



SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ESPINÉLIO $(\text{Mn,Cu})_3\text{O}_4$ COMO RECOBRIMENTO
PROTETOR DE INTERCONECTORES METÁLICOS DE PILHAS A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Marcel Rocha Nascimento

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro
Dezembro de 2020

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ESPINÉLIO $(\text{Mn,Cu})_3\text{O}_4$ COMO RECOBRIMENTO
PROTETOR DE INTERCONECTORES METÁLICOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO

Marcel Rocha Nascimento

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
DE COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Examinado por:

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

Prof. Selma Aparecida Venâncio, D.Sc.

Prof. Tulio Matencio, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2020

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
___ Engenharia Metalúrgica e de Materiais _____

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: _Metalurgia Física - Hidrogênio_____

DATA DA DEFESA : __16 de dezembro de 2020_____

CANDIDATO: __Marcel Rocha do Nascimento_____

ORIENTADOR(ES): __Paulo Emílio Valadão de Miranda_____

BANCA EXAMINADORA: (Nome completo)

Paulo Emílio Valadão de Miranda _____ (Presidente)

Selma Aparecida Venâncio _____

Túlio Matêncio _____

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: “SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ESPINÉLIO (Mn,Cu)₃O₄ COM
RECOBRIMENTO PROTETOR DE INTERCONECTORES METÁLICOS DE PILHAS A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO ”

LOCAL: __Defesa Remota_____ HORA DE INÍCIO: __14:00h_____

*Em sessão pública, após exposição de cerca de _ 43 minutos, o candidato foi arguido
oralmente pelos membros da banca tendo como resultado:*

(**X**) **APROVAÇÃO DA DISSERTAÇÃO POR UNANIMIDADE;**

() **APROVAÇÃO SOMENTE APÓS SATISFAZER AS EXIGÊNCIAS QUE CONSTA
NA FOLHA DE MODIFICAÇÕES NO PRAZO FIXADO PELA BANCA (NÃO
SUPERIOR A NOVENTA DIAS);**

() **REPROVAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.**

*Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros
da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato.*

Rio de Janeiro, 16 de dezembro de 2020

Presidente: Paulo Emílio Valadão de Miranda _____ 

Selma Aparecida Venâncio ___p/ _____ 

Túlio Matêncio _____ p/ _____ 

Candidato: Marcel Rocha do Nascimento _____ 

Nascimento, Marcel Rocha.

Síntese e Aplicação do Espinélio (Cu, Mn)₃O₄ como recobrimento protetor de interconectores metálicos utilizados em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido / Marcel Rocha Nascimento. – Rio de Janeiro: UFRJ /COPPE, 2020.

13 p., 108 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Dissertação (mestrado) – UFRJ /COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 76-83.

1. espinélio 2. recobrimento 3. interconector metálico.

I. Miranda, Paulo Emílio Valadão de II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título: Síntese e Aplicação do Espinélio (Cu, Mn)₃O₄ como recobrimento protetor de interconectores metálicos utilizados em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais Selmo e Rosângela pelo apoio nas horas de desânimo e que sempre me incentivaram a não desistir.

Aos meus irmãos Felipe e Tamara pelo apoio que sempre demonstraram.

Ao meu orientador professor Dr. Paulo Emílio V. de Miranda pelo acolhimento no grupo, e por suas orientações.

À Dra. Selma Venâncio pelas orientações, dicas e conselhos.

Ao Rômulo por ter me ajudado em muitos dos meus experimentos.

Ao George pelo auxílio com as análises de raios X.

Aos meus amigos por todo o apoio, principalmente ao Adriano que me ajudou no final da pesquisa e a minha amiga Tais pelo suporte psicológico.

Ao meu psicólogo Glênio, por todo o apoio no final do meu mestrado.

Ao meu amigo Alexandre por todos os conselhos na área de estatística e aprendizado de máquina.

À equipe do LabH2-Coppe/UFRJ pelo seu apoio e camaradagem.

Ao PEMM pela oportunidade dada.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ESPINÉLIO $(\text{Mn,Cu})_3\text{O}_4$ COMO RECOBRIMENTO
PROTECTOR DE INTERCONECTORES METÁLICOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO

Marcel Rocha Nascimento

Dezembro/2020

Orientadores: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Essa dissertação apresenta um estudo de síntese, deposição e simulação computacional do espinélio CuMn_2O_4 sobre amostras de aço experimental, através da técnica de deposição por imersão. Esse estudo objetiva-se em avaliar como o material protegeria um interconector metálico de uma Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS). O espinélio CuMn_2O_4 sintetizado, foi caracterizado pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), onde verificou-se a formação da fase almejada, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que constatou a presença de aglomerados na sua morfologia. Após a deposição do revestimento no material para interconector metálico de PaCOS, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de 20 horas em ambiente redutor (Ar/H_2 4%) a $800\text{ }^\circ\text{C}$ com tratamento subsequente em ambiente oxidante por 100 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por MEV, onde constatou-se a supressão da evaporação de cromo da microestrutura para uma Amostra Tipo 1, com revestimento de espessura de $108\text{ }\mu\text{m}$ e porosidade de 53%. Já a Amostra Tipo 2 apresentou espessura inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$ e porosidade em torno 66 %, não sendo capaz de barrar a saída de cromo de dentro da microestrutura do substrato. Para o ensaio oxidativo identificou-se uma constante parabólica de oxidação de $3,08 \times 10^{-9}\text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ para o substrato e foram simulados valores de constantes para o revestimento com base em valores obtidos da literatura. Foi realizada análise computacional para a condutividade elétrica, utilizando modelo de aprendizado de máquina que previu um valor de $83,52\text{ S.cm}^{-1}$, além de mostrar a possibilidade de um ganho adicional em condutividade elétrica de 14% através da otimização de parâmetros experimentais.

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

SYNTHESIS AND APPLICATION OF SPINEL (Mn, Cu)₃O₄ AS A PROTECTIVE COATING FOR METALLIC INTERCONNECTOR OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

Marcel Rocha Nascimento

December/2020

Advisors: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This dissertation presents a study of synthesis, deposition and computational simulation of spinel CuMn₂O₄ on samples of experimental steel, using the immersion deposition technique. This study aims to evaluate how the material would protect a metallic interconnector from a Solid Oxide Fuel Cell (PaCOS). The CuMn₂O₄ spinel synthesized was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) techniques, where the formation of the desired phase was verified, and Scanning Electron Microscopy (SEM), which verified the presence of clusters in its morphology. After depositing the coating on the material for PaCOS metallic interconnector, the samples were subjected to a 20-hour heat treatment in a reducing environment (Ar / H₂ 4%) at 800 ° C with subsequent treatment in an oxidizing environment for 100 hours at 800 ° C . The sintered samples were characterized by SEM, which confirmed the suppression of chromium evaporation from the microstructure for a Type 1 Sample, with 108 μm thickness overlay and 53% porosity. The Type 2 Sample, on the other hand, presented thickness less than 100 μm and porosity around 66%, not being able to block the chromium outlet from inside the substrate microstructure. For the oxidative test an oxidation parabolic constant of $3.08 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ was identified for the substrate and constant values for the coating were simulated based on values obtained from the literature. Computational analysis for electrical conductivity was performed, using a machine learning model that predicted a value of $83.52 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, in addition to showing the possibility of an additional gain in electrical conductivity of 14% through the optimization of experimental parameters.

Sumário

Agradecimentos	ii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas	xi
1. Introdução	1
2. Revisão de Literatura	
2.1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)	4
2.1.1. Princípios de Funcionamento de uma PaCOS	4
2.1.2. Componentes da PaCOS	5
2.1.2.1. Eletrólito	6
2.1.2.1. Anodo	7
2.1.2.2. Catodo	8
2.1.2.4. Interconector	10
2.2. Configurações de uma PaCOS	11
2.3. Interconectores Metálicos	13
2.3.1. Avanços nos Materiais Interconectores: do Cerâmico ao Metal . .	13
2.3.2. Seleção de Interconectores Metálicos	14
2.3.3. Ligas à Base de Cromo	15
2.3.3.1. Ligas à Base de Fe-Cr	17
2.3.3.2. Ligas à Base de Ni-Cr	18
2.3.4. Desenvolvimento de Ligas Otimizadas para PaCOS	19
2.4. Problemas Relacionados aos Interconectores Metálicos	21
2.4.1. Ambiente de Operação da PaCOS	21
2.4.2. Crescimento Excessivo e Fragmentação da Camada de Cromia . .	21
2.4.3. Envenenamento por Cromo	22
2.5. Cinética de Oxidação	23
2.6. Recobrimento de Interconectores Metálicos	26
2.6.1. Elementos Reativos	26
2.6.2. Perovskitas Condutoras	26

2.6.3. Recobrimentos de Espinélio	28
2.5.3.1. Espinélio de Manganês Cobalto	28
2.5.3.2. Espinélio de Manganês Cobre	30
2.7. Técnicas de Deposição do Recobrimento	30
2.8. Aprendizado de Máquina	33
2.8.1 Tipos de Aprendizado	34

3. Materiais e Métodos

3.1. Liga 1LabH2	36
3.2. Recobrimento	36
3.2.1. Preparação do Substrato Metálico	36
3.2.2. Síntese do Espinélio CuMn_2O_4	36
3.2.3. Preparação da Suspensão Cerâmica	37
3.2.3. Deposição da Suspensão Cerâmica	37
3.2.4. Sinterização do Filme Depositado	37
3.3. Caracterizações	38
3.3.1. Caracterização Estrutural	38
3.3.2. Caracterização Morfológica	38
3.3.3. Ensaios de Oxidação	39
3.3.3.1. Simulação Computacional	39
3.3.4. Previsão da Condutividade do Espinélio CuMn_2O_4 Através de Algoritmo de Aprendizado de Máquina	40

4. Resultados e Discussão

4.1. Difração de raios X	43
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento por Espectroscopia por Energia Dispersiva	47
4.2.1. Análise do Espinélio CuMn_2O_4	47
4.2.2. Análise do Recobrimento	47
4.2.2.1. Amostra 1	48
4.2.2.2. Amostra 2	53
4.3. Resistência à Oxidação	58
4.4. Previsão da Condutividade Elétrica por Algoritmo de Aprendizagem de Máquina	63
4.4.1. Análise Exploratória de Dados	63
4.4.2. Preparação do Modelo e Treinamento	68

4.4.3. Simulação	70
5. Conclusão	73
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	75
7. Referências Bibliográficas	76
Anexo 1.....	84
Anexo 2.....	94

Lista de Figuras

Figura 2.1: Ilustra o princípio de operação de uma pilha a combustível de óxido sólido alimentada por H_2 (combustível) e O_2 (oxidante).	4
Figura 2.2: Esquema ilustrativo de uma PaCOS planar.	6
Figura 2.3: Condutividade iônica em função da temperatura em ar para os três principais materiais usados como eletrólito para PaCOS	7
Figura 2.4: Ilustração da RTF em catodos	9
Figura 2.5: Tipos de configurações para uma PaCOS. A) auto-suportadas. B) suporte externo.	12
Figura 2.6: Ilustração da configuração de uma PaCOS tubular	12
Figura 2.7: Comparação do CET de ligas à base de cromo com o eletrólito de ZEI e superligas	16
Figura 2.8: Esquematisação das fases dos modelos de ligas metálicas aplicadas como interconectores de PaCOS. Adaptado de [35]. Siglas: redes cristalinas cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC), aço ferrítico inoxidável (FSS) e austenítico inoxidável (ASS).	17
Figura 2.9: Ganho de massa pelo tempo para as amostras não porosas a $800\text{ }^\circ\text{C}$	18
Figura 2.10: Gráfico da REA pelo tempo de oxidação a $800\text{ }^\circ\text{C}$	18
Figura 2.11: Deposição eletroquímica de Cr_2O_3 na região de tripla fase	22
Figura 2.12: Curvas de oxidação	23
Figura 2.13: Estrutura cristalina de uma perovskita ABX_3	26
Figura 2.14: Estrutura cristalina do espinélio	27
Figura 2.15: Diagrama de fase para os sistemas Mn_3O_4 - Co_3O_4	29
Figura 2.16: Esquema de deposição do filme pela técnica de deposição por imersão	31
Figura 2.17: Micrografia feita em MEV da sessão transversal do sistema recobrimento sobre o substrato	32
Figura 3.1: Fluxograma do trabalho proposto	34
Figura 4.1: Difratoograma do espinélio $CuMn_2O_4$ calcinado por 6h a 900°C	42
Figura 4.2: Difratoograma do espinélio $CuMn_2O_4$ calcinado por 12h a 900°C	43
Figura 4.3: Difratoograma do espinélio $CuMn_2O_4$ calcinado por 18 h a 900°C	43
Figura 4.4: Fluxograma de transformação de fases pelo tempo de calcinação	45
Figura 4.5: Micrografia de MEV $CuMn_2O_4$ para tempo de calcinação de 12 h em aumento de 2000x	46
Figura 4.6: Micrografia do recobrimento de $CuMn_2O_4$ a) 500x, e b) 5000x	47

Figura 4.7: Análise de porosidade da micrografia da superfície do recobrimento de CuMn_2O_4 com aumento de 2000x. micrografia original a), análise de porosidade b)	48
Figura 4.8: Micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 com a camada de cromia. Aumento de 500x	49
Figura 4.9: Mapeamento EDS com aumento de 2000x do recobrimento de CuMn_2O_4 apresentando os elementos Cr a), Mn b), e Cu c)	51
Figura 4.10: Análise de porosidade do corte transversal da micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 com a camada de cromia a). Imagem original b). Aumento de 2000x	52
Figura 4.11: Micrografias MEV com aumento de 1000x para amostra sem a camada de cromo. Análise por elétron secundário	53
Figura 4.12: Análise de porosidade do corte transversal da micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 com a camada de cromia a). Imagem Original b). Aumento de 5000x	54
Figura 4.13: Mapeamento EDS com aumento de 1000x do recobrimento de CuMn_2O_4 apresentando os elementos Cr b), Mn c) e Cu d)	56
Figura 4.14: Difratoograma do aço liga 1LabH2 recoberto com espinélio CuMn_2O_4	57
Figura 4.15: Ganho de massa em função do tempo de exposição a 800 °C em ar por 50 horas	58
Figura 4.16: Ganho de massa ao quadrado em função do tempo de exposição a 800 °C em ar por 50 horas	59
Figura 4.17: Simulação do ganho de massa para um tempo de 3000 horas de ensaio oxidativo.	61
Figura 4.18: Gráfico $(\Delta m/A)^2$ dos dados simulados em função do tempo	62
Figura 4.19: Amostra da base de dados	62
Figura 4.20: Frequência dos espinélios catalogados	63
Figura 4.21: Frequência dos elementos químicos presentes na base de dados	64
Figura 4.22: Tipo de síntese de material distribuído pelos métodos de deposição utilizados .64	
Figura 4.23: Porcentagem para cada substrato catalogado	65
Figura 4.24: Contagem das temperaturas de processamento catalogadas	66
Figura 4.25: Condutividade média por espinélio	67
Figura 4.26: Base de dados com as variáveis categóricas codificadas	68
Figura 4.27: Mapa de calor da correlação entre as variáveis do modelo	68
Figura 4.28: Comparação dados históricos e simulação	69
Figura 4.29: Parâmetros experimentais ideais para um ótimo de condutividade elétrica	70
Figura 4.30: Comparação entre as condutividades elétrica média, predita e otimizada para o espinélio CuMn_2O_4	71

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais tipos de anodo para PaCOS	8
Tabela 2.2: Principais tipos de catodo para PaCOS	10
Tabela 2.3: Características das configurações de uma pilha unitária	11
Tabela 2.4: Vantagens e desvantagens das técnicas e deposição	30
Tabela 3.1: Composição do Aço LabH2	35
Tabela 3.2: Tabela de dados transposta com os três primeiros espinélios catalogados	39
Tabela 3.3: Descrição das variáveis	40
Tabela 3.4: Fórmulas das métricas de seleção	41
Tabela 4.1: Porcentagem de fase versus tempo de calcinação	44
Tabela 4.2: Tamanho médio de cristalito	45
Tabela 4.3: Taxas de corrosão das amostras determinadas pela função <i>polyfit</i>	59
Tabela 4.4: Taxas de corrosão das amostras catalogadas e os valores simulados	60
Tabela 4.5: Estatística descritiva da variável condutividade elétrica média para os materiais catalogados	66
Tabela 4.6: Comparação dos modelos por métricas de seleção	69

Lista de Abreviaturas

AFM	microscópio de força atômica
CCC	cúbica de corpo centrado
CET	coeficiente de expansão térmica
CDG	Céria dopada com Gadolínio
DRX	difração de raios X
EDL	espalhamento dinâmico de luz
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
EPD	deposição por eletroforese
ER	elementos reativos
LabH2	Laboratório de Hidrogênio
LSGM	(La, Sr)(Mg, Ga)O ₃
LSM	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio
MEV	microscópio eletrônico de varredura
MW	megawatt
ODS	<i>Oxide dispersion strengthened alloys</i>
PaCOS	pilha a combustível de óxido sólido
REA	resistência específica de área
RTF	região de tripla fase
ZEI	Zircônia Estabilizada com ìtria

Capítulo 1

Introdução

Preocupações envolvendo a natureza finita dos combustíveis fósseis e as mudanças climáticas globais, dadas à combustão destes, têm motivado a busca por fontes limpas e sustentáveis de energia em vista a sua crescente demanda na terra [1]. Em termos de energia limpa, as principais fontes são a solar, eólica e hidráulica. Porém, essas três fontes enfrentam grandes desafios, visto que, a hidráulica depende muito da geografia e possui um alto impacto ambiental [2]. Já a solar e a eólica possuem muitas flutuações à medida que o clima muda ao longo do dia. O que faz com que a habilidade de converter e armazenar a energia elétrica produzida seja crítica para a segurança energética. Para tal, uma solução promissora para este problema, é a utilização do hidrogênio como vetor energético. Em vista que, nos períodos de alta produção, e por consequência excesso de energia elétrica, é possível que este excedente seja armazenado na forma de hidrogênio por eletrólise da água. Enquanto isso, nos tempos de baixa energética, seria possível converter esse hidrogênio armazenado em energia elétrica com o auxílio de pilhas a combustível [3].

Nesse sentido, as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) são tecnologias atrativas e promissoras, pois possuem alta eficiência energética, podem utilizar-se de uma vasta gama de combustíveis, dado a sua alta temperatura de operação, resultando em um baixo impacto ambiental [4]. Com o avanço na sua tecnologia, e em especial, de seus materiais, diminuindo a espessura dos mesmos, foi possível reduzir a temperatura de operação de uma PaCOS, para uma faixa de 600-800 °C [5-6], enquanto uma PaCOS convencional opera na faixa de 800-1000 °C [6-7]. Essa diminuição na temperatura de operação abriu uma janela de oportunidades, visto que, a partir disso, foi possível substituir os tradicionais interconectores cerâmicos de Cromita de Lantânio ($\sigma = 1 \text{ S cm}^{-1}$ a 1000 °C e CET $9,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7]) por aços ferríticos inoxidáveis a base de cromo, que em comparação com os cerâmicos, possuem maior condutividade elétrica ($\sigma = 8,70 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ a 800 °C, para o Crofer 22 APU [8]); coeficiente de expansão térmica (CET) mais compatível ($11,5 - 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), com os outros componentes da pilha a combustível e, principalmente, um custo bem reduzido [5].

Porém, no ambiente de operação de uma PaCOS onde há uma alta temperatura e uma atmosfera altamente oxidante (catodo), os interconectores metálicos tendem a apresentar problemas. Sob essas condições, espécies voláteis como oxihidróxido de cromo ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) e/ou óxido de Cr^{+6} (CrO_3), são formados por reações de óxido de cromo (Cr_2O_3) com água e

moléculas de oxigênio. Com isso, há a formação de compostos indesejados como $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ ($\sigma = 0,02 \text{ S cm}^{-1}$ e $\text{CET}: 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9]), visto que, a sua condutividade elétrica é muito mais baixa em comparação com a do substrato e que um aumento na espessura da camada de óxido resulta, proporcionalmente, em um aumento da resistência específica de área (*REA*). Além disso, quando em contato com a Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio (LSM), o catodo comercial da PaCOS, essas camadas de óxido são prejudiciais, pois afetam a atividade eletroquímica do catodo, o que reduz o desempenho da pilha a combustível por reduzir a área “eletroativa” do eletrodo ao impedir a passagem do fluxo de íons [10-11].

Uma maneira de contornar esses problemas seria recobrir esse interconector metálico com materiais condutores e protetores. Para tal, espinélios baseados em sistemas $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ são promissores, pois mantêm a *REA* do interconector a baixos valores ($<100 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ [3]) após longos períodos de operação da PaCOS e, também, mitiga a taxa de evaporação de cromo [12].

Por tanto, um dos principais objetivos desse recobrimento também é a formação de uma barreira, a qual evita que o cromo evapore da microestrutura do substrato, sendo desta forma, um dos indicativos para o êxito ou não do recobrimento, como será descrito na sessão de resultados e discussão.

Sendo assim, este trabalho se destina a obtenção de espinélio CuMn_2O_4 que será avaliado morfológica e termicamente.

Objetiva-se assim:

- Estudar os tempos de calcinação para síntese do espinélio CuMn_2O_4 e a sua influência na fase do composto almejado e no tamanho de cristalito;
- Recobrir um substrato metálico com o espinélio CuMn_2O_4 sintetizado através da técnica de deposição por imersão;
- Analisar as propriedades físicas dos sistemas sintetizados;
- Avaliar a cinética de oxidação do aço sem recobrimento e do aço recoberto através de um ensaio de oxidação com auxílio de modelagem computacional;
- Avaliar a condutividade elétrica do material por meio de algoritmos de aprendizado de máquina;
- Avaliar a aplicabilidade do espinélio CuMn_2O_4 como recobrimento protetor para interconectores metálicos de PaCOS, a partir de testes de oxidação em alta temperatura.

Por último, esse trabalho se justifica na busca por produzir um recobrimento protetor que seja adequado para as condições de trabalho das PaCOS e possa, futuramente, ser aplicado

aos interconectores metálicos desses dispositivos. Visto que, a produção de recobrimentos para interconectores metálicos de PaCOS ainda é um campo em aberto, a viabilização da produção de filmes a baixo custo e de alta qualidade é extremamente importante e estratégico para a diminuição dos custos de uma PaCOS como um todo.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

2.1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química intrínseca de um combustível (hidrogênio ou hidrocarbonetos e derivados) em energia elétrica através de reações eletroquímicas com um oxidante. Uma pilha a combustível unitária consiste em dois eletrodos (catodo e anodo), separados por um eletrólito [13]. Na Figura 2.1 está exemplificado o princípio de operação de uma pilha a combustível de óxido sólido.

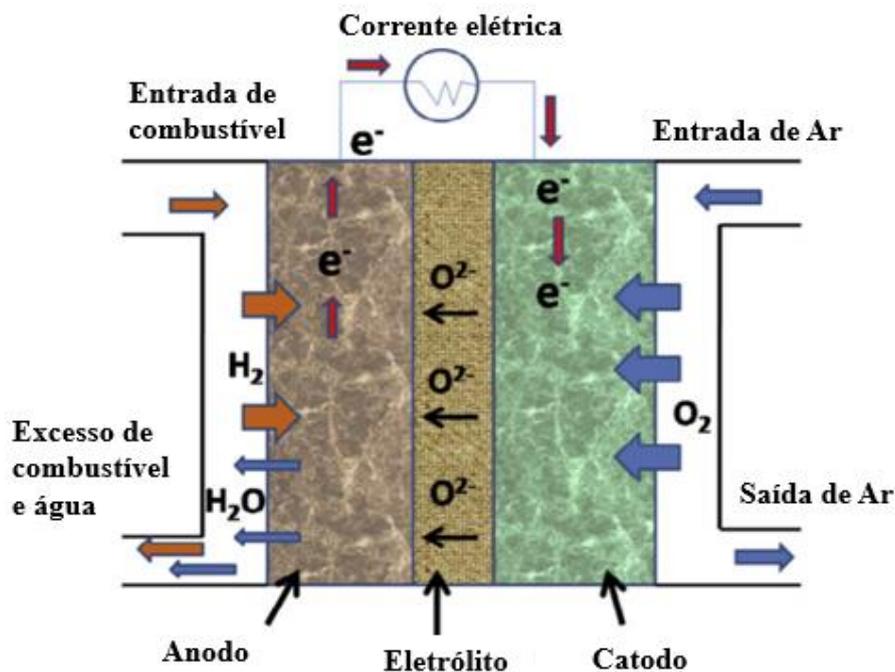


Figura 2.1: princípio de operação de uma pilha a combustível de óxido sólido alimentada por H_2 (combustível) e O_2 (oxidante) [14].

2.1.1. Princípios de Funcionamento de uma PaCOS

Com base na Figura 2.1 é possível perceber que no catodo ocorre a reação do gás oxigênio reduzindo-o e formando íons óxidos através da Reação 2.1:



Esses íons migram até o anodo através do eletrólito e reagirão com o combustível (H_2) oxidando-o através da Reação 2.2:



Os elétrons produzidos pela Reação 2.2 fluem do anodo para o catodo através de um circuito externo produzindo eletricidade via corrente direta. Se a PaCOS utilizar somente hidrogênio como combustível, como ilustrado na Figura 2.1 os únicos subprodutos dessa reação serão água e calor. O que é um atrativo para esse dispositivo, pois o combustível é convertido diretamente em energia elétrica sem precisar da energia térmica como intermediária, desta forma a sua eficiência de conversão não está limitada ao ciclo de Carnot [13]. Além disso, o calor produzido pode ser aplicado de diversas maneiras, como por exemplo, na cogeração de energia elétrica com turbinas a gás, que podem alcançar assim, uma eficiência próxima de 85% [15].

2.1.2. Componentes de uma PaCOS

Neste item serão abordadas as características dos principais componentes de uma PaCOS. Sendo estes, o eletrólito denso condutor iônico sanduichado por dois eletrodos cerâmicos porosos condutores de elétrons (anodo e catodo) formando a pilha a combustível unitária. Já, para que um conjunto de pilhas a combustível unitárias possa produzir uma potência considerável, elas precisam de conexões externas conhecidas como interconectores [16-17]. Esses componentes estão representados na Figura 2.2 e, serão discutidos nos subitens seguintes levando em consideração os seus principais materiais e, os requisitos esperados de cada um para que possam ser aplicados em empilhamentos de PaCOS.

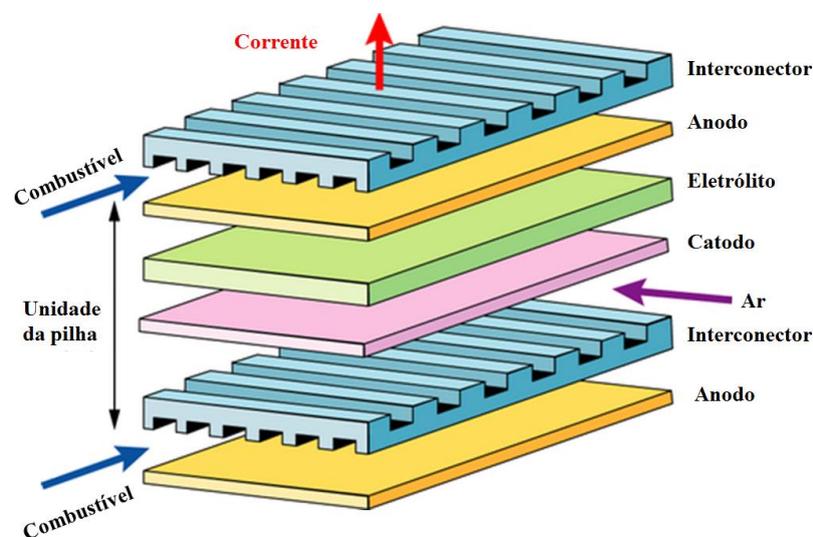


Figura 2.2: Esquema ilustrativo de uma PaCOS planar [18].

2.1.2.1. Eletrólito

O eletrólito é o “coração” de uma pilha a combustível de óxido sólido, e é através dele que ocorre o transporte dos íons O^{2-} do catodo para o anodo. Para isso o eletrólito precisa ser: estável em atmosfera redutora e oxidante; ser denso (livre de porosidades) de forma que, os gases reagentes não possam permear por ele; um ótimo condutor iônico com baixa, ou preferivelmente nula, condução eletrônica; quimicamente compatível com os demais materiais da pilha a combustível; resistente a choques térmicos e ter um CET compatível com os demais componentes da pilha a combustível; economicamente viável [19].

Os materiais mais estudados como eletrólito na PaCOS são a Zircônia Estabilizada com 8% em mol de Ítria (8ZEI), Céria dopada com Gadolínio (CDG) e a estrutura perovskita (La, Sr)(Mg, Ga)O₃ (LSGM, $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$; $x = 0.2$, $y = 0.17$, $\delta = 0.185$). Dentre esses, a 8ZEI é o material mais utilizado como eletrólito em PaCOS, visto que, a Ítria lhe confere uma ótima condutividade iônica ($0,13 \text{ S cm}^{-1}$ [14]), em alta temperatura ($>650 \text{ }^\circ\text{C}$) além de estabilizar a matriz de zircônia. A CDG apresenta uma condutividade iônica maior que a 8ZEI, como mostrado na Figura 2.3, porém, em temperaturas muito altas, esse material não é muito vantajoso, pois tem uma alta condutividade elétrica em uma atmosfera redutora, o que é prejudicial para a PaCOS. Desta forma, a CDG é melhor aplicada em PaCOS de temperatura intermediária. Já o LSGM é compatível com um maior número de materiais utilizados como catodo, porém ele tem baixa compatibilidade com o anodo de Ni-8ZEI, reagindo com o mesmo [3, 20].

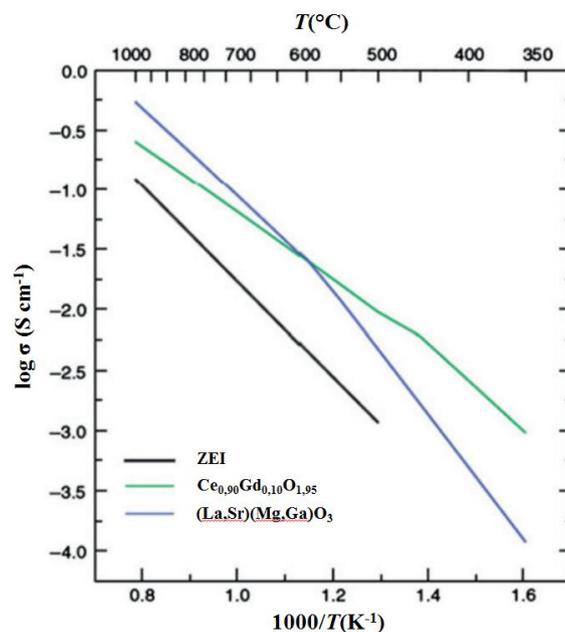


Figura 2.3: Condutividade iônica em função da temperatura em ar para os três principais materiais usados como eletrólito para PaCOS. Adaptado [3].

2.1.2.2. Anodo

O anodo é o eletrodo no qual o combustível é alimentado, sendo este o local onde ocorre a oxidação eletroquímica deste combustível. E para isso, ele precisa apresentar atividade catalítica para melhorar a cinética de oxidação do combustível, possuir alta porosidade (20-40%) para o transporte de massa dos gases reagentes e produtos, ter alta condutividade iônica e eletrônica, ser química e termicamente estável, e apresentar partículas finas com uma estrutura organizada [19-20]. Além disso, é interessante que o anodo seja capaz de comportar uma flexibilidade nos combustíveis comumente usados numa PaCOS (Ex. hidrogênio, CO, gás natural, entre outros hidrocarbonetos) sem reagir com eles, enquanto tolera deposição de carbono, envenenamento por enxofre e reoxidação [14].

No advento das pilhas a combustível de óxido sólido, eram utilizados como eletrodos, os metais ou grafite. Dentre os metais, os mais utilizados eram, a platina, o ferro, o cobalto e o níquel. Sendo que o níquel, em vista de sua boa estabilidade química, do seu baixo custo, ótima atividade catalítica na oxidação do hidrogênio e reforma de hidrocarbonetos, foi utilizado por muitos anos como anodo. Porém, dado a uma grande discrepância entre o CET do anodo e o eletrólito (em geral zircônia estabilizada com ítria, (ZEI)) levava a diversos problemas interfaciais que enfraqueciam o eletrólito. Esse problema pode ser contornado a partir do desenvolvimento de um compósito metal-cerâmico (cermeto) de NiO/ZEI que atingia de maneira satisfatória os requisitos para um anodo de uma PaCOS, além disso, esse tipo de anodo aumenta a eficiência da PaCOS dado a sua alta condutividade eletrônica, boa condutividade iônica e boa atividade catalítica. Já adição de ZEI ao cermeto, tem a função de abaixar o CET do material de forma a ser compatível com o eletrólito, de prevenir que o Ni coalesça e promover um caminho condutor para os íons o que adiciona uma condutividade mista ao material estendendo a região de tripla fase entre o anodo, reagente e eletrólito [14, 19]. Na Tabela 2.1 estão apresentados os principais tipos de anodo para PaCOS junto as suas condutividades elétricas.

Tabela 2.1: Principais tipos de anodo para PaCOS, Adaptado [19].

Materiais	Condutividade DC (S cm⁻¹)	Características
Sc _{0.1} Y _{0.1} Zr _{0.6} Ti _{0.2} O _{1.9}	0,14	Opera em alta temperatura
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Cr _{0.2} O ₃	0,5	Baixa condutividade
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Ru _{0.05} O	0,6	Caro
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{1-x} Ce _x Cr _{1-x} Ni _x O ₃	5,03	Deposita carbono
Sr _{0.88} Y _{0.08} TiO ₃	64	Alta temperatura de operação
CrTi ₂ O ₅	177	Caro
Ni-ZEI	250	Alta temperatura de operação
Ti _{0.34} Nb _{0.66} O ₂	340	Muito caro
LaSrTiO ₂	360	Não é compatível
Ni-SDC	573	Coqueificação
Ni-GDC	1070	Coqueificação e degradação do desempenho eletrônico
Cu-CeO ₂	5200	Melhora na condutividade eletrônica
Cu-GDCCrTi ₂ O ₅	8500	Bom CET e desempenho eletrônico

2.1.2.3. Catodo

O catodo é o componente da pilha a combustível onde o gás oxidante é reduzido. Ele possui uma região interfacial com o eletrólito e outra exposta ao ar/O₂ [20]. Desta forma, o oxigênio molecular flui e se adsorve a superfície porosa do catodo, sendo reduzido a íons O²⁻ ao aceitarem elétrons vindos do interconector. Essa redução pode acontecer em regiões diferentes, dependendo da natureza do material usado. Ela pode ocorrer na interface gás/eletrodo ou na interface gás/eletrodo/eletrólito também conhecida como região de tripla fase (RTF), Figura 2.4. Os íons de oxigênio reduzidos parcialmente ou totalmente são então transportados pelo material ou por caminhos na superfície para a RTF onde a redução completa ocorrerá. Depois disso os íons O²⁻ são transportados para o anodo, via eletrólito, para que o combustível possa ser oxidado [14].

