

## OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE CIRCONIA ESTABILIZADA CON ESCANDIA A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE INMERSIÓN

YLIANA SHAKIRA BARÓN, ANGÉLICA GÓMEZ, NEIL MARTÍNEZ-META

Departamento de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar.

e-mail: ylianabaron@usb.ve, neilmartinez@usb.ve

Recibido: diciembre 2016

Aprobado para publicación: mayo 2017

### RESUMEN

La estabilidad de cuatro soluciones obtenidas mediante la dispersión de polvos de  $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$  en distintos aditivos orgánicos (PVA, PEG, POE, PMMA-co-MA), fue medida en función del tiempo necesario para la formación visible de una interfase pulpa/líquido. Este tiempo fue menor o igual a 4 horas para las suspensiones preparadas con PVA, PEG y POE, y mayor a 24 horas cuando se utiliza el copolímero PMMA-co-MA como dispersante. La solución más estable fue utilizada como precursor para la aplicación por inmersión de un recubrimiento de circonia estabilizada con escandia (ScSZ) sobre cupones de acero AISI 1045; logrando una capa delgada, continua y libre de grietas luego de la etapa de secado por 30 minutos a 500°C. El recubrimiento obtenido fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX). Igualmente, se estimó la conductividad del recubrimiento mediante análisis termogravimétricos, obteniéndose que la capa de ScSZ obtenida por inmersión presenta una conductividad de 1,34 S/cm a 700°C.

*Palabras clave:* recubrimientos por inmersión, circonia estabilizada con escandia (ScSZ), conductividad de capas delgadas

### OBTAINING A SCANDIUM STABILIZED ZIRCONIA THIN FILM BY DIP-COATING METHOD

#### ABSTRACT

The stability of four solutions obtained by dispersing powders of  $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$  in different organic additives (PVA, PEG, POE, PMMA-co-MA), was measured as a function of the time required for the visible formation of a pulp / liquid interphase. This time was less than or equal to 4 hours for suspensions prepared with PVA, PEG and POE, and longer than 24 hours when the PMMA-co-MA copolymer was used as dispersant. The most stable solution was used as a precursor for the immersion application of a Scandia stabilized zirconia (ScSZ) coating on AISI 1045 steel coupons, achieving a thin, continuous and crack-free layer after the drying stage for 30 minutes at 500 ° C. The coating obtained was characterized by scanning electron microscopy (MEB) and energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX). The conductivity of the coating was estimated by thermogravimetric analysis, obtaining that the ScSZ layer obtained by immersion has a conductivity of 1.34 S / cm at 700 ° C.

*Keywords:* Dip-Coating, Scandia Stabilized Zirconia (ScSZ), Scale conductivity

#### INTRODUCCIÓN

El uso de celda de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés) ofrece ventajas frente a la generación tradicional de energía, debido a que se basa en procesos más amigables con el ambiente. Las celdas SOFC tradicionales son fabricadas con materiales cerámicos debido a que operan a altas temperaturas (cercas a los 1000°C), lo que resulta en altos costos y dificultades de

manufactura. Con el desarrollo de las celdas SOFC de temperatura de trabajo intermedia (600°C – 800°C), el uso de componentes metálicos se ha vuelto más popular entre los investigadores: (Spotorno *et al* 2015); (Reiss, Frandsen, Persson, Weib & Blandstatter, 2015); (Kruk *et al* 2015); (Fondarda *et al* 2015); (Sun, Liu, Stephens & Khaleel, 2008); (Wu y Liu, 2010); (Hui *et al* 2007); (Gannon *et al* 2007); (Fergus, 2005); (Brandner, Bram, Froitzheim, Buchkreme & Stöver, 2008). Los materiales metálicos

tienen mayor conductividad eléctrica y térmica, son más fáciles de fabricar y, por lo general, son menos costosos que el componente equivalente fabricado en material cerámico. Entre los componentes de las celdas SOFC están los interconectores metálicos, los cuales deben tener: alta conductividad, buena estabilidad en el rango de operación de la celda; deben ser impermeables para prevenir la combinación directa de combustible y oxidante durante el funcionamiento, entre otras propiedades (Tsuneizumi, 1992). Estos interconectores pueden ser fabricados a partir de aleaciones base cromo, base hierro (Fe/Cr/Mn, Fe/Cr/Mn) o aleaciones base níquel. En las dos primeras aleaciones, la presencia de cromo favorece la formación de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de alta conductividad, en presencia de un agente oxidante; pero pueden formar la fase gaseosa Cr (VI) cuando la celda opera a altas temperaturas (Piccardo y Amendola, 1992); (Fontana *et al* 2007); (Mah, Mughtar, Somalu & Ghazali, 2017). Las aleaciones base níquel son resistentes a altas temperaturas, presentan cinéticas de oxidación lentas, pero tienen alto coeficiente de expansión térmica lo que puede ser una desventaja cuando se utilizan en sistemas complejos.

