pontos de dados #1.

A análise do microscópico Auger de varredura (SAM) das películas após a exposição nas amostras polidas eletricamente aquecidas em ambos 750°C (1382°F) e 850°C (1562°F) revelou que a escama de óxido é de uma fase única e contém concentrações significativas de alumínio, ferro e cromo,

quando determinado pela análise semiquantitativa sem padrão no Auger. Embora tenha aparentado que o polimento elétrico estimula a formação de uma escama de óxido rica em alumínio, o mecanismo básico não pôde ser determinado a partir dos testes SAM. Embora as composições das superfícies laminadas (recozidas com brilho) e esmerilhadas antes do teste de oxidação fossem muito diferentes, elas exibiram essencialmente a mesma cinética de oxidação em alta temperatura, cinética substancialmente diferente da cinética das amostras polidas eletricamente. Com base na observação que o esmerilamento da superfície não melhorou a resistência à oxidação, foi determinado que o desempenho melhorado da oxidação das amostras tendo as superfícies modificadas de modo eletroquímico não era somente atribuível à remoção dos defeitos de superfície.

Exemplo 2

Teste adicional em duas bobinas de cada uma de duas fornadas diferentes de liga AL 453™ foi conduzido para avaliar a capacidade de repetição do polimento elétrico como um modo para significativamente melhorar a resistência à corrosão em alta temperatura. O material de partida foi processado como material AL 453™ padrão, que é convencionalmente laminado em estágio único a partir de tira laminada a quente para 0,075" (1,9 mm) e a seguir recozido com brilho. A Tabela 3 lista as quantidades das amostras de teste preparadas. A Tabela 4 descreve os processos usados para tratar os vários tipos de amostra antes do teste.

Tabela 3

Forna da	Bobina	Laminada	Esmerilada	Polida	Polida eletricamente	Novamente polida
898042	03232C113	1	1	1	2	1
	03232C123	1	1	1	2	1
898043	0323C143	1	1	1	2	1
	03232C132	1	1	1	2	1
Total por condição		4	4	4	8	4

Tabela 4

Designação da amostra	Processamento de superfície
Laminada	Acabamento 2BA, como recebido, nenhuma preparação adicional de superfície.
Esmerilada	Todas as superfícies esmeriladas com papel SiC de granulação 120, removendo 0,002" (0,0508 mm) (nominal) por lado.
Polida	Todas as superfícies esmeriladas com papel SiC de granulação 120, removendo 0,002" (0,0508 mm) (nominal) por lado. Todas as superfícies a seguir polidas para acabamento especular usando papéis de esmerilamento sucessivamente mais finos e compostos de polimento, terminando com pasta de diamante de 1 micron.
Polida eletricamente	Todas as superfícies esmeriladas com papel SiC de granulação 120, removendo 0,002" (0,0508 mm) (nominal) por lado. Todas as superfícies a seguir polidas ele-

	tricamente como descrito acima.
Polida novamente	Todas as superfícies esmeriladas com papel SiC de granulação 120, removendo 0,002" (0,0508 mm) (nominal) por lado. Todas as superfícies a seguir polidas eletricamente como descrito acima. Todas as superfícies polidas eletricamente novamente polidas mantendo acabamento especular usando pasta de diamante de 1 micron.

Como indicado na Tabela 4, o teste foi conduzido em amostras tendo dois acabamentos de superfície adicionais, citados como "polido" e "novamente polido". "Polido" se refere a amostras mecanicamente polidas para um acabamento de superfície especular usando técnicas metalográficas convencionais para se aproximar da lisura física de uma superfície polida eletricamente. "Novamente polida" se refere a uma superfície polida eletricamente que foi mecanicamente polida para remover o material imediato a superfície polida eletricamente da amostra e para manter um acabamento especular. Todas as 24 amostras foram expostas por 250 horas em 800°C (1472°F) no ar em grupos de seis amostras usando três fornos diferentes, para um total de quatro execuções de teste.

Os resultados do teste indicaram que a melhora na resistência à oxidação atingida no Exemplo 1 acima através do polimento elétrico pode ser totalmente repetida. O esmerilamento mecânico ou polimento da superfície das amostras da AL 453™ resultou em melhora modesta na resistência à oxidação sobre a superfície laminada padrão (recozida com bri-

lho). As amostras polidas eletricamente, entretanto, exibiram uma redução da ordem de magnitude na mudança do peso de oxidação. Os resultados são graficamente representados na Figura 7 (mudança de peso específico médio no tipo de amostra como uma função do tempo) e na marcação parabólica da Figura 8 (mudança do peso específico médio no tipo de amostra como uma função da raiz quadrada do tempo).

A resistência à oxidação da liga AL 453™ polida eletricamente em 800°C (1472°) também foi comparada com a resistência à oxidação de vários aços inoxidáveis resistentes ao calor comuns e ligas com base em níquel, todas as quais principalmente contam com a formação do óxido de cromo para resistência à oxidação em alta temperatura. Pelo fato de que os dados reais em 800°C (1472°F) não estavam disponíveis para a maior parte dessas ligas, os dados obtidos em 704°C (1300°F), 760°C (1400°F), 816°C (1500°F) e 871°C (1500°F) foram interpolados para produzir as curvas esperadas de mudança de peso específico da amostra na temperatura desejada. Os resultados para a liga AL 453™ polida eletricamente são marcados ao longo dessas curvas na Figura 9. Os melhores padrões de óxido de cromo (liga E-BRITE®, liga tipo 309S e liga AL 600™) ganharam cerca de dez vezes mais peso do que a liga AL 453™ polida eletricamente depois de 250 horas em 800°C (1472°F).

Os resultados dos testes precedentes indicam que o polimento elétrico, ou de outra forma a modificação eletroquímica de uma ou mais superfícies da liga AL 453™ ou ligas de composição similar, melhora substancialmente a resistên-

cia à oxidação em alta temperatura das superfícies modifica-
das, e que o fenômeno pode ser repetido e, assim, pode ser
aplicado comercialmente. A redução na taxa de oxidação apa-
renta ser a única para uma superfície tendo uma estrutura
5 produzida pela modificação eletroquímica, tal como pelo po-
limento elétrico; o polimento mecânico para um acabamento
especular não produz resultados semelhantes, e polir ligei-
ramente uma superfície polida eletricamente para dessa ma-
neira remover a camada da superfície modificada inverte o
10 aperfeiçoamento na resistência à oxidação.