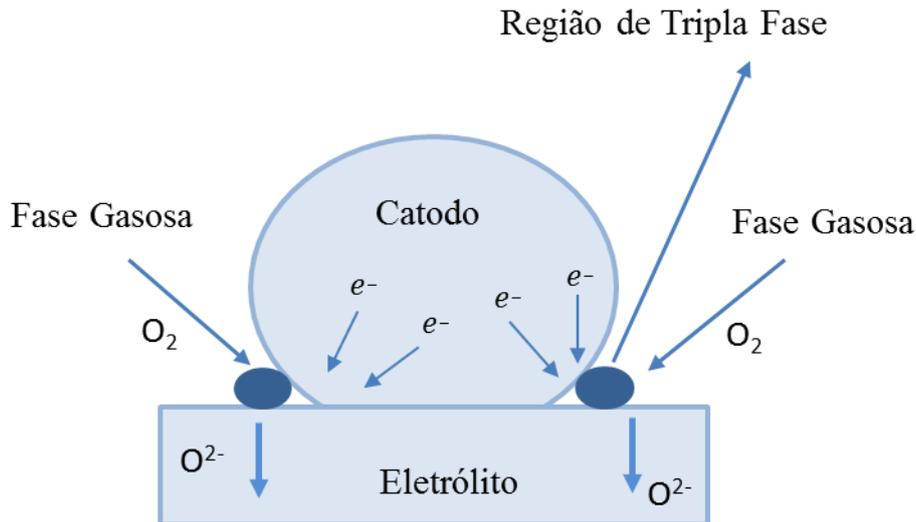


Figura 2.4: Ilustração da RTF em catodos. Adaptado [18].

Os requisitos que um catodo deve seguir são [20-21]: Alta condutividade eletrônica $>100\text{S/cm}$ em atmosfera oxidante (preferencialmente condutividade mista, eletrônico-iônica); CET compatível com o eletrólito e o interconector; Compatibilidade e estabilidade química com os outros componentes da pilha a combustível; Porosidade suficiente para que haja uma rápida difusão de O_2 do catodo até a interface catodo/eletrólito; estabilidade morfológica e mecânica e que seja viável economicamente.

O maior problema envolvendo o catodo é o envenenamento por cromo [22]. Visto que, espécies voláteis de Cr(VI) liberados pelo interconector metálico durante a operação da pilha a combustível vem sendo encontradas depositadas, especificamente, nos sítios ativos da RTF do catodo, e aleatoriamente na interface catodo/eletrólito [3, 23-24]. Todavia, a forma como esse processo ocorre, não é totalmente entendida, porém é evidente a degradação causada no catodo pelas espécies voláteis de Cr. O centro de pesquisa *Jülich (Forschungszentrum Jülich)* na Alemanha mostrou em seus testes que, houve uma degradação de 21% após 1000 horas de operação de uma pilha a combustível que tinha um catodo do tipo $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ (composição de catodo mais utilizada nas PaCOS) e um interconector metálico de Crofer 22 APU sem recobrimento [22, 25]. Porém já existem, em desenvolvimento, novos tipos de catodos mais tolerantes as espécies voláteis de Cr [3]. Na Tabela 2.3 são citados o CET e a condutividade eletrônica dos principais catodos utilizados nas PaCOSs.

Tabela 2.2: Principais tipos de catodo para PaCOS, Adaptado [20].

Composição	CET $\times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$	T ($^{\circ}\text{C}$)	$\sigma_e \text{ S cm}^{-1}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}$	11,8	900	300
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11,7	800	240
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	13	800	130
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	13,2	550	300
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	11,1	800	200
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	11,4	800	580

2.1.2.4. Interconector

O interconector é uma das principais partes da PaCOS, visto que, ele separa os gases combustíveis dos oxidantes, distribui esses gases pelos eletrodos, e promove a conexão elétrica entre as pilhas a combustível unitárias vizinhas. Além disso, ele também promove resistência mecânica e integridade ao empilhamento, dependendo da sua configuração [26-27]. Para que um interconector possa ser utilizado em tal aplicação, ele precisa seguir as seguintes especificações [3, 2, 28]:

- I. Alta condutividade eletrônica de forma a transportar a corrente pelas pilhas vizinhas sem muitas perdas;
- II. CET compatível com os outros componentes da pilha a combustível. Geralmente numa faixa de $10\text{-}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- III. Estabilidade química aos ambientes oxidantes e redutores da pilha a combustível, além de ser estável a um grande gradiente de pressão parcial de oxigênio formado entre o catodo e o anodo;
- IV. Compatibilidade química com os eletrodos e o eletrólito;
- V. É preciso ser denso e impermeável aos gases reagentes;
- VI. Ter boa condução térmica ($> 5 \text{ W/mK}$) para que o calor produzido no catodo possa ser conduzido até o anodo [28];
- VII. Ele precisa manter uma resistência especifica de área (REA) abaixo de $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ por toda vida útil da pilha a combustível (40.000 h) [3];
- VIII. Possuir um bom custo benefício em termos de matéria prima e fabricação.

2.2. Configurações de uma PaCOS

As pilhas a combustível de óxido sólido podem ser apresentadas em diversos formatos e configurações dependendo do projeto e aplicação a qual são destinadas. Sendo que cada formato resulta em caminhos de corrente diferentes que requerem ou incorporam diferentes configurações para a pilha a combustível. As pilhas a combustível podem ser configuradas em auto-suportadas e pilhas a combustível com suporte externo. Quando a pilha a combustível é auto-suportada, significa que um dos seus componentes principais (eletrólito ou algum dos eletrodos) é produzido de forma a se obter uma camada mais espessa, se tornando o componente estrutural, para que os outros dois componentes possam ser depositados sobre ele. Já em uma pilha com suporte externo os três componentes principais são produzidos em finas camadas e o componente estrutural se torna o interconector ou um substrato poroso [29]. Os tipos de configurações são descritos pela Tabela 2.3 e ilustrados na Figura 2.5.

Tabela 2.3: Características das configurações de uma pilha unitária. Adaptado [26].

Configuração da Pilha a Combustível	Vantagens	Desvantagens
Auto-suportadas	-Estrutura relativamente resistente suportada pelo eletrólito externo	-Alta resistência dada a baixa condutividade do eletrólito
Supportada pelo eletrólito	-Menos suscetível a falhas dadas a reoxidação do anodo Ni/ZEI e o catodo de LSM	-Requer uma alta temperatura de operação para minimizar as perdas ôhmicas
Supportada pelo anodo	-Anodo altamente condutor -Temperatura de operação mais baixa dado ao uso de um eletrólito mais fino	-Potencial reoxidação do anodo -Limitações no transporte de massa por conta de um anodo espesso
Supportada pelo catodo	-Problemas de redução no catodo -Temperatura de operação mais baixa dado ao uso de um eletrólito mais fino	-Baixa condutividade -Limitações no transporte de massa por conta de um catodo espesso
Suporte externo	-Menor temperatura de operação pelo uso de componentes mais finos para a pilha	-Oxidação do interconector -Limitações na configuração do campo de fluxo em função dos requisitos de uma pilha suportada
Supportada pelo interconector	-Estrutura mais resistente dado ao interconector metálico	
Substrato poroso	-Menor temperatura de operação pelo uso de componentes mais finos para a pilha -Uso potencial de materiais diferentes dos componentes da pilha para melhora das propriedades	-Incremento na complexidade dado a adição de novos materiais -Potenciais curtos elétricos com substrato poroso dado a superfície irregular

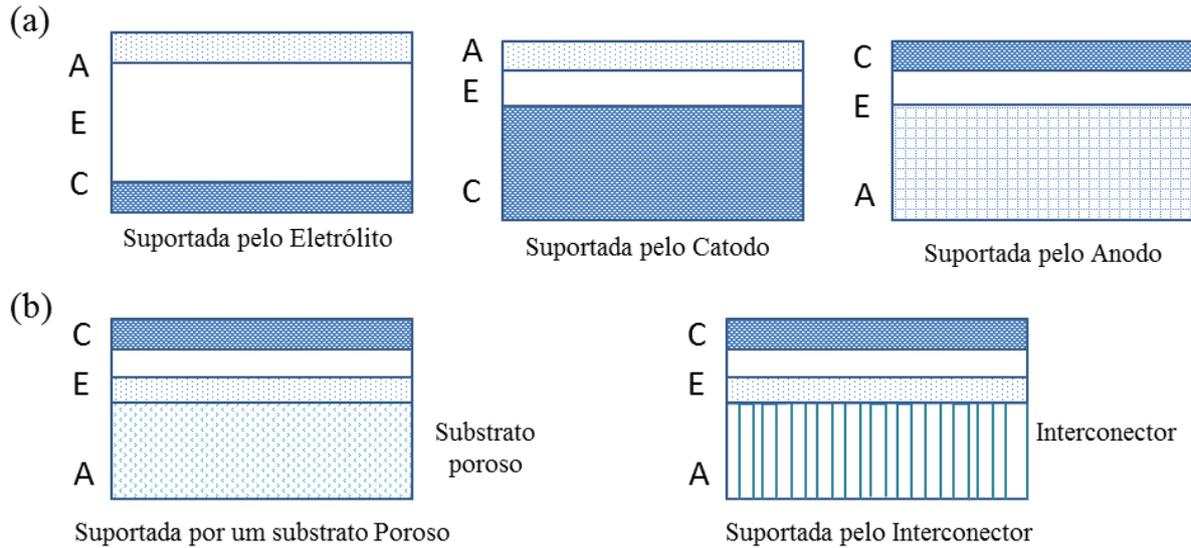


Figura 2.5: Tipos de configurações para uma PaCOS. A): auto-suportadas. B): suporte externo. Adaptado [29].

Dos tipos de configurações nos quais as PaCOS podem ser produzidas, os dois mais comuns são o formato tubular e o planar. Na configuração tubular, a pilha a combustível é conformada na forma de um único tubo, e tendo como empilhamento vários tubos “embrulhados” juntos. Esse tipo de PaCOS é geralmente auto-suportada pelo catodo sendo fechado em uma das duas extremidades. O anodo e o eletrólito são depositados na parte externa do tubo [29]. A PaCOS tubular tem como vantagens [19]: Alta eficiência energética; flexibilidade no uso de combustível, tais como hidrocarbonetos e seus derivados; pode oxidar CO em CO₂; não requer selante para o gás oxidante; adequada para aplicações de média a larga escala de até 2 MW. Apesar de todas essas vantagens, o formato tubular apresenta grandes perdas ôhmicas e uma baixa densidade de potência (0,2 W/cm²) dada aos longos caminhos de corrente, além de um alto custo de produção [3, 19]. A Figura 2.6 ilustra a configuração desse tipo de PaCOS.

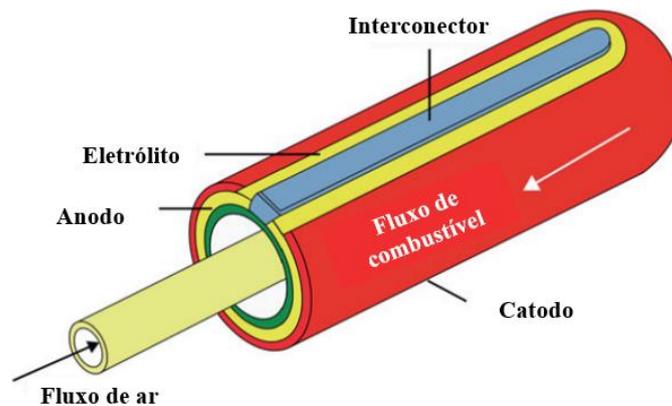


Figura 2.6: Ilustração da configuração de uma PaCOS tubular. Adaptada [3].

Uma PaCOS planar é configurada por pilhas a combustível unitárias em formato de placas finas conectadas em série. Os tipos mais comuns de placas são a retangular (ou quadrada) e a circular (conhecida como pilha botão). Todos os tipos de configurações exemplificados na Figura 2.5 são aplicados a ela [29]. O formato planar tem como vantagens [19]: baixo custo de produção e simples processo de fabricação; alta densidade volumétrica de potência, simples conexões elétricas em série; baixa polarização ôhmica dada à coleta perpendicular de corrente no empilhamento, e fácil remoção de calor. Já as suas desvantagens são [16]: dificuldade em se estabilizar mecanicamente no empilhamento; estresse mecânico, mesmo que moderado, pode levar a falha do empilhamento; depois de ligada, precisa de um tempo elevado para que comece a operar; precisa de selantes de alta temperatura para evitar o vazamento de gás. A configuração planar encontra-se ilustrada na Figura 2.2 no item 2.2.

2.3. Interconector Metálico

2.3.1. Avanços nos Materiais Interconectores: Do Cerâmico ao Metal

Dada a alta temperatura de operação de uma PaCOS, por muito tempo a escolha do seu tipo de interconector foi muito limitada, tendo a Cromita de Lantânio (LaCrO_3) como praticamente a única opção para esse tipo de aplicação. Por ser um óxido perovskita com propriedades refratárias (ponto de fusão $> 2400\text{ }^\circ\text{C}$) esse interconector trazia interesse pela sua alta condutividade eletrônica tanto em atmosfera redutora quanto oxidante, estabilidade no ambiente do combustível, e compatibilidade com os outros componentes da pilha a combustível [13]. Além disso, a LaCrO_3 pode ter a sua condutividade melhorada pela adição de dopantes tais como Mg, Sr (sítios A), Ca, Cu (sítios B) entre outros [30]. Porém, esses materiais têm grandes desvantagens tais como: a Cromita de Lantânio é um semicondutor acceptor de elétrons ou tipo *p*, e por isso, a sua condutividade cai com a diminuição da pressão parcial de oxigênio em vista da diminuição de cargas disponíveis; é um material caro por ser composto de lantânio que é um elemento de terras raras; dada a sua natureza cerâmica, a LaCrO_3 tem limitações nos métodos de produção e processamento, além de possuir baixas opções em termos de geometria das peças produzidas; também há uma grande dificuldade na sinterização de peças de LaCrO_3 com alta densidade, sendo esta, talvez, a sua maior desvantagem [16].

Com o desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias de fabricação para os componentes das pilhas a combustível de óxido sólido foi possível diminuir a temperatura de operação da PaCOS, graças a redução da espessura dos materiais utilizados como eletrólito que culminou com o desenvolvimento de novas configurações de pilhas a combustível (item 2.2). Esses avanços permitiram o decréscimo na temperatura de operação da PaCOS de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a

temperaturas entre 500 e 800 °C. Assim, foi possível a migração dos interconectores cerâmicos para os metálicos [6]. Por conta disso, o interesse no desenvolvimento de novos interconectores cerâmicos vem decrescendo nos últimos anos, e cada vez mais atenção tem sido dada aos interconectores metálicos. Desde o começo da última década, o número de publicações relacionadas com o desenvolvimento de materiais cerâmicos para interconectores é bem limitado. Além de haver poucos grupos de pesquisa no mundo que, atualmente, trabalham com pilhas a combustível de óxido sólido totalmente cerâmicas [28].

Não obstante, os interconectores metálicos apresentam diversas vantagens sobre os interconectores cerâmicos, pois estes possuem uma maior condutividade elétrica, e, principalmente, um custo bem reduzido. Além de algumas ligas possuírem um coeficiente de expansão térmica (CET) mais compatível com os outros componentes da pilha a combustível. Além disso, são mais fáceis e baratos de serem fabricados, são menos quebradiços, fáceis de serem usinados, e podem ser unidos por um número diverso de técnicas abrasivas e de soldagem [5-6, 28].

2.3.2. Seleção de Interconectores Metálicos

Segundo Quadackers *et. al.*, [31], um dos pioneiros no estudo de materiais metálicos como interconectores para pilhas a combustível, a principal desvantagem dos interconectores metálicos é o fenômeno de corrosão em alta temperatura. Isso leva a mudanças dimensionais e perdas na capacidade do material de absorver carga na sua seção transversal, como também à formação de uma camada de óxido na superfície do interconector que em geral possui baixa condutividade elétrica. Esse fenômeno é causado pela reatividade do interconector com as atmosferas de operação da pilha a combustível, seja no lado do catodo ou do anodo. A partir disso, o autor pontua que os metais nobres foram, em alguns casos, considerados como interconectores. Porém, por conta do alto custo e quantidade limitada, eles foram descartados para produção em larga escala e aplicações comerciais. Sendo assim, a atenção se voltou para ligas convencionais que são resistentes a altas temperaturas. A principal propriedade dessas ligas é a sua habilidade para formar camadas de óxido protetoras com uma taxa de crescimento suficientemente baixa, a fim de se manter os ataques oxidativos abaixo de um limite aceitável do ponto de vista de mudanças dimensionais e perdas na capacidade do material de absorver carga na sua seção transversal [31].

Com isso, o autor discorre que os primeiros tipos de ligas a serem considerados para a aplicação em interconectores metálicos seriam as ligas a base de Fe, Ni, ou Co com adição de Si ou Al. Porém esses tipos de ligas têm alguns problemas que impedem a sua utilização como

interconectores metálicos. Tanto as ligas de Si quanto as de Al formam camadas protetoras de óxido (Al_2O_3 e SiO_2) com baixa condução eletrônica. Além disso, as ligas de Si precisam de altas concentrações do mesmo para que sejam estáveis e, isso acaba por gerar uma fragilização do aço, o que seria um problema graças ao grande estresse mecânico existente no ambiente de uma PaCOS [31].

A partir dessas informações, o autor expõe que as ligas de alta temperatura a base de cromo são as mais adequadas para o desenvolvimento de interconectores metálicos. As ligas à base de cromo provêm menos proteção à corrosão/oxidação que os outros dois tipos de ligas citadas. Porém, a sua condutividade elétrica ($\sigma = 8,70 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, para o Crofer 22 APU [28]) na faixa de temperatura de operação da PaCOS é algumas ordens de magnitude maior que das ligas a base de silício e alumínio [31]. Com base nessas informações, estão descritas nas próximas sessões, os tipos de ligas a base de cromo e, de que maneira esses materiais se relacionam com os outros componentes da pilha a combustível.

2.3.3. Ligas à Base de Cromo

As ligas à base de cromo são classificadas como ligas ODS (*Oxide dispersion strengthened alloys*), que seriam ligas com elementos óxidos dispersos pela sua matriz, o que lhes confere maior resistência mecânica. Elas podem ser usadas para substituir a Cromita de Lantânio como interconector de uma PaCOS. Um bom exemplo de liga desta classe, é a *Ducrolloy* ($\text{Cr-5Fe-1Y}_2\text{O}_3$), sendo notável por ter um CET compatível com os outros componentes da PaCOS [32]. Essa característica da liga é apresentada na Figura 2.7, onde são plotados os CETs de alguns materiais em função da temperatura, usando o eletrólito de ZEI como comparação. Através do gráfico, observa-se que tanto o CET da liga $\text{Cr}_{-5}\text{Fe}_{-1}\text{Y}_2\text{O}_3$ quanto o da liga $\text{Cr}_{-0,4}\text{La}_2\text{O}_3$ (Outra liga à base de cromo), estão próximos ao CET da ZEI [7].

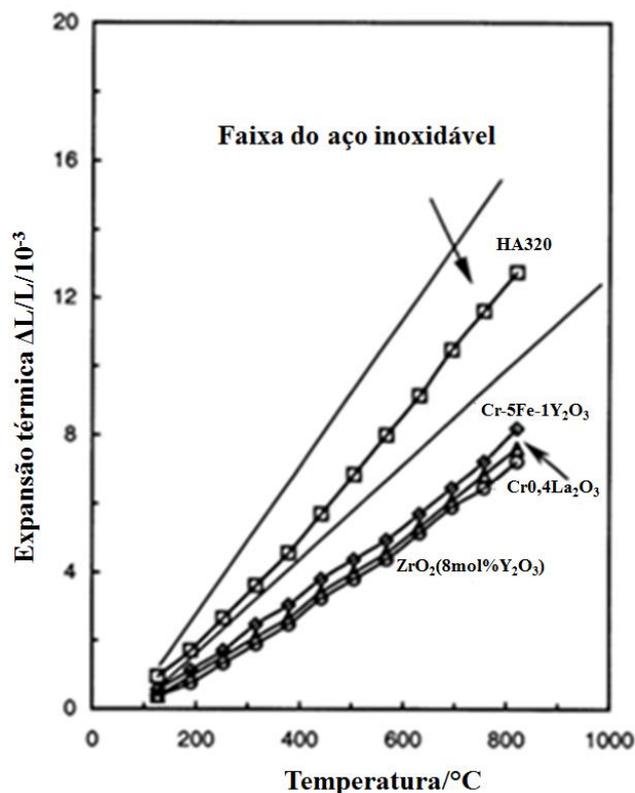


Figura 2.7: Comparação do CET de ligas à base de cromo com o eletrólito de ZEI e superligas [32].

Além disso, esses materiais apresentam maior resistência à oxidação e resistência mecânica quando comparados a outras ligas à base de cromo. Como foi apresentado no item anterior, o maior atrativo desse tipo de liga é a condutividade da camada de óxido de cromo. Porém, o alto teor de cromo presente nessas ligas, promove o envenenamento do catodo, além de favorecer o crescimento excessivo da camada de óxido, ocasionando uma pobre aderência com o substrato metálico e por consequência descamações [28]. Outra grande desvantagem desse tipo de liga está na sua produção. As ligas classificadas como *ODS* são, em geral, mais custosas e difíceis de serem produzidas, visto que, sua produção é baseada na metalurgia do pó para que os óxidos precipitados na matriz da liga metálica tenham uma boa dispersão por todo material [7, 16, 28]. A adição de pequenas quantidades de elementos reativos (*ER*), tais como *Y*, *La*, *Ce* e *Zr*, podem aumentar a resistência à oxidação, tal como melhorar a aderência da camada de óxido ao interconector [9]. Esse tipo de rota será melhor detalhado no item sobre recobrimentos metálico. Por último, é importante citar que o CET desse tipo de liga pode ser ajustado modificando as concentrações de ferro da liga [28].

2.3.3.1. Ligas à Base de Fe-Cr

O primeiro requisito para esse tipo de liga é que se tenha uma concentração de 17 a 25% de cromo [33]. Sendo que, essa porcentagem dependerá da temperatura de utilização, tratamento da superfície, adição de elementos formadores de liga e impurezas. Essa concentração conta-se com uma margem de segurança a fim de garantir a formação da camada protetora de Cr_2O_3 [33]. Entretanto, ligas com menores concentrações de cromo (entre 5 e 10%) tem sido, também, considerada, porém foi constatado que a baixa concentração de Cr reduz significativamente a resistência a oxidação da liga [16, 33-34]. Já em ligas que a concentração de Cr é menor que 5%, a matriz é predominantemente formada pelo Fe juntamente com precipitações de Cr_2O_3 e/ou a formação de espinélios de FeCr_2O_4 [16, 33].

Como foi citado anteriormente, as ligas à base de Fe-Cr estão entre as mais adequadas para a aplicação de interconectores metálicos em PaCOS, e elas podem ser subdivididas em quatro tipos principais: aços ferríticos; aços austeníticos; aços martensíticos; e aços endurecíveis por precipitação [16]. Porém, entre eles os aços ferríticos inoxidáveis são, em geral, os mais promissores uma vez que sua estrutura cristalina, cúbica de corpo centrado (CCC), como assinalado na Figura 2.8, é a que exibe um CET mais compatível com os outros componentes da PaCOS [16, 33].

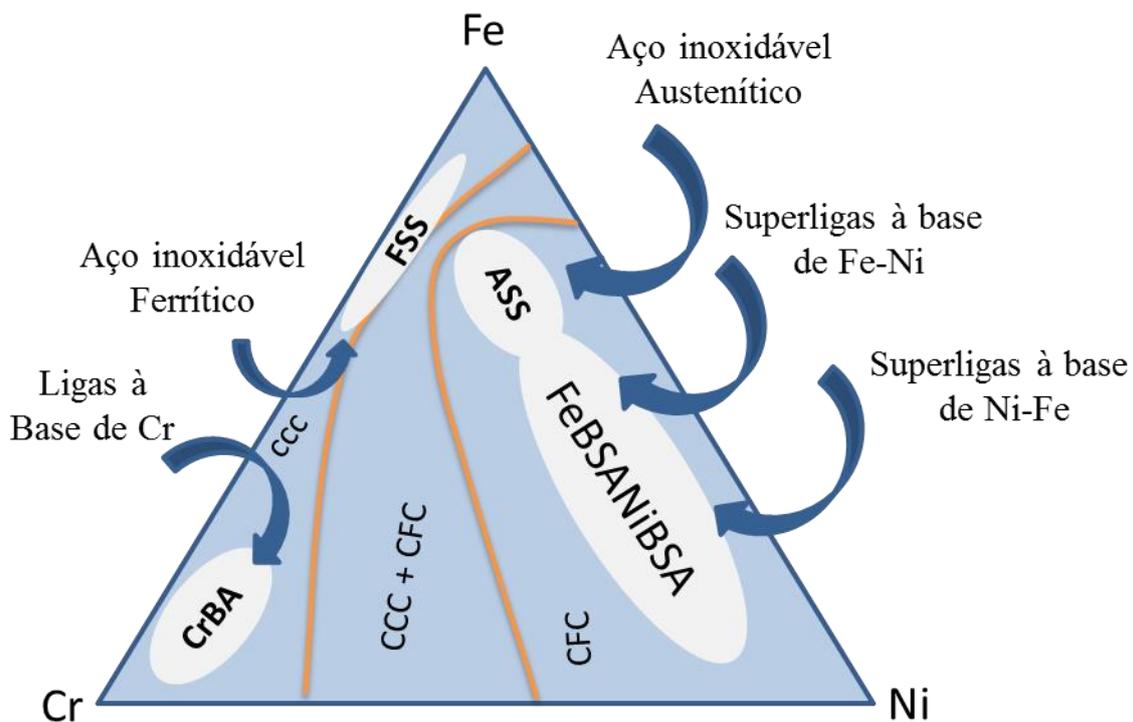


Figura 2.8: Esquematisação das fases dos modelos de ligas metálicas aplicadas como interconectores de PaCOS. Adaptado de [35]. Siglas: redes cristalinas cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC), aço sferrítico inoxidável (FSS) e austenítico inoxidável (ASS).

2.3.3.2. Ligas à Base de Ni-Cr

Em comparação com as ligas à base de Fe-Cr, as ligas à base de Ni-Cr são sempre mais resistentes à oxidação e apresentam uma condutividade elétrica satisfatória para camada de óxido. Uma concentração mínima de Cr, 15%, requerida para que se forme a camada de Cr_2O_3 acaba sendo menor que para os outros tipos de liga. Outras vantagens associadas a esse tipo de ligas são: mecanicamente mais resistentes; demonstram resistência à oxidação satisfatória em ambiente de H_2 umidificado; formação de camadas de Cr_2O_3 e espinélios de $(\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ ou somente de Cr_2O_3 [32].

No entanto, ligas como a *Haynes 242*, que contém baixo teor de cromo, desenvolvem uma dupla camada espessa de NiO sobre o substrato rico em cromo, o que preocupa em relação a sua resistência à oxidação e por consequência à um drástico aumento da sua *REA* [16, 32]. Não obstante, outros dois grandes problemas relativos a essas ligas à base de Ni-Cr é o seu alto CET e o seu alto custo [28].

2.3.5. Desenvolvimento de Ligas Otimizadas para PaCOS

Para superar os inconvenientes das ligas comuns que não possuem a composição adequada para a aplicação como interconectores metálicos de uma PaCOS, algumas ligas metálicas foram desenvolvidas especificamente para a aplicação em interconectores de PaCOS. As características gerais desses tipos de ligas são; redução de impurezas tais como Si e Al, e a adição de elementos reativos à composição das mesmas. Exemplos desses tipos de ligas são: o *Crofer 22 APU* desenvolvido pela *ThyssenKrupp VDM GmbH* e as ligas *ZMG 232* e *232L* que foram desenvolvidas pela *Hitachi Metals*. Todas estas ligas contêm em sua composição menores níveis de *C*, *S*, *P*, *Mn* e *Si* e maiores concentrações de *Cr* em comparação com os aços típicos anteriormente utilizados [17]. *Antepara et al.*, [33] fizeram uma comparação entre as ligas *Crofer 22 APU* e *ZMG 232* e substratos metálicos de Fe-Cr (70:30) sinterizados com 90% da densidade teórica. Esses autores avaliaram a resistência à oxidação e a *REA* desses materiais comparando as ligas densas aos substratos metálicos porosos. Para o teste oxidativo, utilizaram-se três discos de 38 mm de diâmetro para cada liga, os mesmos foram postos dentro

do forno a 800 °C em ar com umidade controlada sendo suspensos por fios de platina. O primeiro disco foi removido após 100h, o segundo após 200h, e o último após 1000h. Cada amostra foi pesada após ser retirada do forno [34]. Segundo *Antepara et al.*, os melhores resultados do teste oxidativo foram obtidos para o *Crofer 22 APU* de uma segunda batelada que continha menor concentração de Cr. A comparação entre o ganho de massa das duas bateladas de *Crofer 22 APU* e a liga *ZMG 232* são mostrados no gráfico da Figura 2.9 [34].

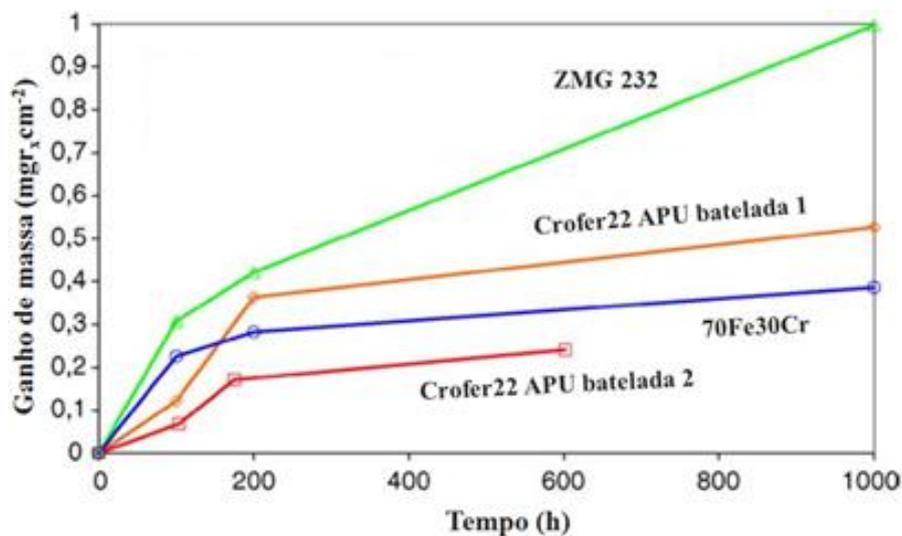


Figura 2.9: Ganho de massa, com o tempo de operação, para as amostras não porosas a 800 °C [34].

Em relação ao teste de *REA*, segundo *Antepara et. al.*, [33], esse foi comparado ao tradicional método de quatro pontas, ao método espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIE*) e a um método indireto que mede a resistência a partir da corrente aplicada (faixa de 4 – 1000 mA cm⁻²) e medindo a voltagem resultante. Os autores reportaram que o método indireto foi o que apresentou melhores resultados, em vista que, por ele, é possível obter os valores de *REA* durante o aquecimento e resfriamento das amostras. Sendo que, os melhores valores de *REA* foram obtidos para as duas bateladas de *Crofer 22 APU* e para a liga *ZMG 232* como são mostradas no gráfico da Figura 2.10.

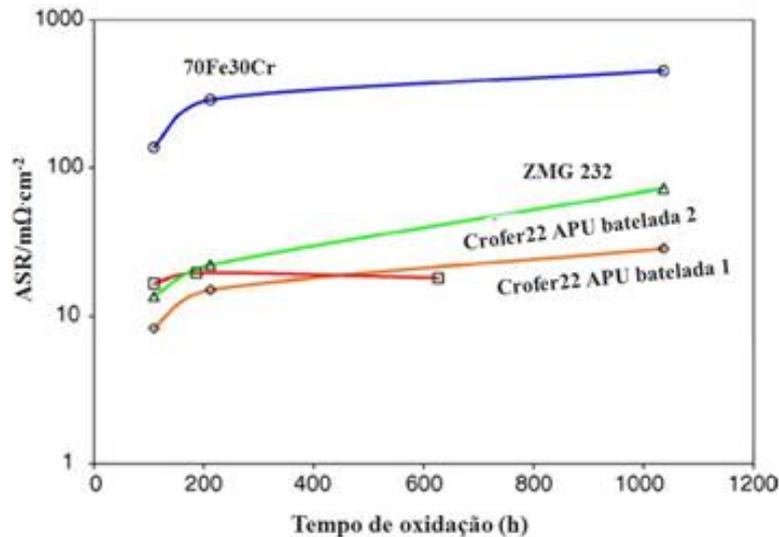


Figura 2.10: Gráfico da REA pelo tempo de oxidação a 800 °C. Adaptado [34].

A partir dos dados, *Antepara et. al.*, [34] concluiu que o *Crofer 22 APU* apresentou o melhor desempenho e que, as diferenças entre as bateladas 1 e 2 são meramente avanços nos processos de produção das ligas. Constataram-se, também, que os resultados da liga *ZMG 232* são explicados pela formação de uma camada de SiO_2 entre o substrato metálico e a camada de cromia (Cr_2O_3). Além disso, foi provada a superioridade das ligas desenvolvidas para aplicação em interconectores de PaCOS em frente aos aços inoxidáveis comuns [34].

Esses resultados são também corroborados por *Quadackers et. al.*, [31] que em investigações de uma série de aços ferríticos concluíram que há necessidade de desenvolvimento de novas ligas para aplicação como interconectores de PaCOS. Sendo que a liga do *Crofer 22 APU*, com base nos artigos encontrados na literatura, se apresenta como a melhor opção para esse tipo de aplicação [27, 34].

2.4. Problemas Relacionados aos Interconectores Metálicos

Ainda existem alguns problemas a serem resolvidos, enquanto à aplicação dos aços ferríticos inoxidáveis como interconectores de PaCOS, que incluem: (i) elevada taxa de oxidação; (ii) ocorrência de fragmentação da camada de cromia quando submetida aos ciclos térmicos; (iii) formação de espécies voláteis de Cr de alta valência na forma de CrO_3 , ou $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_2$ [16-17].

2.4.1. Ambiente de Operação da PaCOS

O primeiro passo no estudo e entendimento dos problemas relacionados aos interconectores é compreender em qual ambiente de operação, os mesmos, estão inseridos dentro de uma PaCOS.

As pilhas a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias, operam em faixa de temperatura de 750 a 850 °C podendo chegar a temperaturas práticas de 500 °C nos avanços mais recentes [36]. O vapor de água é a espécie gasosa mais comum, presente tanto no anodo quanto no catodo [37-38]. Mesmo que a sua concentração seja bem baixa no lado do catodo, ela é capaz de alterar o comportamento de oxidação do ar sobre o interconector metálico, o que ajuda a aumentar a concentração de espécies voláteis de cromo [28].