Otro método para la fabricación de interconectores metálicos consiste en la modificación de la superficie del material mediante el uso de recubrimientos (Brouzgou, Demin, Tsiakaras, 2017). Dichos recubrimientos pueden ser aplicados por diversos procesos, tales como: deposición electroquímica, spray con plasma, deposición en fase vapor de compuestos organometálicos, entre otros (Grünwald, Sebold, Jung, Heribert y Vaben, 2017). Sin embargo, estas técnicas consumen tiempo, requieren de materiales de alto costo y de equipos sofisticados (Ksapabutr, Chalermkiti, Wongkasemjit y Panapoy, 2010).

Un método más simple y de bajo costo es la aplicación de recubrimientos por inmersión, a través del cual se pueden producir capas uniformes y de geometría compleja sobre materiales de uso en interconectores (Wang *et al* 2008). Por ejemplo: la circonia estabilizada con escandia (ScSZ por sus siglas en inglés) es un material que posee alta conductividad y puede ser utilizado para producir un recubrimiento cerámico sobre una superficie metálica (Tao, Dong, Wang, 2013). Una desventaja de los recubrimientos de este tipo: cuando son obtenidos a bajas temperaturas favorecen la formación de fases intermedias, lo que disminuye su conductividad en varios órdenes de magnitud (Bevan, Mohyla, Wallwork, Rossell & Schweda, 2002).

La conductividad del ScSZ es función de la concentración de vacancias de oxígeno (Tao *et al* 2013), por ejemplo, la

fase 10ScSZ ( $\text{Zr}_{50}\text{Sc}_{12}\text{O}_{118}$ ), de estructura tipo fluorita con deficiencia aniónica (Bevan *et al* 2002); (Wurst *et al* 2003), tiene alta conductividad a temperaturas superiores a los  $550^\circ\text{C}$  (Tao *et al* 2013).

En este trabajo se presenta un método alternativo para la obtención de recubrimientos de ScSZ sin sacrificar la conductividad del material; así, polvos de la fase 10ScSZ de alta conductividad, obtenidos vía sol-gel (Martinez & Schweda, 2006), fueron utilizados como material precursor para la elaboración de suspensiones estables en compuestos orgánicos. Tales compuestos no modifican la estructura cristalina de los polvos precursores y permiten aplicar una capa continua de ScSZ (con alta conductividad en el rango de temperaturas intermedias) sobre sustratos de acero AISI 1045.