A resistência à oxidação em alta temperatura exi-
bida pelo material polido eletricamente torna o material a-
dequado para uso em aplicações de alta temperatura, tal como
material de interligação para SOFCs. A resistência de área
15 específica (ASR) descreve o desempenho de uma interligação
de célula de combustível e como ela degrada com o tempo à
medida que a escama de óxido da superfície engrossa e resis-
te ao fluxo de eletricidade até um maior grau. O trabalho
recente indica que a liga AL 453™ convencional e a liga E-
20 BRITE®, junto com certos outros aços inoxidáveis ferríticos
ricos em cromo, alcançam valores ASR que são inaceitavelmen-
te altos para a operação da SOFC a longo prazo porque a es-
cama de óxido formada nesses materiais cresce muito rapida-
mente e impede o fluxo da corrente entre as células indivi-
25 duais na pilha da célula de combustível. Mais aços inoxidá-
veis ferríticos de transporte de alumínio resistentes à oxi-
dação formam escamas de superfície de alumina mais finas,
mas a resistividade elétrica intrínseca do óxido de alumínio

também resulta em um valor ASR inaceitavelmente alto com o tempo. A caracterização estrutural adicional dos óxidos ricos em alumínio finos formados sobre a liga AL 453™ polida eletricamente em altas temperaturas, discutida no Exemplo 3
5 abaixo, confirmou que os óxidos incluem um nível significativo de ferro e cromo, junto com alumínio, sugerindo que o óxido formado na liga AL 453™ polida eletricamente deve ser mais eletricamente condutor no sentido absoluto do que o óxido de alumínio. Isso, combinado com a diminuição na espes-
10 sura devido à baixa taxa de oxidação, deve resultar em melhor desempenho, como manifestado por uma taxa mais lenta de aumento de ASR. A presença de alumínio e ferro também deve reduzir a tendência do óxido de cromo puro evaporar em altas temperaturas na presença de ar e vapor de água. Essa é uma
15 causa principal do ataque em alta temperatura nas PSOFCs, já que o óxido de cromo volátil deposita em qualquer lugar na célula e degrada o desempenho danificando componentes tal como o catodo cerâmico.

Exemplo 3

20 Técnicas de difração de raios-X de incidência oblíqua foram usadas para caracterizar a natureza da película do óxido formada nas modalidades dos aços inoxidáveis ferríticos modificados de modo eletroquímico da presente revelação. A oxidação da liga AL 453™ recozida com brilho conven-
25 cional ocorre em uma maneira típica para um aço inoxidável resistente ao calor contendo mais do que cerca de 16% de cromo por peso. Al_2O_3 é termodinamicamente estável e deve se formar em contato direto com a superfície da liga. Um mínimo

de cerca de 3 pesos percentuais de alumínio, entretanto, é necessário para garantir a difusão rápida o suficiente para a interface de metal/óxido para sustentar o crescimento de uma camada contínua de alumina. Portanto, na liga AL 453™

5 recozida com brilho convencional, uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) se forma em contato direto com a superfície da liga, junto com quantidades significativas de ferro e óxidos de espinélio. As partículas do óxido de alumínio se formam na liga adjacente à interface de escama/liga. Tal comporta-

10 mento é consistente com a teoria estabelecida da oxidação da liga primeiro proposta por Carl Wagner nos anos 50. Ver C. Wagner, Z. Electrochem., 63, p. 772 (1959).

Um difratômetro Phillips X'Pert foi usado para varrer uma amostra da liga AL 453™ polida eletricamente

15 (fornada #898042, bobina #03232C123A), que tinha ficado exposta em 800°C (1472°F) por 250 horas. O difratômetro foi operado no modo de incidência oblíqua, no qual o feixe incidente é oblíquo à superfície em um ângulo Ω , de modo a obter padrões perto da superfície da amostra. Uma fonte

20 de raios X paralela monocromática de Cu K_α serviu como o feixe incidente. Os padrões de difração foram obtidos em valores de Ω de 1 e 3 graus, o que garantiu que junto com as reflexões da película de superfície, picos do substrato de aço inoxidável ferrítico fossem incluídos em ambos os pa-

25 drões e fossem usados como pontos de referência para ambas localização e intensidade de outras reflexões (a intensidade dos picos dos substratos aumenta em relação a essa dos picos da película de superfície quando Ω aumenta). As varreduras

foram executadas de 10° a $90^\circ 2\theta$ em uma taxa de varredura de aproximadamente $0,02$ graus/segundo. A intensidade absoluta máxima era cerca de 1.000 contagens no padrão de $1^\circ \Omega$, e cerca de 4.000 contagens no padrão de $3^\circ \Omega$. A rotina de Search-Match no conjunto de software de Phillips X'Pert foi usada para prover uma lista de padrões de igualdade potencial para identificação de fase.

Com base nos resultados de difratometria, a película de óxido na amostra AL 453™ polida eletricamente era de uma fase única com uma estrutura de hematita (M_2O_3). O padrão de difração experimentalmente determinado é representativo de uma fase única. Parâmetros medidos da treliça foram a_0 na faixa de $4,95$ a $5,04$ Å e c_0 na faixa de $13,58$ a $13,75$ Å. Os resultados da difratometria sugerem que os parâmetros de treliça nominais para a película de óxido são $a_0 = 4,98$ Å e $c_0 = 13,57$ Å. Os parâmetros nominais da treliça para a película de óxido formada na amostra de AL 453™ polida eletricamente são listados na Tabela 5, junto com parâmetros representativos da treliça para Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 . Parâmetros medidos da treliça da película de óxido na amostra polida eletricamente são agrupados por padrões para Fe_2O_3 (hematita, parâmetros de treliça maiores) alfa Cr_2O_3 (eskolaite, parâmetros de treliça menores) e várias fases de hematita com cromo substituído em vez de ferro. O padrão de referência para alfa Al_2O_3 (coríndon, também um elemento do grupo isoestrutural da hematita) não iguala o padrão de difração experimentalmente determinado para a liga AL 453™ polida eletricamente quando alfa Al_2O_3 exibe parâmetros de

treliça significativamente menores.

Dessa maneira, as medidas do espaçamento interplana-
 nar indicam que a fase constituindo a película de óxido rica
 em alumínio tem parâmetros de treliça intermediários a esses
 5 do Cr_2O_3 e Fe_2O_3 , e significativamente menores do que esse
 exibido por Al_2O_3 . Portanto, embora a película de óxido for-
 mada nas amostras modificadas de modo eletroquímico fosse
 rica em alumínio, ela não é típica do alfa alumínio. Assim,
 não foi verificado que a camada de óxido rica em alumínio
 10 formada nas amostras polidas eletricamente consiste somente
 de alfa Al_2O_3 resistivo em modo altamente elétrico.

Tabela 5

	A_o (Å)	C_o (Å)	Fonte
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,758	12,991	JCPDS 10-173
Cr_2O_3	4,954	13,584	JCPDS 6-0504
Óxido de superfície formado nas amostras experimentais		13,57	Medição expe- rimental
Fe_2O_3		13,7489	JCPDS 33-664

Exemplo 4

O efeito no desempenho de oxidação em alta tempe-
 15 ratura de variados níveis de alumínio, cromo e REM, especi-
 ficamente cério e lantânio, adicionados como metal misch foi
 avaliado. Cinco fornadas VIM de 50 lb. (22,7 KG) foram der-
 retidas para as substâncias químicas mostradas na Tabela 6 e
 foram processadas para 0,075" (1,9 mm) de espessura para
 20 teste de oxidação. As amostras de cada fornada foram testa-
 das na condição decapada como uma linha de referência, junto
 com amostras tendo superfícies esmeriladas para um acabamen-

to de granulação 120 e com superfícies modificadas no modo eletroquímico pelo polimento elétrico para um acabamento es-
pelhado. Todas as amostras foram expostas por 250 horas em
800°C (1472°F) usando amostras duplicadas por condição de
5 superfície. Cada uma das amostras decapadas e esmeriladas
exibiu resistência à oxidação comparável ou ligeiramente me-
lhor do que o material da AL 453™ 2BA típico.