Já no lado do anodo, o vapor de água é um produto da oxidação do combustível e deve prevalecer como o componente principal do gás, especialmente perto do exaustor da pilha a combustível. Dada à baixa pressão parcial de oxigênio, o aumento das espécies voláteis de Cr não é geralmente um problema. Porém, a presença do vapor de água pode gerar formação interna de óxidos dificultando a formação da camada protetora de cromia [28].

Além disso, há a tendência de se diversificar o tipo de combustível usado na PaCOS, como por exemplo, hidrocarbonetos reformados, biogás, amônia e até H_2S . Porém, isso acarreta num aumento do número de potenciais mecanismos de degradação que precisam ser levados em conta durante a seleção dos interconectores [28].

2.4.2. Crescimento Excessivo e Fragmentação da Camada de Cromia

O crescimento da camada de cromia é um importante parâmetro a ser considerado nas aplicações em PaCOS dado as restrições dimensionais de um empilhamento. Além disso, conceitos de fraturas mecânicas que descreve a integridade da camada de cromia predizem que o início da fragmentação da camada depende da espessura crítica do óxido. Para a morfologia de uma dada camada, o seu rápido crescimento resultará em um menor tempo de vida útil da pilha a combustível devido o início da fragmentação da camada, o que tende a deteriorar o contato elétrico do interconector com o eletrodo e/ou impedir o fluxo de gás pelas passagens estreitas até a pilha a combustível [31].

Mesmo sem considerar a fragmentação e o aparecimento de trincas, o excesso no crescimento da camada de cromia levaria a um acréscimo na *REA* acompanhada da degradação do desempenho do empilhamento, o que, em geral, não é aceitável [16].

Imperfeições interfaciais relacionadas à interface metal/óxido também contribuem para o aumento da *REA*, visto que, elas reduzem a adesão óxido/metálico e a área de superfície

real de contato entre o metal e a camada de óxido e, conseqüentemente, aumenta a *REA* do interconector [17].

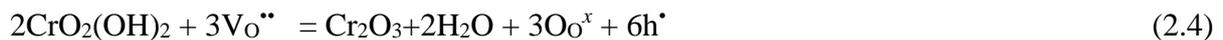
2.4.3. Envenenamento por Cromo

O envenenamento por cromo no catodo da PaCOS ocorre pelo transporte da fase gasosa do cromo provindo do material do interconector. O transporte de cromo ocorre através da formação de espécies contendo Cr^{6+} , tais como CrO_3 e $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, provenientes da vaporização da camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) no interconector [16].

O envenenamento por cromo é geralmente associado com a polarização catódica, e assim, tem sido atribuído à redução eletroquímica do gás contendo espécies de cromo para a formação de Cr_2O_3 no catodo. Isso pode ser mostrado pelas Equações abaixo utilizando a notação de *Kroeger-Vink* [39].



Se o CrO_3 for a espécie predominante contida no gás.



Se o $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ é a espécie predominante no gás.

Esse mecanismo eletroquímico é corroborado por aumento no envenenamento, aumento na polarização, aumento do tempo sobre corrente e com o aumento da densidade de corrente [39]. Essa redução dos gases, no qual estão contidas espécies ricas em cromo, e que também pode ocorrer quimicamente, vai acontecer preferencialmente na região de tripla fase. A deposição resultante pode bloquear os sítios ativos da superfície do eletrodo degradando o desempenho da pilha a combustível [16]. A Figura 2.11 exemplifica o mecanismo eletroquímico de redução das espécies contidas no gás. Nela está expressa onde ocorre o mecanismo da Reação (2.4) [39].

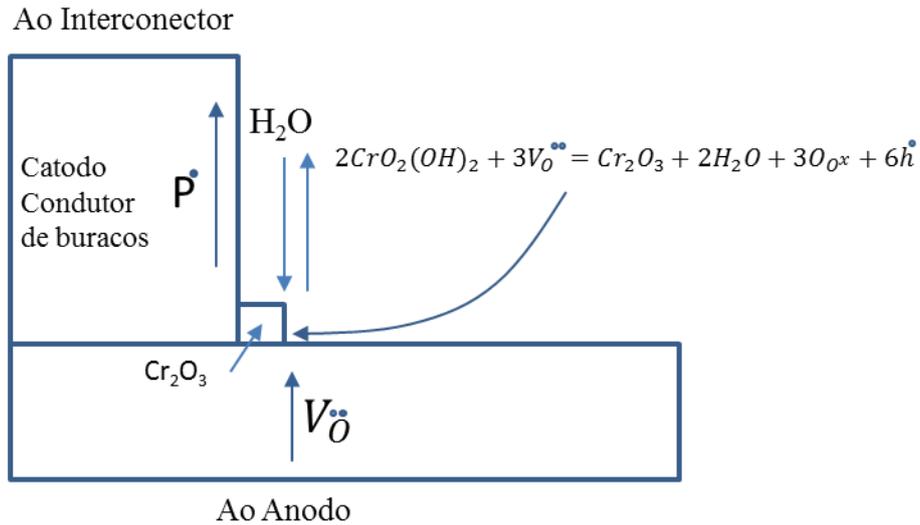


Figura 2.11: Deposição eletroquímica de Cr_2O_3 na região de tripla fase [39].

2.5. Cinética de Oxidação

Uma das preocupações primárias relativa à oxidação de metais é a taxa de progressão na qual a reação ocorre. Uma vez que o produto dessa oxidação permanece na superfície do material, a taxa da reação pode ser determinada medindo-se o ganho de peso por unidade de área em função do tempo [40].

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxido e da temperatura.

Existem três equações principais que exprimem a espessura (Y) da película formada em qualquer metal no tempo (t): linear, parabólica e logarítmica [41].

A Figura 2.12 representa esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação.

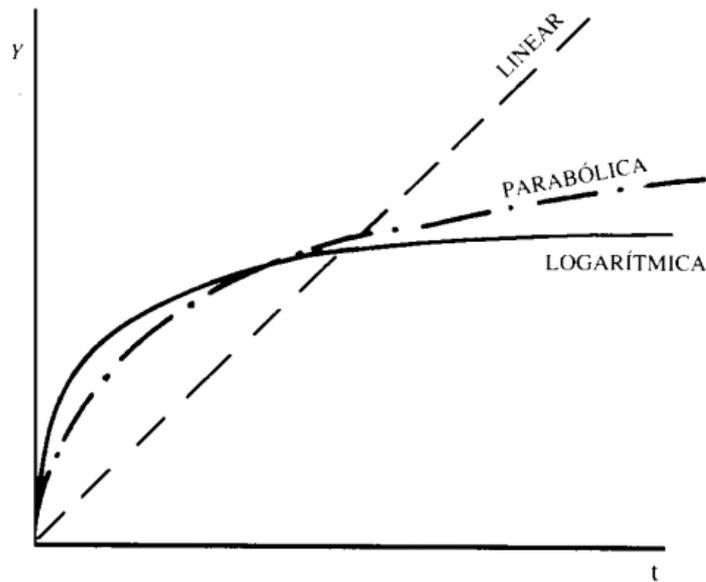


Figura 2.12: Curvas de oxidação [41].

Lei Linear

A lei linear é geralmente observada no caso em que a película de óxido que se forma é porosa, não protetora, e cresce de forma linear como descrito na Equação (2.5).

$$\frac{dx}{dt} = \rightarrow x = k_l \cdot t + C \quad (2.5)$$

Onde x é a espessura da camada de óxido, t é o tempo, k_l é a constante linear de oxidação e C é uma constante de integração. A taxa de oxidação linear é limitada pelas reações químicas nas interfaces gás-óxido ou metal-óxido [42].

Lei Logarítmica

A lei logarítmica vem sendo observada para camadas de óxido muito finas (geralmente menos que 100nm) que se formam a temperaturas relativamente baixas. A dependência do ganho de massa no tempo é logarítmica e tem a forma da Equação (2.6) [40].

$$W = K_4 \log(K_5 + K_6) \quad (2.6)$$

As constantes que aparecem na equação de oxidação, dependem da temperatura, em certos casos da pressão e em todos os casos da natureza do metal [41].

Lei Parabólica

O crescimento parabólico da camada de óxido é usualmente observado quando, densas camadas protetoras de óxido são formadas e, podem ser descritas pela Equação (2.7).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \rightarrow x^2 = 2K_p \cdot t + C \quad (2.7)$$

Onde k_p é a constante da taxa parabólica. No regime parabólico, essa taxa é limitada pela difusão do estado sólido pela camada de óxido e a taxa decresce no tempo devido ao aumento contínuo da espessura da camada de óxido, criando um longo caminho de difusão para as espécies migrantes. O pré-requisito para a taxa controlada pela cinética parabólica é que a superfície do metal já esteja coberta por uma camada contínua de óxido. Para tal, os estágios iniciais para a oxidação de um metal ou liga, não podem ser parabólicos [43].

O primeiro tratamento da cinética de oxidação parabólica foi feito por Carl Wagner em 1933. Ele propôs uma teoria para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos [17]. Tendo a taxa base sendo controlada pelo transporte de rede de íons e elétrons através da camada de óxido. O modelo de Wagner assume que a camada de óxido é densa, contínua e bem aderida ao substrato, que alterações nas fases de contorno são rápidas e acontecem em equilíbrio termodinâmico estabelecido entre ambas as interfaces, óxido-gás e óxido-metal, e localmente dentro do óxido [43].

A oxidação parabólica é característica de metais cuja relação entre os volumes de óxido formado e de metal consumido é maior que um, isto é, os que formam películas protetoras pouco porosas [41]. A espessura dessa película não aumenta significativamente com o passar do tempo, pois a presença do óxido dificulta a difusão iônica e eletrônica.

O crescimento parabólico também pode ser descrito de forma simplificada pela Equação (2.8).

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t \quad (2.8)$$

Onde Δm é o ganho de massa em gramas, A é a área da amostra em cm^2 , e t é o tempo de oxidação expresso em segundos e k_p é a constante parabólica de oxidação expressa em $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Algumas observações experimentais podem ser acrescentadas, como se segue:

- Os metais mais usados industrialmente tenderiam, com o crescimento da película, a ser oxidados sempre com velocidades menores. Entretanto, com o aumento da espessura da película sempre tende a fraturar e, de modo, geral, nos metais, à medida que a temperatura se eleva, o crescimento do óxido tende para a lei linear, quando o intervalo entre as fraturas diminui;

- Fraturas na película sempre tendem a ocorrer quando o metal é submetido a variações cíclicas de temperatura. As variações nas expansões e contrações térmicas, dos constituintes da película e do metal, deixam prever o aumento de possibilidade de fratura;

- As películas formadas sobre os metais são, em geral, plásticas em altas temperaturas. Em temperaturas intermediárias as películas, depois de certa espessura, fraturam-se, ocasionando um aumento na velocidade de oxidação;

- Quando mais espessa a película, menos aderente, e se desprende quando o material metálico é solicitado algum esforço, choques térmicos ou aquecimento a temperaturas em ocorrem transformações alotrópicas [41].

2.6. Recobrimento de Interconectores Metálicos

Como forma de contornar as desvantagens dos interconectores metálicos, estão sendo pesquisados e desenvolvidos recobrimentos protetores. As principais funções desses recobrimentos são: reduzir a cinética de crescimento da camada de óxido; aumentar a condutividade da camada de óxido; melhorar a adesão camada-metal e inibir a migração das subcamadas ricas em Cr_2O_3 para a superfície do óxido de cromo [6]. Para isso, os materiais usados como recobrimento precisam ter os mesmos requisitos que os interconectores em termos de expansão térmica, condutividade elétrica, custo e facilidade de produção. Além disso, visto que, o propósito do recobrimento é melhorar a resistência à oxidação e reduzir a evaporação do cromo, esse tipo de material precisa possuir baixo coeficiente de difusão para o cromo e íons óxidos [3]. Os recobrimentos são basicamente divididos em três tipos principais que serão descritos nos próximos itens.

2.6.1. Elementos Reativos (ER)

O recobrimento por elementos reativos (*ER*) consiste na adição de pequenas quantidades de elementos tais como Y, La, Ce, e seus óxidos, na forma de partículas dispersas próximo a superfície do substrato. Desta maneira, o recobrimento reduz de forma efetiva as taxas de oxidação do metal em alta temperatura, além de restringir a fragmentação da camada de óxido [44]. Além disso, os *ERs* podem melhorar significativamente a adesão do metal à camada cromia e reduzir a espessura da camada, diminuindo com isso a REA do interconector, que é diretamente proporcional. Os *ERs* são conhecidos como a primeira geração de recobrimentos protetores [37]. Porém, estes são normalmente finos e porosos, sendo ineficazes na retenção da difusão de Cr para a superfície da camada de óxido e assim prevenir o envenenamento dos outros componentes da pilha a combustível [44].

2.6.2. Perovskitas Condutoras

Perovskitas são materiais cerâmicos condutores do *tipo p* em um ambiente oxidante, sendo estáveis a baixas pressões parciais de oxigênio. A Figura 2.13 ilustra a célula unitária de

uma perovskita, sendo está representada pela fórmula geral ABO_3 , onde A é um cátion trivalente de um elemento de terras raras (La, Y ou Sr) e B é um cátion de algum metal de transição (Cr, Ni, Fe, Co, Cu ou Mn) [44].

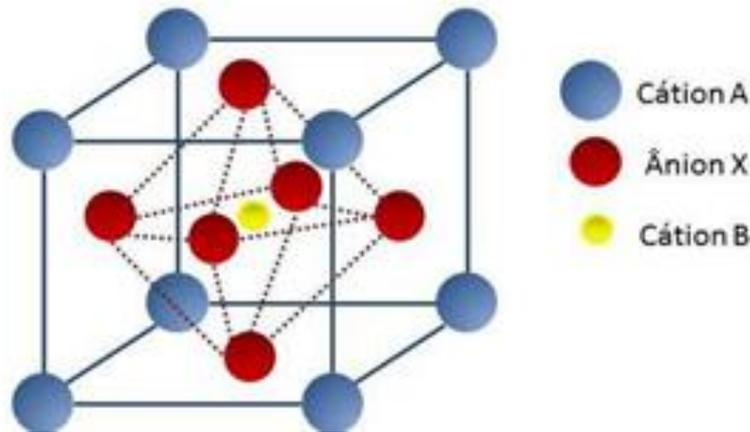


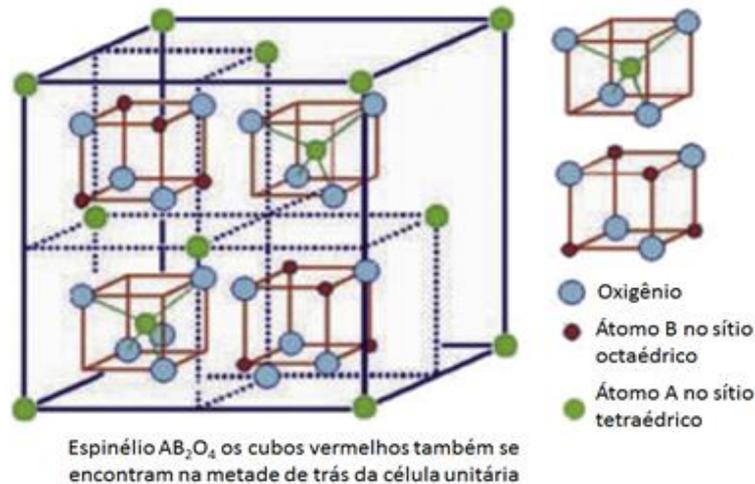
Figura 2.13: Estrutura cristalina de uma perovskita ABX_3 [45].

Como já mencionado, a condutividade desse tipo de material cai com a pressão de oxigênio, o que leva a formação de vacâncias de oxigênio promovendo o consumo de buracos eletrônicos. Em relação à dopagem, cátions de metais alcalinos terrosos com grande raio atômico (Sr, Ca) podem substituir os elementos de terras raras nos sítios A. Além disso, as perovskitas podem ser dopadas com aceptores de elétrons (Ni, Fe e Cu) nos sítios B. A dopagem pode ser muito benéfica em termos de condutividade, podendo aumentá-la em até duas ordens de magnitude. Outra característica do material que pode ser alterada pela dopagem é o CET. Além de serem condutoras eletrônicas e exibirem um CET compatível com os outros elementos da PaCOS, as perovskitas condutoras podem suprir o interconector com elementos reativos, tais como o La, crescendo uma camada de óxido e melhorando o comportamento de oxidação. A aplicação desse tipo de recobrimento pode diminuir a taxa de oxidação e melhorar a adesão da camada de óxido, e com isso, diminuir a *REA* [9].

Apesar das melhorias obtidas com esse tipo de recobrimento ainda há muitos estudos contraditórios em relação a retenção de Cr por esses filmes finos, essas discrepâncias podem ser explicadas por diferenças nas propriedades do pó precursor e nas técnicas de deposição o que leva a diferenças na densidade do recobrimento. Além disso, há também, dificuldades no processamento dos recobrimentos de perovskita, particularmente na obtenção de estruturas densas à temperaturas suficientemente baixas, visto que a porosidade é inerente desse tipo de material, sendo estas as suas maiores desvantagens [3], junto com a capacidade da perovskita de difundir íons de oxigênio [9].

2.6.3. Recobrimentos de Espinélio

Esse tipo de estrutura foi denominado a partir do mineral $MgAl_2O_4$, e a sua fórmula geral é AB_2O_4 , onde A e B são cátions bi e trivalentes respectivamente. A sua estrutura está demonstrada na Figura 2.14, que enfatiza a estrutura CFC dos íons de oxigênio; já os cátions ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos [46].



2.14: Estrutura cristalina do espinélio. Adaptada [44].

Esse tipo de recobrimento tem atraído bastante atenção dado a sua capacidade de suprimir as espécies voláteis de Cr provindas das camadas de óxido ricas em Cr_2O_3 . As propriedades dos espinélios podem ser modificadas a partir da escolha dos cátions A e B , também a partir da proporção desses cátions [44].

2.6.3.1. Espinélio de Manganês Cobalto

Os espinélios Mn-Co, em especial as composições $MnCo_2O_4$ e $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$, vem atraindo grande interesse devido sua alta condutividade elétrica ($60-80 \text{ S cm}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$), alta resistência à oxidação e CET compatível com as ligas ferríticas [47-48]. Além disso, eles possuem a capacidade de mitigar a evaporação de cromo em longo prazo nas condições de operação da pilha a combustível [49]. Na Figura 2.15, está representado o diagrama de fase do espinélio Mn-Co tendo a composição molar do espinélio de $MnCo_2O_4$ marcado em amarelo.

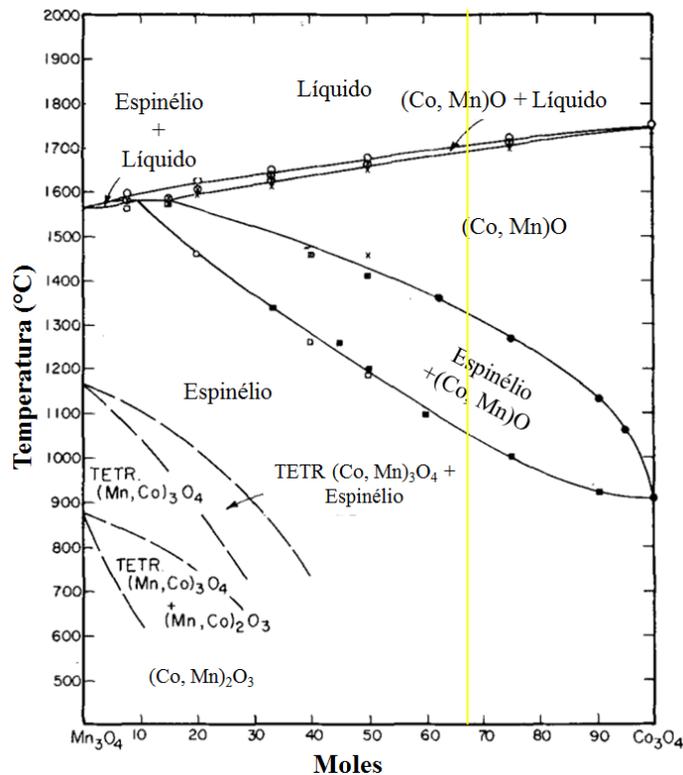


Figura 2.15: Diagrama de fase para os sistemas Mn_3O_4 - Co_3O_4 reportado por [50].

Talic e colaboradores [51] compararam três composições de revestimentos a base de Mn-CO; o $MnCO_2O_4$, $MnCo_{1,7}Cu_{0,3}O_4$ e o $MnCo_{1,7}Fe_{0,3}O_4$ tendo a liga metálica Crofer 22 APU como substrato. Os recobrimentos foram realizados pela técnica de deposição eletroforética. Os autores conduziram os experimentos, em relação à cinética de oxidação desses recobrimentos, em temperaturas de 700, 800 e 900 °C por 4000 horas. Para as duas temperaturas mais altas, os recobrimentos foram efetivos na redução da cinética de oxidação. Porém, esse efeito decaía para a temperatura mais baixa. Os autores reportaram que não foi possível concluir se os recobrimentos melhoraram efetivamente a resistência à oxidação do Crofer 22 APU no tempo de operação estipulado no experimento [51].

Neste mesmo estudo, *Talic et. al.*, [51] mediram a REA dos recobrimentos a 800 °C em atmosfera ambiente após de 4300 horas de operação. Para isso, os pesquisadores utilizaram placas de LSM como contato para simular a interação com o catodo no empilhamento de uma PaCOS. Os autores concluíram que, para os três recobrimentos a REA foi três vezes menor que aquela do Crofer 22 APU não recoberto, além de prevenir a difusão do cromo para o LSM. O recobrimento com o espinélio, $MnCo_2O_4$, apresentou a menor REA, $14 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, seguido pelo recobrimento dopado com cobre, $15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ e pelo dopado com ferro, $16 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Além disso, por extrapolação linear, os autores concluíram que a REA dos três recobrimentos após o tempo

de operação de 40000 h (vida útil de uma PaCOS), estaria abaixo do limite máximo de $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ permitido para os interconectores metálicos [51].

2.6.3.2. Espinélio de Cobre Manganês

Diferente dos espinélio de Mn-Co, existem poucas informações na literatura sobre o espinélio de Cu-Mn, porém o sistema $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ também é interessante graças a alta condutividade de seus compostos e CET compatível com as ligas metálicas usadas como interconectores de PaCOS.

Petric e Ling [52] estudaram as propriedades elétricas e térmicas de diversos espinélios binários contendo Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. Eles descobriram que os espinélios contendo Fe possuíam o CET mais próximo aos aços ferríticos inoxidáveis ($\sim 11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Os CETs dos outros materiais foram avaliados entre 7 e $9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e os únicos que se comportaram de maneira diferente foram os sistemas Cu-Mn ($12,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e Mn-Co ($9,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Coincidentemente, esses sistemas alcançaram os maiores valores de condutividade elétrica com os espinélios MnCo_2O_4 (60 S cm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) e o $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (225 S cm^{-1} a $750 \text{ }^\circ\text{C}$).

Hosseini *et. al.*, [12] depositaram o espinélio $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ em um pedaço circular de aço ferrítico inoxidável do tipo AISI 430. Eles constataram que após 500 horas de oxidação a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ houve a formação de uma região mista entre o espinélio e a camada de cromia o que diminuiu a difusão de cromo por essa camada e por consequência a diminuição do crescimento da escala de cromia. Eles avaliaram que após esse tratamento térmico de 500 horas, as amostras de AISI sem recobrimento apresentaram uma REA de $63,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ enquanto as amostras recobertas apresentaram um valor de $19,3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ representando uma redução de $\sim 70\%$. Também foi estimado uma condutividade elétrica em torno de 140 S cm^{-1} .

Sun e Wang *et. al.*, [53-54] estudaram os efeitos da deposição do sistema $\text{CuMn}_{1,8}\text{O}_4$ em redes de Crofer 22H e em pastilhas de Crofer 22 APU. Para isso, as amostras depositadas foram submetidas à teste oxidativo a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, onde não foi constatado perda de desempenho após diversas horas de operação.

2.7. Técnicas de Deposição do Recobrimento

A escolha da técnica de deposição depende do tipo de recobrimento, da morfologia de superfície almejada e do orçamento do projeto. Várias técnicas de deposição são empregadas na produção de diferentes composições de espinélios [47]. Na Tabela 2.5 estão descritas as vantagens e desvantagens das principais técnicas de deposição.

Tabela 2.4: Vantagens e desvantagens das técnicas de deposição. Adaptado [9].

Técnica de deposição	Vantagens	Desvantagens
MOCVD	-Aplicável para revestimentos cerâmicos	-Revestimentos finos, não uniformes.
Rf magnetron sputtering	-Aplicável para revestimentos cerâmicos	-Alto custo -Depende da linha visada -Revestimento poroso, trincas.
Deposição por laser pulsado (DLP)	-Aplicável para revestimentos cerâmicos	-Alto custo -Depende da linha visada
Recobrimento por pasta (<i>Slurry coating</i>)	-Simples	-Revestimentos porosos, não uniformes.
Deposição por imersão (<i>Dip coating</i>)	-Simples	-Revestimentos porosos, não uniformes.
Serigrafia	-Simples	-Revestimentos porosos, não uniformes.
Plasma spraying	-Possibilidade de revestimentos cerâmicos densos	-Depende da linha visada
Eletrodeposição	-Simples -Aplicável a formas complexas	-Dificuldade na deposição de Mn
Eletrodeposição de compósitos	-Simples -Aplicável a formas complexas -ERs podem ser adicionados à camada protetora	-Dificuldade na deposição de Mn
Deposição anódica	-Simples -Aplicável a formas complexas	-Revestimento com espessura limitada -Baixa adesão

Entre as técnicas apresentadas, a técnica de deposição por imersão se sobressai, dado a sua facilidade no controle da composição do depósito e na microestrutura. A deposição sobre o substrato pode ser realizada em baixas temperaturas com uma boa adesão ao substrato [55]. A Figura 2.16 representa de forma esquemática o processo de deposição por imersão.

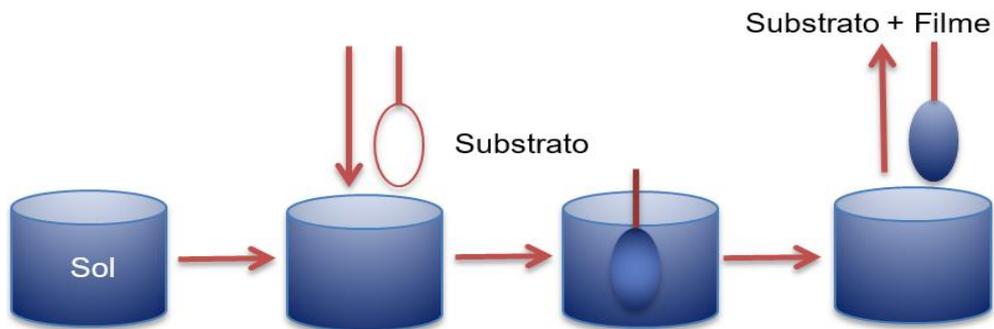


Figura 2.16: Esquema de deposição do filme pela técnica de deposição por imersão, adaptado de [55].

Segundo Conceição [55], os parâmetros que influenciam na microestrutura do filme depositado por imersão são; o tamanho e o estado de agregação das espécies em solução antes da deposição do filme. Onde o volume de poros pode variar entre 0 a 65%, o tamanho dos poros pode ser inferior a 0,5 nm ou maior que 5 nm e a área superficial pode variar entre 1 a 250 m²/g.

Xu *et. al.*, [22], utilizou a técnica de deposição por imersão na deposição de filmes de espinélio Mn-Co dopados com cobre ($\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$). Esses autores reportaram que a dopagem do espinélio Mn-Co com cobre favorece a melhor compatibilidade com o substrato metálico (Crofer APU 22) e que a temperatura de sinterização do filme pode ser diminuída.

Segundo esses autores [22], para o processo de recobrimento, os substratos de Crofer APU 22 foram lixados com lixas d'água até grana #1200, seguidos por limpeza em banho ultrassônico em acetato e álcool. Já a preparação da suspensão para a deposição por imersão, foi feita utilizando o espinélio $\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$ na forma de pó misturado com etanol e agentes ligantes em um moinho de alta energia.

A partir da discussão de seus resultados, Xu e colaboradores [22], concluíram que com a redução da temperatura de sinterização de 800 °C para 750 °C houve uma maior compatibilidade entre o filme depositado e o substrato metálico. O teste da REA para um tempo de 553 horas a 750 °C se mostrou favorável tendo um resultado de 16 mΩ cm². O filme de $\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{1,35}\text{Co}_{1,35}\text{O}_4$ mostrou alguma porosidade estando relacionada à técnica de deposição, como relatado por Conceição [55], representado na Figura 2.17.

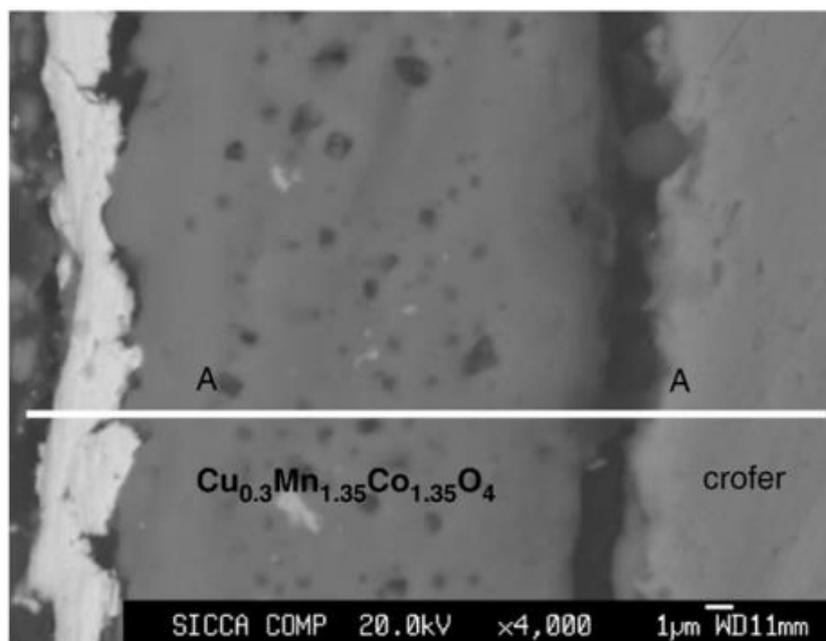


Figura 2.17: Micrografia feita em MEV da sessão transversal do sistema recobrimento sobre o substrato [22].

2.8. Aprendizado de Máquina

A simulação experimental por aprendizado de máquina veio como alternativa a caracterizações que não puderam ser realizadas no material, assim como a medição da condutividade elétrica do mesmo. Com base nisso, a modelagem estatística se utilizando do poder dos algoritmos de aprendizagem foi uma alternativa interessante para se entender como que as diversas características, tais como a de síntese, deposição, estequiometria do filme, influenciam na variável a ser predita.

Segundo Gerón [56], o aprendizado de máquina é a ciência (e a arte) de programar computadores de uma forma que eles possam aprender com dados.

Uma definição, mais técnica diz que:

Um programa de computador é dito por aprender por uma experiência E em respeito a uma tarefa T e a uma medição de desempenho D , se o desempenho em T , medido por D , melhora com a experiência E [57].

Um bom exemplo de aprendizado de máquina é o filtro de *spam* nos provedores de e-mail. É um programa que consegue aprender como identificar um *spam* a partir de e-mails exemplos (identificados por usuários) e exemplos de e-mails regulares. Os exemplos usados pelo sistema para aprendizado são conhecidos como conjuntos de dados de treino. Cada exemplo de treinamento é conhecido como uma amostra de treino. Nesse caso, a tarefa T é identificar se um novo e-mail é um *spam*, a experiência E são os dados de treino e o medidor de desempenho D precisa ser definido; por exemplo, pode ser usado a taxa de e-mails

classificados corretamente. Sendo este indicador de performance conhecido como acurácia e é geralmente usado em tarefas de classificação [56].

2.8.1 Tipos de Aprendizado

Existem diferentes tipos de sistemas de aprendizado de máquina, de forma que, é interessante classificá-los em categorias maiores [56].

- Se eles são ou não treinados com supervisão humana (supervisionado, não supervisionado, semi-supervisionado e aprendizado por reforço);
- Se eles podem ou não aprender de forma incremental e contínua (aprendizado online versus em lotes);
- Se o trabalho simplesmente consiste em comparar novos dados com já conhecidos, ou em detectar padrões nos dados de treinamento e construir um modelo preditivo, bem como os cientistas fazem (aprendizado baseado em instância versus baseado em modelo).

Para o desenvolvimento deste trabalho usou-se como base o sistema de aprendizado supervisionado. O qual, consiste em treinar o modelo com exemplos do que se deseja prever, o que neste caso é o valor numérico da condutividade elétrica do espinélio CuMn_2O_4 .

Essa revisão teve como objetivo dar um panorama geral sobre as PaCOS e como novos sistemas cerâmicos podem ser aplicados na proteção contra a oxidação dos interconectores metálicos utilizados neste dispositivo utilizando tanto a abordagem experimental quanto a modelagem computacional. Na próxima sessão, estão descritos os materiais, o método de síntese, preparação e deposição de suspensão, assim como as caracterizações utilizadas neste trabalho para a produção do sistema de espinélio $(\text{Cu, Mn})_3\text{O}_4$, o qual foi escolhido devido sua alta condutividade elétrica e disponibilidade de material no laboratório.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O fluxograma apresentado na Figura 3.1, mostra sequencialmente todo o processo utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho. Inicialmente, foi realizada a síntese e caracterização do pó catalisador espinélio $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{O}_4$. De posse desse catalisador, foi produzida uma suspensão cerâmica. Paralelo a isso, realizou-se a preparação do substrato metálico, o qual foi subsequentemente recoberto, pela suspensão cerâmica, através da técnica de deposição por imersão. Após esse procedimento as amostras passaram por um processo de secagem com subsequente sinterização. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por MEV, análise de porosidade por processamento de imagem, raios X e através de ensaios oxidativos. A partir dos ensaios oxidativos foi realizada uma simulação computacional para melhor entender o comportamento da liga, com e sem recobrimento, para tempo de operação de 1000 horas. Além disso, para complementar os estudos, foi realizado uma simulação da condutividade do material por aprendizado de máquina.