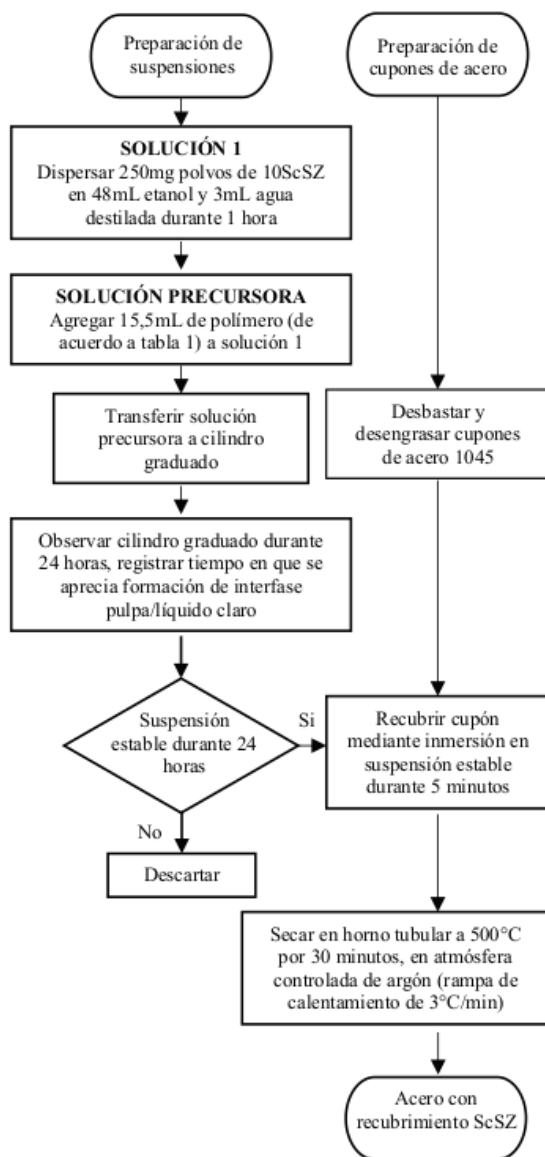
## METODOLOGÍA

### Preparación de la suspensión estable

Para evaluar la estabilidad de la suspensión de circonia estabilizada con escandia se prepararon 4 soluciones, en las cuales las concentraciones de los precursores se mantuvieron constantes; pero modificando el tipo de polímero agregado. Para ello se tomaron 250mg de polvos de 10ScSZ ( $\text{Zr}_{50}\text{Sc}_{12}\text{O}_{118}$  con estructura tipo fluorita y deficiencia anódica), obtenidos por sol-gel y calcinados a  $1200^\circ\text{C}$  (Martínez-Meta, Schweda, 2006), y se dispersaron en 48mL de etanol y 3mL de agua destilada en un procesador ultrasónico GEX 750-5C ACE GLASS durante 1 hora. Luego se agregó una pequeña cantidad de polímero cada hora, hasta alcanzar 15,5mL del polímero en un período de 5 horas (ver tabla 1). Los polímeros evaluados fueron: alcohol polivinílico (PVA) al 1% marca *Riedel – De Haen*, polietilenglicol (PEG) al 1% marca *Riedel – De Haen* 380-420 g/mol, polióxido de etileno (POE) al 0,3% marca *Polysciences Inc* de 600000g/mol y un copolímero de polimetilmetacrilato / ácido metacrílico (PMMA-co-MA) al 1% en etanol marca *Fluka* de 500000-1000000g/mol. Las cuatro soluciones precursoras fueron transferidas a cilindros graduados de 50mL y se observaron durante 24 horas para determinar el tiempo necesario para que se volviera apreciable la interfase entre la pulpa concentrada y el líquido claro. Este tiempo se consideró como el tiempo de estabilidad de cada suspensión. En la Figura 1 se presenta un esquema del procedimiento experimental utilizado para la obtención de la suspensión estable y su aplicación como recubrimiento.

**Tabla 1.** Cantidad de polímero (PVA, PEG, POE o PMMA-co-MA) a agregar a la solución 1 para formar las cuatro soluciones precursoras

Tiempo (h)	1	2	3	4	5	Total
Cantidad de polímero a agregado (mL)	3	3	3	2,5	4	15,5



**Figura 1.** Esquema del procedimiento para la obtención de recubrimiento de ScSZ

### Preparación y caracterización de la capa de ScSZ

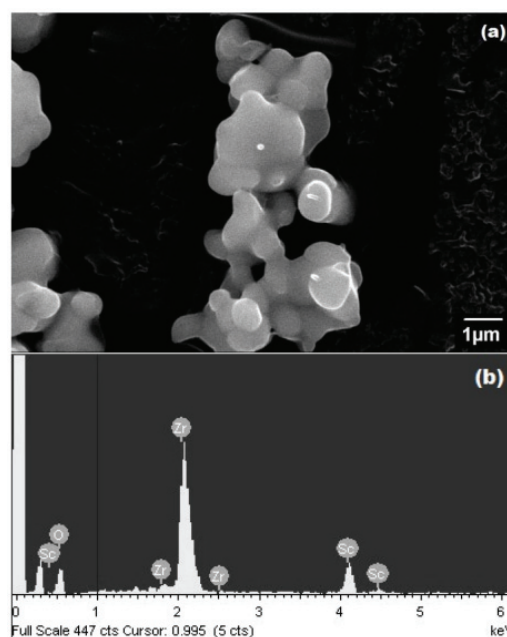
Para evaluar la morfología y propiedades del recubrimiento de ScSZ, se utilizaron cupones de acero AISI 1045 de 10x10x2mm<sup>3</sup> desbastados con papel de carburo de silicio

de 600 grit y desengrasados; los cuales fueron recubiertos mediante inmersión manual durante 5 minutos del cupón en suspensión, que presentó estabilidad luego de 24 horas de observación. Los cupones recubiertos se secaron en un horno tubular a 500°C por 30 minutos, bajo atmósfera controlada de argón, con una rampa de calentamiento de 3°C/min. La caracterización morfológica de la capa obtenida se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido: (MEB) *JEOL JSM-6390*; así mismo, la composición química –semi-cuantitativa– del recubrimiento se determinó por medio de la técnica de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), mediante un espectrómetro *Oxford INCA x-sight* acoplado al microscopio. La conductividad de la capa fue estimada de la constante de oxidación (Huntz, 1999); para ello se realizaron curvas de ganancia de masa en función del tiempo a 700°C durante 72 horas mediante una termobalanza *Cahn 100*. Las curvas se realizaron por triplicado, obteniendo una desviación menor al 5%, lo que asegura la reproducibilidad de los resultados.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Influencia de los aditivos en la estabilidad de la suspensión

Con el fin de obtener recubrimientos conductores de circonia estabilizada con escandia se utilizaron polvos de la fase 10ScSZ con un tamaño promedio de 3µm de acuerdo a la Figura 2.