Tabela 6

Número da fornada	Composição (peso percentual)		
	Cromo	Alumínio	Cério + lantânio
RV1908	17,8	0,78	0,062
RV1909	23,3	0,69	0,026
RV1912	21,4	0,68	0,002
RV1917	21,6	0,32	0,049
RV1929	21,8	0,95	0,063
AL 453 (nominal)	22	0,78	0,05

A variação do conteúdo de cromo em relação ao con-
teúdo nominal na liga AL 453™ teve somente um impacto mino-
10 ritário no ganho de peso das amostras polidas eletricamente.
Como mostrado na Figura 10, as amostras polidas eletricamen-
te de fornada com pequeno teor de cromo RV1908 (17,8%) fun-
cionaram melhor do que as amostras polidas eletricamente da
fornada com alto teor de cromo RV1909 (23,3%), embora a for-
15 nada com alto teor de cromo contivesse um nível menor de
REM. As amostras polidas eletricamente de ambas as fornadas
RV1908 e RV1909 exibiram desempenho de oxidação comparável a
esse da liga AL 453™ padrão polida eletricamente. Aços ino-
20 xidáveis ferríticos incluindo conteúdos menores de cromo são

geralmente menos onerosos, mais facilmente fabricados e mais estáveis já que eles são menos prováveis de desenvolver sigma ou outras fases frágeis. Também, os resultados aqui indicam que o polimento elétrico é ligeiramente mais efetivo na
5 melhora da resistência à oxidação quando aplicado a ligas com menos cromo. Por outro lado, níveis de cromo maiores reduzem o CTE, o que pode melhorar o desempenho das ligas como materiais de interligação nas SOFCs. Dadas essas observações, e em vista do custo e interesses metalúrgicos, o cromo
10 preferivelmente está presente nos aços inoxidáveis ferríticos da presente revelação na faixa de cerca de 16 até menos do que cerca de 30 pesos percentuais, e está mais preferivelmente na faixa de 16 até 19 pesos percentuais.

Foi verificado que a variação do conteúdo de alumínio tem um efeito significativo no ganho de peso oxidante
15 das amostras tendo superfícies que foram modificadas no modo eletroquímico pelo polimento elétrico. Como mostrado na Figura 11, as amostras polidas eletricamente da fornada com pouco alumínio RV1917 (0,32%) funcionaram pobremente em re-
20 lação a ambas a liga AL 453TM padrão polida eletricamente e amostras polidas eletricamente da fornada com elevado teor de alumínio RV1929 (0,95%), mas ainda exibiam uma redução dupla de ganho de peso em relação às amostras da liga AL 453TM com um acabamento laminado padrão. Por outro lado, a
25 adição de níveis crescentes de alumínio arrisca a formação de alumina, que poderia afetar negativamente a resistência elétrica do material se ele fosse para ser aplicado em aplicações de interligação de SOFC. Com base nesses resultados,

o alumínio está preferencialmente presente nos aços inoxidáveis ferríticos da presente revelação em uma quantidade de pelo menos 0,2 pesos percentuais, e mais preferivelmente dentro da faixa de cerca de 0,2 pesos percentuais até cerca de 1,0 peso percentual.

Como mostrado na Figura 12, a eliminação do REM teve um efeito muito significativo na resistência à oxidação. O desempenho da oxidação da fornada sem REM RV1912 (níveis residuais de 0,02% de cério + lantânio) mostrou que o efeito benéfico da modificação da superfície eletroquímica produzido pelo polimento elétrico era substancialmente eliminado completamente em uma versão sem REM da liga AL 453TM. Por outro lado, a adição de altos níveis de REM pode dopar excessivamente a liga, levando a ganho de peso excessivo devido à oxidação das partículas ricas em REM. Dessa maneira, o conteúdo total de REM nos aços inoxidáveis ferríticos da presente revelação é preferivelmente maior do que 0,2 pesos percentuais até cerca de 1,0 peso percentual. Embora o metal misch, que contém níveis significativos de cério e lantânio, tenha sido usado nos exemplos aqui, acredita-se que REM pode ser usado sozinho, e que outros REMs possam ser usados no lugar de ou além do cério e/ou lantânio. Por exemplo, ítrio é geralmente considerado como sendo o REM mais efetivo, embora ele seja significativamente caro. Háfnio também é geralmente considerado um REM efetivo, mas está menos disponível do que o metal misch. Outros REMs são muito difíceis de obter em quantidades comerciais.

A Figura 13 resume os resultados do teste de oxi-

dação. A adição de REM, notavelmente cério e lantânio, aparenta ser necessária para prover a redução observada no ganho de peso oxidante no material polido eletricamente. O efeito do polimento elétrico também aparenta ser sensível ao conteúdo de alumínio, com um efeito diminuído observado em um nível de alumínio de 0,32%. Acredita-se que o aumento do conteúdo de alumínio, tal como na faixa de até 1,0% ou maior, pode prover redução adicional na mudança de peso. Dentro dos limites dos experimentos executados, a modificação da superfície eletroquímica produzida pelo polimento elétrico não aparenta ser particularmente sensível ao conteúdo variado de cromo. Considerando os resultados do teste, uma composição de aço inoxidável ferrítico preferida que se beneficiaria de uma modificação de superfície eletroquímica tal como essa produzida pelo polimento elétrico inclui, em porcentagens de peso, cerca de 18% a cerca de 22% de cromo, cerca de 0,4% a cerca de 0,8% de alumínio e cerca de 0,02% a cerca de 0,2% de REM. Um outro aço inoxidável ferrítico preferido que se beneficiaria da modificação de superfície eletroquímica inclui, em porcentagens de peso, cerca de 18% de cromo, cerca de 0,8% de alumínio e cerca de 0,3% de REM, e pode prover um material particularmente adequado para interligações de SOFC. Além do cromo, alumínio e REM, aços inoxidáveis ferríticos que podem ser vantajosamente processados pelos métodos descritos na presente revelação podem incluir outras adições de ligação como são conhecidas na técnica. Por exemplo, e sem planejar limitar o escopo da presente revelação em qualquer maneira, certas modalidades do aço inoxidável ferrítico

podem incluir, em porcentagens de peso, até 3 de níquel, até 3 de manganês, até 0,7 de silício, até 0,07 de nitrogênio, até 0,07 de carbono e até 0,5 de titânio.