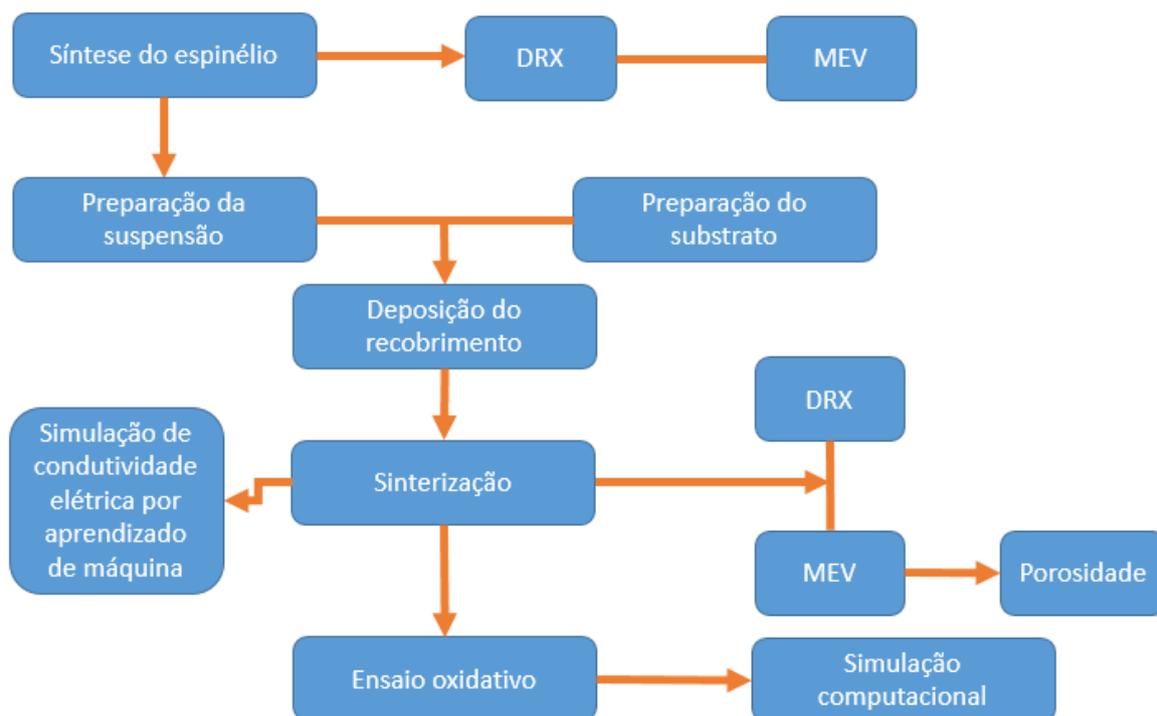


Figura 3.1: Fluxograma do trabalho.

3.1. Liga1LabH2

O material utilizado como substrato para a deposição dos filmes do sistema de espinélio $(\text{Cu, Mn})_3\text{O}_4$, é uma liga de aço ferrítico inoxidável a base de cromo e resistente a temperaturas em torno dos 800 °C, de fabricação própria do Laboratório de Hidrogênio (LabH2-Coppe/UFRJ), nomeada aqui como **liga1LabH2**. As dimensões dessas amostras são em formato de disco com 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A composição da **liga1LabH2** está descrita na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição do Aço, liga1LabH2

Elemento	C	Ce	Nb	Mn	Cu	Fe	Cr
Composição em % de massa	0,004	0,1	0,2	0,6	0,2	76,696	22,022

3.2. Recobrimento

3.2.1. Preparação do Substrato Metálico

Com a composição dos substratos já definidas e devidamente estudadas em trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Hidrogênio [58]. Desta forma, fez-se necessário somente a produção e preparação das amostras, não sendo mandatório caracterizá-las. Para isso, preparou inicialmente as misturas dos pós metálicos de acordo com a tabela 3.1, sendo subsequentemente submetidos a uma prensagem uniaxial numa matriz de aço 1045 temperado com 20 mm de diâmetro gerando um corpo compactado verde. As amostras foram então submetidas a tratamento térmico (1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min por 120 minutos), condições previamente definidas nos trabalhos anteriores do LabH2 [58]. De posse dos substratos, eles foram devidamente lixados em lixas com gramatura de 120, 320, 600 e 1200, e depois polidos. Procedimento realizado no laboratório de multiusuário de práticas metalográficas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM). Após esse processo, as amostras foram limpas em álcool utilizando um aparelho de ultrassom (Ultracleaner 1650/ UNIQUE), por 15 minutos.

3.2.2. Síntese do Espinélio CuMn_2O_4

Os espinélios a base de $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ foram sintetizados na forma de pó pelo método Citrato Amorfo. Esse procedimento consiste em uma reação química entre o nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), o nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) e o ácido cítrico ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que foram diluídos separadamente em água deionizada em proporções estequiométricas (1:2 em proporção de Cu:Mn) e depois misturados. Após esse procedimento, a solução foi neutralizada com hidróxido de amônio (NH_4OH) e colocada em agitação e aquecimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ até que fosse obtido um gel. Com a formação do gel, ele foi mantido, por aproximadamente 2 horas sobre a bancada para finalizar a secagem, sendo subsequentemente levado ao forno por 6 h a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em uma rampa de temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. O material obtido foi cominuído manualmente para a obtenção do pó. Subsequente, para cristalização da fase CuMn_2O_4 , o pó produzido foi calcinado à $900\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente, conforme o estudo da temperatura de calcinação feito por Afrian *et al.* [59]. A influência do tempo de calcinação na cristalinidade do espinélio sintetizado foi avaliada e, para tal, três tempos de calcinação foram propostos: 6, 12 e 18 horas. Após a calcinação as amostras foram caracterizadas a fim de verificar se a composição formada está correta.

3.2.3. Preparação da Suspensão Cerâmica

As suspensões foram preparadas através da mistura de 60% m/m do pó espinélio CuMn_2O_4 com 40% m/m de aditivos orgânicos. Sendo 18,27% m/m de cada solvente álcool etílico (99% -PRÓQUIMIOS) e Xilol (SIGMA ALDRICH), com 2,5% m/m de dispersante (trietilfosfato 99% (SIGMA ALDRICH)).

Essa mistura foi então processada em um moinho planetário de bolas de alta energia (*Retsch PM40/ RETSCH*) em copo de moagem para suspensões cerâmicas com sete corpos de moagem, dada a quantidade dos materiais, por 8 horas a 250 rpm.

3.2.4. Deposição da Suspensão Cerâmica

Nesta etapa, a suspensão foi depositada sobre o substrato metálico através da técnica de deposição por imersão. Para a realização desse procedimento, as suspensões cerâmicas produzidas foram colocadas em um Becker, onde com o auxílio de uma pinça os substratos metálicos foram mergulhados na suspensão cerâmica, com ângulo de 90° em relação ao Becker, por 10 segundos. As amostras foram então retiradas do recipiente, sendo visível a formação do filme sobre a superfície do substrato metálico. Após essa verificação as amostras foram deixadas a temperatura ambiente por cerca de 5 minutos para que pudesse ocorrer a secagem espontânea do filme, visto que, os aditivos são à base de álcool.

3.2.5. Sinterização do Filme Depositado

A sinterização do espinélio sobre o substrato metálico foi realizada em duas etapas subsequentes:

1. Vinte horas em ambiente redutor (Ar/H₂ 4%) a 800 °C com rampa de 3°C/min seguido de
2. Cem horas em ambiente oxidante a 800 °C com rampa de 3°C/min.

O uso dessas duas atmosferas tem o objetivo de melhorar a densificação do filme depositado. A primeira etapa serve para que os grãos do filme de óxido depositado, já agora organizados como um filme, possam ser reduzidos a partículas metálicas. Na segunda etapa, essas partículas metálicas são reoxidadas para formação de um filme mais denso e homogêneo [53].

A necessidade de se ter uma etapa de oxidação com longo tempo de duração, destina-se a dar tempo suficiente para que os átomos de cobre se anexem à rede cristalina do óxido de manganês [59].

3.3. Caracterizações

3.3.1. Caracterização Estrutural

Após a síntese e calcinação a 900 °C para os tempos de 6, 12 e 18 horas, o pó espinélio CuMn₂O₄ foi caracterizado quanto a sua estrutura cristalina, através de análise difração de raios X (DRX) (Equipamento de raios X do laboratório multiusuário do PEMM), a fim de identificar as fases cristalinas. Os difratogramas obtidos foram refinados utilizando o *software FullProf* para que se tivesse um melhor entendimento das fases formadas e de suas proporções estruturais utilizando o programa *XFIT* para análise do tamanho dos cristalitos pelo método dos parâmetros fundamentais [60].

3.3.2. Caracterização Morfológica

A análise morfológica foi feita a partir de avaliação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no laboratório multiusuário do PEMM.

Para as amostras já sinterizadas, as caracterizações microestruturais, por MEV, foram realizadas para obter informações sobre a aderência do espinélio ao substrato metálico, porosidade, espessura da camada de espinélio, assim como, avaliar o crescimento da camada de cromia após os testes de oxidação. Além da identificação dos elementos presentes na amostra por análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e a diferença das fases presentes por micrografias feitas por feixe de elétrons retroespalhados. As duas últimas análises

puderam ser utilizadas para corroborar os resultados obtidos pelas análises de DRX. Para análise da porosidade da camada de espinélio depositada sobre o substrato **liga1LabH2**, foi utilizado o programa *ImageJ* analisando a fração de fase recoberta versus a fração de fase sem recobrimento como descrito na literatura [61].

3.3.3. Ensaio de Oxidação

Para a realização desses ensaios, as amostras sinterizadas foram submetidas a ciclos térmicos, em ambiente oxidante, por um tempo de permanência de 50 horas a 800 °C com rampa de aquecimento de 3°C/min, sendo retiradas em intervalos 10 horas para pesagem. Esse procedimento foi realizado a fim de avaliar a evolução do crescimento da camada de cromia, visto que, a variação de peso das amostras indicaria o quanto que a camada cresceu de um ciclo para outro. Esse ensaio tem como objetivo simular como esse recobrimento se comportaria em operação real de uma PaCOS.

3.3.3.1. Simulação Computacional

Devido ao panorama mundial de pandemia por Covid-19 e as restrições de isolamento social impostas no começo da pandemia. O teste oxidativo, que já estava em andamento, teve de ser paralisado. Com isso, foi planejada uma simulação computacional com objetivo de complementar os dados experimentais a partir de dados da literatura.

A partir das variáveis, peso e tempo, obtidas, foram realizados dois estudos:

1. Determinação da constante cinética de oxidação para os dados experimentais das amostras com e sem recobrimento protetor;
2. Parametrização com os dados da literatura.

A constante cinética de oxidação dos substratos com e sem recobrimento foi determinada com base na equação 2.8 como reescrita abaixo:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t \quad (2.8)$$

Os dados de peso e temperatura foram imputados na função *polyfit* nativa da biblioteca *numpy*, utilizada para cálculos científicos na linguagem de programação *python* [61]. Esta função retorna os coeficientes polinomiais da função imputada. Sendo k_p o coeficiente angular da equação 2.8.

Para a atividade descrita em 2., a equação 2.8 foi manipulada para criação de um algoritmo que extrapolasse a variação de peso das amostras para um tempo de 3000 horas de oxidação. Para isso foram usados os k_p s determinado para as amostras por meio da função *plyfit*, como descrito em 1., sendo comparados às constantes cinética de oxidação encontradas na literatura para um maior embasamento do estudo. As constantes encontradas na literatura também foram utilizadas como parâmetro na extrapolação dos dados.

Os códigos e implementações utilizados nesta sessão, estão mais bem detalhados no anexo 1 desta dissertação.

3.3.4. Previsão da Condutividade do Espinélio CuMn_2O_4 Através de Algoritmo de Aprendizado de Máquina

Os dados utilizados nessa análise foram coletados e catalogados a partir de trabalhos encontrados na literatura [3-6, 10, 12, 22, 25 63-79]. Com isso, foi construída uma base de dados, na qual, a Tabela 3.2 representa os três primeiros materiais catalogados e a Tabela 3.3 contém a descrição de cada variável da tabela. Informações mais detalhadas tanto sobre a base de dados quanto sobre o modelo, estão disponibilizadas no Anexo 2 desta dissertação.

É importante salientar que os valores *nan* encontrados na tabela, são valores faltantes, que durante o processamento das informações, foram substituídos pelos valores “*no deposition*” e “*no substrate*” dependendo da variável a qual eles se referiam.

Tabela 3.2: Tabela de dados transposta com os três primeiros espinélios catalogados. Tabela retirada do código em *Python*.

index	0	1	2
material	Mn1.2Cr1.8O4	Mn3O4	MnFe2O4
sp-production	solid-state	solid-state	solid-state
substrate	nan	nan	nan
op-temperature	800	800	800
deposition	nan	nan	nan
Cu	0.0	0.0	0.0
Mn	1.2	3.0	1.0
O	4	4	4
Co	0.0	0.0	0.0
La	0.0	0.0	0.0
Sr	0.0	0.0	0.0
Cr	1.8	0.0	0.0
Fe	0.0	0.0	2.0
conductivity	0.02	0.1	8.0
cte	6.8	8.8	12.5
kp	nan	nan	nan
references	[52]	[52]	[52]

Tabela 3.3: Descrição das variáveis.

Material	Espinélio catalogado
sp-production	Técnica de síntese utilizada
substrate	Substrato utilizado na deposição
op-temperature	Temperatura de operação (°C)
deposition	Técnica de deposição empregada
Cu, Mn, O, La, Sr, Cr, Fe	Contagem dos elementos identificados
conductivity	Condutividade apresentada ($S.cm^{-1}$)
cte	Coefficiente de expansão térmica (K^{-1})
kp	Constante cinética de oxidação ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
references	Referências bibliográficas

A partir dessas informações o modelo foi dividido em três partes:

1. Análise exploratória dos dados;
2. Preparação e treinamento do modelo;
3. Previsão: previsão da condutividade do material alvo a partir do modelo treinado.

A análise exploratória dos dados consiste em examinar os dados catalogados buscando extrair informações relevantes para o problema analisado. Nesta etapa foram realizadas visualizações, na forma de gráficos e tabelas, e quantificações dos dados por meio de estatísticas descritivas.

A preparação dos dados ocorre em duas etapas. Primeiramente os dados contidos nas variáveis categóricas foram codificados para que eles possam ser usados nos modelos de aprendizado de máquina. Depois de codificados, os dados foram divididos entre dados e treino e teste para que fosse possível a avaliação dos algoritmos escolhidos.

Todos os algoritmos utilizados têm como base a regressão linear múltipla que consiste em uma variável dependente (Y – condutividade elétrica) que será determinada por mais de uma variável independente (X – variáveis Tabela 3.3). Genericamente, um modelo de regressão linear múltipla com k variáveis independentes e p parâmetros ($p=k + 1$) pode ser representado pela equação 3.1 abaixo [80]:

$$Y_i = \alpha + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \dots + \beta_k X_{ki} + e_i \quad (3.1)$$

No treinamento, primeiramente foi escolhido um algoritmo linha de base e em seguida foram escolhidos outros três algoritmos para comparação pelas métricas estatísticas *Erro Absoluto Médio (MAE)*, *Raiz do Erro Médio Quadrático (RMSE)* e *Erro Percentual Médio* [81]. Equações na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Fórmulas das métricas de seleção.

Sigla	Fórmula
MAE	$\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N y_i - \hat{y}_i $
MAPE	$\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i) / y_i \cdot 100$
RMSE	$\sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}$

Na Tabela 3.4, y_i é o valor real do período i , \hat{y}_i é a previsão para o período i , tal que $i = 1, 2, \dots, N$. A medida MAPE é a mais usada e serve para comparar previsores. Entretanto a RMSE, penaliza mais os erros maiores e permite avaliar a qualidade de um previsor em relação aos dados. Já o MAE serve para se ter uma noção dos erros em volta da média, não se importando tanto com erros grandes [81].

Dos algoritmos analisados, o algoritmo escolhido foi a regressão de *Ridge*. Esse método é uma forma de regularização da regressão linear, onde o objetivo é aprender um modelo de regressão ao mesmo tempo em que se mantém reduzidas as magnitudes dos parâmetros aprendidos, como as variáveis descritas na Tabela 3.3 [82-83].

Já a previsão da condutividade para o espinélio CuMn_2O_4 foi obtida imputando os dados do material e as condições de operação, método de síntese e deposição no modelo treinado, gerando assim o valor da condutividade para o material alvo com base nos dados históricos, como explicado para um modelo de regressão múltipla.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Difração de raios X

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentados os difratogramas de raios X refinados, obtidos para o pó catalisador espinélio CuMn_2O_4 , respectivamente, com tempos de calcinação de 6, 12 e 18 horas à 900°C .

Analisando o difratograma do espinélio calcinado por de 6 horas, Figura 4.1 é possível identificar, além da fase espinélio CuMn_2O_4 , a presença de outras duas fases compostas por diferentes óxidos de manganês.

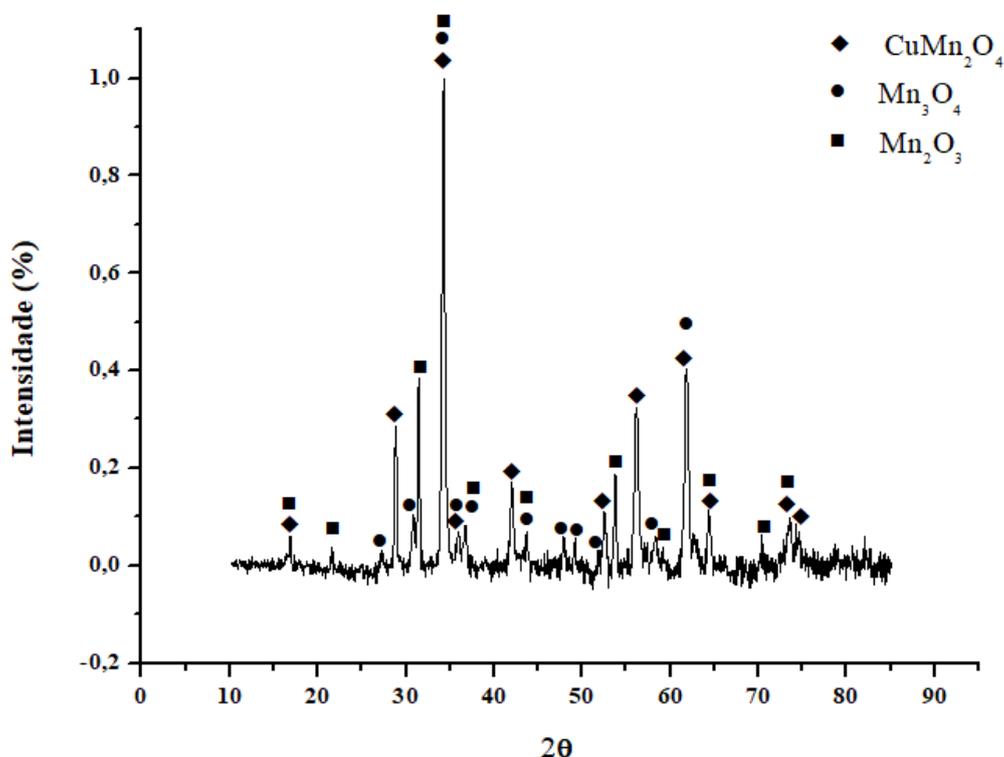


Figura 4.1: Difratograma do espinélio CuMn_2O_4 calcinado por 6 horas a 900°C .

Já para a amostra calcinada por 12 horas, Figura 4.2, foi identificado um maior pronunciamento dos picos da fase CuMn_2O_4 , porém ainda há a presença de uma fase secundária de óxido de manganês (Mn_3O_4).

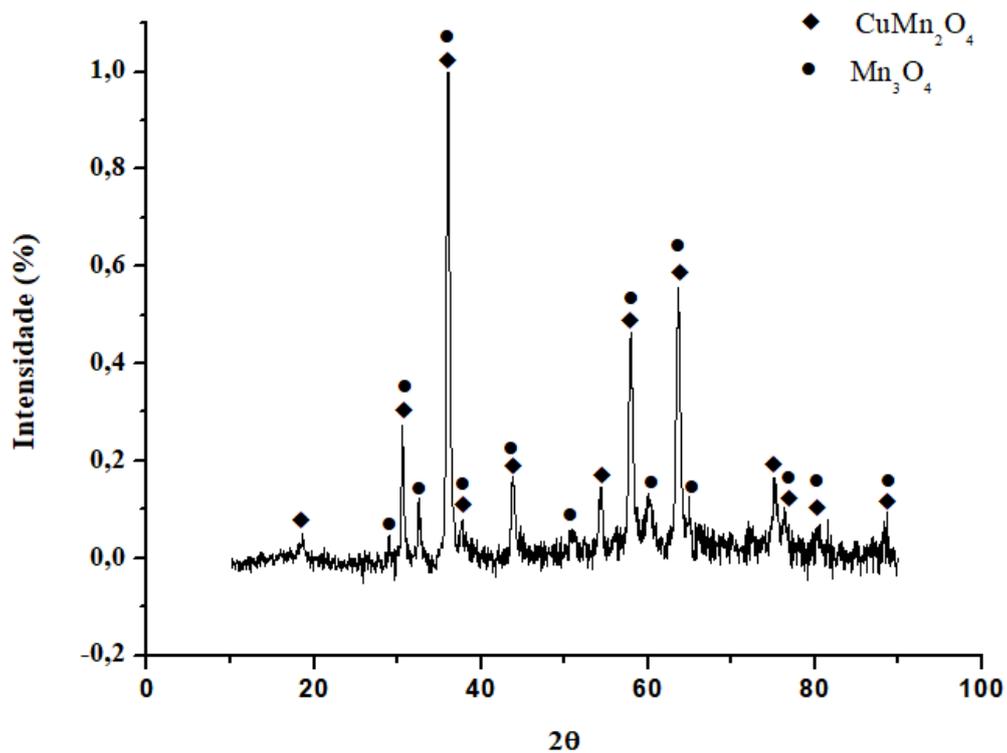


Figura 4.2: Difratoograma do espinelício CuMn_2O_4 calcinado por 12 horas a 900°C .

Na Figura 4.3, é possível perceber que para o tempo de calcinação de 18 horas há uma melhora em relação na cristalinidade quando comparado aos outros difratogramas, porém a fase Mn_3O_4 ainda persiste.

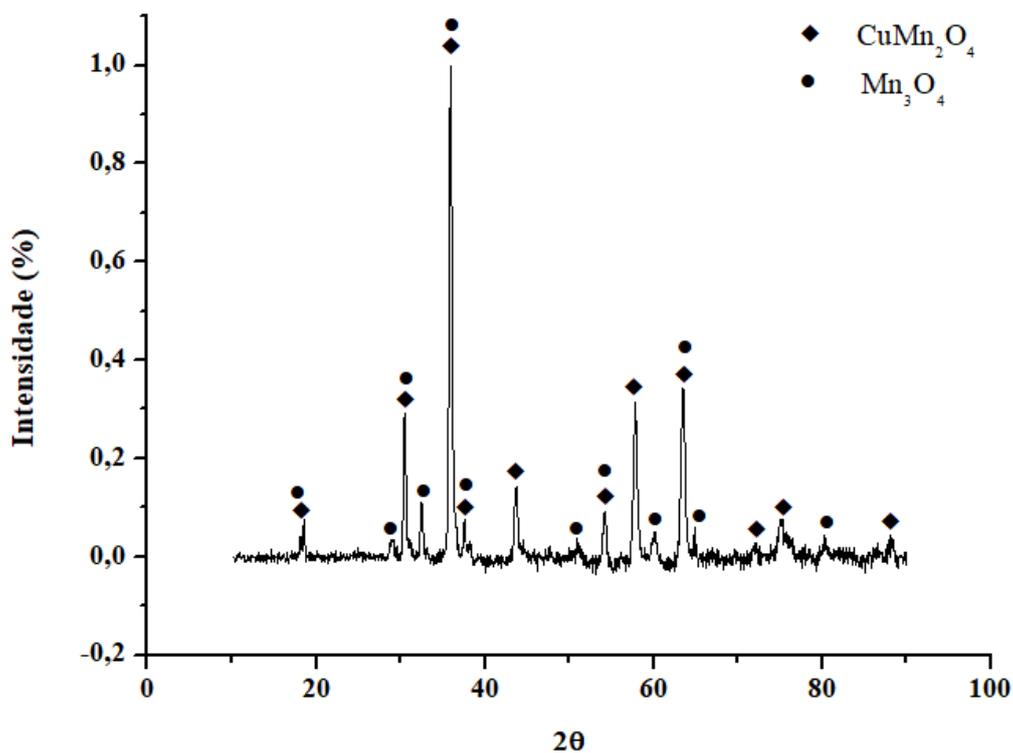


Figura 4.3: Difratoograma do espinelício CuMn_2O_4 calcinado por 18 horas a 900°C .

Segundo Afriani *et. al.*, [59], a presença dessas fases secundárias provém da falta de energia térmica para que todo o cobre entre na rede do óxido de manganês. Com base nisso, uma solução seria continuar aumentando o tempo de calcinação ou também aumentar a temperatura do tratamento térmico, o que pode não ser viável considerando um aumento de tamanho de partícula e perda de área superficial específica do catalisador.

Assim, como critério de escolha utilizou-se a análise quantitativa das porcentagens de fase descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Porcentagem de fase (m/m) versus tempo de calcinação

Tempo de calcinação (h)	Porcentagem de Fase (mass. %)		
	CuMn ₂ O ₄	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃
6	70,99 ± 3,29	10,59 ± 1,30	18,42 ± 1,33
12	73,36 ± 1,86	26,64 ± 1,64	-
18	80,01 ± 2,53	19,99 ± 0,79	-

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.1, é observado que o aumento do tempo de calcinação das amostras de 6 para 12 horas é acompanhado por um aumento de 1,27% m/m da fase almejada, CuMn₂O₄, e pela eliminação da fase secundária Mn₂O₃. Já para as amostras calcinadas por 18 horas esse aumento na cristalização da fase CuMn₂O₄ foi de 11,12% m/m em relação ao tempo de 6 horas. Comparando as amostras calcinadas por 12 e 18 horas, observa-se um aumento de 9,73% m/m da fase CuMn₂O₄, com o aumento do tempo de calcinação. O fluxograma da Figura 4.4 exemplifica as transformações entre as fases através dos tempos de calcinação.

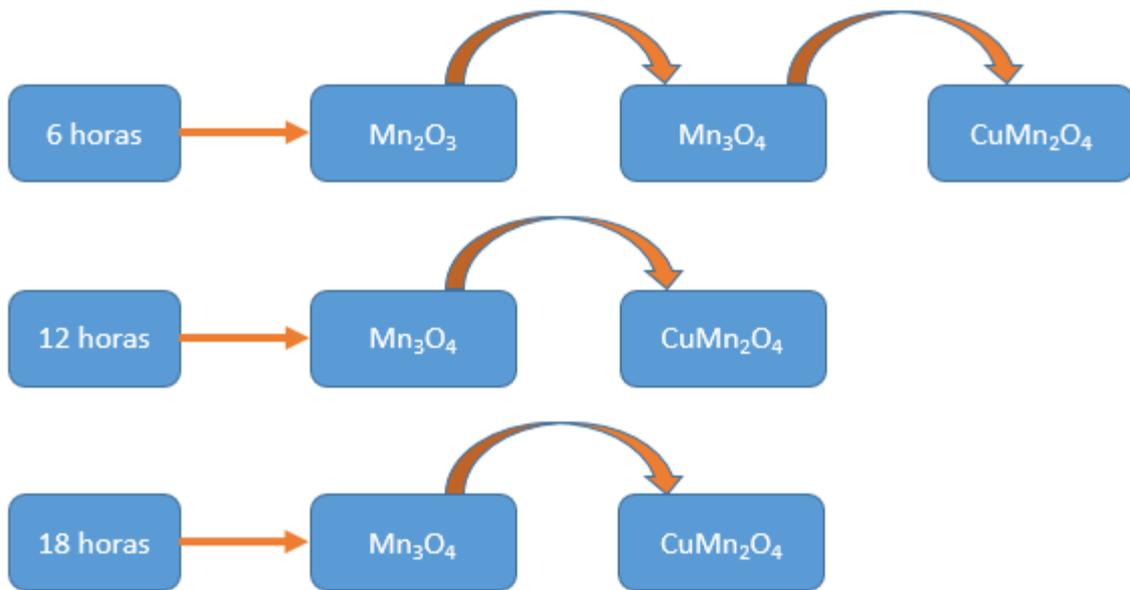


Figura 4.4: Fluxograma de transformação de fases pelo tempo de calcinação.

Outra importante constatação é na forma como as fases se comportaram indicando uma ordem nas reações. Do tempo de 6 horas para 12 horas a fase Mn_2O_3 foi transformada em Mn_3O_4 tendo assim um aumento de 155,60% dos quais 3,33% foram transformados na fase $CuMn_2O_4$. Agora relacionando os tempos de 12 e 18 horas, já não há mais a presença da fase Mn_2O_3 então, pode se dizer que uma parcela da fase Mn_3O_4 foi transformada em $CuMn_2O_4$.

Para uma escolha definitiva do tempo de calcinação ideal, foi feita uma análise do tamanho dos cristalitos de cada amostra, pelo método dos parâmetros fundamentais, buscando assim a melhor proporção entre a porcentagem de fase almejada, tempo de calcinação e menor tamanho de cristalito. Como indicado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tamanho de Cristalito

Tamanho médio dos cristalitos (nm)	Tempo		
	6 horas	12 horas	18 horas
	$61,3 \pm 30,4$	$42,5 \pm 13,7$	$74,3 \pm 44,9$

Como esperado, a fase almejada teve o maior tamanho de cristalito para o tempo de 6 horas de calcinação, indicando que a fase ainda não está bem definida sendo necessário um maior tempo de tratamento para que haja uma melhor resolução da fase de interesse. Com 12 horas de tratamento, foi observada uma diminuição tanto no tamanho dos cristalitos quanto do desvio padrão, indicando um material com maior área superficial, além de uma melhor homogeneidade do material. Já com 18 horas de calcinação, apesar de ocorrer uma melhor formação de fase, o longo tempo de tratamento proporcionou um aumento do tamanho de

crystalito deixando-o ainda maior que para o tempo de 6 horas acaba por diminuir a área superficial do composto empobrecendo a qualidade do filme.

Desta maneira, o material com 12 horas de duração foi escolhido para as seguintes etapas deste trabalho.

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento por Espectroscopia por Energia Dispersiva

4.2.1. Análise do Espinélio CuMn_2O_4

A Figura 4.5 mostra as micrografias obtidas para o pó de CuMn_2O_4 calcinação por 12 horas. A partir da análise dessas imagens, é possível identificar que o pó se aglomerou em “ilhas” com tamanho de cerca de 40 μm . Segundo Hosseini *et. al.*, esses aglomerados são, principalmente, atribuídos ao grande número de gases liberados durante as reações redox que ocorrem na síntese do pó de espinélio [6].

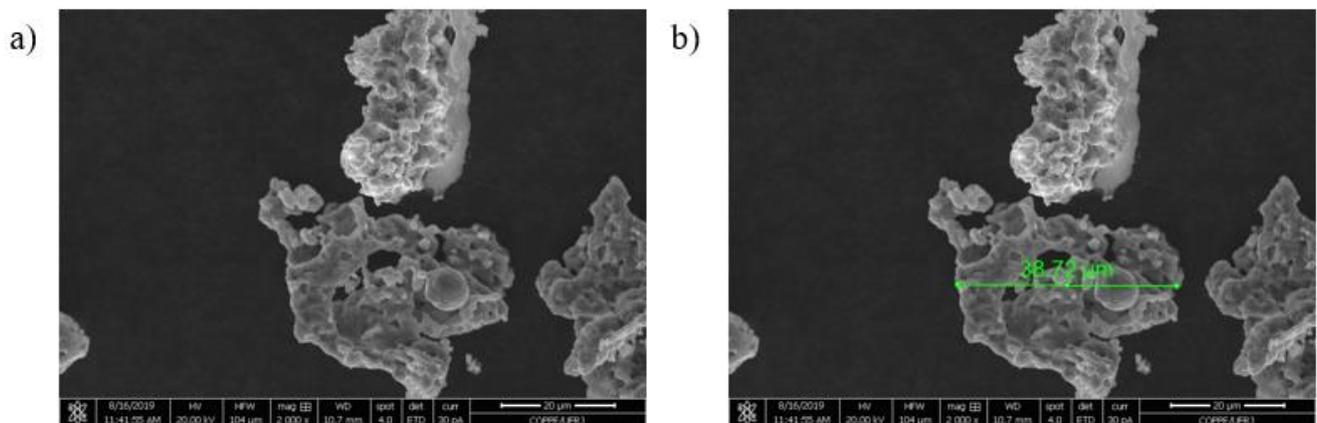


Figura 4.5: Micrografia de MEV CuMn_2O_4 para tempo de calcinação de 12 horas em aumento de 2000x.

4.2.2. Análise do Recobrimento

Nesta sessão, é descrita análises realizadas em duas diferentes amostras, nomeadas aqui como Amostra 1 e Amostra 2. As duas amostras são casos divergentes que foram analisados ao longo do trabalho. Essa divergência se deve ao fato de o substrato não conseguir formar a camada de cromia na sua superfície, em vista que, o cromo contido na microestrutura evapora caso o substrato seja utilizado em altas temperaturas. No caso da Amostra 1, o recobrimento conseguiu impedir a saída de cromo da microestrutura do substrato durante o processo de sinterização do filme de espinélio. Já para a Amostra 2 a evaporação do cromo não foi completamente evitada pelo recobrimento.

Essa diferença nas amostras deve-se ao fato de ser um processo manual e em fase de experimentação que, por conta de testes realizados, levou a uma diferença de cerca de 10% na concentração de solvente da Amostra 1 para Amostra 2. Essa diferença na concentração resultou na formação de um filme menos viscoso para Amostra 1, porém mais espesso.

4.2.2.1. Amostra 1

Após a deposição e sinterização da suspensão cerâmica do espinélio, CuMn_2O_4 , sobre o substrato **liga1LabH2**, o recobrimento foi avaliado quanto a sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.6 (a) e (b) apresenta, respectivamente, micrografias de MEV da superfície da amostra obtidas, por feixes de elétrons secundários, aumentos de 500x e 5000x.