**Figura 2.** Imagen tomada por MEB (a) y análisis por EDX (b) de los polvos de 10ScSZ utilizados como precursores para la formulación de las suspensiones

La adecuada dispersión de las partículas y la estabilidad de la suspensión será determinante en la calidad y uniformidad del recubrimiento obtenido por inmersión (Velamakanni y Lange, 1991). En la Tabla 2 se presentan los tiempos de sedimentación para los cuatro aditivos estudiados; tiempo que se determinó como: aquel instante a partir del cual era perceptible la diferencia entre una solución altamente concentrada y una solución clara (transparente). Las soluciones dispersadas en PVA, PEG y POE comenzaron a sedimentar en las primeras horas de preparación; por lo que fueron descartadas como aditivo para la preparación de las suspensiones. Si la suspensión presenta sedimentación temprana, entonces puede haber segregación de los componentes de la suspensión luego de la inmersión y antes de que el recubrimiento se seque por completo; lo que podría favorecer la aparición de grietas en la superficie (Lan, Wang & Xiao, 2006). Al utilizar PMMA-co-MA en la formulación de la suspensión, se logró una estabilidad superior a las 24 horas, lo que asegura que no habrá separación de las fases en el líquido antes de que se consolide la capa sólida sobre la superficie de los cupones (si ésta es consolidada antes de las 24 horas de preparación de la suspensión).

**Tabla 2.** Tiempo de sedimentación de las suspensiones evaluadas

Polímero o dispersante	Tiempo de sedimentación (h)
PVA	2
PEG	3
POE	4
PMMA-co-MA	>24

La estabilidad de una suspensión está determinada por la energía potencial total entre las partículas ( $V_{total}$ ). Esta energía depende de la energía potencial atractiva ( $V_{vdw}$ ) debido a las interacciones de Van der Waals. La energía potencial ( $V_{elect}$ ) resultante de las interacciones entre la superficie de las partículas cargadas, la energía potencial repulsiva ( $V_{steric}$ ) derivada de las interacciones estéricas entre las partículas recubiertas por la especie polimérica adsorbida en su superficie; y la energía potencial ( $V_{structural}$ ) debido a la presencia de especies no adsorbidas en solución (Lewis, 2000). Las interacciones de tipo Van der Waals ( $V_{vdw}$ ) y las fuerzas electrostáticas ( $V_{elect}$ ) dependen de las interacciones entre dos o más partículas del polvo suspendido de 10ScSZ; por lo que este tipo de interacciones es similar en las cuatro suspensiones preparadas, ya que todas fueron obtenidas con la misma cantidad y tipo de partícula sólida. Sin embargo, debido a las fuerzas de atracción establecidas entre partículas, se puede favorecer la aglomeración y precipitación temprana. Este efecto se reduce con la adición de polímeros capaces de promover

estabilización estérica por la formación de una capa adsorbida con un espesor suficiente para contrarrestar las fuerzas de Van der Waals y evitar la floculación.

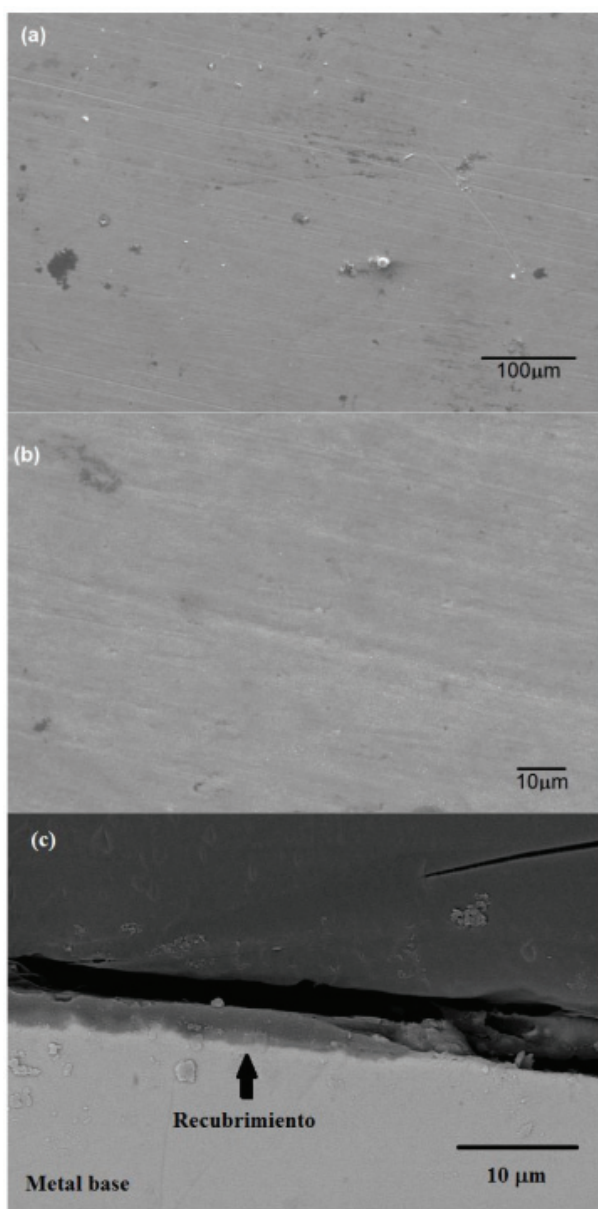
A pesar de que las soluciones se mezclaron mediante ultrasonido –lo cual promueve la adsorción sobre la superficie de las partículas–, aparentemente la capa de PVA, PGE o POE adsorbida no alcanzó un espesor suficiente como para evitar la floculación, por lo que rápidamente sedimentaron en la parte baja de los cilindros graduados utilizados para su evaluación. Por su parte, la suspensión con PMMA-co-MA mostró mayor estabilidad, lo que puede ser explicado en base a los mecanismos de estabilización predominantes. El copolímero de PMMA-co-MA es un dispersante polimérico, donde el MA es más hidrofílico que el PMMA. De este modo, el PMMA tenderá a anclarse a las partículas de ScSZ con mayor facilidad que el MA. Por lo tanto, el MA estará estabilizando la humedad, mientras que el PMMA estabilizará los polvos de ScSZ (Kim y Mckean, 1998). A pesar de que puede haber contribución de las interacciones electrostáticas entre las partículas de la suspensión, la colaboración del copolímero a la estabilización estérica es importante (Kim y Mckean, 1998); (Parra, González, Albano & Sánchez, 2006); (Horn, 1990).

