UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JORDÂNIO SAMUEL SIQUEIRA

DEPOSIÇÃO VIA BRASAGEM INDIRETA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS EM INTERCONECTOR METÁLICO DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 444 APLICADO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Itabira
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JORDÂNIO SAMUEL SIQUEIRA

DEPOSIÇÃO VIA BRASAGEM INDIRETA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS EM INTERCONECTOR METÁLICO DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 444 APLICADO EM PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisitos para obtenção de Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Metais
Orientadora: Drª. Reny Angela Renzetti
Coorientador: Dr. Tulio Matencio

Itabira
2025

RESUMO

Neste trabalho buscou-se recobrir com filmes cerâmicos $MnCo_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ o aço inoxidável ferritico 444 para aplicação como interconectores em Pilhas a combustível de Óxido Solido (PaCOS), por meio de brasagem indireta. Para isso foi avaliada a síntese via técnica hidrotermal por micro-ondas, com o uso de baixos valores de tempo e temperatura, dos óxidos com estrutura espinélio tipo $MnCo_2O_4$ e $MnFe_2O_4$. Na síntese, buscou-se obter os parâmetros de síntese que gerassem cerâmicas de menor resistividade. Somente nas amostras de cobaltitas sintetizadas a 100 e 130°C por 5 minutos, foram alcançadas uma única fase, para os outros parâmetros de síntese se fez presente fases oriundas de reações intermediarias. Após a sinterização, as amostras sintetizadas a 130°C por 5 minutos, apresentaram os menores valores de condutividade sendo 669,7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ e 6513,7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 200°C para a ferita e cobaltita, respectivamente. As cerâmicas escolhidas foram impregnadas com o metal titânio via impregnação a úmido, visando uma melhor interação entre a cerâmica e a liga de brasagem, melhora na resistência elétrica e uma maior proximidade do coeficiente de dilatação térmica do metal base a ser recoberto. O processo de impregnação via úmida utilizando TiH_2 como fonte de metal se mostrou possível para ambas as cerâmicas, obtendo assim partículas da cerâmica "decoradas" com partículas de titânio comprovado pela redução na energia da banda proibida delas. O uso da liga de brasagem com temperatura de fusão de 700 °C limitou o valor de temperatura utilizada para a sinterização dos filmes, fato que impossibilitou alcançar valores de densificação do filme e estabelecer pontos de colagem metal/cerâmica tanto no estado impregnado quanto sem impregnar. O uso da técnica de impregnação utilizando metais se mostrou possível no presente trabalho e é uma técnica promissora para aplicação não somente na junção metal/cerâmica, mas em áreas como: fotocatalise, eletrocatalise e fabricação de sensores.

Palavras-chave: PaCOS, Interconectores, Impregnação, Particulas "decoradas".

ABSTRACT

In this work, ferritic stainless steel 444 was coated with ceramic films of $MnCo_2O_4$ and $MnFe_2O_4$ for application as interconnects in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) through indirect brazing. The synthesis of the spinel-structured oxides $MnCo_2O_4$ and $MnFe_2O_4$ was evaluated via microwave hydrothermal technique, using low values of time and temperature. The synthesis parameters aimed to produce ceramics with the lowest resistivity. Only the cobaltite samples synthesized at 100 and 130°C for 5 minutes achieved a single phase; other synthesis parameters resulted in phases originating from intermediate reactions. After sintering, samples synthesized at 130°C for 5 minutes showed the lowest conductivity values: 669.7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ and 6513.7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ at 200°C for ferrite and cobaltite, respectively. The chosen ceramics were impregnated with titanium metal via wet impregnation to improve the interaction between the ceramic and the brazing alloy, enhance electrical resistance, and achieve a closer thermal expansion coefficient to that of the base metal to be coated. The wet impregnation process using TiH_2 as the metal source proved feasible for both ceramics, resulting in ceramic particles "decorated" with titanium particles, as confirmed by the reduction in their band gap energy. The use of a brazing alloy with a melting temperature of 700°C limited the sintering temperature of the films, preventing the achievement of film densification values and the establishment of metal/ceramic bonding points, both with and without impregnation. The use of metal impregnation techniques proved possible in this work and is a promising method for applications not only in metal/ceramic joining but also in areas such as photocatalysis, electrocatalysis, and sensor fabrication.

Keywords: SOFCs, Interconnects, Impregnation, "Decorated" particles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da célula a combustível, indicando o ânodo, o cátodo e o eletrólito condutor: (a) protônico e (b) catiônico. 17

Figura 2. Diagrama esquemático construtivo da SOFC. 21

Figura 3. Curvas esquemáticas da espessura da camada oxidada em função do tempo para os modelos linear, parabólico e logarítmico. 26

Figura 4. Espécies de cromo decompostas em função da pressão e temperatura. 28

Figura 5. Representação das estruturas do espinélio normal, inverso e complexo. A e B são representações dos cátions. 31

Figura 6. Estrutura complexa teórica dos espinélios utilizados no presente trabalho. 32

Figura 7. Tensão residual e defeitos gerados na junção metal-cerâmica. 36

Figura 8. Representação das tensões de tração atuando nas trincas da junção da cerâmica com o metal. Em (a) trincas de borda e (b) trincas de núcleo. α_c coeficiente de expansão térmica da cerâmica e α_m do metal. 38

Figura 9. Representação da fusão da liga de adição para união da cerâmica com o metal por brasagem. 40

Figura 10. Fluxograma das atividades envolvendo a síntese e caracterização das cerâmicas e preparação e caracterização do substrato metálico. 42

Figura 11. Fluxograma das atividades envolvendo a metalização caracterização e aplicação das cerâmicas como filmes. 43

Figura 12. Etapas de preparação dos pós-cerâmicos de $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$ 47

Figura 13. Etapas de preparação da deposição dos filmes (impregnação metálica→ mistura→ deposição). 49

Figura 14. Demonstração da aplicação do filme mostrando a (a) gota da suspensão com cerâmica impregnada e (b) esquema dos componentes da brasagem. 50

Figura 15. Aparatos utilizados na sinterização: (a) Substratos secos inseridos no tubo de quartzo para atmosfera inerte, (d) sistema de regulagem para saída de gás, (e) Forno mufla utilizado na brasagem, com entrada de gás para o tubo de quartzo na parte de trás. 50

Figura 16. Grafico da largura média, representando o espaçamento entre os elementos de rugosidade utilizados para o cálculo de Rsm. 53