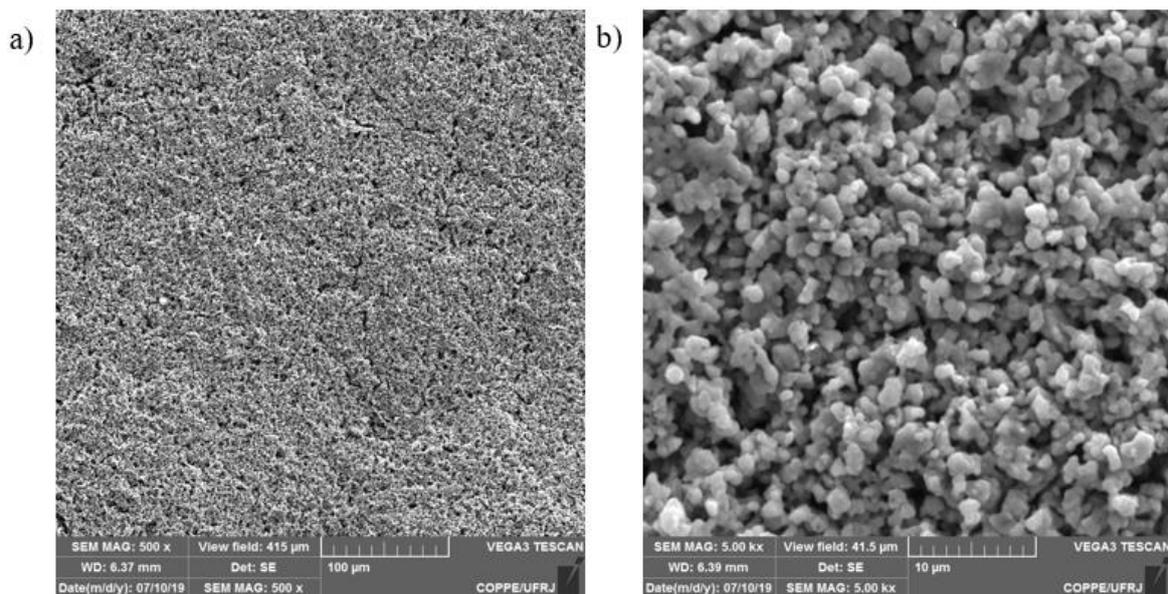


Figura 4.6: Micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 a) 500x, e b) 5000x.

Observam-se microestruturas com boa homogeneidade no recobrimento do substrato. Porém, é possível perceber que o recobrimento não foi bem densificado, dado a porosidade evidente da amostra. Uma possível explicação para essa porosidade pode estar relacionada com a técnica de deposição utilizada no preparo das amostras, um exemplo disso foi relatado por Conceição [55]. Já em relação à forma e a disposição dos cristalitos, visto na Figura 4.6 (b) são bem similares aos encontrados por Nurhadi, *et al.*, [84] em suas micrografias MEV obtidas em filmes de espinélio $(\text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$.

Desta forma, fez-se necessário avaliar o grau de porosidade das amostras. Esta análise foi realizada com o auxílio do *software ImageJ*. Para isso, utilizou-se uma micrografia de superfície da amostra, com aumento de 2000x, de acordo com o apresentado na Figura 4.7.

Na Figura 4.7 (b), está representada a varredura realizada sobre a superfície da amostra para obter o cálculo da Porosidade. Como demarcado na imagem, a fase em cinza representa a parte sólida da amostra com aproximadamente 53,15%, enquanto a fase em vermelho representa a porosidade da amostra com aproximadamente 46,85%. Este resultado está de acordo com dados da literatura [55], onde foi relatado que porosidade na faixa de 0 a 65% deve ser esperada ao utilizar a técnica de deposição por imersão.

Outro importante fator que contribui para a elevada porosidade é a dificuldade inerente dos espinelos a base de cobre de formarem filmes densos, o que leva a um longo processo de sinterização como feito neste e em outros trabalho [6].

É importante deixar claro que essa análise é uma estimativa baseada numa imagem de superfície da amostra e não de reconstrução volumétrica.

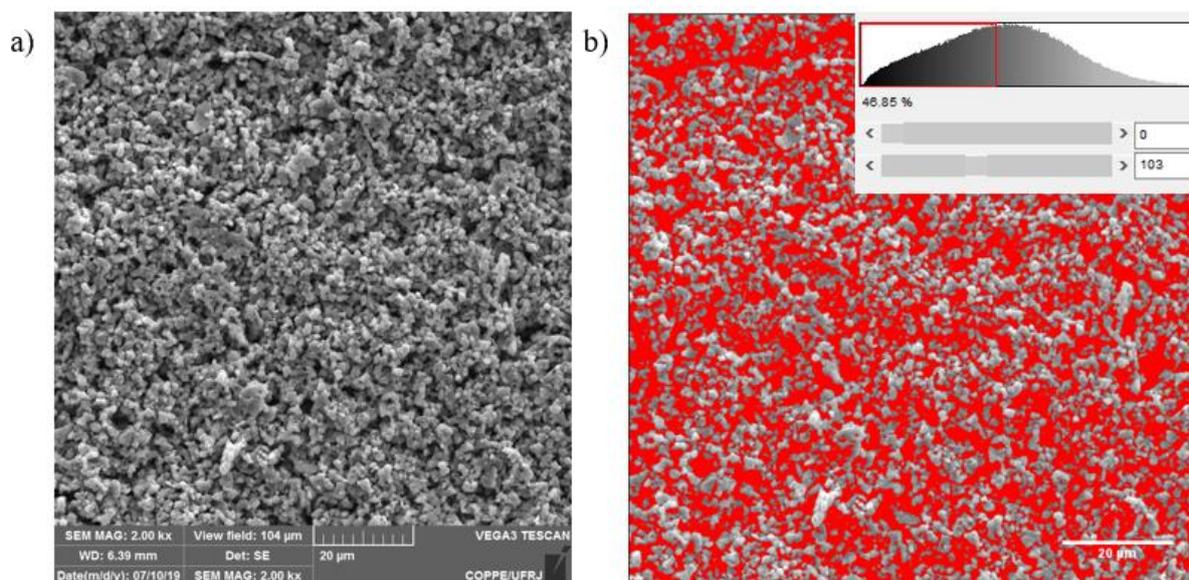


Figura 4.7: Análise de porosidade da micrografia da superfície do recobrimento de CuMn_2O_4 com aumento de 2000x. micrografia original a), análise de porosidade b).

Através da análise da secção transversal destas amostras, foi possível observar que, o recobrimento conseguiu barrar a evaporação de cromo da microestrutura do substrato, **liga1LabH2**, formando uma camada de cromia (Cr_2O_3) na interface entre a superfície do substrato e o recobrimento de espinelo CuMn_2O_4 .

A Figura 4.8, mostra uma micrografia da secção transversal da amostra obtida através de imagens de elétrons retroespalhados. Como observado, o recobrimento possui uma espessura de aproximadamente 109 μm , já a espessura da camada de crômio (fina camada em cinza escuro) varia de alguns micrômetros algo em torno de 10 μm dependendo da região analisada.

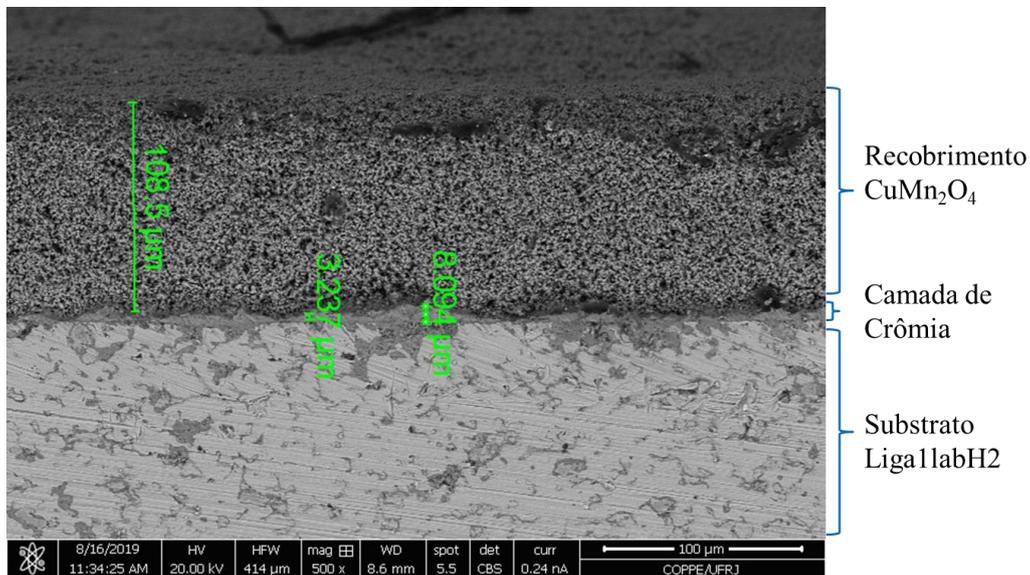
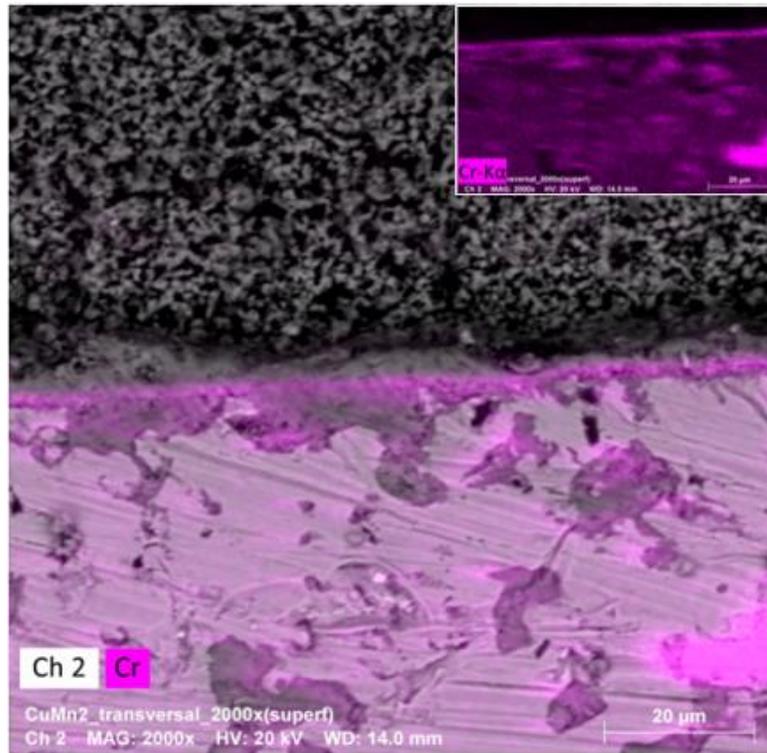
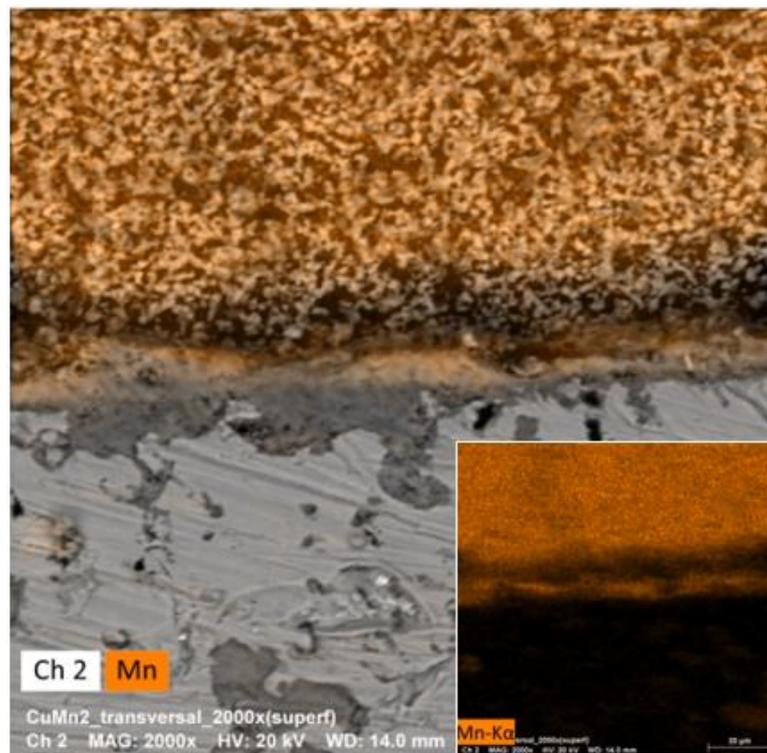


Figura 4.8: Micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 com a camada de cromia, Aumento de 500x.

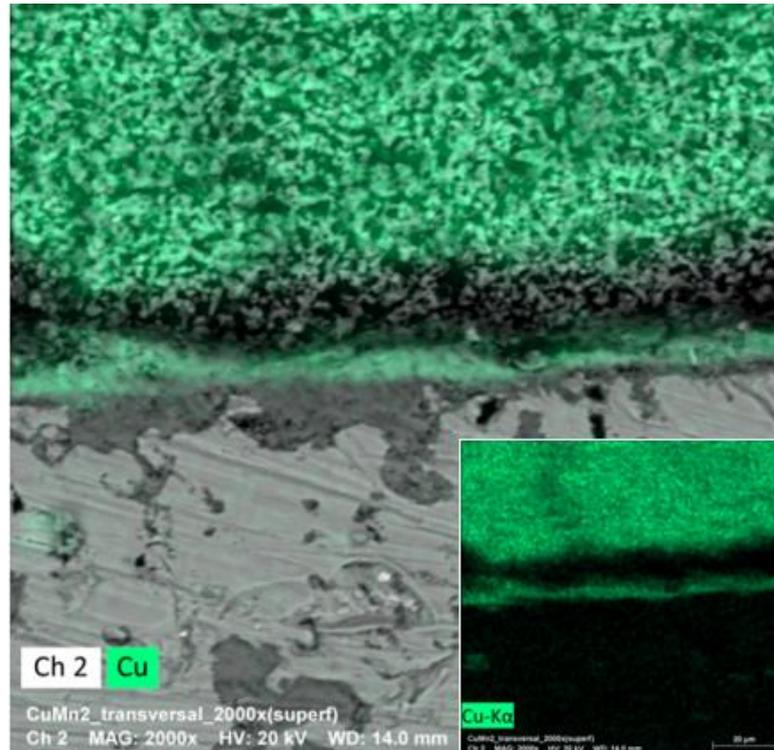
A Figura 4.9, mostra micrografias da secção transversal das amostras, juntamente com o mapeamento dos elementos obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Comparando as micrografias da Figura 4.8 com a da Figura 4.9, é possível observar que há uma clara delimitação da interface do recobrimento com o substrato, como demarcado pelo mapeamento EDS na Figura 4.9 (a), (b) e (c).



a)



b)



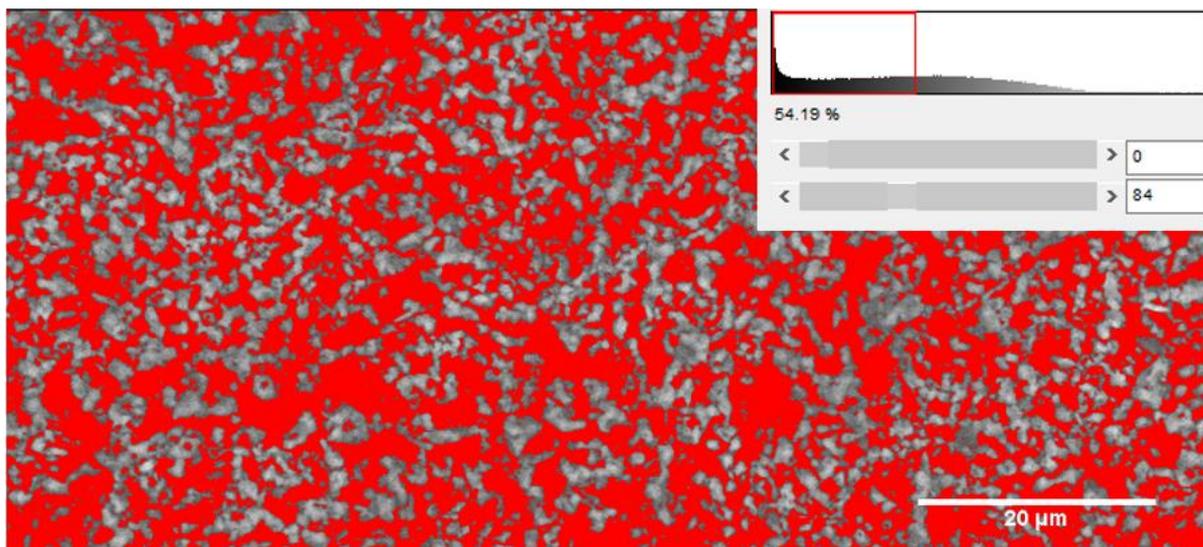
c)

Figura 4.9: Mapeamento EDS com aumento de 2000x do recobrimento de CuMn_2O_4 apresentando os elementos Cr a), Mn b), e Cu c).

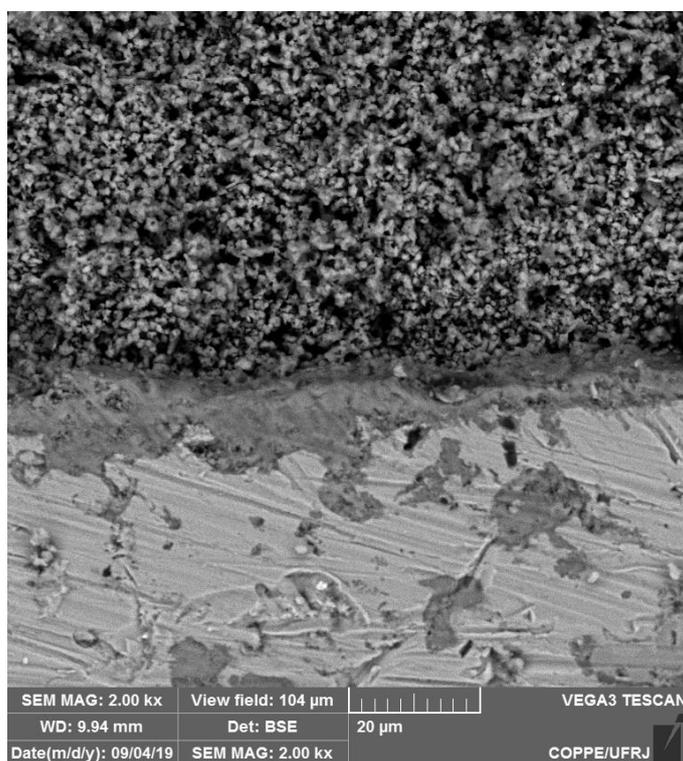
Uma questão interessante a ser levantada é sobre a densificação do recobrimento na interface com o substrato, melhor destacada em cada item da Figura 4.8, formando uma fina camada com uma espessura variando entre 0,3 e 10 μm .

A partir dessa análise fica evidente que a camada de cromia se intercepta ao recobrimento de espinélio CuMn_2O_4 formando uma interface fina, densa e bem delimitada. Segundo Sun e colaboradores [54], essa camada formada atua como uma região acceptora de cromo. Esses autores reportaram que 1 mol de $\text{CuMn}_{1,8}\text{O}_4$ (recobrimento), foi capaz de absorver 1,83 mol de cromia presente na interface a uma temperatura de 800 $^\circ\text{C}$ [54].

Para confirmar a porosidade microestrutural dos recobrimentos, a percentagem de poros foi também analisada em imagens da secção transversal das amostras, como mostrado na Figura 4.10. A fase demarcada em cinza representa aproximadamente 45,81% do material sólido, já a fase em vermelho representa aproximadamente 54,19% de poros presentes na microestrutura do recobrimento. Ao comparar as duas análises de porosidade, feitas para a Amostra 1, verifica-se que o método foi bem acurado visto que só há uma variação de 1,02% entre as porcentagens de fase sólida das Figuras 4.7 e 4.10.



a)



b)

Figura 4.10: Análise de porosidade do corte transversal da micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 com a camada de cromia a). Imagem original b). Aumento de 2000x.

4.2.2.2. Amostra 2

Para o segundo caso, foi percebido que o recobrimento não conseguiu barrar a evaporação de cromo da microestrutura do substrato, como mostrado na micrografia de secção

transversal da amostra, Figura 4.11. A partir da análise dessa micrografia é possível observar que, o recobrimento é cerca de 20 μm (87,58 μm) menos espesso do que o da amostra 1.

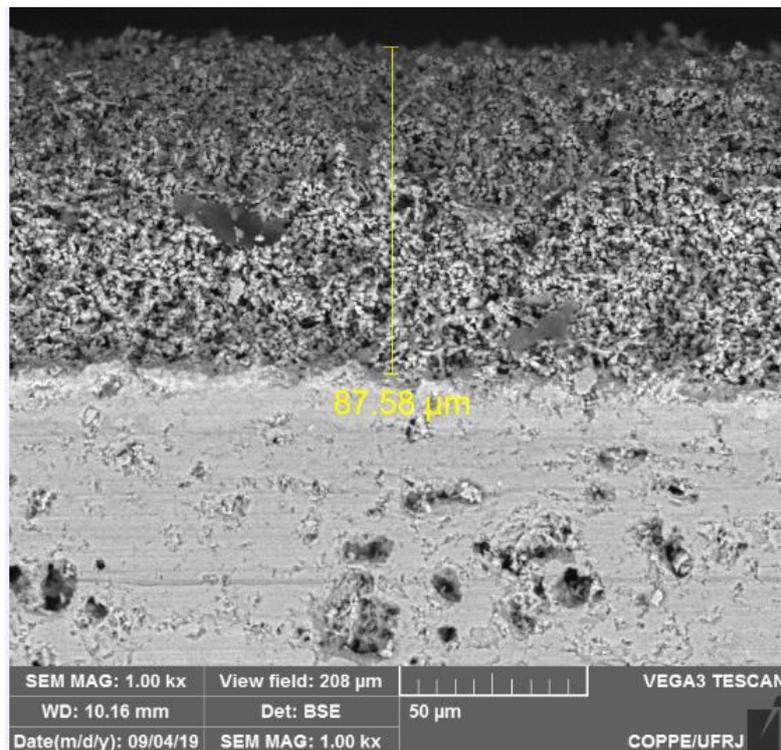
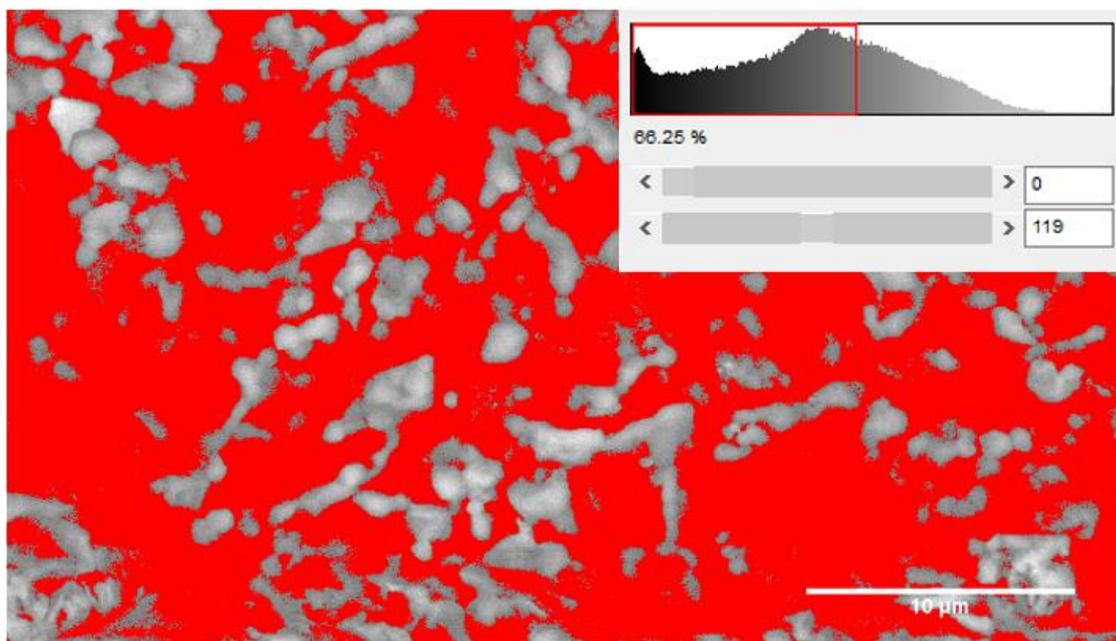


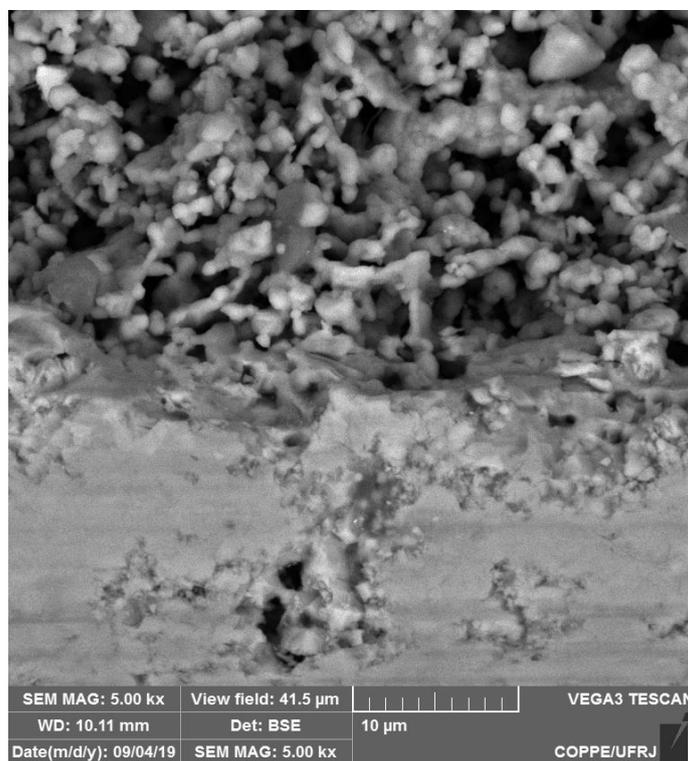
Figura 4.11: Micrografias MEV com aumento de 1000x para amostra sem a camada de cromo. Análise por elétron secundário.

Ao comparar as micrografias da Amostra 1 com a Figura 4.11, amostra 2, é possível perceber que não há o contraste de um cinza mais escuro que indicaria a presença de cromo na microestrutura. Também é constatada a visível deterioração da microestrutura do substrato com a presença de cavidades causadas pela degradação do material.

Foi feita então uma análise de porosidade através do processamento de uma micrografia MEV com aumento de 5000x, Figura 4.12. Ela foi realizada de forma que a fase vermelha representasse a porosidade do material, que ocupou 66,25% da microestrutura da amostra, sendo a fase em cinza o material em si.



a)

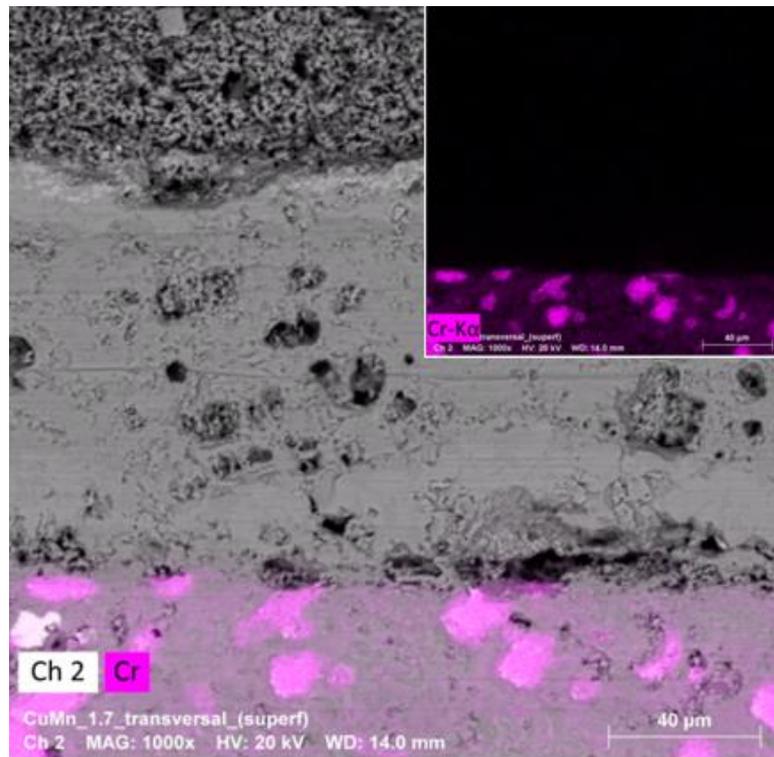


b)

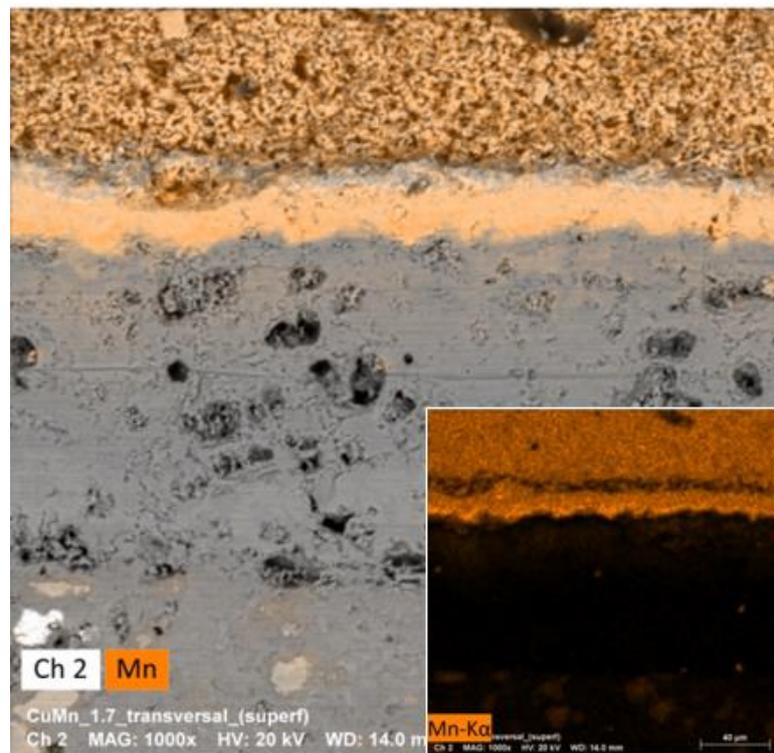
Figura 4.12: Análise de porosidade do corte transversal da micrografia do recobrimento de CuMn_2O_4 com a camada de cromia a). Imagem Original b). Aumento de 5000x.

Este resultado indica que pode ter havido problemas tanto no recobrimento do material quanto na densificação do filme, visto que, a percentagem de porosidade encontrada ultrapassa o limiar de 65% descrito na literatura [55].

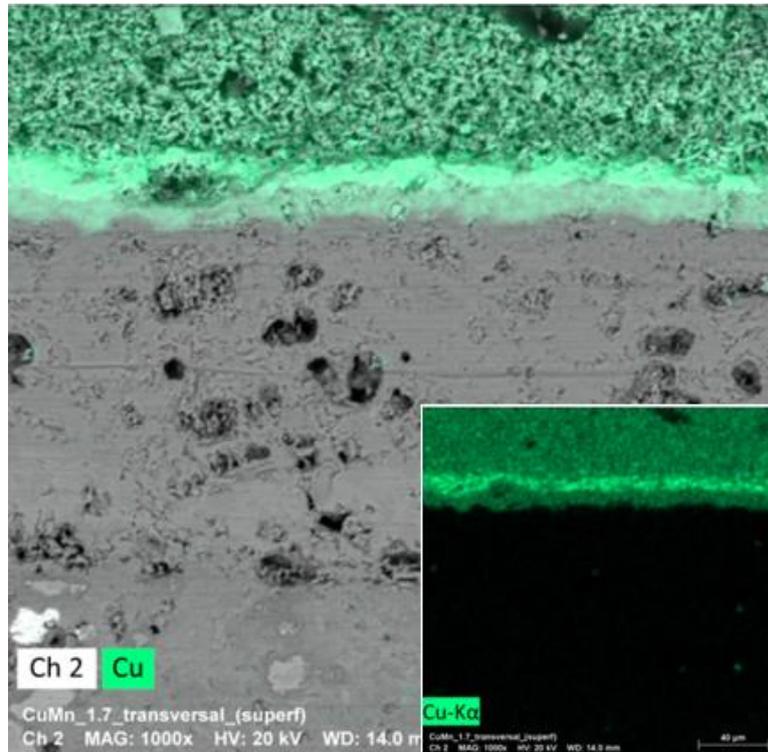
Para um estudo mais aprofundado, foram realizados dois mapeamentos por EDS na Amostra 2. O primeiro mapeamento, Figura 4.13, foi focado na relação entre a microestrutura e o recobrimento, já o segundo, Figura 4.14, teve um enfoque maior no recobrimento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13: Mapeamento EDS com aumento de 1000x do recobrimento de CuMn_2O_4 apresentando os elementos Cr b), Mn c) e Cu d).

Pela análise do mapeamento, alguns pontos ficam evidentes, indo de encontro com as análises anteriores.

Não há a presença de cromo próximo à interface com o recobrimento, o que indica evaporação do material degradando a microestrutura e formando os poros visíveis na micrografia. Ao comparar o mapeamento feito na Figura 4.13 com o da Amostra 1, é levantada a hipótese de que os poros formados são provenientes de regiões segregadas de cromo na microestrutura como é possível ver na parte inferior da Figura 4.13 (a).

Outro ponto importante a ser levantado na Figura 4.13 (a), é a presença de cromo na parte mais interna da microestrutura, cerca de 200 μm de distância da superfície da amostra. Isso pode estar relacionado com essa grande distância em relação a superfície impedindo a evaporação dessa camada mais interna. Porém, não é possível dizer se isso se consolidaria para maiores tempos de oxidação, ou se a degradação do substrato seria ainda maior.

Analisando as Figura 4.13 (b) e (c), percebe-se, que assim como na Amostra 1, o filme de espinélio CuMn_2O_4 se densificou na região interfacial formando uma camada de cerca de 10 μm , tal como a Amostra 1, porém inábil em barrar a evaporação de cromo.

Como forma de um estudo complementar, foi feito uma análise de DRX para essa amostra 2, a fim de se confirmar a ausência de cromo na superfície do recobrimento, como mostrado no gráfico da Figura 4.14.

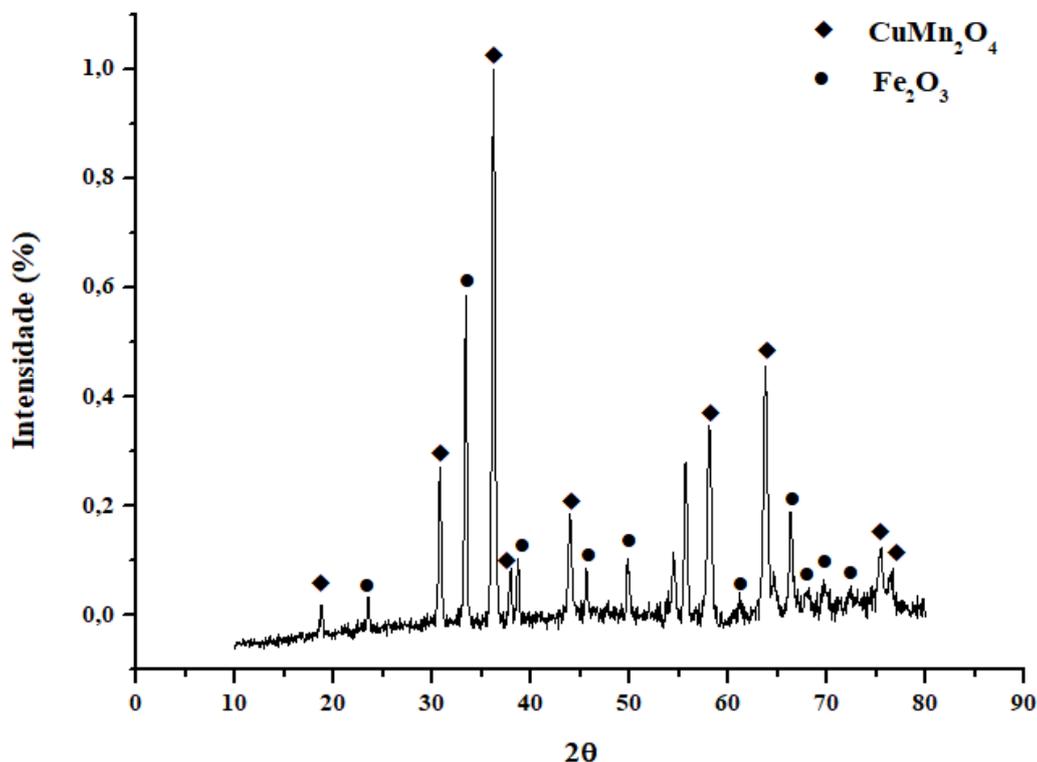


Figura 4.14: Difratograma do aço liga 1LabH2 recoberto com espinel CuMn₂O₄.