### Morfología del recubrimiento

La suspensión de polvos de 10ScSZ en PMMA-co-MA fue utilizada para hacer la inmersión de los cupones de acero. Luego de la etapa de secado, se obtuvo un recubrimiento denso y libre de grietas como se observa en la Figura 3. En la superficie (Figuras 3a y 3b) se aprecian algunas líneas producto del desbaste realizado en la etapa de preparación superficial, lo cual es un indicativo de que el espesor del recubrimiento no es suficiente para cubrir la rugosidad de la superficie (patrón de valles y picos creado durante el desbaste con papel de carburo de silicio); pero si para cubrir la superficie (Baron y Ruiz, 2011). Esto es producto del uso de una suspensión estable y de alto empaquetamiento, en la cual, luego de la remoción del líquido excedente, es capaz de producir una capa delgada y continua (Velamakanni y Lnage, 1991). En contraste: suspensiones altamente aglomeradas tenderán a producir recubrimientos de mayor espesor, pero menor densidad (Lewis, 2000).

En la Figura 3c se muestra la sección transversal del recubrimiento, en la cual se aprecia una capa delgada de aproximadamente  $3\mu\text{m}$  de espesor, con algunas delaminaciones producto del seccionamiento de la muestra durante la preparación de la sección transversal. La uniformidad de la capa obtenida es evidencia de que la

formulación de la suspensión y el uso del PMMA-co-MA como agente dispersante hace factible la utilización de la técnica de inmersión para la aplicación de recubrimientos de ScSZ sobre cupones de acero AISI 1045. Así mismo, se presenta una metodología que puede ser empleada para la aplicación de capas de 10ScSZ, evitando la formación de fases menos conductoras: lo que podría ser utilizado en la fabricación de interconectores metálicos para celdas SOFC. De este modo, es útil conocer la conductividad de la capa obtenida y una aproximación se puede obtener a partir del análisis termogravimétrico.

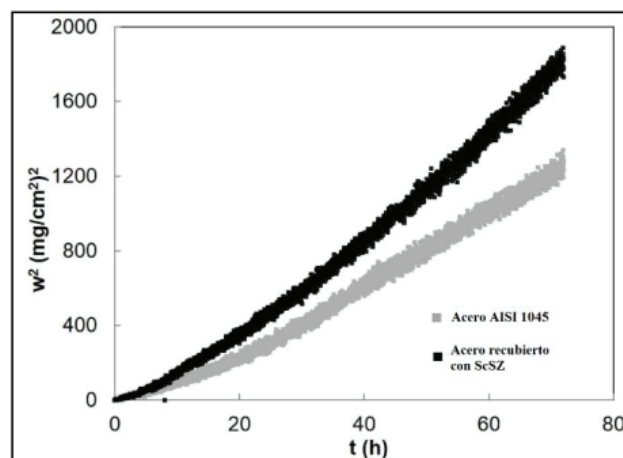


**Figura 3.** Imágenes por MEB de la superficie (a y b) y de la sección transversal (c) del recubrimiento de ScSZ luego de inmersión y secado sobre cupones de acero AISI 1045

### Propiedades del recubrimiento

La conductividad a 700°C de la capa de ScSZ, obtenida mediante inmersión de cupones de acero AISI 1045 en una suspensión de polvos de 10ScSZ (con estructura tipo fluorita) en PMMA-co-MA, fue estimada a partir de curvas termogravimétricas. En la Figura 4 se muestra la ganancia de masa ( $w$ ) en función del tiempo ( $t$ ) para el acero desnudo y el acero recubierto por inmersión. Las muestras evaluadas presentan una cinética de oxidación parabólica, indicando que el transporte de iones a través del óxido es la etapa controlante del proceso (Huntz, 1999); (Birks y Meier, 1983); (Chen y Yen, 2003).