Figura 17. Aparato utilizado nas medidas elétricas apresentado: (a) o reator (criostato/forno) utilizado, (b) porta amostras contendo dois polos (+/-) e (c) o esquema dos eletrodos de ouro aplicados via sputtering nas pastilhas cerâmicas. 54

Figura 18. Caracterização do aço 444 como recebido, por: (a) micrografia obtida por MEV e (b) Espectro EDS geral da amostra. 57
Figura 19. (a) Micrografia do aço obtida por MEV após a utilização da lixa P220 e (b) Projeção 3D da superfície lixada. 58
Figura 20. Difratogramas das amostras ferrita sintetizadas em diferentes condições. 61
Figura 21. Difratogramas das amostras cobaltitas sintetizadas em diferentes condições. . 62
Figura 22. Micrografia obtida por MEV das amostras de $MnFe_2O_4$ sintetizadas nas condições: (a) 1a, (b)1b, (c) 1c e (d) 1d. 63
Figura 23. Micrografias obtida por MEV das amostras de $MnCo_2O_4$ sintetizadas nas condições: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c e (d) 2d. 64
Figura 24. Espectros EDS das cerâmicas $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$ e como sintetizadas, amostras: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c, (d)1d, (e) 2a, (f) 2b, (g) 2c e (h) 2d. 65
Figura 25. Curvas dilatométricas e termogravimétrica das amostras $MnFe_2O_4$ em seu estado como sintetizadas. 67
Figura 26. Curvas dilatométricas e termogravimétrica das amostras $MnCo_2O_4$ em seu estado como sintetizadas. 69
Figura 27. Espectros de absorbância e determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnFe_2O_4$ em seu estado como sintetizadas. 71
Figura 28. (a) Espectros de absorbância e (b) determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnCo_2O_4$ em seu estado como sintetizada 72
Figura 29. Difratograma das amostras ferrita de manganês sinterizadas. 74
Figura 30. Difratograma das amostras MnCo sinterizadas. 75
Figura 31. Micrografias das pastilhas sinterizadas (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c e (d) 1d, obtidas pelo modo de elétrons secundários. 76
Figura 32. (a e c) Fractografias por MEV obtidas pelo modo de elétrons retroespalhados e (b e d) EDS linear das amostras: (a e b) 1a, (c e d) 1c. 77
Figura 33. Micrografias das pastilhas sinterizadas (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c e (d) 2d, obtidas pelo modo de elétrons secundários. 78
Figura 34. (a) Espectros de absorbância e (b) determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnFe_2O_4$ sinterizadas. 79
Figura 35. (a) Espectros de absorbância e (b) determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnCo_2O_4$ sinterizadas. 80
Figura 36. Gráfico de Arrhenius da condutividade das amostras (a) MnFe e (b) MnCo. .. 83

Figura 37. Curvas de impedância de plano complexo das amostras (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c e (d) 1d. 84
Figura 38. Curvas de impedância de plano complexo das amostras (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c e (d) 2d. 85
Figura 39. Circuito equivalente utilizado na modelagem, sendo: Re, resistência de eletrodo; Ce, capacitância de eletrodo; Ccg, capacitância de contorno de grão; Rcg, resistência de contorno de grão de contorno de grão; CPE, *constant phase element*. 85
Figura 40. Variação do fator de perda em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c, e (d) 1d. A seta em (a) indica a mudança de comportamento. 89
Figura 41. Variação da permissividade elétrica em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c, e (d) 1d. 89
Figura 42. Variação do fator de perda em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c, e (d) 2d. 90
Figura 43. Variação da permissividade elétrica em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c, e (d) 2d. 91
Figura 44. Curvas termogravimétrica do TiH_2. 92
Figura 45. Difratograma comparativo das amostras 1b e 2b após o processo de metalização, com destaque para os picos do titânio metálico e da liga $Ti_{17}Mn_3$. 93
Figura 46. Análises MEV: (a) imagem no modo SE e (b) imagem no modo BSE e (c) EDS, da amostra MnFe impregnada 94
Figura 47. Análises MEV: (a) imagem no modo SE e (b) imagem no modo BSE e (c) EDS, da amostra MnCo impregnada 95
Figura 48. Micrografias em modo BSE da pastilha de Ferrita impregnada, nos aumentos de (a) 1000X e (b) 5000X 96
Figura 49. Micrografias em modo BSE da pastilha de Cobaltita impregnada, nos aumentos de (a) 1000X e (b) 5000X. 97
Figura 50. Espectros de absorbância e determinação da Energia da banda proibida das amostras de MnFe [(a) e (b)] e de MnCo [(c) e (d)], impregnadas e sinterizadas. 98
Figura 51. Gráfico de Arrhenius da condutividade das amostras impregnadas e sem impregnar (a) 1b e (b) 2b. 100
Figura 52. Curvas dilatométricas das amostras (a) MnFe e (b) MnCo, impregnadas e sem impregnar. A curva para o aço AISI 444 também foi incluída 101

Figura 53. Micrografias da seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron secundário (a) e (c) e retroespalhado (b) e (d), das amostras: (a) e (b) 1b e (c) e (d)1b impregnada. 102

Figura 54. Micrografias da seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron secundário (a) e (c) e retroespalhado (b) e (d), das amostras: (a) e (b) 2b e (c) e (d)2b impregnada. 103

Figura 55. Micrografias da superfície do filme obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron retroespalhado, das amostras: (a) 1b e (b) 1b impregnada. 104

Figura 56. Micrografias da superfície do filme obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron retroespalhado, das amostras: (a) 2b, (c) 2b impregnada. (b) 2b maior aumento e EDS, (d) 2b impregnada maior aumento e EDS. 105

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das células a combustível com base nas características do eletrólito. O termo Temp. refere-se à temperatura e Caract. à característica. 18

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 444 (% peso). 45

Tabela 3. Nomenclatura das amostras obtidas após diferentes condições de síntese. 48

Tabela 4. Valores de Rsm obtidos após o lixamento do aço com lixas de diferentes granulometrias. 59

Tabela 5. Massa obtida após o processo de síntese das amostras cerâmicas. 59

Tabela 6. Energia de banda proibida das principais fases encontradas. 70

Tabela 7. Quantificação de fases das ferritas sinterizadas. 74

Tabela 8. Quantificação de fases das cobaltitas sinterizadas. 75

Tabela 9. Valores de densificação das amostras sinterizadas. 82

Tabela 10. Valores de Rg (resistência do grão) e Rcg (resistência de contorno de grão) obtidos por meio de ajuste das curvas de impedância das ferritas. 86