O difratograma da Figura 4.14 indica a presença somente do recobrimento de espinel CuMn₂O₄ e de Fe₂O₃ excluindo a presença de óxido de cromo na superfície, corroborando com o mapeamento por EDS da Figura 4.13. Essa análise vem a confirmar as premissas analisadas de que o cromo próximo à superfície evaporou durante a etapa de sinterização do filme, mostrando que a interação recobrimento/substrato não foi satisfatória e caso fosse aplicada a uma PaCOS esse cromo evaporado teria grandes chances de contaminar o catodo já na etapa de sinterização.

4.3. Resistência à Oxidação

A resistência à oxidação em altas temperaturas é um dos pontos-chaves para os interconectores metálicos utilizados em PaCOS. Isso porque, em operação, devem suportar temperaturas entre 500-1000 °C por longos períodos de operação sem perda de desempenho.

Nesse trabalho, a resistência a oxidação foi medida através da análise do ganho de massa por unidade de área ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), obtido durante determinado tempo de oxidação. Para efeito de comparação entre taxas de crescimento de camadas de óxidos, essa análise foi realizada em amostras da **liga1LabH2** revestida pela camada de espinélio e em amostra da **liga1LabH2** sem revestimento.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram, respectivamente, os dados experimentais obtidos para o aço liga1LabH2 não revestido e revestido com o espinélio CuMn_2O_4 expostas ao ar por 50 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

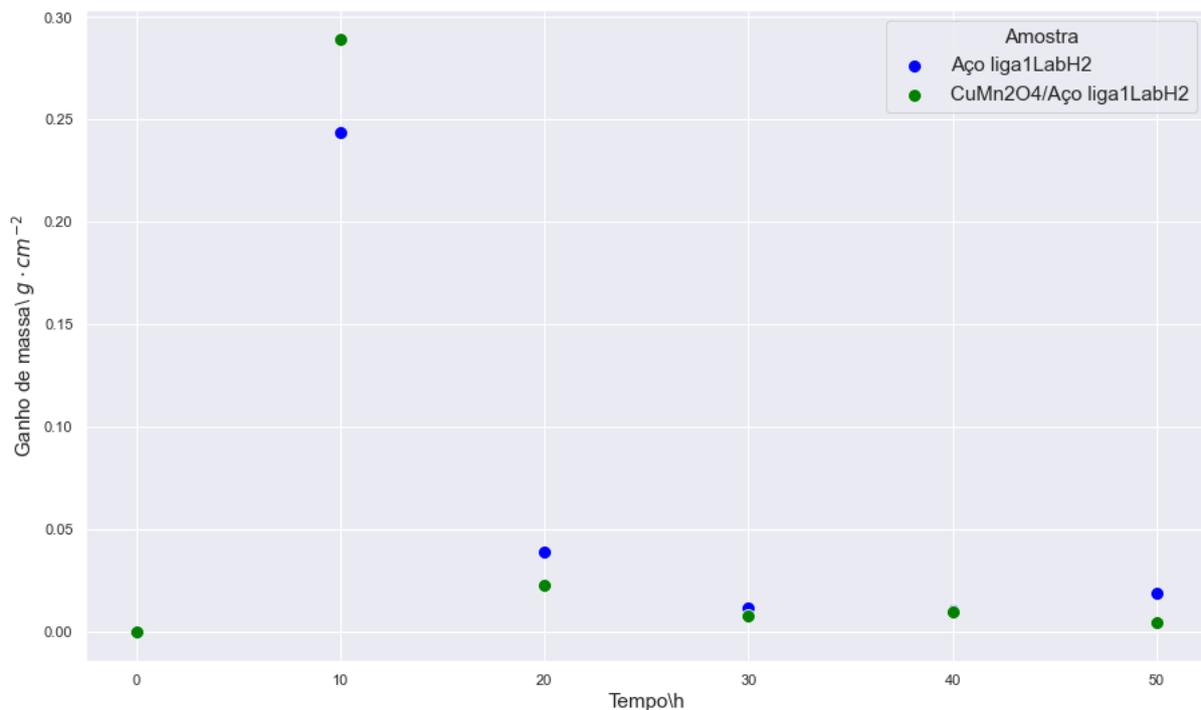


Figura 4.15: Ganho de massa em função do tempo de exposição a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 50 horas.

A partir da análise da Figura 4.15, é possível observar que nas primeiras 10 primeiras horas de ensaio de oxidação tanto as amostras de aço, liga1LabH2, revestido quanto o não revestido tem um crescimento muito acentuado que tende a se estabilizar a partir de 30 horas de ensaio de oxidação. Porém, é preciso assumir que diferentes processos ocorrem durante a fase inicial de oxidação. Talic *et. al.*, descreveram em seu trabalho que as primeiras 250 horas do total de 2000 horas de oxidação foram ignoradas para evitar contribuições da cinética de oxidação transiente [3], o que explica a grande variação de ganho de massa nas primeiras 50 horas de experimento como relatado.

Para a determinação da constante cinética de oxidação, foram usados os pontos referentes às últimas 30 horas de oxidação, pois, ao aplicarmos a equação $[(\Delta m/A)^2 = k_p t]$, essa

faixa de tempo foi a que apresentou uma maior estabilidade se mantendo na ordem de grandeza como mostrado da Figura 4.16.

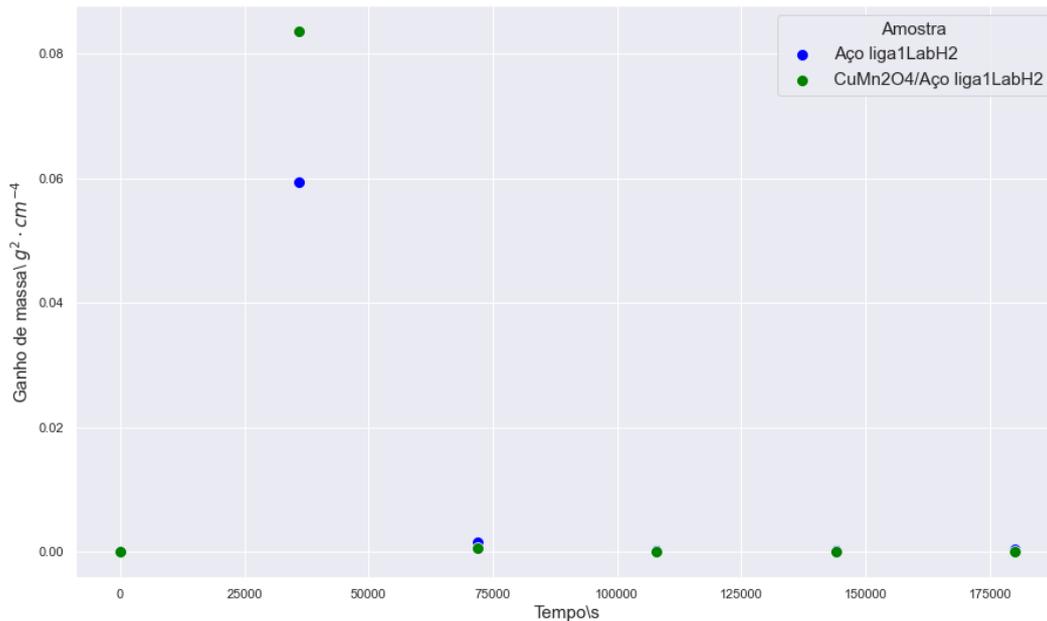


Figura 4.16: Ganho de massa ao quadrado em função do tempo de exposição a 800 °C em ar por 50 horas (em segundos).

A partir dessas considerações, as constantes cinéticas de oxidação das amostras foram determinadas pela função *polyfit* e descritas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Taxas de corrosão das amostras determinadas pela função *polyfit*.

Amostras	$K_p / g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$
Aço liga1LabH2	$3,08 \times 10^{-9}$
CuMn ₂ O ₄ /Aço liga1labH2	$-5,63 \times 10^{-10}$

Foi observado na Tabela 4.3 que o k_p determinado para a amostra recoberta com espinélio CuMn₂O₄ obteve um valor negativo significando que na medida que o tempo aumenta o substrato perderia material, degradando-se. Isso se deve à grande instabilidade e contribuição da cinética de oxidação transiente nas primeiras horas de ensaio como descrito por Talic *et. al.*, [3].

Buscando complementar o estudo, foi realizada uma simulação das curvas de oxidação do material aço recoberto parametrizando com valores da literatura [54, 69]. Para isso, foram utilizados os valores descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Taxas de corrosão das amostras catalogadas e os valores simulados.

Amostras	$k_p / g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$	k_p (Simulado)
----------	--	------------------

Crofer 22 APU [54]	$1,36 \times 10^{-13}$	-
$\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$	$6,25 \times 10^{-14}$	$1,41 \times 10^{-9}$
Crofer 22 H [70]	$3,85 \times 10^{-14}$	-
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	$8,64 \times 10^{-15}$	$6,90 \times 10^{-10}$
$\text{Mn}_{1,45}\text{Co}_{1,45}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	$2,99 \times 10^{-15}$	$2,38 \times 10^{-10}$

O primeiro fato a ser constatado é a grande diferença entre a constante cinética de oxidação encontrada para o Aço liga1LabH2 e os valores da literatura [54, 70]. Uma taxa tão alta de oxidação invalidaria o uso desse material como interconector metálico de PaCOS. Porém, ficou evidente que a aplicação de um recobrimento protetor ajuda na diminuição na cinética de oxidação.

Os valores de k_p simulados foram extrapolados a partir da multiplicação do k_p encontrado para o substrato liga1LabH2 e a razão $k_p\text{-recobrimento}/k_p\text{-substrato}$ dos dados encontrado na literatura obtendo-se assim, os k_p s na coluna K_p (Simulado). A partir dessas constantes e do último valor de massa medido para a amostra de aço recoberta, foram calculados valores de massa desta amostra para as 2950 horas seguintes de ensaio oxidativo. Os pontos determinados foram, junto aos pontos relativos ao tempo, desenhados na Figura 4.18.

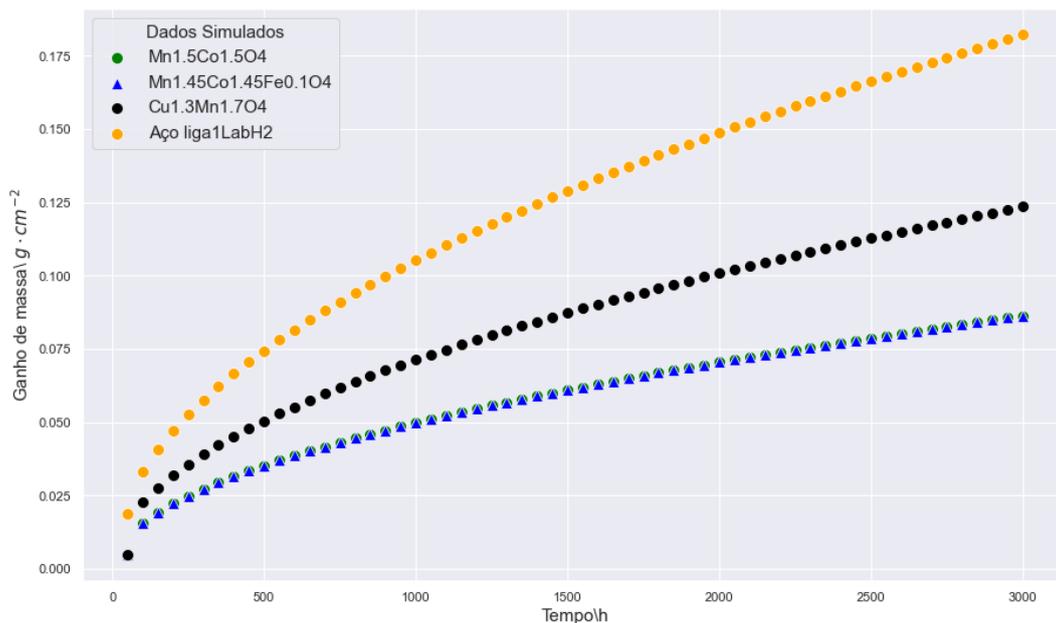


Figura 4.17: Simulação do ganho de massa para um tempo de 3000 horas de ensaio oxidativo.

Como verificado nas Tabelas 4.3 e 4.4 e na Figura 4.17 pela curva amostra Aço liga1LabH2, a taxa de corrosão dos materiais recobertos é menor que para materiais sem recobrimento. Uma interessante constatação, é a quase sobreposição total das curvas para os

dados simulados com os recobrimentos $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$ e $Mn_{1,45}Co_{1,45}Fe_{0,1}O_4$. Essa sobreposição pode ter se dado por esses dois materiais terem sido analisados nas mesmas condições experimentais levando a constantes de oxidação bem próximas. Porém, essa sobreposição é desfeita quando os dados são elevados ao quadrado e as curvas linearizadas na Figura 4.18. Onde a comparação dos dois gráficos demonstra que os materiais realmente seguiram a lei parabólica de oxidação como descrito na sessão 2.5 deste trabalho.

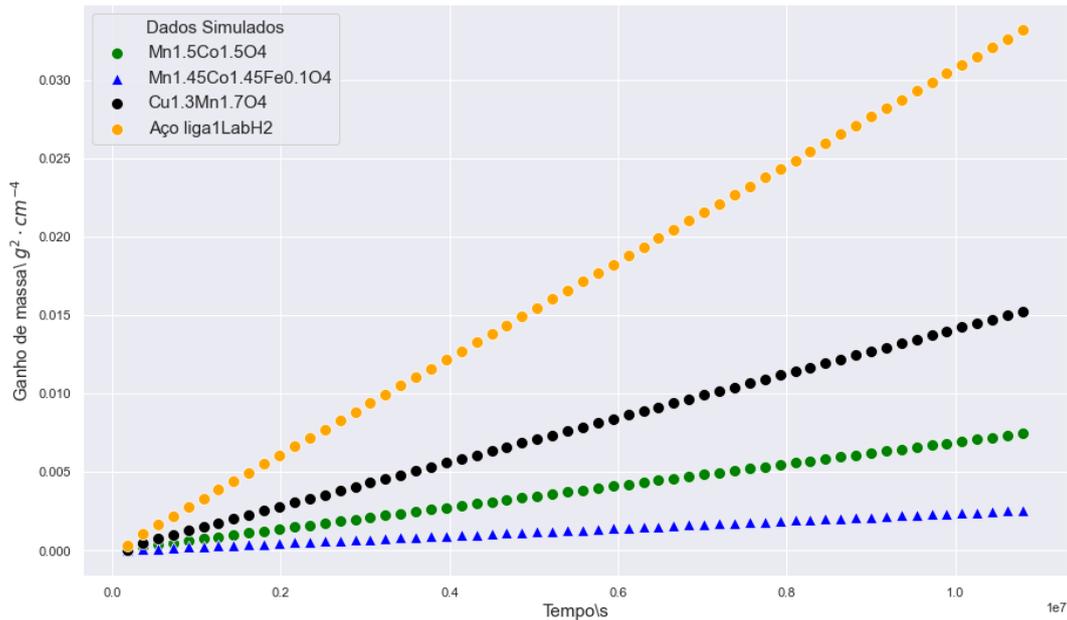


Figura 4.18: Gráfico $(\Delta m/A)^2$ dos dados simulados em função do tempo.

De acordo com a simulação, os materiais com melhor desempenho foram os espinélios a base de manganês e cobalto.

4.4. Previsão da Condutividade Elétrica por Algoritmo de Aprendizagem de Máquina

4.4.1. Análise Exploratória de Dados

A base de dados analisada possui **61** materiais catalogados com **17** variáveis diferentes. Dentre os espinélios catalogados, existe a ocorrência de **41** compostos diferentes presentes em **28** trabalhos distintos. A Figura 4.19 representa uma amostra da base de dados analisada.

	material	sp-production	substrate	op-temperature	deposition	Cu	Mn	O	Co	La	Sr	Cr	Fe	conductivity	cte	kp	references
0	Mn1.2Cr1.8O4	solid-state	NaN	800	NaN	0.0	1.2	4	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.02	6.8	NaN	[52]
1	Mn3O4	solid-state	NaN	800	NaN	0.0	3.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.10	8.8	NaN	[52]
2	MnFe2O4	solid-state	NaN	800	NaN	0.0	1.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	8.00	12.5	NaN	[52]
3	MnCo2O4	solid-state	NaN	800	NaN	0.0	1.0	4	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	60.00	9.7	NaN	[52]
4	CoCr2O4	solid-state	NaN	800	NaN	0.0	0.0	4	1.0	0.0	0.0	2.0	0.0	7.40	7.5	NaN	[52]

Figura 4.19: Amostra da base de dados.

Na primeira análise, foi feita a contagem da frequência dos espinelhos catalogados como mostrado na Figura 4.20.

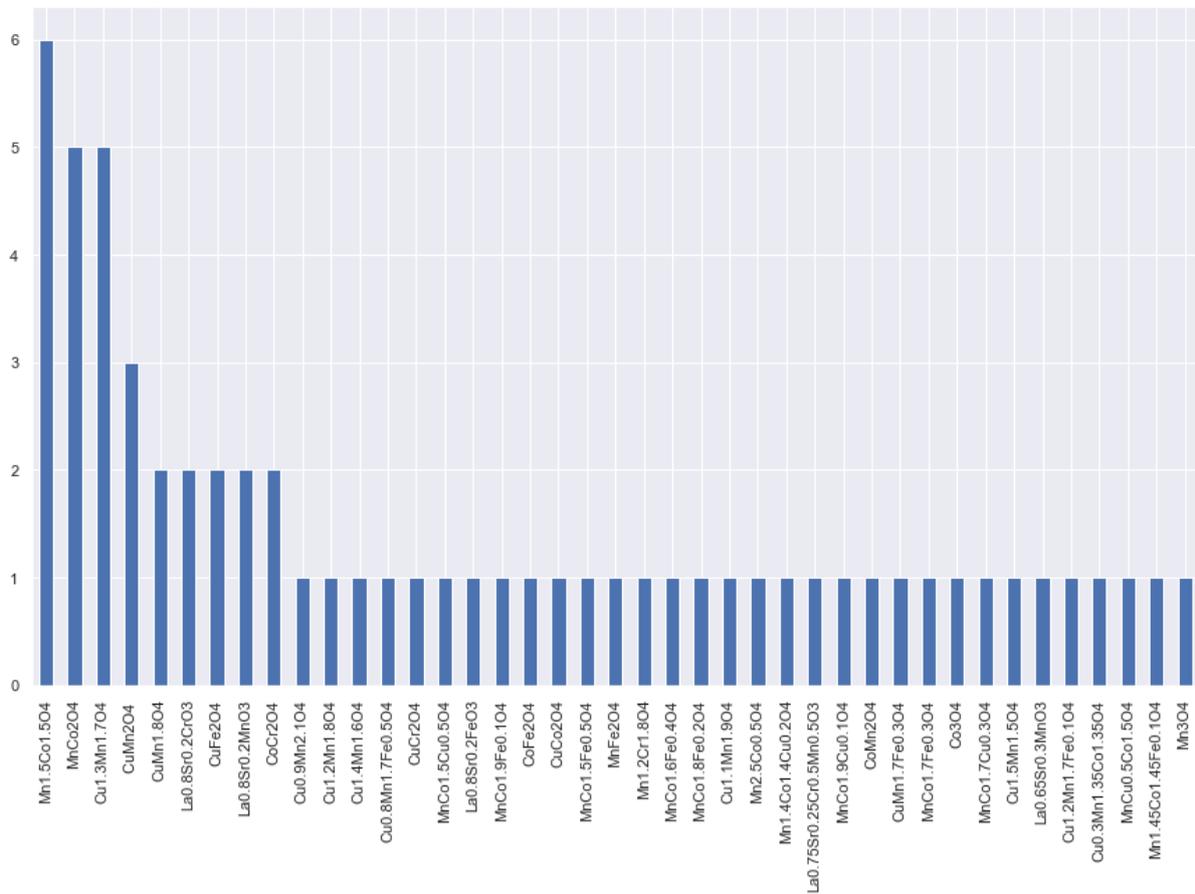


Figura 4.20: Frequência dos espinelhos catalogados.

Os cinco espinelhos com maior frequência foram o $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, MnCo_2O_4 , $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, CuMn_2O_4 e $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$. É importante constatar que o espinelho base deste trabalho está entre os top 5 mais frequentes catalogados, visto que, isto fornece uma base de comparação para os dados que serão simulados. Além disso, é também um parâmetro importante para o treinamento do modelo.

Com base na Figura 4.20, foi investigada a contagem de elementos químicos por material único. Ou seja, foram excluídos materiais repetidos na Figura 4.21.

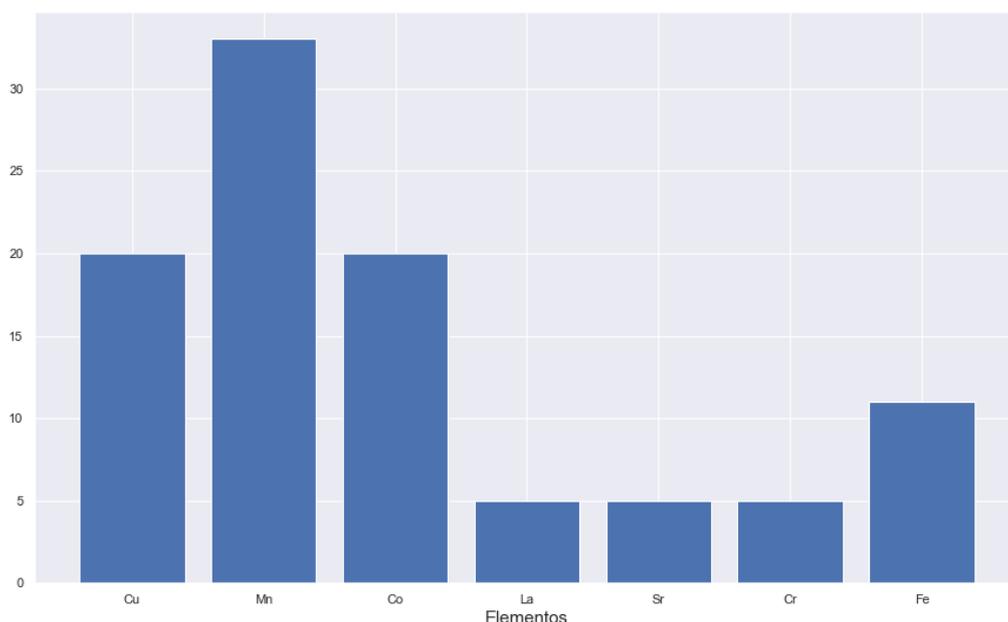


Figura 4.21: Frequência dos elementos químicos presentes na base de dados.

O Manganês foi o elemento químico mais frequente na base, visto que, tanto os espinélios a base de Cobre e Cobalto utilizam o Manganês. Outra interessante constatação é a mesma proporção para o Co e Cu mesmo que eles apareçam em materiais diferentes. Já em relação ao Lantânio e Estrôncio, todos os materiais quem contém um também contém o outro.

Para a seguinte análise, foi feita a correlação entre o tipo de síntese de material utilizada e o método de deposição do recobrimento, como é mostrado no gráfico da Figura 4.22.

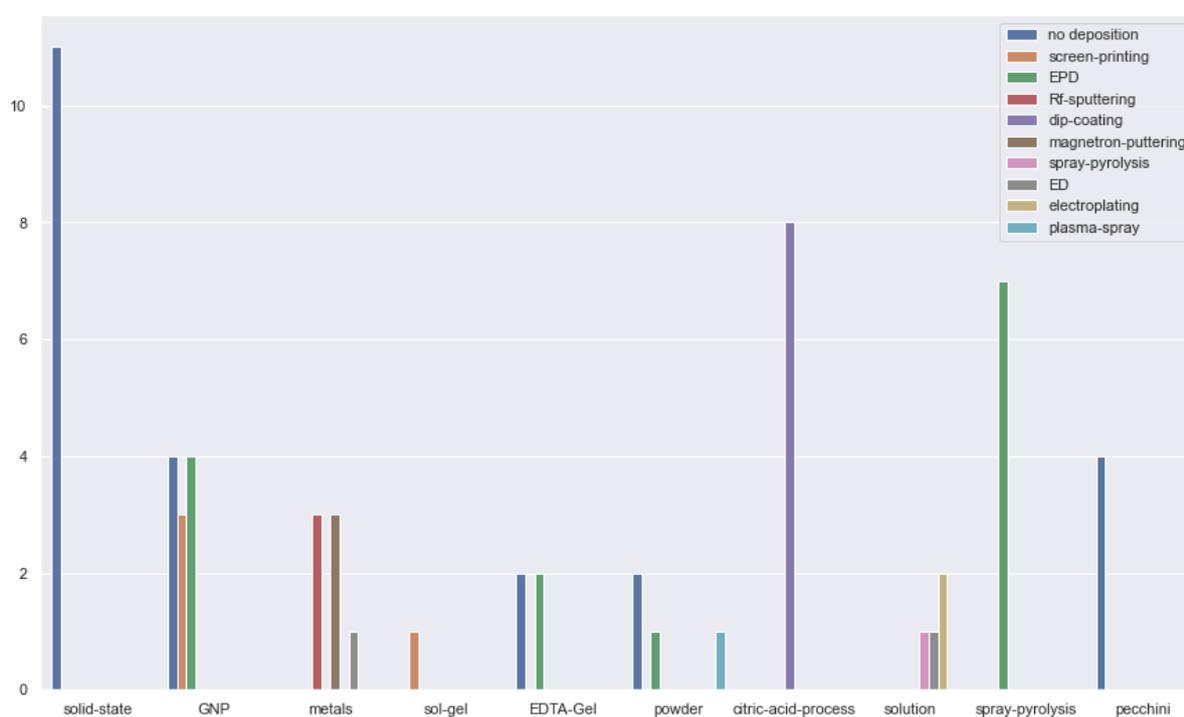


Figura 4.22: Tipo de síntese de material distribuído pelos métodos de deposição utilizados.

Analisando o gráfico da Figura 4.22, foi percebido que as amostras sintetizadas por solução sólida (solid-state) foram usadas para a confecção de pastilhas de espinélio, sendo utilizadas para aferir a condutividade dos materiais, porém não sendo empregadas como recobrimento. Já as deposições que tiveram como precursores os metais (metals) foram deposições por fenômenos físicos, como é o caso do *Sputtering* e suas variações. Porém a maioria esmagadora de técnicas de síntese, tiveram o objetivo de produzir materiais na forma de pó para a utilização em métodos de deposição que têm como base suspensões cerâmicas representando um total de 42,7% da base de dados.

O gráfico da Figura 4.23 foi utilizado para determinar os substratos mais populares utilizados nos trabalhos catalogados.

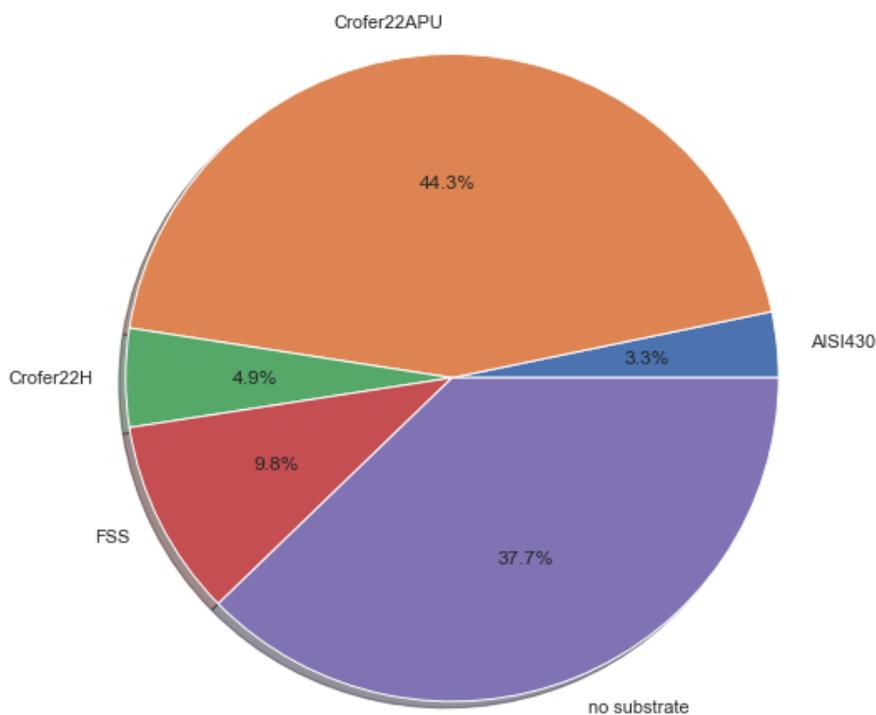


Figura 4.23: Porcentagem para cada substrato catalogado.

Como visto na Figura 4.23, o substrato mais popular foi o Crofer 22 APU com 44,3% dos trabalhos, seguido de trabalhos onde não houve a deposição de material (no substrate) com 37,7%. O Crofer 22 H, também teve uma parcela expressiva entre os outros substratos, o que levou a família Crofer a estar presente em cerca de 50% dos trabalhos estudados. O que nos permite a crer no grau de confiabilidade que os pesquisadores têm neste substrato.

Já no gráfico da Figura 4.24, foi feita a contagem de frequência para cada temperatura de processamento catalogada.

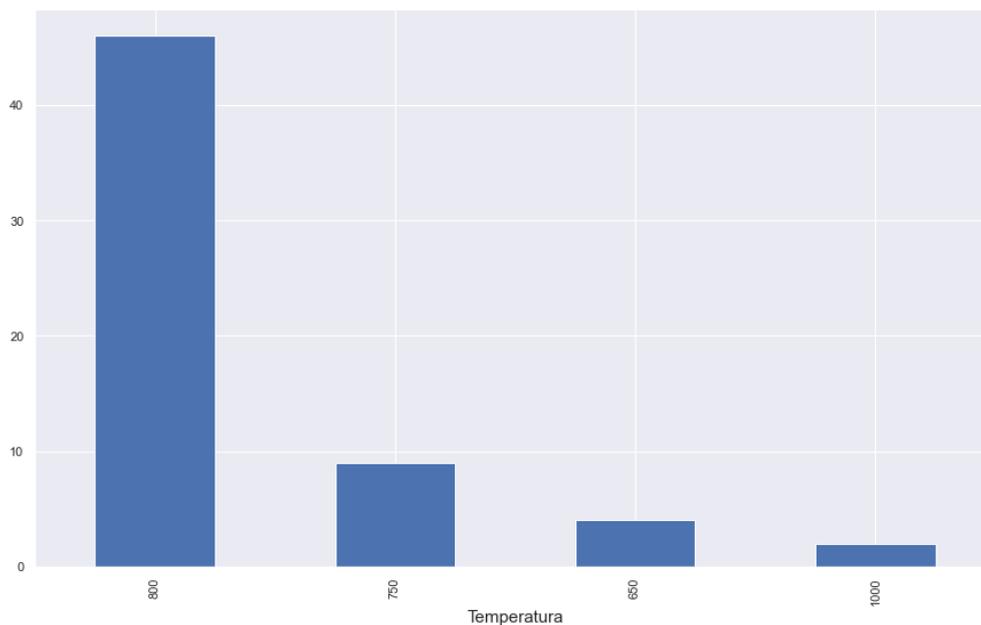


Figura 4.24: Contagem das temperaturas de processamento catalogadas.

Ficou evidente que a temperatura de 800 °C foi a temperatura mais utilizada para a aferição da condutividade dos materiais. Sendo esta, a temperatura padrão para a operação de PaCOS que trabalham com interconectores metálicos [3].

Por último, foi feita uma análise estatística básica (Tabela 4.5) dos valores de condutividade catalogados e então foi desenhado o gráfico de condutividade elétrica média por material, Figura 4.25.

Tabela 4.5: Estatística descritiva da variável condutividade elétrica média para os materiais catalogados.