Los parámetros cinéticos de las muestras evaluadas se presentan en la tabla 3; en donde:  $k_p$  es constante de la cinética parabólica,  $w_0$  la ganancia de masa inicial o corte con el eje de las ordenadas ( $w$  o ganancia de masa) y  $R^2$  es el coeficiente de determinación lineal producto del ajuste de los datos a una línea recta.



**Figura 4.** Curvas termogravimétricas del acero 1045 desnudo y luego de aplicar el recubrimiento por inmersión de ScSZ expuestos a aire a 700°C

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos para la oxidación en aire del acero AISI 1045 a 700°C

	t < 20h			t > 20h		
	$k_p$	$w_0^2$	$R^2$	$k_p$	$w_0^2$	$R^2$
AISI 1045	11,32	-12,87	0,9627	18,33	-105,48	0,9886
AISI 1045 con ScSZ	18,46	-30,79	0,9806	25,83	-137,72	0,9902

En los aceros, el principal elemento aleante es el hierro, por lo que el mecanismo de oxidación de la aleación AISI 1045 es similar al del hierro puro (Birks y Meier, 1983). La primera parte de la curva ( $t < 20h$ ) corresponde a una etapa de transición caracterizada por la formación rápida de wustita ( $FeO$ ) y magnetita ( $Fe_3O_4$ ). La wustita es un semiconductor tipo p con deficiencia catiónica, donde la movilidad de los cationes y electrones ocurre vía vacancias y huecos electrónicos; mientras que la magnetita es una espinela inversa con defectos en las sub-redes del  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ . Ambos óxidos crecen por mecanismos similares: difusión catiónica hacia el exterior de la capa. La segunda parte de la curva ( $t > 20h$ ) está caracterizada por la formación de hematita (Baron y Ruiz, 2011); (Baron, Navas, Ruiz, 2010). La hematita es un óxido con deficiencia anódica que puede crecer de acuerdo a dos mecanismos contrarios: (a) difusión catiónica hacia la interfase hematita/aire, y (b) difusión de oxígeno hacia la interfase magnetita/hematita; aunque, la difusión hacia el interior es más importante y la difusión de iones de hierro es mucho menor que la difusión de iones de oxígeno (Baron y Ruiz 2011); (Baron *et al* 2010).

Con el uso del recubrimiento por inmersión en la suspensión de ScSZ, la constante parabólica del acero se incrementa. Los recubrimientos de circonia han demostrado ser una barrera efectiva a la difusión de iones de hierro hacia el exterior. De modo que, si la capa obtenida es continua y libre de defectos, debería actuar como una barrera física a la difusión de iones de hierro, reduciendo así la velocidad de oxidación del acero; en el mismo orden de ideas, si el recubrimiento estuviera formado por aglomerados o "islas", la disminución de la velocidad de oxidación estaría asociada a la formación de pares entre los cationes de  $Zr^{+4}$  del recubrimiento y las vacancias del óxido; lo que decrece tanto la movilidad de las vacancias catiónicas como el proceso de oxidación (Baron y Ruiz 2011); (Baron *et al* 2010). En ambos casos: el uso del recubrimiento de circonia reduce la difusión catiónica hacia el exterior de la capa; pero no la difusión aniónica hacia el interior o interfase sustrato/recubrimiento. De este modo, el recubrimiento obtenido con polvos de 10ScSZ con estructura tipo fluorita y deficiencia aniónica, incrementa la concentración de oxígeno en la interfase hematita/recubrimiento aumentando la velocidad de oxidación y la constante de la cinética parabólica ( $k_p$ ). Así mismo, la constante  $k_p$  puede ser usada para estimar la conductividad del recubrimiento obtenido a través de inmersión en suspensión de polvos de 10ScSZ (Dutta, Roy, Bose & Sincar, 1973).

La constante de cinética parabólica ( $k_p$  en  $g^2/cm^4 \cdot s$ ) y la constante de oxidación o *tarnishing constant* ( $k_r$  en  $cm^{-1} \cdot s^{-1}$ ), están relacionadas de acuerdo a la ecuación

1; de igual manera, la conductividad es dependiente de la constante  $k_r$  de acuerdo a la ecuación 2 (Dutta *et al* 1973); (Bose y Sincar, 1976), donde: V es el volumen equivalente del óxido,  $M_x$  la masa atómica de elemento no-metálico (oxígeno) y  $Z_x$  la valencia de X (hierro).

$$k_r = \left[ V/2 (Z_x / M_x)^2 \right] k_p \quad (1)$$

$$\sigma = (F^2 / RT) k_r \quad (2)$$

La conductividad estimada fue de 1,34 S/cm, valor comparable con la conductividad de películas delgadas a altas temperaturas (Zhang *et al* 2001). Aunque las mediciones fueron obtenidas a partir de datos termogravimétricos, al considerar que el proceso de oxidación es debido a la difusión de iones de oxígeno a través del recubrimiento, y que el crecimiento de las capas de óxido ocurre por difusión aniónica puramente; el método permite una estimación de la conductividad del recubrimiento obtenido por inmersión en una suspensión de polvos de 10ScSZ en PMMA-co-MA. De igual manera, la formulación de la suspensión y el método de aplicación pueden ser utilizados para emplear recubrimientos de ScSZ sobre otros sustratos de interés para su uso en interconectores metálicos.