Em vista da resistência à oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos processados de acordo com a presente revelação, tais aços podem ser vantajosamente aplicados como interligações para células de combustível, incluindo SOFCs e PSOFCs. Além do mais, exemplos de artigos de fabricação adicionais que podem ser vantajosamente construídos para incluir os aços inoxidáveis ferríticos descritos aqui incluem aparelhos submetidos à alta temperatura e ambientes relativamente oxidantes, tais como equipamento de fabricação para alta temperatura, equipamento de manipulação para alta temperatura, equipamento de calcinar, aparelho de fabricação de vidro, equipamento de manipulação de vidro e componentes de trocador de calor. Além disso, os artigos de aço inoxidável ferrítico tais como, por exemplo, placa, lâmina, faixa, folha e barra, que são planejados para fabricação em artigos de manufatura também podem ser processados usando os métodos descritos aqui. Será entendido que os artigos precedentes são meramente exemplos não exaustivos de artigos que podem incluir os aços inoxidáveis ferríticos como descritos aqui e que outros tais artigos podem ser evidentes para esses tendo conhecimento comum depois de ter considerado a presente revelação. Também, embora a presente revelação inclua exemplos onde o polimento elétrico é usado para modificar no modo eletroquímico a superfície de um aço inoxidável ferrítico, será entendido que a presente revela-

ção não é de tal maneira limitada e também abrange outros métodos de modificação eletroquímica de superfícies metálicas que provêem superfícies nos aços inoxidáveis ferríticos tratados exibindo melhora similar na resistência à oxidação em alta temperatura.

Será entendido que a presente descrição ilustra esses aspectos da invenção relevantes a um claro entendimento da invenção. Certos aspectos da invenção que seriam evidentes para esses de conhecimento comum na técnica e que, portanto, não facilitariam um melhor entendimento da invenção não foram apresentados de modo a simplificar a presente descrição. Embora modalidades da presente invenção tenham sido descritas, alguém de conhecimento comum na técnica, com a consideração da descrição precedente, reconhecerá que muitas modificações e variações da invenção podem ser utilizadas. Todas tais variações e modificações da invenção são planejadas para serem cobertas pela descrição precedente e as reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de um artigo de aço inoxidável ferrítico tendo uma superfície resistente à oxidação, o método sendo **CARACTERIZADO** por compreender:

5 prover um aço inoxidável ferrítico compreendendo de 0,2% a 1,0% em peso de alumínio, de 16% a menos que 30% em peso de cromo, e pelo menos um metal de terras raras, onde o peso total do metal de terras raras é de 0,02% a 1,0% em peso; e

10 polir eletricamente pelo menos uma superfície exposta do aço inoxidável ferrítico, de modo que, quando submetida a uma atmosfera oxidante em alta temperatura, a superfície exposta eletricamente polida desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita diferindo de Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 .

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os parâmetros de rede a_0 e c_0 da escama de óxido diferem de a_0 e c_0 de Fe_2O_3 , alfa Cr_2O_3 e alfa Al_2O_3 .

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos uma superfície exposta eletricamente polida desenvolve a escama de óxido quando aquecida em uma atmosfera oxidante em uma temperatura na faixa de 750°C a 850°C.

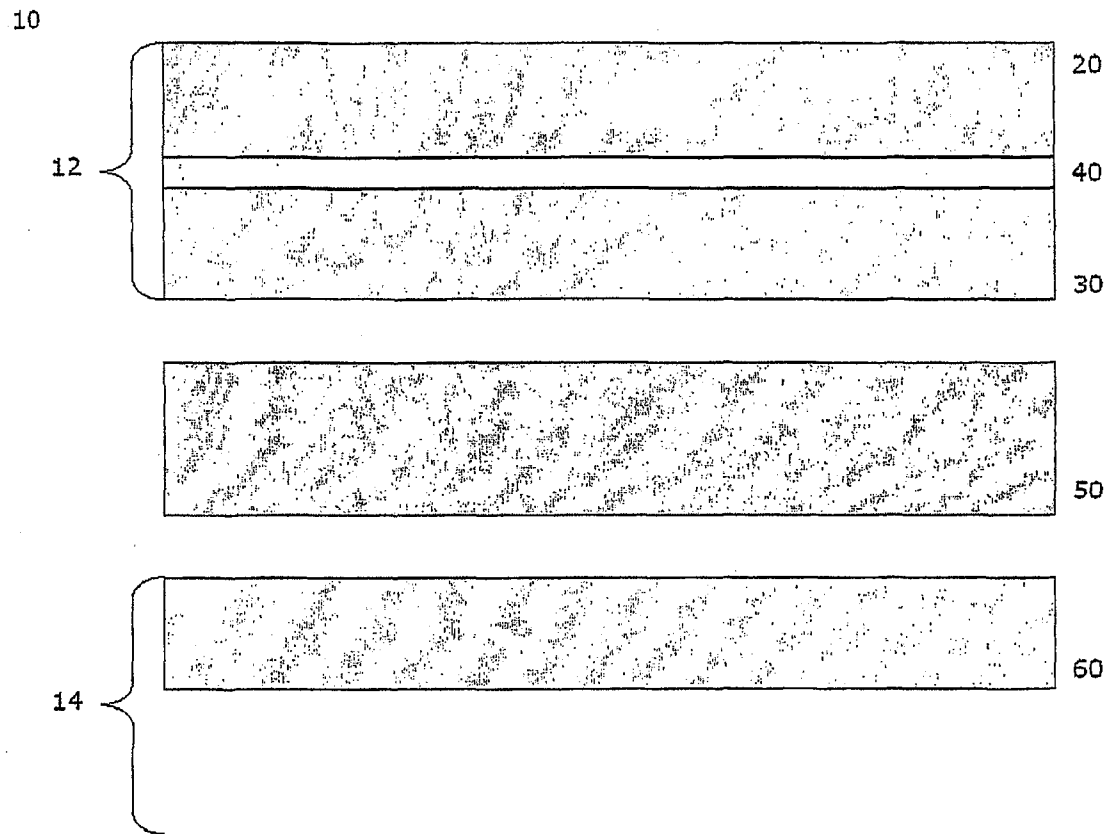
4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos uma superfície ex-

posta eletricamente polida desenvolve a escama de óxido quando aquecida em uma atmosfera oxidante por pelo menos 100 horas em uma temperatura na faixa de 750°C a 850°C.

5 5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a escama de óxido é definida por parâmetros de rede a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å.

10 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a escama de óxido é definida por parâmetros de rede nominais $a_0 = 4,98$ Å e $c_0 = 13,57$ Å.

15 7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a superfície exposta eletricamente polida desenvolve a escama de óxido quando aquecida em uma atmosfera oxidante por pelo menos 100 horas em uma temperatura na faixa de 750°C a 850°C, e em que a escama de óxido é definida por a_0 na faixa de 4,95 a 5,04 Å e c_0 na faixa de 13,58 a 13,75 Å.