Tabela 11. Valores de Rg (resistência do grão) e Rcg (resistência de contorno de grão) obtidos por meio de ajuste das curvas de impedância das cobaltitas. 87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVOS 15

2.1 Objetivos gerais 15

2.2 Objetivos específicos 15

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA 16

3.1 Pilhas a combustível (PaC) 16

3.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) 19

3.3 Interconector 20

3.4 Interconectores metálico 21

3.4.1 Efeito dos elementos de liga no interconector metálico 22

3.4.2 Aço inoxidável ferrítico AISI 444 24

3.5 Cinética de oxidação em altas temperaturas 25

3.6 Envenenamento das PaCOS com o cromo 27

3.7 Revestimentos para interconectores metálicos 29

3.8 Cerâmicas com estrutura espinélio 30

3.9 Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas 33

3.10 Junção Metal-Cerâmica 34

3.10.1 Principais fatores que influenciam na junção Metal-Cerâmica 34

3.10.2 Técnicas de junção metal-cerâmica 38

3.10.3 Brasagem indireta 39

4 MATERIAIS E MÉTODOS 42

4.1 Materiais 43

4.1.1 Cerâmica $MnFe_2O_4$ 44

4.1.2 Cerâmica $MnCo_2O_4$ 44

4.1.3 TiH_2 45

4.1.4 Substrato aço inoxidável ferrítico AISI 444 45

4.1.5 Liga de adição 45
4.2 Métodos 45
4.2.1 Preparação da superfície metálica 46
4.2.2 Preparação das cerâmicas 46
4.2.3 Impregnação metálica e deposição das cerâmicas 48
4.2.4 Ensaios 50
4.2.4.1 Difração de Raios X (DRX) 50
4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 51
4.2.4.3 Termogravimetria (TG) 51
4.2.4.4 Dilatometria 52
4.2.4.5 Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis) 52
4.2.4.6 Rugosidade 53
4.2.4.7 Medidas elétricas 54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
5.1 Análise da estrutura e rugosidade do substrato metálico 57
5.2 Síntese das cerâmicas 59
5.3 Análises das cerâmicas como sintetizadas 60
5.3.1 Difração de raios X 60
5.3.2 Análise morfológica 62
5.3.3 Análises térmicas 65
5.3.4 Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis 69
5.4 Cerâmicas sinterizadas 72
5.4.1 Difração de Raios X 73
5.4.2 Análise morfológica das pastilhas 76
5.4.3 Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis 79
5.4.4 Medidas elétricas 81
5.5 Impregnação das cerâmicas escolhidas 91

5.5.1 Definição da temperatura de impregnação 91
5.5.2 Caracterização estrutural e morfológica das cerâmicas impregnadas 93
5.5.3 Análise morfológica das cerâmicas impregnadas em pastilhas 96
5.5.4 UV-VIS 97
5.5.5 Medidas Elétricas 99
5.5.6 Dilatometria 100
5.6 Análise dos filmes cerâmicos 101
6 CONCLUSÕES 106
7 REFERÊNCIAS 109

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por energia, associada à busca por fontes limpas, tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas para a geração de energia elétrica, especialmente a partir de fontes renováveis. Nesse contexto, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) instituiu, em 2002, o Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível (PROCaC), com o objetivo de fomentar pesquisas na área de pilhas a combustível (PaC) (AMADO *et al*., 2007). Esse programa foi precursor entre os projetos de pesquisa na área e, até os dias atuais, continua atraindo interesses e recursos. Um exemplo disso é a construção do Centro Multiusuário em Tecnologias de Manufatura de Células a Combustível, sediado na Unicamp, cujos investimentos estão inseridos no projeto governamental Rota 30, voltado ao setor automotivo.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que geram eletricidade (e calor) por meio de uma reação química sem combustão. O uso dessas células é promissor devido à alta eficiência do dispositivo. Dentre os tipos de PaC, destacam-se as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), que apresentam maior eficiência e são atrativas para uma ampla gama de aplicações. No entanto, a produção de uma célula unitária fornece apenas cerca de 1 (um) Volt. Diante das exigências de aplicação, torna-se necessário o empilhamento de várias células unitárias para aumentar a potência fornecida (JIA *et al*., 2019). As células são separadas por interconectores, componentes que devem atender a requisitos rigorosos (TARÔCO *et al*., 2009), pois são responsáveis tanto pelo contato elétrico entre as células quanto pela difusão dos gases comburente e combustível. Além disso, estão expostos simultaneamente a altas temperaturas e a atmosferas com características físico-químicas distintas. Os interconectores correspondem a aproximadamente 60% do custo total de produção das PaCOS.

Quanto aos materiais utilizados na fabricação desses interconectores, o alto custo e a fragilidade dos materiais cerâmicos inicialmente empregados motivaram a busca por novas alternativas. A redução da temperatura operacional das PaCOS viabilizou o uso de ligas metálicas, sendo os aços inoxidáveis ferríticos amplamente avaliados por sua boa relação custo-benefício. Entretanto, a presença de níquel nessas ligas compromete a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica em relação aos demais componentes da célula. Já o cromo, por sua vez, forma óxidos na superfície com o tempo, o que aumenta a resistência elétrica entre as células e contribui para o "envenenamento" do sistema devido à evaporação do Cr^{6+}, que prejudica a condutividade do cátodo poroso.

A aplicação de revestimentos na superfície dos interconectores metálicos pode reduzir a liberação de espécies contendo íons de cromo. Essa redução ocorre tanto pela diminuição da cinética de oxidação do substrato quanto pela captura ativa das espécies portadoras de cromo. Os revestimentos devem apresentar características compatíveis com os aços nos quais serão aplicados. Dentre os materiais estudados, os revestimentos cerâmicos com estrutura de espinélio têm despertado grande interesse devido à sua capacidade de suprimir espécies voláteis de Cr e prevenir a difusão interna de oxigênio.

As características do pó precursor são determinantes para a obtenção de filmes cerâmicos de alta densidade, sendo fortemente influenciadas pelo método de síntese. A técnica hidrotermal assistida por micro-ondas tem se destacado na produção de cerâmicas, semicondutores e materiais poliméricos. A combinação de instrumentos e processos simplificados, aliada a um aquecimento de forma homogênea micro-ondas, proporciona significativa economia de energia e custo. Além disso, essa técnica permite um bom controle sobre a homogeneidade, o tamanho das partículas, a composição química e as fases morfológicas do material sintetizado.