## CONCLUSIONES

El método presentado en este trabajo permite la obtención de una capa densa y libre de grietas de circonia estabilizada con escandia, mediante la inmersión de acero AISI 1045 en suspensiones de 10ScSZ/PMMA-co-MA estables por más de 24 horas y a temperaturas de procesamiento relativamente bajas ( $500^\circ C$ ). Las suspensiones de los polvos de ScSZ dispersadas en PVA, PEG y POE sedimentaron en tiempos menores a 24 horas, por lo que fue descartado su uso como recubrimiento. Bajos tiempos de estabilidad pueden conducir a la sedimentación temprana y evitar la obtención de un recubrimiento adecuado.

La capa obtenida mediante la inmersión del acero AISI 1045 en la suspensión 10ScSZ/PMMA-co-MA presentó alta conductividad iónica a  $700^\circ C$  (1,34S/cm), lo que hace al recubrimiento obtenido un candidato para la fabricación de componentes de las celdas SOFC.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración prestada por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar.

## REFERENCIAS

- BARÓN, Y. S., NAVAS, G., & RUIZ, A. (2010). Mecanismo de oxidación de un acero 1, 25Cr-0, 5Mo Wt% en aire a 600°C. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30(1), 40-45.
- BARON, Y. S., & RUIZ, A. (2011). Sol–Gel Coating to Reduce 1.25 Cr–0.5 Mo Steel Oxidation at 700° C: Catalyst Type Effect. *Corrosion Science*, 53(3), 1060-1065.
- BEVAN, D. J. M., MOHYLA, J., WALLWORK, K. S., ROSSELL, H. J., & SCHWEDA, E. (2002). Structural Principles for Anion-Deficient, Fluorite-Related Superstructures in the Zirconia-Scandia System. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 628(5), 1180-1186.
- BIRKS, N., MEIER, G. (1983) *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. London: Edward Arnold. Publishers
- BOSE, S. K., & SIRCAR, S. C. (1976). Estimation of Hole Conductivity of AgI Through Tarnishing Studies of Silver in Iodine Vapour at about Room Temperature. *Journal of Materials Science*, 11(1), 129-133.
- BRANDNER, M., BRAM, M., FROITZHEIM, J., BUCHKREMER, H. P., & STÖVER, D. (2008). Electrically conductive diffusion barrier layers for metal-supported SOFC. *Solid State Ionics*, 179(27-32), 1501-1504.
- BROUZGOU A., DEMIN A., TSIKARAS P. (2017) Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells Technology. *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology* (vol 574) Suiza, Springer, 119-153.
- CHEN, R. Y., & YEUN, W. Y. D. (2003). Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. *Oxidation of metals*, 59(5-6), 433-468.
- DUTTA, K. P., ROY, S. K., BOSE, S. K., & SIRCAR, S. C. (1973). Estimation of Ionic Conductivity of CuI Through Tarnishing Studies of Copper in Iodine Atmosphere. *Materials Research Bulletin*, 8(3), 301-308.
- FERGUS, J. W. (2005). Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells. *Materials Science and Engineering: A*, 397(1-2), 271-283.
- FONDARDA J., BERTRAND P., BILLARD A., SKRABS S., FRANCO T., FOURCADE S., BATOCCHI P., MAUVY F., BERTRAND G., BRIOS P. (2015) Evaluation of a Metal Supported Ni-YSZ/YSZ/La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> IT-SOFC Elaborated by Physical Surface Deposition Processes. *ECS Transactions*, 68(1), 2303-2316.
- FONTANA S., AMENDOLA R., CHEVALIER S., PICCARDO P., CABOCHE G., VIVIANI M., MOLINS R., SENNOUR M. (2007) Metallic Interconnects For SOFC: Characterization Of Corrosion Resistance And Conductivity Evaluation At Operating Temperature Of Differently Coated Alloys. *J. Power Sources* 171: 652-662.
- GANNON P.E., GOROKHOVSKY V.I., DEIBERT M.C., SMITH R.J., KAYANI A., WHITE P.T., SOFIE S., YANG Z., MCCREARY D., VISCO S., JACOBSON C., KUROKAWA H. (2007) Enabling Inexpensive Metallic Alloys As SOFC Interconnects: An Investigation Into Hybrid Coating Technologies To Deposit Nanocomposite Functional Coatings On Ferritic Stainless Steels. *Int. J. Hydrogen Energy* 32: 3672-3681.
- GRÜNWARD, N., SEBOLD, D., JUNG, Y., HERIBERT, N., VABEN, R. (2017) Self-Healing Atmospheric Plasma Sprayed Mn1.0Co1.9Fe0.1O4 Protective Interconnector Coatings for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources* 363: 185-192.
- HORN, R. (1990) Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 73: 1117-1135.
- HUI, R., YANG, D., WANG, Z., YICK, S., DECÈS-PETIT, C., QU, W., TUCK, A., MARIC, R., GHOSH, D. (2007) Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell Operated at 400-600°C. *ECS Transactions* 7: 763-769
- HUNTZ A.M. (1999) Parabolic Laws During High Temperature Oxidation: Relations with the Grain Size And Thickness Of The Oxide. *J. Mater. Sci. Lett.* 18: 1981-1984.
- KIM, S. & MCKEAN, D.E. (1998) Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspension Preparation and Novel Application of Ink-jet Printing Technique for Ceramics Patterning. *J. Mater. Sci. Lett.* 17: 141-144.
- KRUK A., ADAMCZYK A., GIL A., KAÇ S., DABEK J., ZIĄBKA M., BRYLEWSKI T. (2015) Effect of Co deposition on Oxidation Behavior and Electrical Properties of Ferritic Steel for Oxide Fuel Cell Interconnects. *Thin Solid Films* 590: 184-192.
- KSAPABUTR B., CHALERMKITI T., WONGKASEMJIT S., PANAPOY M. (2010) Fabrication of Scandium Stabilized Zirconia Thin Film by Electrostatic Spray Deposition Technique