Estatística Descritiva	Condutividade (S.cm⁻¹)
Contagem	38,0000
Média	57,4291
Desvio padrão	53,24938
Mínimo	0,0200
25%	8,0875
50%	44,2833
75%	86,3000
Máximo	182,0000

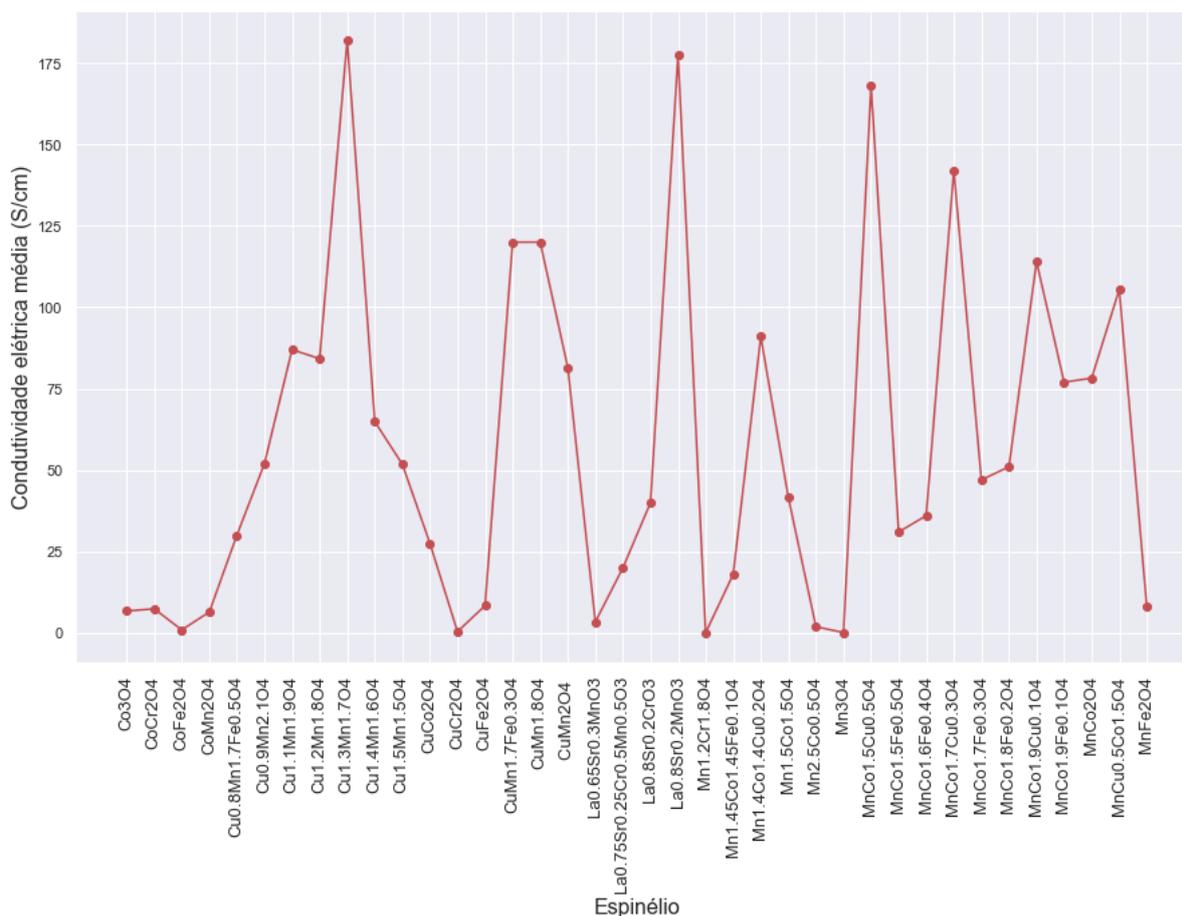


Figura 4.25: Condutividade média por espínio.

A contagem de espínios, difere da contagem real, visto que, ao se calcular a média só se leva em conta materiais únicos. Além disso, alguns deles foram catalogados sem o valor da sua condutividade elétrica. Olhando os dados da Tabela 4.5 e o gráfico da Figura 4.25 é possível entender um alto desvio padrão dada a grande discrepância entre os valores de condutividade elétrica média dos materiais, tendo o mínimo no espínio $Mn_{1,2}Cr_{1,8}O_4$ e o máximo no espínio $Cu_{1,3}Mn_{1,7}O_4$. O Material com a segunda maior condutividade elétrica foi a perovskita $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ sendo este o único representante desta família de cerâmicos. Todos os outros materiais que apresentaram uma condutividade elétrica média acima dos $100 S.cm^{-1}$ são baseados e combinações de Mn-Co, Mn-Cu ou Mn-Co dopado com Cu.

4.4.2. Preparação do Modelo e Treinamento

Para esta etapa, primeiramente foram removidas variáveis que não fazem sentido para o modelo, sendo elas: *material*, *references* e *kp*. Em seguida, codificou-se os valores das variáveis categóricas (*sp-production*, *substrate*, *deposition*), Figura 4.26, e então foi feito um mapa de calor de correlação das variáveis como apresentado na Figura 4.27.

material	sp-production	substrate	op-temperature	deposition	Cu	Mn	O	Co	La	Sr	Cr	Fe	conducctivity	cte
Mn1.2Cr1.8O4	7	4	800	6	0.0	1.2	4	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.02	6.8
Mn3O4	7	4	800	6	0.0	3.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.10	8.8
MnFe2O4	7	4	800	6	0.0	1.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	8.00	12.5
MnCo2O4	7	4	800	6	0.0	1.0	4	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	60.00	12.5
MnCo2O4	0	4	800	6	0.0	1.0	4	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	132.20	12.5

Figura 4.26: Base de dados com as variáveis categóricas codificadas.

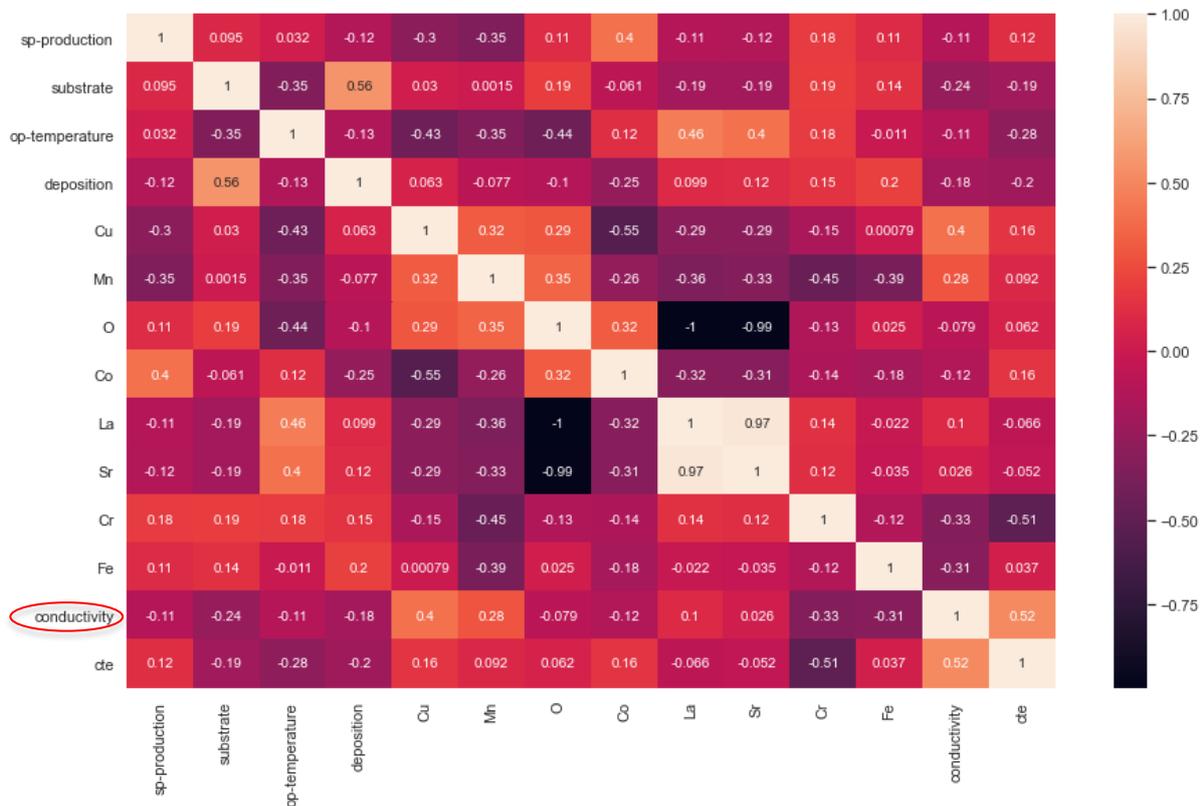


Figura 4.27: Mapa de calor da correlação entre as variáveis do modelo.

A Figura 4.26 dá uma visão geral de como que as variáveis agirão quando o modelo prever a condutividade de novos materiais. Importante ressaltar que a maioria das variáveis não apresentou uma correlação muito alta, se mantendo em uma faixa de baixa a moderada. Segundo o mapa de calor, as variáveis mais importantes para o modelo são o CET (coluna cte da Figura 4.26), e o elemento químico Cu que impactam de maneira positiva no modelo. Já o Cr e o substrato, são as principais variáveis que tendem a impactar negativamente no modelo.

Depois de codificada, foi aplicado o método e validação cruzada [85] na base de dados. Com isso, a base foi dividida em conjuntos de dados de treino e teste na proporção de 60/40. Depois de separados os conjuntos, os mesmos foram aplicados no modelo de regressão por “árvores” de decisão para ser usado como base de comparação [86]. Em seguida, os mesmos

dados foram aplicados em outros três modelos para comparação e escolha do modelo que avançaria para a próxima etapa. Na Tabela 4.6 é feita a comparação entre os modelos segundo as métricas de seleção para problemas de regressão.

Tabela 4.6: Comparação dos modelos por métricas de seleção.

Modelo	Métricas de Seleção			
	MAE	RMSE	MAPE	Tempo de Processamento (s)
Árvores de Decisão	46,28	65,48	3,843	0,003
Florestas Randômicas	39,75	54,88	3,221	0,561
Lasso	40,93	54,69	3,104	0,001
Ridge	40,47	54,07	3.236	0,005

O objetivo de avaliar as métricas de seleção dos modelos, consiste em identificar em qual modelo as métricas foram melhor minimizadas. Olhando a Tabela 4.6, identificou-se o modelo de Ridge [82-83] como aquele de melhor desempenho. Visto que, todos os algoritmos tinham erros comparáveis, porém, o escolhido teve um tempo de desempenho cerca de 187 vezes mais rápido que o algoritmo de florestas randômicas.

4.4.3. Simulação

Depois de treinado o modelo, foi imputado no modelo, de simulação da condutividade elétrica, as condições experimentais utilizadas para síntese e deposição do espinélio CuMn_2O_4 onde o substrato Aço liga1LabH2 foi classificado como um aço ferrítico comum e por isso identificado como FSS na base de dados. Na Figura 4.28 estão catalogados os dados históricos para o espinélio e o dado simulado circulado de vermelho.

material	sp-production	substrate	op-temperature	deposition	Cu	Mn	O	Co	La	Sr	Cr	Fe	conductivity	cte
CuMn2O4	GNP	no substrate	750	no deposition	1.0	2.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	63.000000	11.2
CuMn2O4	citric-acid-process	Crofer22APU	800	dip-coating	1.0	2.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.100000	11.2
CuMn2O4	citric-acid-process	FSS	800	dip-coating	1.0	2.0	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	83.521513	11.2

Figura 4.28: Comparação dados históricos e simulação.

Alguns pontos importantes podem ser ressaltados na Figura 4.28. Primeiramente, a condutividade elétrica do material simulado ficou dentro da faixa registrada para os dados históricos. Olhando para o terceiro espinélio registrado, infere-se que o modelo entendeu a mudança no substrato de Crofer 22 APU para FSS que impactou negativamente na

condutividade elétrica do material, visto que, todas as outras condições experimentais eram idênticas.

Por último, foi feita uma otimização de parâmetros experimentais de síntese, substrato e método de deposição. Nesta otimização de parâmetros, foram excluídos os parâmetros referentes à não deposição e a ausência de substrato. Também foram mantidos constantes a temperatura de operação e 800 °C a composição química do recobrimento (CuMn₂O₄) e o coeficiente de expansão térmica (CTE em $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) em 11,2, sendo este um valor compatível com os outros componentes da PaCOS. Com isso, foram catalogadas 320 variações experimentais. A Figura 4.29, apresenta a combinação de parâmetros que, segundo o modelo treinado, teria a maior condutividade elétrica.

material	sp-production	substrate	op-temperature	deposition	Cu	Mn	O	Co	La	Sr	Cr	Fe	cte	conductivity
CuMn2O4	EDTA-Gel	AISI430	800	EPD	1	2	4	0	0	0	0	0	11.2	95.312344

Figura 4.29: Parâmetros experimentais ideais para um ótimo de condutividade elétrica.

Dentre os parâmetros experimentais variados, o modelo escolheu como síntese a *EDTA-Gel*, como substrato o aço ferrítico inoxidável de baixo custo AISI 430 e como técnica de deposição por eletroforese (EPD). O que geraria um ganho de 14% em relação à condutividade elétrica predita para o recobrimento com os parâmetros experimentais atuais. O modelo não conseguiu prever o valor máximo para a condutividade elétrica desse material como encontrado na literatura Figura 4.29, porém isso pode ocorrer pois o modelo ainda não conseguiu explicar toda a complexidade do problema, além de que, o número de combinações imputadas no modelo superou em muito os dados de treinamento. Essa questão pode ser resolvida com o aumento de dados catalogados, inserção de novas variáveis e testagem de outros algoritmos, como determinado no conceito de troca entre viés e variância [87].

A Figura 4.30 tem como objetivo analisar mais a fundo os dados previstos.

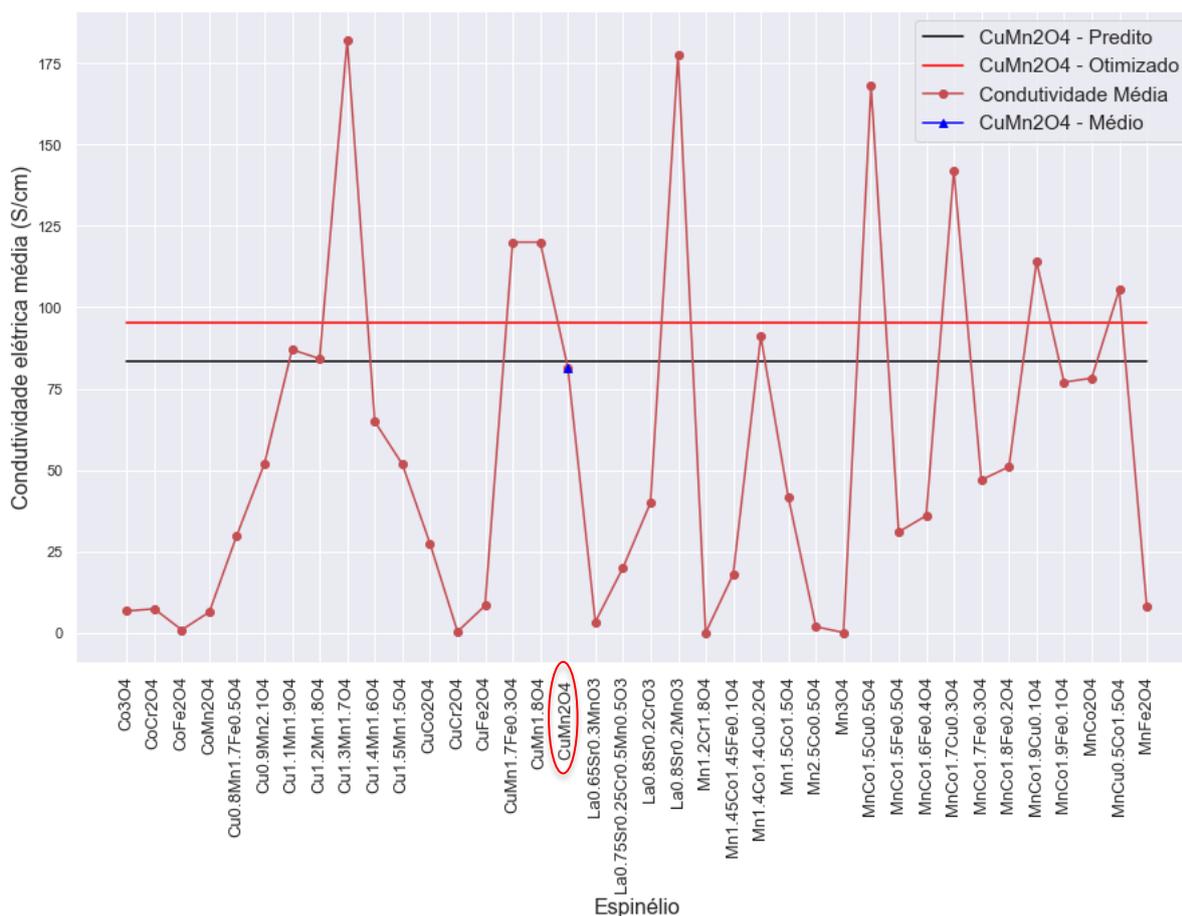


Figura 4.30: Comparação entre as condutividades elétrica média, prevista e otimizada para o espinelho CuMn_2O_4 .

A linha vermelha da Figura 4.30, mostra o valor atingido com a otimização de parâmetros. Esse valor representa um ganho de cerca de 16% quando comparado à condutividade elétrica média encontrada na literatura para o espinelho CuMn_2O_4 (circulado de vermelho e marcado com o triângulo azul no gráfico). É importante destacar que segundo o modelo, a condutividade elétrica do espinelho previsto para esse trabalho (linha preta), já estaria acima da média encontrada na literatura e estando entre os top 10 espinelhos em questão de condutividade elétrica. Já com a otimização de parâmetros (linha vermelha), ele entraria no top 10.

Capítulo 5

Conclusão

Pelas análises de DRX foi confirmado que a síntese do recobrimento foi satisfatória, concluindo que para 6 horas de tratamento térmico a amostra possui a fase de interesse, porém o tamanho de cristalito é grande, visto que, a fase não está totalmente formada. Já para 18 horas de calcinação, a fase está bem formada, mas devido à longa duração do tratamento, o tamanho de cristalito aumentou em relação às amostras com duração intermediária de calcinação. Sendo assim, o tempo de 12 horas foi escolhido como melhor condição, dado a resolução da fase do espinélio e a presença de um mínimo para o tamanho de cristalito. Já o alto desvio padrão se deve ao fato de as análises terem sido feitas a título de comparação. Para realização de uma análise com uma melhor resolução seria necessário DRX de longa duração com uma varredura variável.

A partir das análises de MEV verificaram-se dois resultados divergentes para a efetividade do recobrimento. O primeiro foi a retenção do cromo na Amostra 1 com uma espessura crítica de 108 μm e porosidade média na faixa de 53 %. E a segunda foi a não retenção do cromo na Amostra 2, inferindo-se que a extrapolação do limiar aceitável de porosidade com uma percentagem de fase de 66 %, e um recobrimento relativamente mais fino 84 μm contribuíram para esse resultado.

O ensaio de oxidação foi capaz, já nas primeiras 30 horas, de determinar a constante parabólica de oxidação para o Aço liga 1LabH2. Porém foi constatado que, quando comparada com a literatura essa constante é cerca de 4-5 ordens de grandeza maior, o que inviabilizaria a utilização desse material. Já na simulação do comportamento do recobrimento, verificou-se que quando parametrizado com a literatura, poderia haver sim, uma redução da constante parabólica da cinética de oxidação, porém esse valor ainda estaria algumas ordens de grandeza acima do esperado, visto que, é um valor do substrato utilizado.

Já a análise da condutividade elétrica, o modelo de aprendizado de máquina conseguiu um resultado satisfatório. A partir dos dados históricos catalogados, foi possível treinar um modelo com base na regressão linear de Ridge que foi capaz de prever a condutividade elétrica do recobrimento CuMn_2O_4 a partir dos parâmetros experimentais utilizados e da composição química do material. Além disso, foi rodada uma simulação computacional para identificar a condutividade elétrica máxima para o espinélio estudado variando o tipo de síntese, substrato e método de deposição e mantendo constante a temperatura de teste, a

composição química e o coeficiente de expansão térmica. Essa simulação, cria a possibilidade de redução de custo do trabalho por meio de resultados mais assertivos embasados computacionalmente.

Conclui-se que, a técnica de deposição por imersão foi eficaz no recobrimento das amostras, porém, em alguns casos, foi ineficaz na barragem de cromo dado a sua alta porosidade o que demonstrou uma certa inconsistência em relação a sua interação com o substrato. O ensaio de oxidação, confirmou um segundo problema referente ao substrato. O aço não se mostrou um bom candidato a interconector metálico por ter uma elevada constante parabólica de oxidação. Por último, o modelo de aprendizado de máquina agregou valor ao trabalho ao demonstrar que é possível, com base em dados já catalogados, modelar e buscar condições ótimas para características importantes a recobrimentos de interconectores metálicos para PaCOS, tais como a condutividade elétrica predita neste trabalho.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

Avaliar a adoção de uma nova técnica de deposição. Com base nos resultados apresentados pela literatura, as técnicas mais adequadas seriam por eletrodeposição.

Adotar um substrato comercial, a fim de se ter uma visão melhor da interação filme/metal.

Realização de um ensaio de oxidação de longo prazo, a fim de se verificar a acurácia dos pontos simulados.

Realizar medidas de condutividade elétrica a fim de se confirmar ou refutar os valores preditos pelo modelo de aprendizado de máquina.

Melhorar e expandir a base de dados para uma maior confiabilidade estatística do modelo criado e para que seja possível a produção de novas análises sobre o tema.

Referências Bibliográficas

- [1] VEZIROGLU, A., MACARIO, R., “Fuel cell vehicles: State of the art with economic and environmental concerns”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 1, pp 25-43, 2011.
- [2] DE OLIVEIRA, A., DA SILVEIRA, G.B., BRAGA, J.M., “Diversidade sazonal do consumo de energia elétrica no Brasil”, *Pesq. Plan. Econ.*, v. 30, n.2, pp. 211-258, 2000.
- [3] TALIC, B. “Metallic interconnects for solid oxide fuel cells: High temperature corrosion and protective spinel coatings”. Tese (Doutorado) – Faculty of Natural Sciences and Technology. Norwegian University of Science and Techonology, Noruega, 2016.
- [4] LENKA, R.K., PATRO, P.K., *et al.*, “Evaluation of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ protective coating on ferritic stainless steel interconnect for SOFC application”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.41, n. 44, pp. 2065-20372, 2016.
- [5] YANG, Z., XIA, G., MAUPIN, G.D., STEVENSON, J.W., “Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications”, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, n.7, pp. 4476-4483, 2006.
- [6] HOSSEINI, N., ABBASI, M.H., KARIMZADEH, F., CHOI, G.M., “Development of $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects”, *Journal of Power Sources*, v. 273, n.1, pp. 1073-1083, 2015.
- [7] ZHU, W.Z., DEEVI, S.C., “Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells”, *Materials Science and Engineering*, v. 348, n. 1-2, pp. 227-243, 2003.
- [8] STANISLOWSKI, M., FROITZHEIM, J., NIEWOLAK, L., “Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings”, *J. Power Sources*, v. 164, n. 2, pp. 578-589, 2007.
- [9] SHAIGAN, N., QU, W., IVEY, D.G., CHEN, W., “A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects”, *Journal of Power Sources*, v. 195, n.6 pp. 1529-1542, 2010.
- [10] SMEACETTO, F., *et al.*, “Electrophoretic deposition of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application”, *Journal of Power Sources*, v. 280, pp. 379-386, 2015.

- [11] KORNELY, M., NEUMANN, MENZLER, A. N.H., *et al.*, “Degradation of anode supported cell (ASC) performance by Cr-deposition”, *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 17, pp.7203-7208, 2011.
- [12] HOSSEINI, N. *et al.*, “Microstructural characterization and electrical conductivity of $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.9 \leq x \leq 1.3$) spinels produced by optimized glycine-nitrate combustion and mechanical milling processes”, *Ceramics International*, v. 40, pp. 12219-12226, 2014.
- [13] MINH, N.Q. “Ceramic fuel cells”, *J Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n. 3, pp. 563-88, 1993.
- [14] MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., *et al.*, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review”, *Progress in Materials Science*, v. 72, pp. 141-337, 2015.
- [15] DE MIRANDA, P. E. V., BUSTAMANTE, L. A. C., CERVEIRA, M., BUSTAMANTE, J. C., “Pilhas a Combustível”, in *Fontes Renováveis de Energia no Brasil*, Organizador Maurício T. Tolmasquim, Editora Interciência, Rio de Janeiro, pp. 425-483, 2003.
- [16] WU, J., LIU, X., “Recent development of SOFC metallic interconnect”, *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 26, n. 4, pp. 293-305, 2010.
- [17] ALVES, R.A.M., “Revestimentos de espinélio MnCo_2O_4 para interconectores metálicos em pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (PaCOS-TI) depositados pela técnica de spray-pirólise”, Tese (Doutorado) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Brasil, 2013.
- [18] Teaching and learning package: fuel cells, Universidade de Cambridge, site:
https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php, acessado em: 25/01/2019.
- [19] KAUR, G., *Solid oxide fuel cell components*, Springer (2016).
- [20] A.M. ABDALLA, S. HOSSAIN, *et al.*, “Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. 1, pp. 353–368 (2018).
- [21] KAWADA, T., HORITA, T., “Cathode”, In: *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, Elsevier, Londres, p 195, 2016.

- [22] XU, Y., WEN, Z., WANG, S., WEN, T., “Cu doped Mn–Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications”, *Solid State Ionics*, v. 192, n. 1, pp. 561–564, 2011.
- [23] XIAO, J., ZHANG, W., XIONG, C., CHI, B., PU, J., JIAN, L., “Oxidation behavior of Cu doped MnCo₂O₄ spinel coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.41, n. 22, pp. 9611-9618, 2016.
- [24] KUMAR, C.D. DEKICH, A., WANG, H., *et al.*, “Transition Metal Doping of Manganese Cobalt Spinel Oxides for Coating SOFC Interconnects”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 161, pp. F47–F53, 2014.
- [25] STANISLOWSKI, M., FROITZHEIM, J., NIEWOLAK, L., “Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings”, *J. Power Sources*, v. 164, n. 2, pp. 578-589, 2007.
- [26] MEHRAN, M.T., *et al.* “Nano-CeO₂ and -LaCrO₃ dispersed ferritic stainless steels as potential interconnect materials for solid oxide fuel cells”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 709, pp. 453-463, 2017.
- [27] MINH, N.Q., “Solid oxide fuel cell technology-features and applications”, *Solid State Ionics*, v. 174, n. pp. 271 – 277, 2004.
- [28] NIEWOLAK, L., TIETZ, F., QUADAKKERS, W.J., “Interconnects”, In: “*High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*”, Elsevier, Londres, pp. 195, 2016.
- [29] MINH, N.Q., “Solid oxide fuel cell technology – features and applications”, *Solid State Ionics*, v. 174, n. 1-4, pp. 271 – 277 (2004).
- [30] DING, X., LIU, Y., GAO, L., GUO, L. “Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 425, n. 1-2, pp. 318-322, 2006.
- [31] QUADAKKERS, W.J., *et al.*, “Metallic interconnects for solid oxide fuel cells – a review”, *Materials at High Temperatures*, v. 20, n. 2, pp. 115-127, 2003.
- [32] SHAO, Z., TADÉ, M.O., “Intermediate-temperature solid oxide fuel cells: Materials and Applications”, Springer, 2016.

- [33] QUADAKKERS, W.J., GREINER, H., KOCK, W., in: V. Bossel (Ed.), *Proceedings of the First European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Suíça, v. 1, pp.525, 1994.
- [34] ANTEPARA, I., *et al.*, “Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs”, *Journal of Power Sources*, v. 105, n. 10, pp. 103-107, 2005.
- [35] YANG, Z., WEIL, K.S., PAXTON, D.M., STEVENSON, J.W., “Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnects applications”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 150, n. 9, pp. A1188-A1201, 2003.
- [36] CHEN, Y., *et al.*, “A robust fuel cell operated on nearly dry methane at 500 °C enables by synergistic thermal catalysis and electrocatalysis”, *Nature Energy*, v. 3, pp. 1042-1050, 2018.
- [37] QUADAKKERS, W.J., ZUREK, J., “Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments”, in: *Shreir’s Corrosion*, Materials Science and Materials Engineering, v. 1, pp. 407-456, 2010.
- [38] ASTEMAN, H., SEGRDAHL, K., SVENSSON, J.E., *et al.*, “Oxidation of stainless steel in H₂O/O₂ environments – Role of chromium evaporation”, *Materials Science Forum*, v. 461-464, pp. 775-782, 2004.
- [39] FERGUS, J.W., “Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 16, pp. 3664-3671, 2007.
- [40] CALLISTER, W. D., “Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução”, São Paulo: LTC, p. 702, 2002.
- [41] GENTIL, V., “Corrosão”, Rio de Janeiro: LTC, p. 392, 2003.
- [42] CHEVALIER, S., “Mechanisms and Kinetics of Oxidation A2”. In STOTT, B., COTTIS, M., GRAHAM, R., LINDSAY, S., LYON, T., RICHARDSON, D., e SCANTLEBURY, H., editores, “Sheir’s Corrosion”, pp. 132-152, Oxford, 2010.
- [43] KOPFSTAD, P., “High Temperature Corrosion”. Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1988.
- [44] MAH, J.C.E., MUCHTAR, A., SOMALU, M.R., GHAZALI, M.J., “Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques”, *Int. Jour. of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 14, pp. 9219-9229, 2017.

- [45] SANTOS, H., SILVA, L.P.C., PASSOS, F.B., “Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano”, *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, pp. 1441-1468, 2015.
- [46] BARSOUM, M.W., “Fundamentals of ceramics”, *IoP*, Inglaterra, p. 67, 2003.
- [47] MASI, A., *et al.*, “Cu-Mn-Co oxides as protective materials in SOFC technology: The effect of chemical composition on mechanochemical synthesis, sintering behaviour, thermal expansion and electrical conductivity”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 37, n. 2, pp. 661-669, 2017.
- [48] THAHEEM, I., JOH, D.W., NOH, T., LEE, K.T., “Highly conductive and stable $Mn_{1.35}Co_{1.35}Cu_{0.2}Y_{0.1}O_4$ spinel protective coating on commercial ferritic stainless steels for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect applications”, *Int. Jour. of Hydrogen Energy*, 2019. Acessado em 21/01/2019: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918341752>
- [49] NGUYEN, T.X., “Spinel oxide protective coatings for oxide fuel cell interconnects”, Dissertação (Mestrado) – Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Noruega, 2013.
- [50] AUKRUST, E., MUAN, A., “Phase relation in the system cobalt oxide-manganese oxide in air”, *Jour. of the American Ceramic Society*, v.46, n. 10, pp. 511, 1963.
- [51] TALIC, B., MOLIN, S., *et al.*, “Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects”, *Journal of Power Sources*, v. 372, n.31, pp. 145–156, 2017.
- [52] PETRIC, A., LING, H., “Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, n. 5, pp. 1515-1520, 2007.
- [53] WANG, R., SUN, Z., *et al.*, “Mitigation of chromium poisoning of cathodes in solid oxide fuel cells employing $CuMn_{1.8}O_4$ spinel coating on metallic interconnect”, *Journal of Power Sources*, v. 376, n. 1, pp. 100-110, 2018.
- [54] SUN, Z., WANG, R., *et al.*, “ $CuMn_{1.8}O_4$ protective coatings on metallic interconnects for prevention of Cr-poisoning in solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 378, n. 4, pp. 125-133, 2018.
- [55] DA CONCEIÇÃO, L., “Filmes cerâmicos a base de $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ depositados em ligas de Fe-Cr aplicadas como interconector de célula a combustível de óxido sólido” Tese (Doutorado) – Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Brasil, 2012.

- [56] GÉRON, A., “Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn and TensorFlow”, O’Reilly, 2017.
- [57] MITCHELL, T., “Machine Learning”, McGraw Hill, 1997.
- [58] GOMES, F. A., “Desenvolvimento de suporte metálico para pilhas a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias”, Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Brasil, 2016.
- [59] AFRIANI, F., *et al.*, “Synthesis of CuMn_2O_4 spinel and its magnetic properties characterization”, AIP Conference Proceeding 1964, 020016, 2018.
- [60] AFRIANI, F., *et al.*, “Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers”, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., v.109, pp.1-25, 2004.
- [61] HARIHARAN, V. S., “Phase fraction calculation of microstructure using ImageJ”, ResearchGate, 2018.
- [62] Documentação *Numpy*. Acessado em 01/11/2020:
<https://numpy.org/doc/stable/reference/generated/numpy.polyfit.html>
- [63] YANG, Z., XIA, G.G., *et al.*, “ $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications”, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, pp. 3648 – 3654, 2007.
- [64] WANG, R., SUN, Z., *et al.*, “Mitigation of chromium poisoning of cathodes in solid oxide fuel cells employing $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$ spinel coating on metallic interconnect”, Journal of Power Sources, v. 376, pp. 100-110, 2018.
- [65] BRYLEWSKI, T., KUCZA, W., *et al.*, “Microstructure and electrical properties of $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes”, Ceramic International, v. 40, pp. 13873-13882, 2014.
- [66] ZHANG, Y., JAVED, A., *et al.*, “Fabrication of Mn–Co Spinel Coatings on Crofer 22 APU Stainless Steel by Electrophoretic Deposition for Interconnect Applications in Solid Oxide Fuel Cells”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., v. 11 [2], pp. 332–341, 2014.
- [67] RANJBAR-NOURI, Z., SOLTANIEH, M., RASTEGARI, S., “Applying the protective CuMn_2O_4 spinel coating on AISI-430 ferritic stainless steel used as solid oxide fuel cell interconnects”, Surface and Coatings Technology, v. 334, pp. 365-372, 2018.

- [68] KAMECKI, B., KARCZEWSKI, J., “Low temperature deposition of dense MnCo_2O_4 protective coatings for steel interconnects of solid oxide cells”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, pp. 4576-4579, 2018.
- [69] WALUYO, N.S., PARK, B.K., *et al.*, “ $(\text{Mn,Cu})_3\text{O}_4$ -based conductive coatings as effective barriers to high-temperature oxidation of metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, *J Solid State Electrochem*, v. 18, pp. 445–452, 2014.
- [70] BEDNARZ, M., MOLIN, M., *et al.*, “High-temperature oxidation of the Crofer 22 H ferritic steel with $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coatings under thermal cycling conditions and its properties”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 225, pp. 227-238, 2019.
- [71] ZHANG, X., YOU, P.F., *et al.*, “Preparation and performances of Cu-Co spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.43, i.6, pp. 3273-3279, 2018.
- [72] IGNACZAK, J., NAUMOVICH, Y., *et al.*, “Preparation and characterization of iron substituted $\text{Mn}_{1.7}\text{Cu}_{1.3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ spinel oxides ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$)”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.40, i.15, pp. 5920-5929, 2020.
- [73] CHEN, G. XIN, X., *et al.*, “ $\text{Mn}_{1.4}\text{Co}_{1.4}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ spinel protective coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect applications”, *Journal of Power Sources*, v. 278, pp. 230-234, 2015.
- [74] XIAO, J., ZHANG, W., *et al.*, “Oxidation behavior of Cu-doped MnCo_2O_4 spinel coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnects”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, pp. 9611-9618, 2016.
- [75] ZHANG, H.H., ZENG, C.L., “Preparation and performances of CoMn spinel coating on a ferritic stainless steel interconnect material for solid oxide fuel cell application”, *Journal of Power Sources*, v. 252, pp. 122-129, 2014.
- [76] MASI, A., BELLUSCI, M., *et al.*, “The effect of chemical composition on high temperature behaviour of Fe and Cu doped Mn-Co spinels”, *Ceramics International*, v.43, i. 2, pp. 2829-2835, 2017
- [77] HOSSEINI, S.N., KARIMZADEH, F., *et al.*, “Oxidation and electrical behavior of CuFe_2O_4 spinel coated Crofer 22 APUstainless steel for SOFC interconnect application”, *Solid State Ionics*, v. 289, pp. 95-105, 2016.