Diversas técnicas são empregadas para depositar materiais com estrutura de espinélio sobre o aço inoxidável ferrítico. A escolha da técnica depende do tipo de revestimento, da morfologia superficial desejada e dos recursos financeiros disponíveis (MAH *et al*., 2017). Dentre os métodos de aplicação de revestimentos cerâmicos em PaCOS, destaca-se o uso da brasagem indireta, já registrada na aplicação de zircônia estabilizada com ítria como elemento de vedação (TUCKER *et al*., 2005).

Dessa forma, no presente trabalho, foram sintetizados óxidos com estrutura de espinélio do tipo $MnCo_2O_4$ e $MnFe_2O_4$, utilizando valores relativamente baixos de tempos e temperaturas de síntese, por meio da técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. As cerâmicas foram caracterizadas estrutural e eletricamente e, em seguida, metalizadas com titânio por meio de impregnação úmida. Por fim, foram aplicadas via brasagem indireta como revestimento em aço inoxidável ferrítico 444, visando à sua avaliação como interconector em PaCOS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar materiais cerâmicos ($MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$) com estrutura espinélio, e metalizar os mesmos por meio de impregnação por via úmida. Para que assim, sejam depositados por meio de brasagem indireta em interconector metálico de aço inoxidável ferrítico AISI 444 para PaCOS.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar obtenção das cerâmicas com estrutura espinélio via técnica hidrotermal por micro-ondas, com baixos valores de tempo e temperatura;
- Caracterizar as cerâmicas obtidas quanto sua, morfologia, estrutura cristalina, composição química, propriedades óticas e térmicas.
- Caracterizar elétrica e dieletricamente as cerâmicas obtidas;
- Impregnar cerâmica de maior condutividade com metal titânio por via úmida;
- Caracterizar elétrica e dieletricamente as cerâmicas impregnadas, por meio de medidas tensão corrente e de impedância;
- Recobrir por meio da técnica de brasagem o interconector metálico de aço inoxidável ferrítico AISI 444 com o material cerâmico metalizado;
- Caracterizar a interface metal/cerâmica gerada buscando confirmar a união.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste tópico, foi realizada uma abordagem dos temas que fundamentam o presente trabalho, com o objetivo de contextualizar a origem do estudo. A problematização foi centrada na degradação dos interconectores metálicos, especialmente no envenenamento do cátodo causado por íons Cr, resultantes da degradação térmica da camada de óxido de cromo presente em ligas que contêm esse metal. São apresentados os métodos empregados para minimizar a degradação dos interconectores, com ênfase na aplicação de filmes cerâmicos com estrutura espinélio e nas técnicas utilizadas para sua obtenção.

3.1 Pilhas a combustível (PaC)

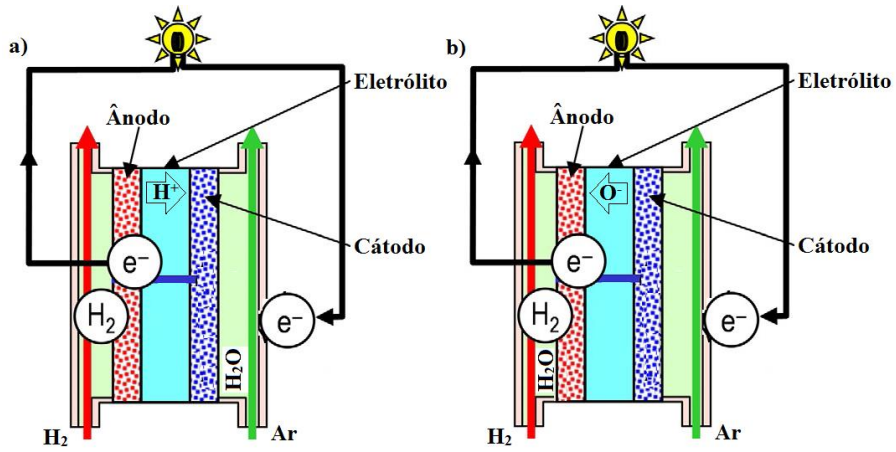
As PaC são conversores eletroquímicos de energia que transformam a energia química do combustível em eletricidade, calor e subprodutos oriundos das reações. O processo de geração de eletricidade por meio dessas células apresenta níveis de eficiência elevados, o que as torna atrativas para uma ampla variedade de aplicações, além de proporcionarem uma relação custo-benefício vantajosa do ponto de vista consumo de combustível versus energia gerada. A relevância das células a combustível vem sendo gradualmente reconhecida ao longo do tempo. Considerando a cronologia de seu desenvolvimento, observa-se que as percepções evoluíram desde a visão inicial de “inviável, mas teoricamente interessante”, proposta em 1839 pelo cientista William Grove, até os investimentos realizados atualmente pela própria indústria (GUAITOLINI; FARDIN, 2018).

Quanto à sua construção, as células a combustível possuem, em sua estrutura física básica (Figura 1), quatro componentes principais: ânodo, cátodo, eletrólito e circuito externo. As reações de oxidação e redução responsáveis pela geração de energia ocorrem no ânodo e no cátodo. No ânodo, as moléculas de hidrogênio (H_2) sofrem oxidação, liberando elétrons que são conduzidos ao circuito externo por meio do interconector. No cátodo, o oxigênio proveniente do ar atmosférico é reduzido pelos elétrons vindos do circuito externo. A formação de água ocorre em diferentes locais, dependendo do tipo de eletrólito utilizado: em eletrólitos condutores protônicos (H^+), a água é formada no lado do cátodo; já em eletrólitos condutores de ânions (O^{2-}), a formação ocorre no lado do ânodo.

O ânodo e o cátodo devem apresentar boa condutividade elétrica para garantir a mobilidade de elétrons, além de serem porosos, a fim de permitir a difusão eficiente dos gases combustível

e comburente. Também devem ser suficientemente finos para minimizar perdas elétricas. O eletrólito tem a função de transportar as espécies iônicas geradas nas reações eletroquímicas, ao mesmo tempo em que isola os eletrodos (evitando a mistura dos gases) e eletricamente (evitando curto-circuitos). Por fim, o circuito externo é responsável por transferir os elétrons do ânodo ao cátodo, fechando o circuito (MITSUSHIMA; GOLLAS; HACKER, 2018).

Figura 1. Representação esquemática da célula a combustível, indicando o ânodo, o cátodo e o eletrólito condutor: (a) protônico e (b) catiônico.



Fonte: MITSUSHIMA, GOLLAS e HACKER, 2018.