- for Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte. *Thin Solid Films* 518: 6518-6521.
- LAN, W., WANG, X., XIAO, P. (2006) Agglomeration on Drying of Yttria-Stabilised-Zirconia Slurry on a Metal Substrate. *J. European Ceram. Soc.* 26: 3599-3606.
- LEWIS, J. (2000) Colloidal Processing of Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 83: 2341-2359.
- MAH, J; MUCHTAR, A.; SOMALU, M.; GHAZALI, M. (2017) Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: A Review on Protective Coating and Deposition Techniques. *Inter. J. Hydrogen Energy* 42: 9219-9229.
- MARTINEZ, N.J., SCHWEDA E. (2006) Zirconium Scandium Oxide Nitrides: Formation and Decomposition Followed In Situ by XRD and Thermal Analysis. *J. Solid State Chem.* 179: 1486-1489.
- PARRA, C., GONZÁLEZ, G., ALBANO, C., & SÁNCHEZ, Y. (2006). Estudio y caracterización de PMMA obtenido mediante polimerización en emulsión por ultrasonido de alta frecuencia. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26(1-2), 29-42.
- PICCARDO, P., & AMENDOLA, R. (2009). SOFC's Interconnects Materials Development. In *Proc. Internat. Workshop "Advances and innovations in SOFCs"*.
- REISS G., FRANSEN H.L., PERSSON Å.H., WEISS C. & BRANDSTÄTTER W. (2015) Numerical Evaluation of Oxide Growth in Metallic Support Microstructure of Solid Oxide Fuel Cells and its Influence on Mass Transport. *Journal of Power Sources* 297, 388-399.
- SPOTORNO R., PICCARDO P., PERROZZI F., VALENTE S., VIVIANI M., ANSAR A. (2015) Microstructural and Electrical Characterization of Plasma Sprayed Cu-Mn Oxide Spinel as Coating on Metallic Interconnects for Stacking Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* 15(5), 728-734.
- SUN X., LIU W.N., STEPHENS E., KHALEEL M.A. (2008) Determination of Interfacial Adhesion Strength Between Oxide Scale and Substrate for Metallic SOFC Interconnects. *J Power Sources* 176: 167-174.
- TAO J., DONG A., WANG J. (2013) The Influence of Microstructure and Grain Boundary on the Electrical Properties of Scandia Stabilized Zirconia. *Materials Transactions.* 54(5), 825-832.
- TSUNEIZUMI H. (1992) Development of Solid Oxide Fuel Cell With Metallic Separator. *Int. Fuel Cell Conf. Proc.* NEDO/MITI, Tokyo, Japan.
- VELAMAKANNI & B.V., LANGE, F.F. (1991) Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration. *J. Am. Ceram. Soc.* 74: 166-172.
- WANG Z., SUN K., SHEN S., ZHANG N., QIAO J., XU P. (2008) Preparation of YSZ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells by dip-coating method. *J. Membrane Sci.* 320: 500-504.
- WU J., LIU X. (2010) Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *J Mater. Sci. & Tech.* 26: 293-305.
- WURST K., SCHWEDA E., BEVAN D.J.M., MOHYLA J., WALLWORK K.S., HOFMANN M. (2003) Single-crystal structure determination of  $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ . *Solid State Science* 5: 1491-1497.
- ZHANG, Y.W., YANG, Y., JIN, S., TIAN, S.J., LI, G.B., JIA, J.T., LIAO, C.S., YAN, C.H. (2001) Sol-Gel Fabrication and Electrical Property of Nanocrystalline  $(RE_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}(RE)Sc,Y$ . *Thin Films. Chemistry of Materials.* 13(2), 372