- [78] Hu, Y. Z., Su, Y.T., *et al.*, “Dense $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ coatings with excellent long-term stability and electrical performance under the SOFC cathode environment”, *Applied Surface Science*, v. 499, 2020.
- [79] MAIA, A.G., “Econometria: conceitos e aplicações”, Saint Paul Editora, 1 ed., cap 6, 2017.
- [80] MANCUSO, A.C.B., “Uma investigação do desempenho de métodos de combinação de previsões: simulada e aplicada”, *Dissestação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil*, 2013.
- [81] “Tikhonov regularization”, Wikipedia. Acessado em 01/11/2020:
https://en.wikipedia.org/wiki/Tikhonov_regularization
- [82] QSHICK, J., “Ridge regression for better usage”, *Towards Data Science*, Medium, 2019. Acessado em 01/11/2020:
<https://towardsdatascience.com/ridge-regression-for-better-usage-2f19b3a202db>
- [83] NURHADI, S., *et al.*, “ $(Mn,Cu)_3O_4$ -based conductive coatings as effective barriers to high-temperature oxidation of metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, *J Solid State Electrochem*, v.18, pp. 445–452, 2014.
- [84] BROWNLEE, J., “A gentle introduction to k-fold cross-validation”, *Machine Learning Mastery*, 2018. Acessado em 01/11/2020:
<https://machinelearningmastery.com/k-fold-cross-validation/#:~:text=Cross%2Dvalidation%20is%20a%20resampling,k%2Dfold%20cross%2Dvalidation>.
- [85] JOSHI, N., SINGH, G., *et al.*, “Airline Prices Analysis and Prediction Using Decision Tree Regressor”, *Data Science and Analytics, Communications in Computer and Information Science*, vol 1229. Springer, Singapore, 2019.
- [86] Bias–variance tradeoff, Wikipedia. Acessado em 01/11/2020:
https://en.wikipedia.org/wiki/Bias%E2%80%93variance_tradeoff

Anexo 1

Simulação para Ensaio Oxidativo

```
# Importação da bibliotecas necessárias para o
desenvolvimento da solução
from math import pi, sqrt

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import seaborn as sns

# Definição do tamanho dos gráficos
from IPython.core.pylabtools import figsize

figsize(12, 9)

sns.set()

# declaração de algumas variáveis úteis durante as
implementações
r = 1
a = pi*(r**2)

t = 3600 # transformação de tempo de horas para
segundos
```

Funções Úteis ao Modelo

```
def une_duplicatas(lista1, lista2):
    """
    input:
    lista de valores

    output:
    retorna uma lista com os valores médios das
    duplicatas
    """
    lista = []
    for x, y in zip(lista1, lista2):
        mean = round((x+y)/2, 3)
        lista.append(mean)
    return lista
```

```

def insere_zero(lista):
    """
    insere zeros no começo da lista

    input:
    lista

    output:
    lista com zero na posição inicial
    """
    for x, y in enumerate(lista):
        lista[x].insert(0, 0.0)
    return lista

```

Implementando a Simulação

```

# listando os dados experimentais
rec_1 = [2.828, 3.578, 3.633, 3.661, 3.672, 3.674]
rec_2 = [2.272, 3.337, 3.424, 3.446, 3.496, 3.524]
lab_1 = [2.873, 3.659, 3.782, 3.823, 3.849, 3.908]
lab_2 = [2.851, 3.595, 3.718, 3.749, 3.788, 3.849]

rec = une_duplicatas(rec_1, rec_2)
lab = une_duplicatas(lab_1, lab_2)

# guardando os dados na forma de um dicionário
para melhor manipulação
simulacao_1 = {'rec': rec,
              'lab': lab,
              }

# teste para a função calcula_gm.
lista_gm = []
lista_gm2 = []
for i in simulacao_1.values():
    aux= i
    for x, y in enumerate(aux):
        limite = len(aux)-1
        if x < limite:
            test = round((aux[x+1] - aux[x]), 3)
            #print(test)
            gm = round(test/a, 8)
            gm_2 = round(gm**2, 8)
            lista_gm.append(gm)
            lista_gm2.append(gm_2)

print(lista_gm, lista_gm2, sep='\n')

out:
[0.28902538, 0.0226, 0.00795775, 0.0095493, 0.00477465,
0.24350706, 0.03915212, 0.01145916, 0.01050423, 0.018780
28]
[0.08353567, 0.00051076, 6.333e-05, 9.119e-05, 2.28e-05,
0.05929569, 0.00153289, 0.00013131, 0.00011034, 0.000352
7]

```

```

# dividindo as variáveis lista_gm e lista_gm2 em
duas, endereçando às respectivas amostras
chunks_gm = [lista_gm[x:x+5] for x in range(0,
len(lista_gm), 5)]
chunks_gm2 = [lista_gm2[x:x+5] for x in range(0,
len(lista_gm2), 5)]

chunks_gm = insere_zero(chunks_gm)
chunks_gm2 = insere_zero(chunks_gm2)

# processamento dos dados para manipulação na
forma de uma tabela de dados
dados_calc = {
    'rec_gm': chunks_gm[0],
    'rec_gm2': chunks_gm2[0],
    'lab_gm': chunks_gm[1],
    'lab_gm2': chunks_gm2[1]
}

df = pd.DataFrame(simulacao_1)
df_calc = pd.DataFrame(dados_calc)

df_simulacao = pd.concat([df, df_calc], axis=1)

df_simulacao['tempo'] = [x for x in range(0, 60,
10)] # adicionando a coluna tempo

df_simulacao['tempo_s'] = df_simulacao.temp*60 #
adicionando a coluna tempo em segundos

df_simulacao.head(6)

out:

```

	rec	lab	rec_gm	rec_gm2	lab_gm	lab_gm2	tempo	tempo_s
0	2.550	2.862	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0	0
1	3.458	3.627	0.289025	0.083536	0.243507	0.059296	10	36000
2	3.529	3.750	0.022600	0.000511	0.039152	0.001533	20	72000
3	3.554	3.786	0.007958	0.000063	0.011459	0.000131	30	108000
4	3.584	3.819	0.009549	0.000091	0.010504	0.000110	40	144000
5	3.599	3.878	0.004775	0.000023	0.018780	0.000353	50	180000

Desenhando os Gráficos de Ganho de Massa

```
#desenhando o gráfico massaxtempo para a
recobrimento
plt.figure(figsize=(15, 9))
#sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo',
y='rec', color='green', s=100)
sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo',
y='lab_gm', color='blue', s=100)
plt.ylabel(r'Ganho de massa\ $g\cdot cm^{-2}$',
{'fontsize':15})
plt.xlabel('Tempo\h', {'fontsize': 15})
plt.legend(['Aço ligalLabH2', 'lab'],
title='Amostra', fontsize=15, title_fontsize=15)
plt.text(0, 0, '')
plt.show()
```

```
#desenhando o gráfico massaxtempo para a substrato
plt.figure(figsize=(15, 9))
#sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo',
y='lab', color='green', s=100)
sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo',
y='rec_gm', color='green', s=100)
plt.ylabel(r'Ganho de massa\ $g\cdot cm^{-2}$',
{'fontsize':15})
plt.xlabel('Tempo\h', {'fontsize': 15})
plt.legend(['CuMn2O4/Aço ligalLabH2'],
title='Amostra', fontsize=15, title_fontsize=15)
plt.text(0, 0, '')
plt.show()
```

```
#desenhando o gráfico de ganho de massa e
comparando as amostras
plt.figure(figsize=(15, 9))
sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo_s',
y='lab_gm2', color='blue', s=100)
sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo_s',
y='rec_gm2', color='green', s=100)
plt.ylabel(r'Ganho de massa\ $g^2\cdot cm^{-4}$',
{'fontsize':15})
plt.xlabel('Tempo\s', {'fontsize': 15})
plt.legend(['Aço ligalLabH2', 'CuMn2O4/Aço
ligalLabH2'], title='Amostra', fontsize=15,
title_fontsize=15)
plt.text(0, 0, '')
plt.show()
```

Modelando o Experimento para 3000 horas

```
# Encontrando o kp for para o sistema
recobrimento/substrato
lista_rec = np.array(df_simulacao['rec_gm2'][3:])
tempo_rec = np.array([i*t for i in
df_simulacao['tempo'][3:]])

kp_rec, ct_rec = np.polyfit(tempo_rec, lista_rec,
1)
kp_rec

out:

-5.629166666666664e-10

#Encontrando o kp for para o substrato
lista_lab = np.array(df_simulacao['lab_gm2'][3:])
tempo_lab = np.array([i*t for i in
df_simulacao['tempo'][3:]])

kp_lab, ct_lab = np.polyfit(tempo_lab, lista_lab,
1)
kp_lab

out:

3.074861111111112e-09
```

Simulação¶

Funções de Suporte¶

```
def simula_pontos(z2, kp, tempo = 3600, l=50,
m=3050, n=50):
    """
    Simula novos valores de acorod com a constante
    cinética de oxidação para um dado intervalo de
    tempo

    input:
    z1: valores iniciais
    kp: constate cinética de oxidação
    tempo: tempo em segundos
    l: tempo inicial (h)
    m: tempo final (h)
    n: passo

    output:
    novos_pontos: lista
    novos_tempos: lista
    """
    novo_tempo = [l] # l tempo inicial
    novos_pontos = [z2] # z1 massa inicial
    for i in range(l*2, m, n): # m tempo final da
simulação, n passo da simulação
        z2 = sqrt(kp*i*tempo)*a + z2
        novos_pontos.append(z2)
        novo_tempo.append(i)
    return novos_pontos, novo_tempo
```

```

def calcula_gm(lista, partida_gm, partida_gm2):
    """
    Calcula o ganho de massa e o quadrado do ganho
    de massa para um conjunto de valores.

    input:
    lista: valores a serem calculados
    partida_gm: valor de partida pra o ganho de
    massa
    partida_gm2: valor de partida pra o ganho de
    massa ao quadrado

    output:
    lista_gm: lista de valores atualizada
    lsita_gm2: lista de valores atualizada
    """
    lista_gm = [partida_gm]
    lista_gm2 = [partida_gm2]
    for x, y in enumerate(lista):
        limite = len(lista)-1
        if x < limite:
            test = lista[x+1] - lista[x]
            gm = test/a
            gm_2 = gm**2
            lista_gm.append(gm)
            lista_gm2.append(gm_2)
    return lista_gm, lista_gm2

```

```

def param_lit(kp_mat, kp_lit_sub, kp_lit_rec):
    """
    Etimativa do kp do recobrimento parametrizando
    o kp do substrato com a razão kp recobrimento/ kp
    substrato encontrados
    na literatura

    input:
    kp_mat: kp do substrato analisado
    kp_lit_sub: kp do substrato encontrado na
    literatura
    kp_lit_rec: kp do recobrimento encontrado na
    literatura

    output:
    kp do recobrimento analisado parametrizado com
    a literatura
    """
    ratio = kp_lit_rec/kp_lit_sub
    return ratio*kp_mat

```

Implementação

```
#Mn1.5Co1.5O4 - High Temperature
kp_sub = 3.85*(10**(-14))
kp_coat = 8.64*(10**(-15))
kp_rec_MCO = param_lit(kp_lab, kp_sub, kp_coat)
rec_MCO, tempos_MCO=
simula_pontos(df_simulacao['rec'][5], kp_rec_MCO)
MCO_gm, MCO_gm2 = calcula_gm(rec_MCO,
df_simulacao['rec_gm'][5],
df_simulacao['rec_gm2'][5])
tempos_s = [i*t for i in tempos_MCO]
simu_MCO = pd.DataFrame({'MCO':rec_MCO,
'gm':MCO_gm, 'gm2':MCO_gm2, 'tempo':tempos_MCO,
'tempo_s':tempos_s})
simu_MCO.head()
```

out:

	MCO	gm	gm2	tempo	tempo_s
0	3.599000	0.004775	0.000023	50	180000
1	3.648515	0.015761	0.000248	100	360000
2	3.709159	0.019304	0.000373	150	540000
3	3.779185	0.022290	0.000497	200	720000
4	3.857475	0.024921	0.000621	250	900000

```
#Mn1.45Co1.45Fe0.1O4 - High Temperature
kp_sub = 3.85*(10**(-14))
kp_coat = 2.99*(10**(-15))
kp_rec_MCFO = param_lit(kp_lab, kp_sub, kp_coat)
rec_MCFO, tempos_MCFO=
simula_pontos(df_simulacao['rec'][5], kp_rec_MCFO)
MCFO_gm, MCFO_gm2 = calcula_gm(rec_MCFO,
df_simulacao['rec_gm'][5],
df_simulacao['rec_gm2'][5])
simu_MCFO = pd.DataFrame({'MCFO':rec_MCFO,
'gm':MCFO_gm, 'gm2':MCFO_gm2, 'tempo':tempos_MCFO,
'tempo_s':tempos_s})
simu_MCFO.head()
```

out:

	MCFO	gm	gm2	tempo	tempo_s
0	3.599000	0.004775	0.000023	50	180000
1	3.628129	0.015761	0.000086	100	360000
2	3.663804	0.019304	0.000129	150	540000
3	3.704998	0.022290	0.000172	200	720000
4	3.751054	0.024921	0.000215	250	900000

```
#Cul.3Mn1.704 - referencia 54
kp_sub = 1.36*(10**(-13))
kp_coat = 6.25*(10**(-14))
kp_rec_CMO = param_lit(kp_lab, kp_sub, kp_coat)
rec_CMO, tempos_CMO =
simula_pontos(df_simulacao['rec'][5], kp_rec_CMO)
CMO_gm, CMO_gm2 = calcula_gm(rec_CMO,
df_simulacao['rec_gm'][5],
df_simulacao['rec_gm2'][5])
simu_CMO = pd.DataFrame({'CMO':rec_CMO,
'gm':CMO_gm, 'gm2':CMO_gm2, 'tempo':tempos_CMO,
'tempo_s':tempos_s})
simu_CMO.head()
```

out:

	CMO	gm	gm2	tempo	tempo_s
0	3.599000	0.004775	0.000023	50	180000
1	3.669857	0.022555	0.000509	100	360000
2	3.756639	0.027624	0.000763	150	540000
3	3.856847	0.031897	0.001017	200	720000
4	3.968882	0.035662	0.001272	250	900000

```
print(kp_rec_MCO, kp_rec_MCFO, kp_rec_CMO )
```

out:

```
6.900467532467536e-10 2.38800901875902e-10 1.41307955473  
85624e-09
```

```
#
pontos_lab, tempos_lab =
simula_pontos(df_simulacao['lab'][5], kp_lab)
labn_gm, labn_gm2 = calcula_gm(pontos_lab,
df_simulacao['lab_gm'][5],
df_simulacao['lab_gm2'][5])
simu_lab = pd.DataFrame({'lab':pontos_lab,
'gm':labn_gm, 'gm2':labn_gm2, 'tempo':tempos_MCO,
'tempo_s':tempos_s})
simu_lab.head()
```

out:

	lab	gm	gm2	tempo	tempo_s
0	3.878000	0.018780	0.000353	50	180000
1	3.982523	0.033271	0.001107	100	360000
2	4.110538	0.040748	0.001660	150	540000
3	4.258357	0.047052	0.002214	200	720000
4	4.423623	0.052606	0.002767	250	900000

```

# desenhando os gráficos do quadrado do ganho de
massa para os kps simulados
plt.figure(figsize=(15, 9))
sns.scatterplot(data=simu_MCO , x='tempo_s',
y='gm2', color='green', s=100, marker='o')
sns.scatterplot(data= simu_MCFO, x='tempo_s',
y='gm2', color='blue', s=100, marker='^')
sns.scatterplot(data= simu_CMO, x='tempo_s',
y='gm2', color='black', s=100)
sns.scatterplot(data= simu_lab, x='tempo_s',
y='gm2', color='orange', s=100)
#sns.scatterplot(data= df_simulacao, x='tempo',
y='a304_gm', color='black', s=100)
#sns.scatterplot(data= df_gm, x='tempo',
y='lab_2_gm', color='red', s=100)
plt.ylabel(r'Ganho de massa\ $g^2\cdot cm^{-4}$ ',
{'fontsize':15})
plt.xlabel('Tempo\s', {'fontsize': 15})
plt.legend(['Mn1.5Co1.5O4', 'Mn1.45Co1.45Fe0.1O4',
'Cul.3Mn1.7O4', 'Aço ligalLabH2'], title='Dados
Simulados', fontsize=15, title_fontsize=15)
plt.text(0, 0, '')
plt.show()

```

```

# # desenhando os gráficos do quadrado do ganho de
massa para os kps simulados
plt.figure(figsize=(15, 9))
sns.scatterplot(data=simu_MCO , x='tempo', y='gm',
color='green', s=100)
sns.scatterplot(data= simu_MCFO, x='tempo',
y='gm', color='blue', s=100, marker='^')
sns.scatterplot(data= simu_CMO, x='tempo', y='gm',
color='black', s=100)
sns.scatterplot(data= simu_lab, x='tempo', y='gm',
color='orange', s=100)
plt.ylabel(r'Ganho de massa\ $g\cdot cm^{-2}$ ',
{'fontsize':15})
plt.xlabel('Tempo\h', {'fontsize': 15})
plt.legend(['Mn1.5Co1.5O4', 'Mn1.45Co1.45Fe0.1O4',
'Cul.3Mn1.7O4', 'Aço ligalLabH2'], title='Dados
Simulados', fontsize=15, title_fontsize=15)
plt.text(0, 0, '')
plt.show()

```

Anexo 2

Simulação da Condutividade do CuMn_2O_4 por Aprendizado de Máquina

```
# Importando as bibliotecas necessárias ao projeto
from time import time
import itertools

import pandas as pd
import numpy as np

#Import visualization libratires
import seaborn as sns
import matplotlib.pyplot as plt

# Definindo configurações de visualização
from IPython.core.pylabtools import figsize

figsize(15, 9)

sns.set()

# carregando a tabela de dados
df = pd.read_csv("spinel-db.csv", sep=';',
engine='python')

df.shape

out:

(61, 17)
```

```

df.info()

out:

<class 'pandas.core.frame.DataFrame'>
RangeIndex: 61 entries, 0 to 60
Data columns (total 17 columns):
#   Column                                Non-Null Count  Dtype
---  -
0   Material                               61 non-null     object
1   Produção                               61 non-null     object
2   Substrato                              38 non-null     object
3   Temperatura de Operação                61 non-null     int64
4   Deposição                              38 non-null     object
5   Cu                                      61 non-null     float64
6   Mn                                      61 non-null     float64
7   O                                       61 non-null     int64
8   Co                                      61 non-null     float64
9   La                                      61 non-null     float64
10  Sr                                      61 non-null     float64
11  Cr                                      61 non-null     float64
12  Fe                                      61 non-null     float64
13  Condutividade                          52 non-null     float64
14  CET                                     28 non-null     float64
15  Oxidação                               10 non-null     object
16  Referência                              61 non-null     object
dtypes: float64(9), int64(2), object(6)
memory usage: 8.2+ KB

df = df.rename(columns={'Material':'material',
'Produção ':'sp-production',
'Substrato':'substrate',
'Temperatura de Operação':'op-
temperature', 'Deposição':'deposition', 'Cu':
'Cu', 'Mn':'Mn',
'O':'O', 'Co':'Co', 'La':'La',
'Sr':'Sr', 'Cr':'Cr', 'Fe':'Fe', 'Condutividade
':'conducctivity',
'CET':'cte', 'Oxidação':'kp',
'Referência':'references'})

```

Análise Exploratória

Material

```
df.material.nunique()

out:

41

df.material.value_counts().plot(kind='bar');
```

Elementos

```
elements = ['Cu', 'Mn', 'Co', 'La', 'Sr', 'Cr',
            'Fe']
count = []
for i in elements:
    x = df[df[i]>0]['material'].nunique()
    count.append(x)
plt.bar(elements, count)
plt.xlabel('Elementos', {'fontsize':15});
```

Síntese

```
data_substrate = df.groupby('sp-production')['sp-
production'].count()
data_substrate =
pd.DataFrame({'Síntese':data_substrate.index,
            'Contagem':data_substrate.values})
plt.pie(data_substrate['Contagem'],labels =
data_substrate['Síntese'],autopct='%1.1f%%',shadow
=True);
plt.title('');

In [16]:
sns.countplot(x='sp-production',hue='deposition',
data=df)
plt.legend(loc='upper right')
plt.xlabel('')
plt.ylabel('')
plt.title('', {'fontsize': 15});
```

Substrato

```
df.substrate.fillna('no substrate', inplace=True)

df.substrate.value_counts()

out:

Crofer22APU      27
no substrate    23
FSS             6
Crofer22H       3
AISI430         2
Name: substrate, dtype: int64

data_substrate =
df.groupby('substrate')['substrate'].count()
data_substrate =
pd.DataFrame({'Substrates':data_substrate.index,
'Count':data_substrate.values})
plt.pie(data_substrate['Count'], labels =
data_substrate['Substrates'], autopct='%1.1f%%', sha
dow=True);
plt.title('');
```

Temperatura

```
df['op-
temperature'].value_counts().plot(kind='bar')
plt.xlabel('Temperatura (°C)', {'fontsize':15});

df.deposition.isna().sum()

out:

23

df.deposition.fillna('no deposition',
inplace=True)
data_substrate =
df.groupby('deposition')['deposition'].count()
data_substrate =
pd.DataFrame({'Sintese':data_substrate.index,
'Contagem':data_substrate.values})
plt.pie(data_substrate['Contagem'], labels =
data_substrate['Sintese'], autopct='%1.1f%%', shadow
=True);
plt.title('');
```

Referencias

```
df.references.nunique()
```

```
out:
```

```
27
```

Coeficiente de Expansão Térmica

```
l_cte = list(df.material.unique())
ctes = []
for i in l_cte:
    val =
df[df['material']==i].groupby('material')['cte'].mean()
    #print(val)
    ctes.append(val.values[0])
df_cte = pd.DataFrame({'material':l_cte,
'cte':ctes})
#df_cte
df_cte = df_cte.fillna(method='ffill')
OS= df_cte.groupby(['material'])['cte'].mean()
plt.plot(OS.index,OS.values,'ro-')
plt.xticks(OS.index,rotation=90 , fontsize=13)
plt.xlabel('Espinélio', {'fontsize':16})
plt.ylabel('Coeficiente de Expansão Térmica',
{'fontsize':16})
plt.title('')
plt.show()
```

Condutividade

```
md = df['conducctivity'].mean() #mediana
list_index =
list(df[df['conducctivity'].isna()==True].index)
df['conducctivity'].plot(kind='hist')
sns.distplot(df['conducctivity'])
#df['conducctivity'].dropna().plot()
df_log = df.copy()
df_log.conducctivity = np.log(df.conducctivity)
df_log.conducctivity.dropna().plot()
<matplotlib.axes._subplots.AxesSubplot at 0x17f726179b0>

df.groupby(['material'])['conducctivity'].mean().d
escribe()

out:

count      38.000000
mean       57.429123
std        53.249388
min         0.020000
25%        8.087500
50%       44.283333
75%       86.300000
max       182.000000

Name: conducctivity, dtype: float64
OS=
df.groupby(['material'])['conducctivity'].mean().d
ropna()
plt.plot(OS.index,OS.values,'ro-')
plt.xticks(OS.index,rotation=90 , fontsize=13)
plt.xlabel('Espinélio', {'fontsize':16})
plt.ylabel('Condutividade elétrica média (S/cm)',
{'fontsize':16})
plt.title('')
plt.show()
#plt.savefig('')
```

Preparando o modelo

```
result= df.drop(['cte', 'kp', 'references'], axis=
1).copy()
result = pd.merge(result, df_cte, on='material')
aux1 = result[result['conducctivity'].isna() ==
True].copy()
aux2 = result.copy()
```

Engenharia de Variáveis

```
from sklearn.preprocessing import LabelEncoder
lb_make = LabelEncoder()

# storing labels for production
result['sp-production'] =
lb_make.fit_transform(result['sp-production'])
keys = lb_make.classes_
values = lb_make.transform(lb_make.classes_)
dict_production = dict(zip(keys, values))

# storing labels for substrate
result['substrate'] =
lb_make.fit_transform(result['substrate'])
keys = lb_make.classes_
values = lb_make.transform(lb_make.classes_)
dict_substrate = dict(zip(keys, values))

# storing labels for deposition
result['deposition'] =
lb_make.fit_transform(result['deposition'])
keys = lb_make.classes_
values = lb_make.transform(lb_make.classes_)
dict_deposition = dict(zip(keys, values))
cc= result.columns[1:5]
```

Modelo de Aprendizado de Máquina

```
aux3= result[result['conductivity'].isna() ==
True].copy()
correlation = result.corr()
sns.heatmap(correlation, annot=True,
annot_kws={'size':10});

#ls_index =
list(result[result['conductivity'].isna() ==
True]['material'].index)

#result = result.drop(ls_index)
result = result[result['conductivity'].isna() ==
False]
```

```

from sklearn.model_selection import
train_test_split
#aux = df.set_index('material')
features = ['conductivity','material','Fe', 'Cr',
'La', 'O', 'Co', 'op-temperature']
X = result.drop(features, axis=1)
y = result['conductivity']

from sklearn.preprocessing import StandardScaler

scaler = StandardScaler()
scaler.fit_transform(X).reshape(-1, 1)

X_train, X_test, y_train, y_test =
train_test_split(X, y, test_size=0.40,
random_state=1)

def mape(y_true, y_pred):
    return np.mean(np.abs((y_true-y_pred)/y_true))

from sklearn.metrics import mean_squared_error,
median_absolute_error, mean_absolute_error,
r2_score

# Importing regression model algorithm
from sklearn.tree import DecisionTreeRegressor
tree = DecisionTreeRegressor()

# Checking the runtime for the algorithm
start = time()
tree.fit(X_train, y_train)
end = time()

tree_predicted = tree.predict(X_test)

# printing the running time and the metrics of the
model
print(f'Processing time: {round(end-start, 3)} s
',
      f'MAE: {round(mean_absolute_error(y_test,
tree_predicted), 3)}',
      f'RMSE:
{round(np.sqrt(mean_squared_error(y_test,
tree_predicted)), 3)}',
      f'MAPE: {round(mape(y_test,
tree_predicted), 3)}')

out:

Processing time: 0.07 s MAE: 42.483 RMSE: 61.73 MAPE: 3
.453

```

```

# Importando modelos
from sklearn.ensemble import RandomForestRegressor
from sklearn.linear_model import Ridge, Lasso

dict_metrics={'RMSE': mean_squared_error, 'MedAE':
median_absolute_error, 'MAE': mean_absolute_error,
'MAPE': mape}

# criando um dicionário com os modelos a serem
testados
dict_models={'Ridge': Ridge(alpha=1,
solver="cholesky"),
'Lasso': Lasso(alpha=0.5),
'Random Forest':
RandomForestRegressor(criterion='mae',
max_depth=8, max_leaf_nodes=None,

min_impurity_split=None, min_samples_leaf=1,
min_samples_split=2,

min_weight_fraction_leaf=0.0, n_estimators= 200,
n_jobs=-1,

random_state=0, verbose=0, warm_start=False)}

random_forest =
RandomForestRegressor(criterion='mae',
max_depth=8, max_leaf_nodes=None,

min_impurity_split=None, min_samples_leaf=1,
min_samples_split=2,

min_weight_fraction_leaf=0.0, n_estimators= 200,
n_jobs=-1,

random_state=0, verbose=0, warm_start=False)
ridge = Ridge(alpha=0.9, normalize=True,
fit_intercept=True)

```

```

# implementação para avaliação de modelos
with open('conductivity.txt', 'w') as f: #
writing a text file with the results
    for name, model in dict_models.items():
        classifier = model
        start = time()
        classifier.fit(X_train, y_train)
        end = time()
        predicted = classifier.predict(X_test)
        list_results = []

        f.write(f'\n{name}\n')
        f.write(f'Running time: {round(end -
start, 3)} s\n')
        for score, metric in dict_metrics.items():
            if score == 'RMSE':
                result_m2 = metric(y_test,
predicted)
                result_m2 =
round(np.sqrt(result_m2),3)
            else:
                result_m2 = metric(y_test,
predicted)
            f.write(f'{score}
{round(result_m2,4)}\n')

with open('conductivity.txt', 'r') as f:
    print(f.read()) # reading the text file saved

```

out:

Ridge

Running time: 0.003 s
RMSE 54.067
MedAE 33.5259
MAE 40.4858
MAPE 3.2359

Lasso

Running time: 0.216 s
RMSE 54.687
MedAE 32.1938
MAE 40.9348
MAPE 3.1038

Random Forest

Running time: 0.588 s
RMSE 54.88
MedAE 27.2854
MAE 39.7482
MAPE 3.2214

```

random_forest.fit(X_train,y_train)
rf_pred = random_forest.predict(X_test)
rf_predt = random_forest.predict(X_train)
print(f'RMSE train:
{np.sqrt(mean_squared_error(y_train, rf_predt))} |
RMSE test: {np.sqrt(mean_squared_error(y_test,
rf_pred))}')

out:

RMSE train: 17.19014627476046 | RMSE test: 54.8801795911
9472

ridge.fit(X_train,y_train)
rg_pred = ridge.predict(X_test)
rg_predt = ridge.predict(X_train)
print(f'RMSE train:
{np.sqrt(mean_squared_error(y_train, rg_predt))} |
RMSE test: {np.sqrt(mean_squared_error(y_test,
rg_pred))}')

out:

RMSE train: 47.10252425169693 | RMSE test: 53.4028130152
82966

```

Modelo Intermediário

```

X_new = result.drop(features, axis=1)
scaler = StandardScaler()
scaler.fit_transform(X_new).reshape(-1, 1)
y_new = result['conducctivity']

target = aux3.drop(features, axis=1)

ridge.fit(X_new, y_new)
rigde_predicted = ridge.predict(target)
target['conducctivity']= rigde_predicted

aux4 = aux3.drop(['conducctivity'], axis=1).copy()
aux4['conducctivity']= rigde_predicted
aux4 = result.append(aux4)

```

Amostragem - 1

```
production = []
sub = []
depo = []
for i in range(4):
    production.append(np.random.choice(result['sp-
production'].unique()))

sub.append(np.random.choice(result['substrate'].un
ique()))

depo.append(np.random.choice(result['deposition'].
unique()))

production.append(2)
sub.append(3)
depo.append(3)

test_2 = pd.DataFrame({'sp-production':production,
'substrate': sub, 'op-temperature':[800,800,800,
800,800],

'deposition':depo, 'Cu':[1,1,1,1,1], 'Mn':[2,2,2,2,2
], 'O':[4,4,4,4,4], 'Co':[0,0,0,0,0],

'La':[0,0,0,0,0], 'Sr':[0,0,0,0,0],
'Cr':[0,0,0,0,0], 'Fe':[0,0,0,0,0],
'cte':[11.2, 11.2, 11.2,
11.2, 11.2]})
```

Treinando o Modelo

```

X_def = aux4.drop(features, axis=1)
scaler = StandardScaler()
scaler.fit_transform(X_def).reshape(-1, 1)
y_def = aux4['conducctivity']

ridge.fit(X_def, y_def)

rgt2 = ridge.predict(test_2.drop(features[2:],
axis=1))
test_2['conducctivity_pred'] = rgt2

test_3 = pd.DataFrame({'sp-production':[2],
'substrate': [3], 'op-temperature':[800],
'deposition':[3], 'Cu':[1],
'Mn':[2], 'O':[4],
'Co':[0], 'La':[0], 'Sr':[0], 'Cr':[0], 'Fe':[0],
'cte':[11.2]})

#rft3 =
random_forest.predict(test_3.drop(features[2:],
axis=1))
rgt3 = ridge.predict(test_3.drop(features[2:],
axis=1))

```

```

test_3['conducctivity_pred'] = rgt3
test_3['conducctivity_pred'].values

out:

array([83.52151278])

test_4 = pd.DataFrame({'material':['CuMn2O4 '],
'sp-production':['citric-acid-process'],
'substrate': ['FSS'], 'op-temperature':[800],
'deposition':['dip-coating'], 'Cu':[1],
'Mn':[2], 'O':[4],
'Co':[0], 'La':[0], 'Sr':[0], 'Cr':[0], 'Fe':[0],
'conducctivity':test_3['conducctivity_pred'].value
s, 'cte':[11.2]})

aux2 = aux2.append(test_4)
aux2[(aux2['material']=='CuMn2O4
') & (aux2['conducctivity'].isna()==False)]

```

Otimização de Parâmetros

```

l1 =
list(aux2[aux2['conductivity'].isna()==False]['sp-
production'].unique())
l2 =
list(aux2[aux2['conductivity'].isna()==False]['su
bstrate'].unique())
l3 =
list(aux2[aux2['conductivity'].isna()==False]['de
position'].unique())

p = [l1,l2[1:],l3[1:]]
comb = list(itertools.product(*p))
prod = []
subs = []
dep = []
for j in comb:
    prod.append(j[0])
    subs.append(j[1])
    dep.append(j[2])

test_5 = pd.DataFrame({'material':['CuMn2O4
']*len(prod), 'sp-production':prod, 'substrate':
subs, 'op-temperature':[800]*len(prod),

'deposition':dep, 'Cu':[1]*len(prod), 'Mn':[2]*len(p
rod), 'O':[4]*len(prod), 'Co':[0]*len(prod),

'La':[0]*len(prod), 'Sr':[0]*len(prod),
'Cr':[0]*len(prod),
'Fe':[0]*len(prod), 'cte':[11.2]*len(prod)})

```

```

t1 = list(result['sp-production'].unique())
t2 = list(result['substrate'].unique())

t3 = list(result['deposition'].unique())

t = [t1,t2[1:],t3[1:]]

combt = list(itertools.product(*t))

prodt = []
subst = []
dept = []
for k in combt:
    prodt.append(k[0])
    subst.append(k[1])
    dept.append(k[2])

test_6 = pd.DataFrame({'sp-production':prodt,
'substrate': subst, 'op-
temperature':[800]*len(prodt),

'deposition':dept, 'Cu':[1]*len(prodt), 'Mn':[2]*len
(prodt), 'O':[4]*len(prodt), 'Co':[0]*len(prodt),

'La':[0]*len(prodt), 'Sr':[0]*len(prodt),
'Cr':[0]*len(prodt),
'Fe':[0]*len(prodt), 'cte':[11.2]*len(prodt)})
test_6.head()

ridge.fit(X_def, y_def)
rgt6 = ridge.predict(test_6.drop(features[2:],
axis=1))

test_5['conducctivity'] = rgt6

test_5.sort_values(by='conducctivity',
ascending=False)[4:5]

rag =
len(df.groupby(['material'])['conducctivity'].mean
().dropna())

OS=
df.groupby(['material'])['conducctivity'].mean().d
ropna()
plt.plot([83.521513]*rag, color='black')
plt.plot([95.312344]*rag, color='red')
plt.plot(OS.index,OS.values,'ro-')
plt.plot(OS.index[16],OS.values[16], color='blue',
marker='^', linestyle=None)
plt.xticks(OS.index,rotation=90 , fontsize=13)
plt.xlabel('Espinélio', {'fontsize':16})
plt.ylabel('Condutividade elétrica média (S/cm)',
{'fontsize':16})
plt.legend(['CuMn204 - Predito','CuMn204 -
Otimizado', 'Condutividade Média', 'CuMn204 -
Médio'], title='', fontsize=15, title_fontsize=15)
plt.title('')
plt.show()
#plt.savefig('')

```