A classificação das células a combustível, juntamente com o tipo de eletrólito utilizado, a faixa de temperatura de operação, as características dos componentes e os combustíveis e oxidantes empregados, está apresentada na Tabela 1. Nela, também são descritas as reações anódica e catódica correspondentes a cada tipo de célula bem como os subprodutos gerados para cada reação. A única classificação que foge a esse padrão é a das células cujo ânodo é alimentado diretamente com metanol, sem a etapa prévia de reforma (FERREIRA *et al*., 2010).

Dentre os tipos de PaC, as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são as que apresentam maior eficiência, a qual pode ser ainda ampliada com o reaproveitamento *in situ* do combustível (TARÔCO *et al*., 2009; GAMBINO, 2015). As PaCOS são atrativas para uma ampla gama de aplicações, e seu funcionamento com baixo nível de ruído as torna viáveis até mesmo para uso doméstico (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009). Outro fator relevante é a possibilidade de utilização de diferentes combustíveis, os quais, por meio do processo de reforma interna, geram hidrogênio (AMADO *et al*., 2007), sem a necessidade de catalisadores caros e mantendo baixas emissões de CO_2.

Tabela 1. Classificação das células a combustível com base nas características do eletrólito. O termo Temp. refere-se à temperatura e Caract. à característica.

Célula a Combustível (Tipo)	Eletrólito	Faixa de Temp. (°C)	Caract.	Combustível / Oxidante	Reação Anódica	Reação Catódica
PaCA (Alcalina)	Hidróxido de Potássio	20-120 (Baixa)	Intolerante ao CO_2 (< 50ppm)	H_2 / O_2+(H_2O)	H_2 +OH=H_2O+2e$^-$	½O_2+H_2O +2e$^-$ = 2OH^-
					← OH^-	
PaCAF (Ácido Fosfórico)	Ácido Fosfórico	180-210 (Baixa)	Tolerância Moderada ao CO (< 2%)	GN ou H_2 / ar	H_2=2H^++2e$^-$	½O_2+H_2O +2e$^-$ = 2OH^-
					→ H^+	
PaCMP (Membrana Polimérica)	Membrana polimérica	60-110 (Baixa)	Intolerante ao CO (< 10ppm)	GN, metanol ou H_2 / Ar	H_2=2H^++2e$^-$	½O_2+H_2O +2e$^-$ = 2OH^-
					→ H^+	
PaCMD (Metanol Direto)	Membrana polimérica	45-100 (Baixa)	Sem a reforma prévia do combustível	Metanol / Ar	CH_3OH+ H_2O=CO_2+H^+ +6e$^-$	1½O_2+6H $^+$+6e$^-$ = 3H_2O
					- H^+	
PaCCF (Carbonato Fundido)	Mistura de Carbonatos de Lítio e Potássio	630-650 (Int./Alta)	Tolerante ao CO	H_2, GN, Gás de síntese / Ar + CO_2	H_2+CO_3^{2-} = H_2O+CO_2+2e$^-$	½O_2+CO_2 +2e- = CO_3^{2-}
					← CO_3^{2-}	
PaCOS (Óxido Sólido)	Zircônia estabilizada com ítria	500-1000 (Int./Alta)	Tolerante ao CO	H_2, GN, Gás de síntese / Ar	H_2+O_2^- =2H_2O+4e$^-$	O_2+4e = 2O_2^-
					← O_2^-	

Fonte: Adaptado de DA CONCEIÇÃO, 2012; BASTIDAS, 2006; AMADO *et al.*, 2007.

3.2 Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

Nas PaCOS, o fluxo de oxidante (normalmente ar) percorre o cátodo poroso, onde encontra os elétrons provenientes do circuito externo e é reduzido à forma de íons (O^{2-}) (Figura 1). Esses íons se difundem através do eletrólito denso, atingem o ânodo e oxidam o combustível, resultando na formação de CO_2 (em caso de uso de combustíveis distintos do H_2), H_2O, além da liberação de elétrons e calor. A elevada temperatura de operação dessas pilhas, geralmente superior a 600 °C, proporciona benefícios como o aumento da condutividade iônica e a viabilização da reforma *in situ* do combustível, elevando sua eficiência teórica total para aproximadamente 80% (TARÔCO *et al*., 2009), podendo alcançar até 83% (GAMBINO, 2015). Contudo, essas altas temperaturas impõem restrições quanto à seleção dos materiais para seus componentes.

As configurações geométricas básicas das PaCOS incluem os formatos planar**,** tubular **e** derivações destas, como tubular plano**,** microtubular**,** circular **e** SOFCroll. O formato tubular, desenvolvido inicialmente pela Siemens-Westinghouse, apresenta uma estrutura vedada que dispensa o uso de componentes selantes. Os tubos são, em geral, conformados, prensados e sinterizados, enquanto os demais componentes são depositados sobre a superfície do tubo como filmes finos. A configuração planar, inicialmente desenvolvida pela Siemens (Alemanha), apesar de apresentar desafios relacionados à formação de trincas nas regiões de vedação devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais do eletrólito e dos interconectores, é vantajosa por permitir uma conexão elétrica mais simples, o que resulta em desempenho superior e maior densidade de potência. Além disso, viabiliza o uso de métodos de fabricação de baixo custo (BASTIDAS, 2006).

Devido às exigências físico-químicas específicas de cada componente das PaCOS, são utilizados diferentes materiais para sua fabricação. No caso das pilhas planares, a compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais é um fator crítico para evitar trincas e problemas como a fadiga térmica. Os componentes das PaCOS são, em sua maioria, constituídos por materiais cerâmicos ou metálicos (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

O potencial de circuito aberto de uma única célula unitária é da ordem de 1 Volt valor considerado baixo para muitas aplicações. Por isso, torna-se necessário o empilhamento de múltiplas células unitárias para aumentar a potência fornecida (JIA *et al*., 2019). A conexão

entre essas células é feita por meio dos interconectores, que são o objeto de estudo do presente trabalho.

3.3 Interconector

Os interconectores têm como função unir as células unitárias, formando uma matriz e, consequentemente, aumentando a tensão disponível no conjunto da pilha. A Figura 2 ilustra os interconectores conectando as células. Esses componentes são responsáveis pelo contato elétrico entre as células unitárias, bem como pela distribuição dos gases comburente e combustível. Além disso, operam sob altas temperaturas e em atmosferas com características físico-químicas distintas.