**FIGURA 1**

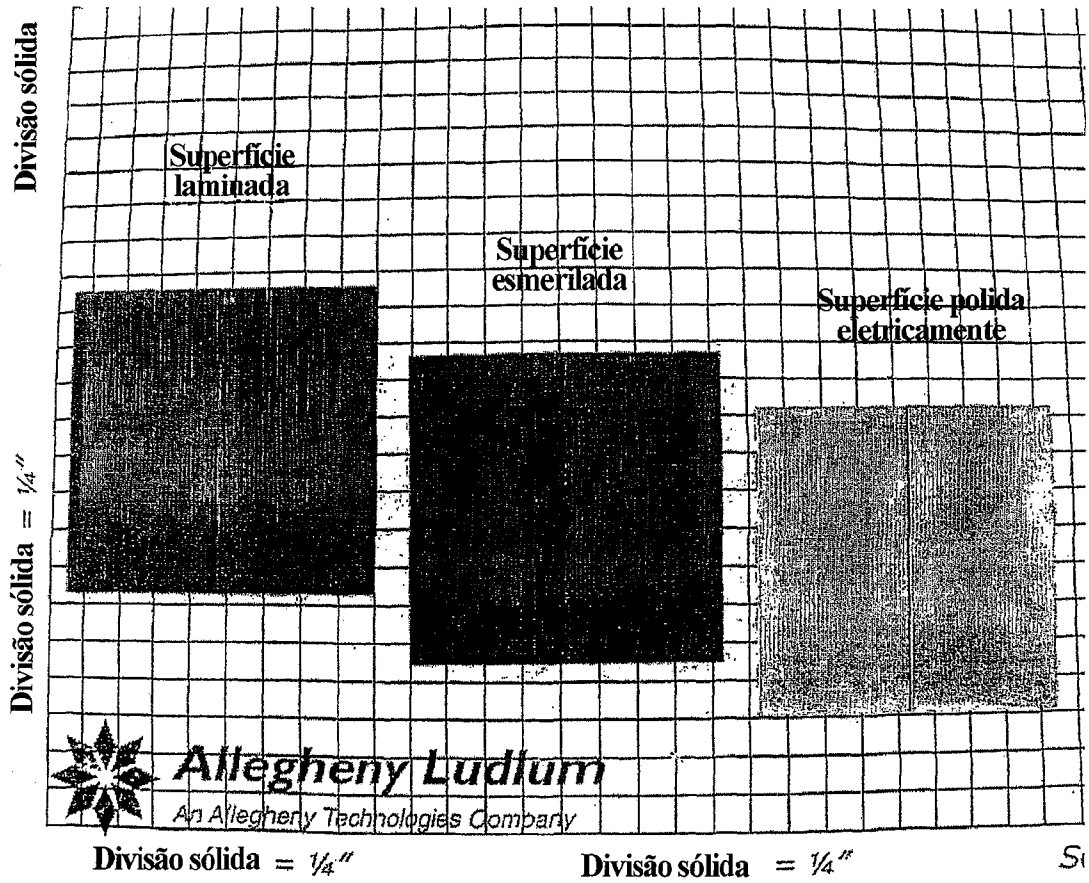


FIGURA 2

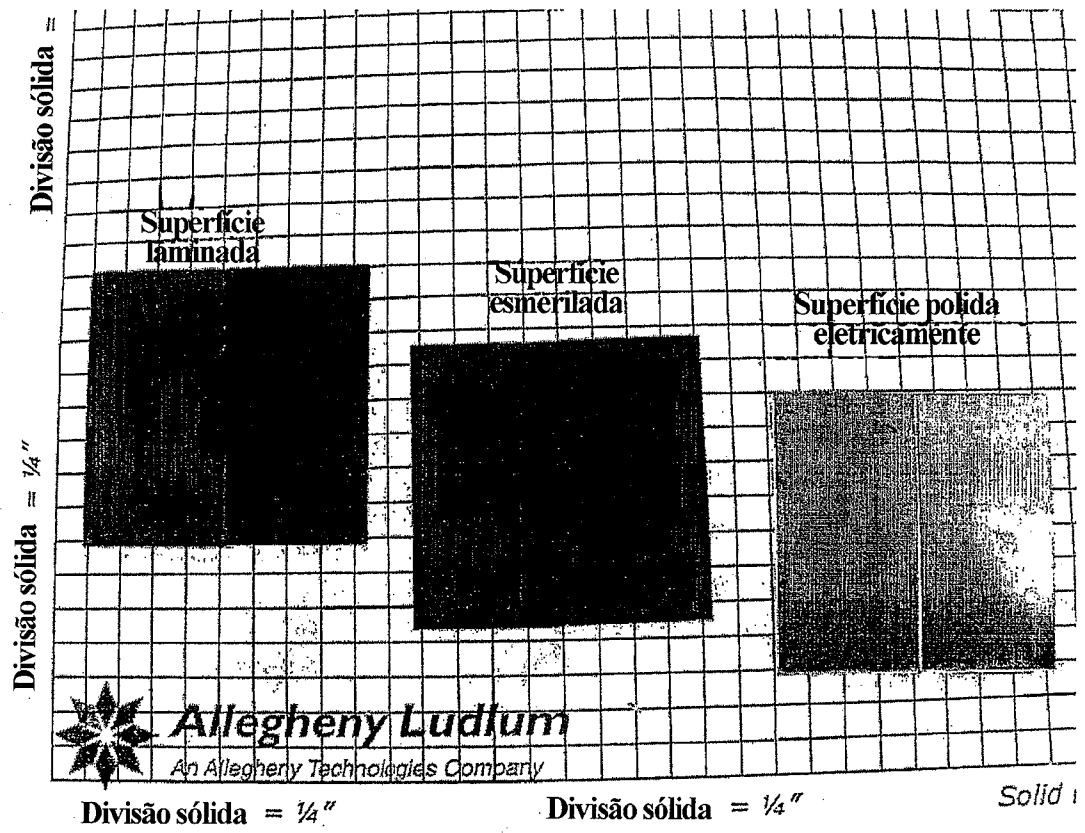


FIGURA 3

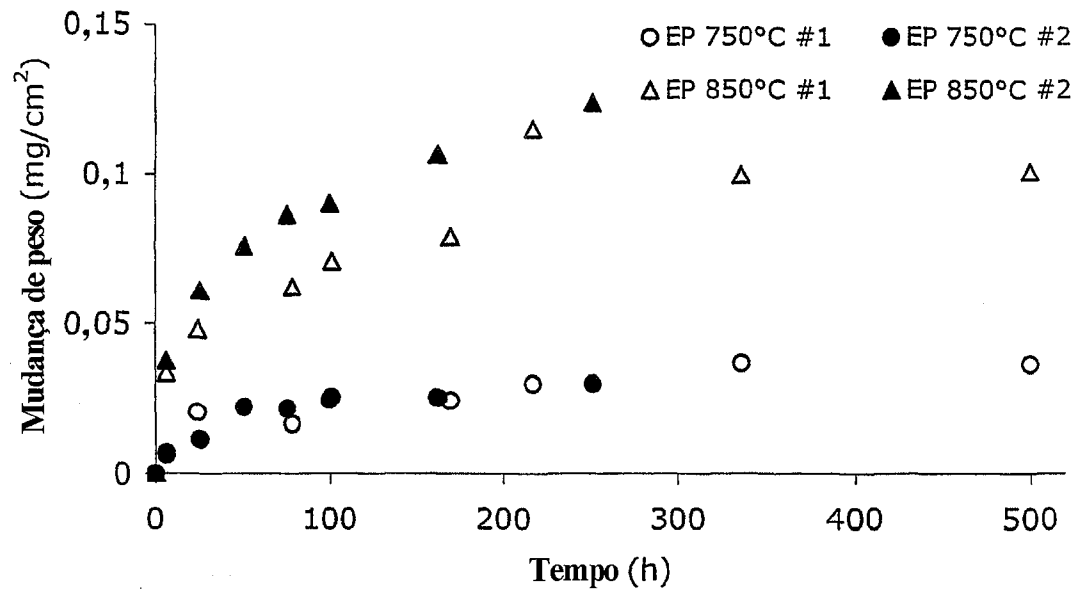
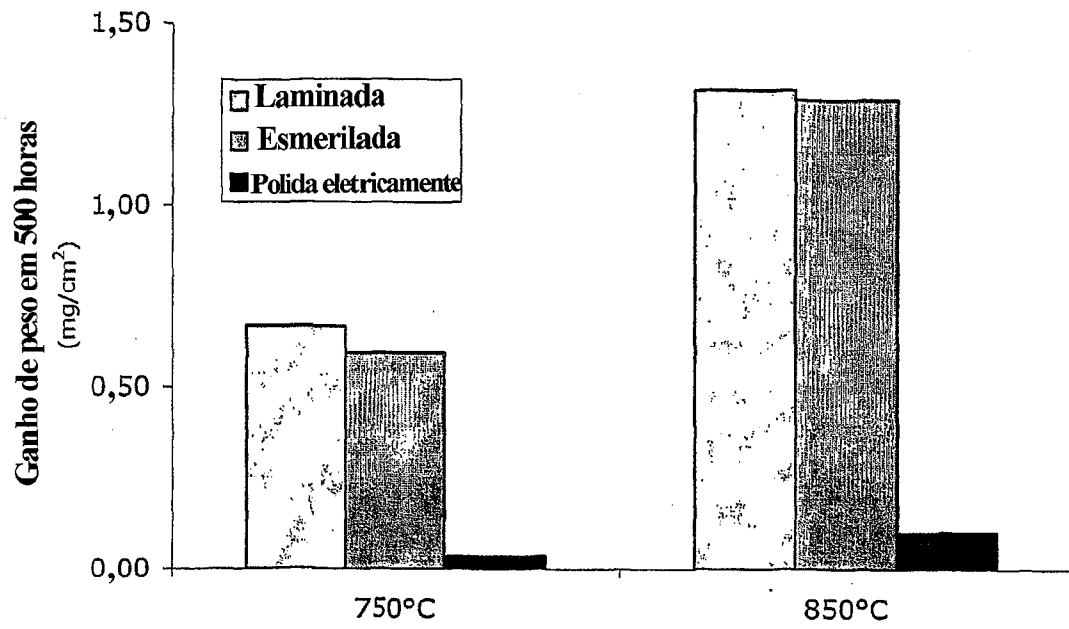