Devido a essas condições extremas de operação, os interconectores devem atender a requisitos rigorosos (TARÔCO *et al*., 2009), sendo eles:

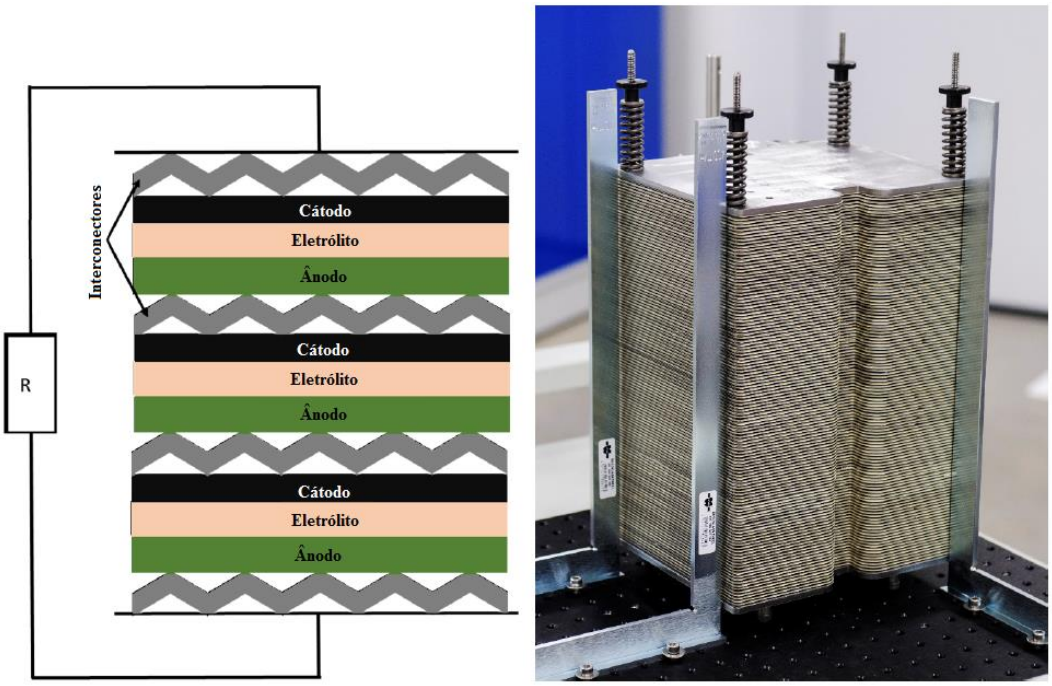
- Alta condutividade eletrônica;
- Estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras;
- Baixa permeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio, a fim de minimizar a combinação direta dos gases durante a operação;
- Coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes, para evitar tensões mecânicas;
- Inércia química em relação aos outros materiais da pilha;
- Estabilidade térmica;
- Baixo custo de fabricação, para viabilizar a comercialização das PaCOS.

Para que esses requisitos sejam atendidos, o projeto dos interconectores e a escolha adequada dos materiais são de fundamental importância. O critério de baixo custo de fabricação é especialmente crítico, dado que os interconectores podem representar até 60% do custo total de produção das PaCOS (JUNWEI, 2002; NATESAN; ZENG, 2009; WU; LIU, 2010).

Os interconectores geralmente apresentam canais e aletas projetados de forma a promover uma distribuição homogênea dos gases combustível e comburente. Esses elementos também exercem influência significativa na distribuição de temperatura e corrente ao longo do empilhamento das células (LI *et al*., 2018).

Dentre os materiais estudados para a fabricação de interconectores, as cerâmicas se destacam por sua elevada estabilidade química e térmica (TARÔCO *et al*., 2009). No entanto, o alto custo e a fragilidade mecânica desses materiais impulsionaram a busca por alternativas. Com o avanço no desenvolvimento das PaCOS, foi possível reduzir a temperatura de operação para a faixa de 600–800°C, o que permitiu a adoção de ligas metálicas como opção viável (MAH *et al*., 2017; JIA *et al*., 2019; YOU *et al*., 2019; LIN *et al*., 2019; WU; LIU, 2010; FONTANA *et al*., 2007).

Figura 2. Diagrama esquemático construtivo da SOFC.



Fonte: WINDISCH, 2017.

3.4 Interconectores metálico

A redução da temperatura de operação das PaCOS foi viabilizada pelo projeto de células planares suportadas pelo ânodo, o qual permite o uso de eletrólitos mais finos. Essa diminuição na temperatura possibilitou o emprego de materiais metálicos na fabricação dos interconectores. Os metais apresentam vantagens importantes em relação aos materiais cerâmicos, como maior facilidade de fabricação, menor custo, além de maior condutividade elétrica e térmica (MAH *et al*., 2017; GUNDUZ *et al*., 2021).

Entretanto, os materiais metálicos geralmente apresentam coeficiente de expansão térmica (CET) mais elevado do que os materiais cerâmicos que compõem os demais componentes da

PaCOS, o que pode gerar tensões térmicas indesejadas. Um exemplo são as primeiras tentativas de uso de aços com elevado teor de níquel (metal resistente ao calor) mas que apresentavam CET elevado, provavelmente devido à estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) típica desses materiais (ANDERSON; TIETZ, 2003).

No caso dos aços, a fase ferrítica, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), possui CET mais baixo em comparação à fase CFC, tornando os aços ferríticos mais adequados para uso como interconectores. Diversas pesquisas têm buscado reduzir o CET e controlar a retração térmica, desde que outras propriedades críticas, como resistência à oxidação e condutividade elétrica, não sejam comprometidas (PICCARDO; AMENDOLA, 2009).

Dentre as ligas metálicas avaliadas, aquelas baseadas em níquel (Ni) e cromo (Cr) são consideradas críticas quanto ao CET elevado, com exceção da liga Haynes 242(composta por Ni, molibdênio (Mo) e Cr) que apresenta um CET compatível com os materiais do ânodo e do cátodo. Além disso, essa liga forma uma camada superficial de óxido de níquel (NiO), e seu baixo teor de Cr ajuda a reduzir a migração desse elemento, problema que será abordado posteriormente (MAH *et al*., 2017).

Em atmosferas oxidantes, os metais formam naturalmente camadas de óxidos em sua superfície, o que pode atuar como barreira protetora contra a degradação, dependendo da integridade e da permeabilidade desses óxidos. Entre os óxidos formados, apenas o Al_2O_3, SiO_2, Cr_2O_3 e, em alguns casos, o NiO, oferecem boa proteção contra oxidação devido à sua estabilidade, continuidade como filme protetor e alta densidade (NIEWOLAK *et al*., 2016).

No entanto, a formação de óxidos naturalmente isolantes, como Al_2O_3 e SiO_2, pode comprometer a condutividade elétrica na superfície dos interconectores, o que leva à exclusão de ligas metálicas que contenham alumínio ou silício (FONTANA *et al*., 2007). Por outro lado, a baixa resistividade elétrica do óxido de cromo (Cr_2O_3) torna os aços inoxidáveis (que formam esse óxido) uma boa alternativa para aplicação em interconectores (BIANCO *et al*., 2017).

3.4.1 Efeito dos elementos de liga no interconector metálico

A adição de cromo (Cr) em ligas metálicas promove naturalmente a formação de uma camada protetora de Cr_2O_3, sendo essa uma das principais justificativas para seu uso em interconectores. Para essa aplicação, teores entre 22 e 25% em peso de Cr são considerados mais seguros (BIANCO *et al*., 2017). No entanto, o excesso de cromo pode resultar na formação de espécies voláteis como $CrO_2(OH)_2$, que são prejudiciais à operação das PaCOS. Por outro

lado, teores abaixo do recomendado aumentam o risco de esgotamento do elemento protetor (HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020). Dessa forma, a adição de outros elementos à liga base de Cr torna-se necessária para aumentar a resistência e atender aos requisitos da aplicação.

A migração de íons de Cr, um dos principais problemas enfrentados, pode ser mitigada com a adição de níquel (Ni), que torna a camada de óxido mais densa, dificultando a oxidação do substrato. Contudo, teores de Ni acima de 3% em peso elevam significativamente o coeficiente de expansão térmica (CET) da liga, o que compromete sua compatibilidade com os demais componentes da célula (HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020). CETs adequados foram obtidos em ligas com teor de Ni superior a esse limite, desde que associados a altas quantidades de molibdênio (Mo) (HSU *et al*., 2016).

A adição de nióbio (Nb), entre 0,5 e 1,2% em peso, resulta na formação de Nb_2O_5 e na precipitação da fase intermetálica Laves. Ambos contribuem para a redução da condução iônica, diminuindo, assim, a oxidação do material. Além disso, o Nb se mostra eficaz na redução da formação de SiO_2 em ligas que contêm silício embora essa eficácia seja questionada por alguns autores (JABLONSKI; SEARS, 2013). Deve-se, no entanto, evitar teores superiores a 3% em peso, pois quantidades elevadas comprometem a aderência da camada de óxido e aumentam a resistência elétrica (HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020). Do ponto de vista mecânico, o Nb melhora a resistência à fluência devido à presença de precipitados finos e à segregação da fase Laves nos contornos de grão (CHIU; LIN, 2012; BIANCO *et al*., 2017).

O silício (Si) é conhecido por seu efeito benéfico na proteção contra a corrosão em altas temperaturas, formando uma camada de sílica (SiO_2) que atua como barreira à difusão. Em ambientes úmidos e corrosivos, a adição de Si demonstrou aumentar a estabilidade da camada protetora e reduzir a volatilização do íon Cr (EKLUND *et al*., 2018).

A adição de elementos de liga deve ser realizada com cautela, pois qualquer alteração na estequiometria pode impactar negativamente as propriedades desejadas. Por exemplo, pequenas adições de titânio (Ti), entre 0,05 e 0,07% em peso, promovem a formação de uma camada externa de TiO_2/Cr_2O_3 que reduz a resistência elétrica. Entretanto, teores elevados de Ti invertem esse efeito. Quando utilizados em conjunto, tungstênio (W) e Ti conferem estabilidade térmica ao material e reduzem a taxa de migração de Cr (HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020).

A adição de Mo, na faixa de 0,1 a 2% em peso, reduz a taxa de oxidação por suprimir a difusão interna de oxigênio, o que resulta em maior resistência à oxidação e melhora na condutividade elétrica, além de estabilizar a estrutura ferrítica. No entanto, teores superiores a 4% em peso aumentam a taxa de oxidação, devido à formação de espécies voláteis que

comprometem a integridade da camada protetora de Cr (YUN *et al*., 2012). O aumento do teor de Mo também favorece a formação de fases intermetálicas do tipo sigma (σ), chi (χ) e mi (μ) (GUIMARÃES *et al*., 2010). O Mo também contribui para o aumento da dureza por meio da precipitação de carbonetos, melhora a resistência à corrosão uniforme e localizada, e estabiliza as fases, ajudando a minimizar a espessura da camada de óxido — o que reduz a resistência elétrica (HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020).

A introdução de manganês (Mn) em ligas à base de Cr resulta na formação de uma dupla camada de óxidos: uma interna de Cr_2O_3 e outra externa composta por espinélios de Mn (como Mn_3O_4 e $MnFe_2O_4$). Essa estrutura melhora a resistência à oxidação devido à maior densidade da camada e reduz a resistência elétrica dos interconectores (GONÇALVES *et al*., 2021; PAN *et al*., 2020; HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020).

Dada a complexidade dos requisitos para os materiais empregados como interconectores, há grande dificuldade na adequação de ligas comerciais a essa aplicação. Entre os materiais mais promissores, destacam-se os aços inoxidáveis ferríticos, que reúnem propriedades desejáveis como resistência moderada à oxidação, baixo custo, facilidade de conformação e fabricação, boa compatibilidade térmica com os componentes cerâmicos das células, e resistividade elétrica relativamente baixa (WANG *et al*., 2020; ZHAO *et al*., 2021; BIANCO *et al*., 2020; GUNDUZ *et al*., 2021).

O CET da ferrita (entre 11 e 14 × 10^{-6} K^{-1}) é mais compatível com os materiais cerâmicos das células (10,5 – 12,5 × 10^{-6} K^{-1}), o que torna relevante a correlação entre estrutura cristalina e temperatura de operação (BIANCO *et al*., 2017). Dentre os aços ferríticos, o AISI 444 se destaca como candidato adequado à função de interconector, especialmente por conter aproximadamente 2% em peso de Mo, o que confere os benefícios descritos. O AISI 444 também apresenta boa compatibilidade com relação ao CET com filmes cerâmicos espinélios de Mn-Co, comumente utilizados como recobrimento para interconectores metálicos (LEE *et al*., 2017; ZHU *et al*., 2004; TSENG *et al*., 2020).

Assim, o aço inoxidável ferrítico AISI 444 foi selecionado como substrato para o presente trabalho.

3.4.2 Aço inoxidável ferrítico AISI 444

O aço AISI 444 possui, em sua composição, uma quantidade significativa de molibdênio (Mo), o que lhe confere boa resistência à corrosão por pite e por fresta. Além disso, apresenta

nióbio (Nb) e titânio (Ti), dois elementos estabilizadores que, somados ao baixo teor de carbono, reduzem a sensibilização do aço. O Nb e o Ti estão normalmente presentes na forma de carbonitretos, os quais, quando aquecidos a temperaturas suficientemente elevadas, podem se dissolver, permitindo que esses elementos retornem à solução sólida e fiquem disponíveis para se associar ao ferro e ao cromo, originando a fase Laves (SILVA *et al*., 2008). A presença de silício também favorece a precipitação dessa fase.