FIGURA 4

**FIGURA 5**

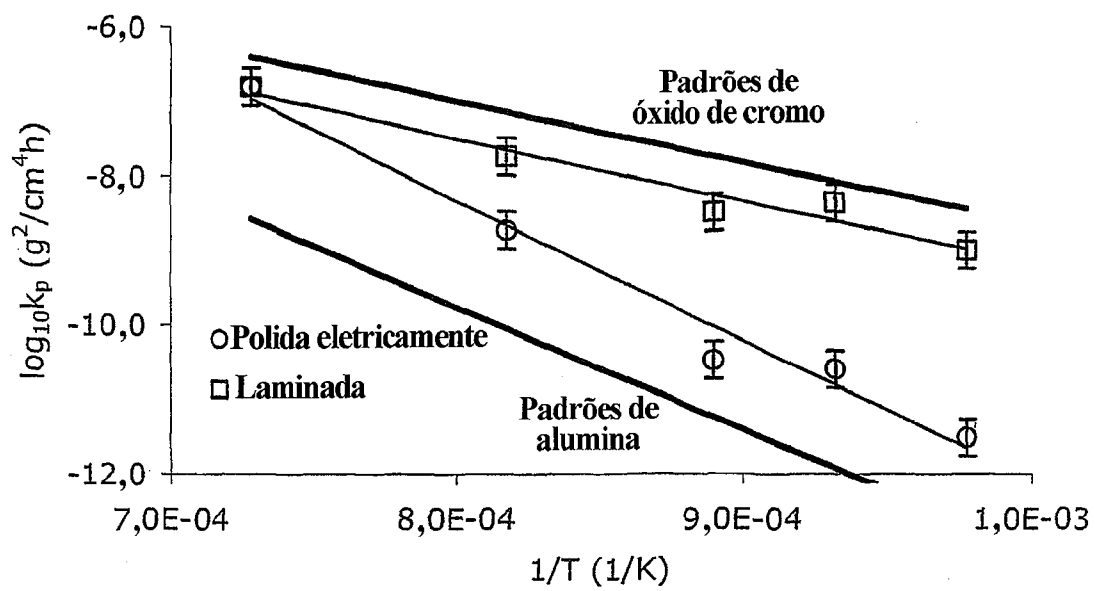


FIGURA 6

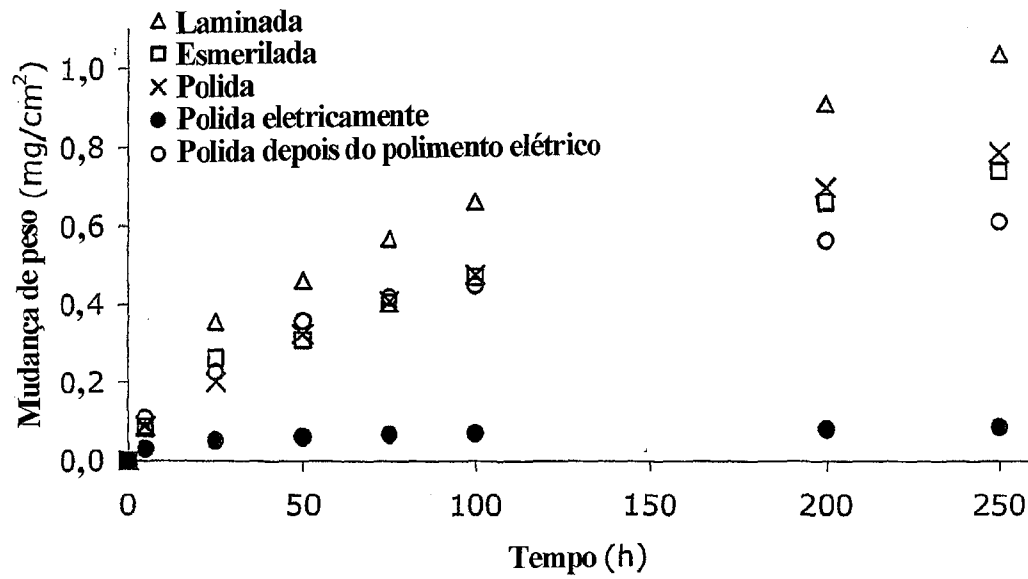


FIGURA 7

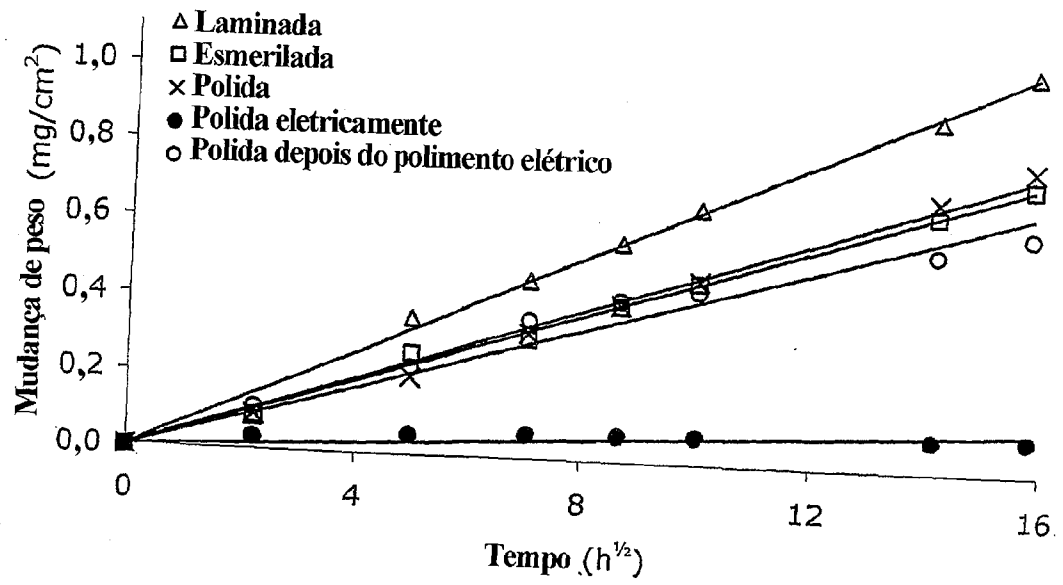


FIGURA 8

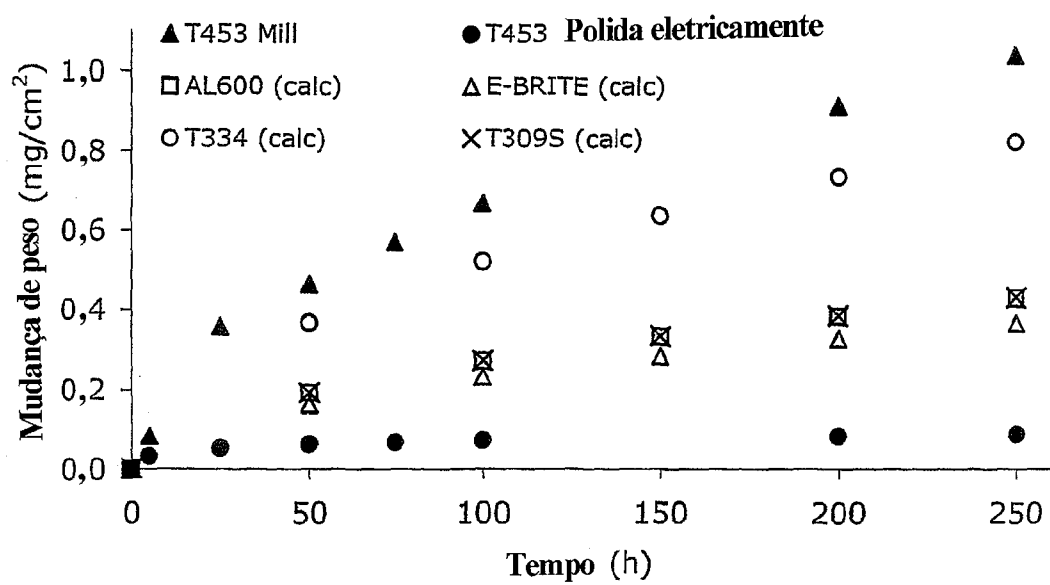


FIGURA 9

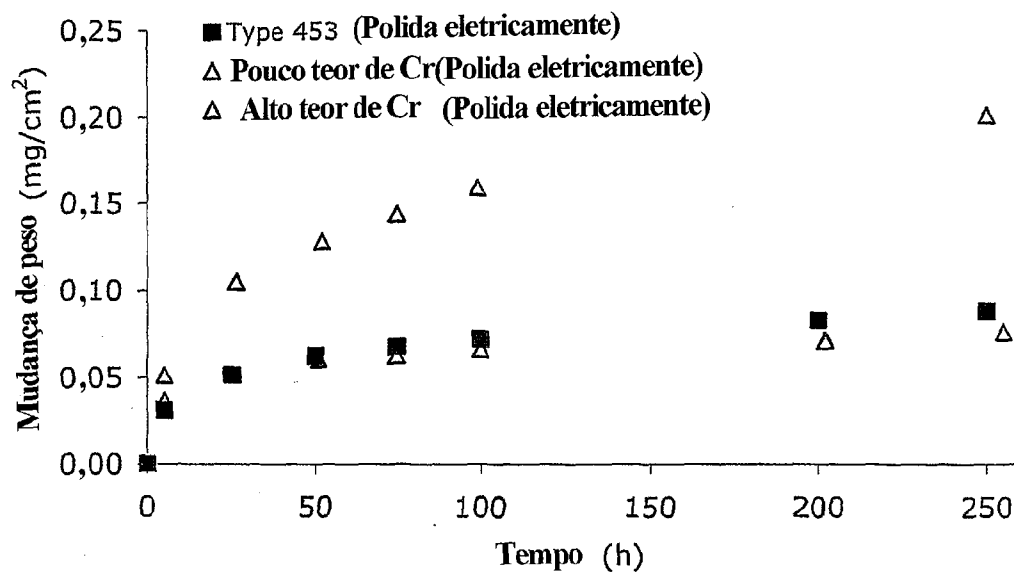


FIGURA 10

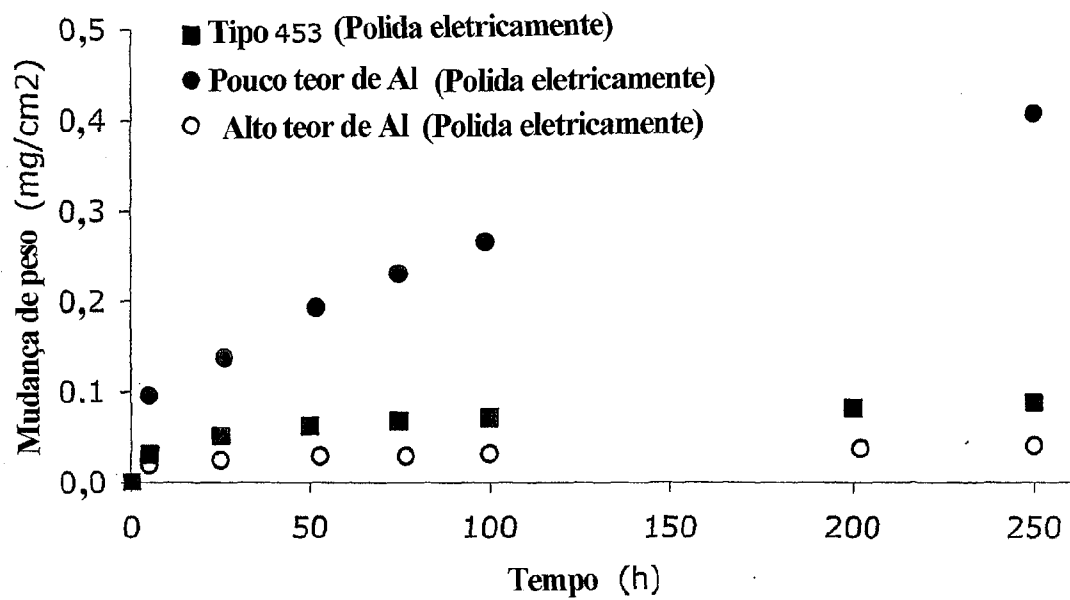


FIGURA 11

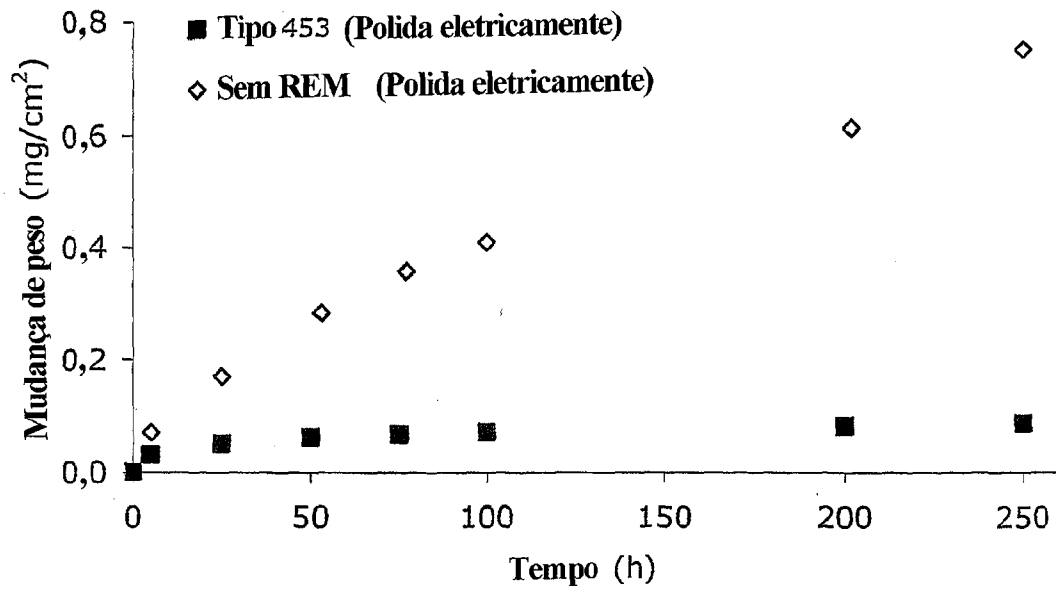


FIGURA 12

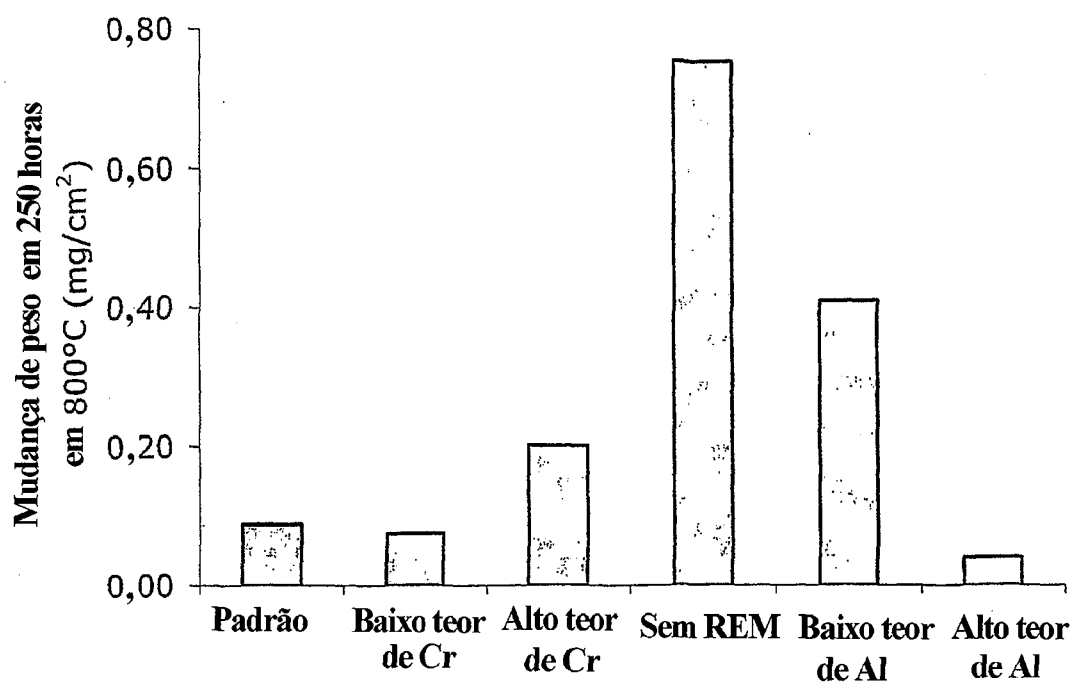


FIGURA 13

RESUMO

"MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO TENDO UMA SUPERFÍCIE RESISTENTE À OXIDAÇÃO"

5 Um método para fabricação de um artigo de aço inoxidável ferrítico tendo uma superfície resistente à oxidação inclui prover um aço inoxidável ferrítico compreendendo alumínio, pelo menos um metal de terras raras e de 16 a menos do que 30% em peso de cromo, onde o peso total dos metais de
10 terras raras é maior do que 0,02% em peso. Pelo menos uma superfície do aço inoxidável ferrítico é modificada, de modo que, quando submetida a uma atmosfera oxidante em alta temperatura, a superfície modificada desenvolve uma escama de óxido resistente à oxidação, rica em alumínio, eletricamente
15 condutora compreendendo cromo e ferro e tendo uma estrutura de hematita diferindo de Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A superfície modificada pode ser provida, por exemplo, pela modificação de modo eletroquímico da superfície, tal como pelo polimento elétrico da superfície.