O Mo, também presente na composição básica do aço AISI 444, promove a precipitação das fases μ, χ e Laves. A fase χ possui composição nominal $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$, o que retira da matriz altos teores de cromo e molibdênio, provocando redução na resistência à corrosão e aumento da fragilidade do aço. Essas fases podem se formar em temperaturas entre 600 °C e 900 °C, sendo sua formação lenta por depender de processos difusionais (GUIMARÃES *et al*., 2010).

No que se refere às aplicações, observa-se, com base em estudos relacionados ao aço AISI 444 (TOFFOLO, 2008; MALAFAIA, 2013), que ele é utilizado em ambientes de alta temperatura, como em trocadores de calor, revestimentos internos de equipamentos, no setor sucroalcooleiro e em sistemas de exaustão automotivos. Aplicações como interconectores metálicos já foram estudadas (LIM *et al*., 2005; HWANG, CHOI, 2009; ACCHAR *et al*., 2012; OMAR *et al*., 2018; REDDY, SWENSSON, FROITZHEIM, 2021), embora sem ênfase na influência metalúrgica do aço sobre o funcionamento básico das PaCOS ou sobre a aplicação de filmes cerâmicos.

3.5 Cinética de oxidação em altas temperaturas

Em altas temperaturas, a maioria dos metais inevitavelmente oxida. As questões relativas à vida útil do material e aos métodos de proteção concentram-se na taxa de oxidação e em como controlar essa reação (YOUNG, 2016). Três principais formas de curvas ilustram a formação da camada oxidada: linear, parabólica e logarítmica (Figura 3). Outros comportamentos decorrem da combinação dessas principais (KHANNA, 2002).

Os materiais que apresentam comportamento de oxidação linear formam camadas de óxido porosas, o que resulta em um processo de oxidação constante ao longo do tempo (PARDINI, 2008).

A cinética logarítmica é observada em camadas finas de óxido (abaixo de 100 nm) a baixas temperaturas. Durante o início do processo de oxidação, os materiais oxidam-se rapidamente e,

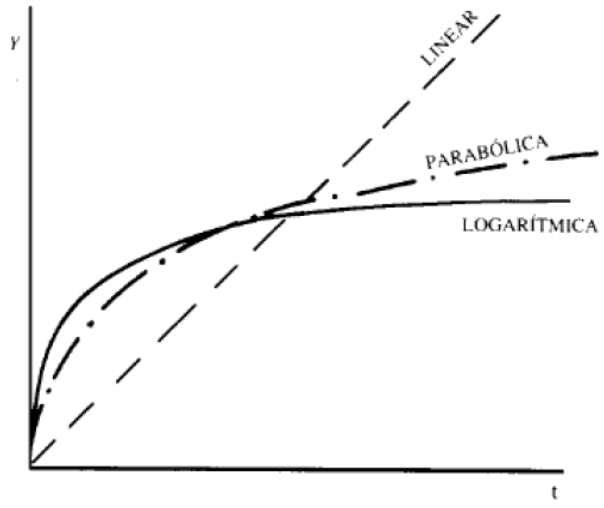
posteriormente, esse processo torna-se lento, mantendo a espessura da camada praticamente constante ao longo do tempo (GENTIL, 2003). Materiais como alumínio, ferro, cromo e cobre apresentam essa cinética de oxidação à temperatura ambiente (PHILIBERT, 1991).

Proposta por Wagner em 1933, a teoria da cinética de crescimento parabólico dos filmes (como óxidos, sulfetos e outros compostos) baseia-se no crescimento da espessura do filme controlado por difusão (penetração de íons metálicos e oxigênio através do filme). Esse crescimento ocorre em função da raiz quadrada do tempo, o que confere à cinética de crescimento uma dependência parabólica em relação ao tempo de oxidação (TOFFOLO, 2008). A taxa de oxidação (dX/dt), nesse caso, é inversamente proporcional à espessura da camada (X), conforme mostrado na Equação 1, tendendo à estabilidade após determinado tempo (t) (DANIELEWSKI, 2003). A cinética de crescimento parabólico tem como característica a formação de uma camada menos porosa e com pouca variação de espessura (KHANNA, 2002).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{kp}{X} \tag{1}$$

Sendo kp a constante de crescimento do óxido.

Figura 3. Curvas esquemáticas da espessura da camada oxidada em função do tempo para os modelos linear, parabólico e logarítmico.



Fonte: ASM Committee, 2003.

A relação entre o volume de óxido e o volume de metal (razão Pilling-Bedworth) está correlacionada com a probabilidade de formação, ou não, de uma camada de óxido porosa

(YOUNG, 2016). Essa relação também está associada à cinética de crescimento de óxidos e aos seus mecanismos. A oxidação parabólica caracteriza-se por uma relação entre os volumes de óxido formado e de metal consumido maior do que um, originando, assim, películas protetoras pouco porosas (GENTIL, 2003).

O aço inoxidável AISI 444, quando exposto a temperaturas entre 850 e 1050 ºC em atmosfera de ar seco, segue uma lei parabólica de oxidação. Nessas condições, forma-se uma película de óxido com boa aderência (TOFFOLO, 2008). Recomenda-se que ensaios para avaliar o comportamento da cinética de oxidação sejam realizados em três temperaturas distintas, com o objetivo de validar os cálculos do comportamento (MALAFAIA, 2013).

3.6 Envenenamento das PaCOS com o cromo

Os aços inoxidáveis têm como característica a formação de uma camada de Cr_2O_3 (óxido de cromo III), que, devido à sua estabilidade e densidade, reduz o processo oxidativo dependendo do meio ao qual é exposto. No entanto, a presença do óxido de cromo, somada às condições de operação das PaCOS, gera a vaporização de compostos gasosos ricos em cromo. Essa vaporização leva a um aumento na taxa de oxidação, visto que a mudança na composição do óxido da camada altera também sua morfologia, tornando a camada protetora permeável a espécies oxidantes.

Contudo, o problema gerado pela vaporização que mais afeta o funcionamento das PaCOS é o envenenamento do cátodo, provocado pela interação com as espécies vaporizadas compostas por cromo, formando fases de baixa condutividade na interface cátodo/eletrólito, as quais são indesejáveis para o funcionamento (FERGUS, 2005).

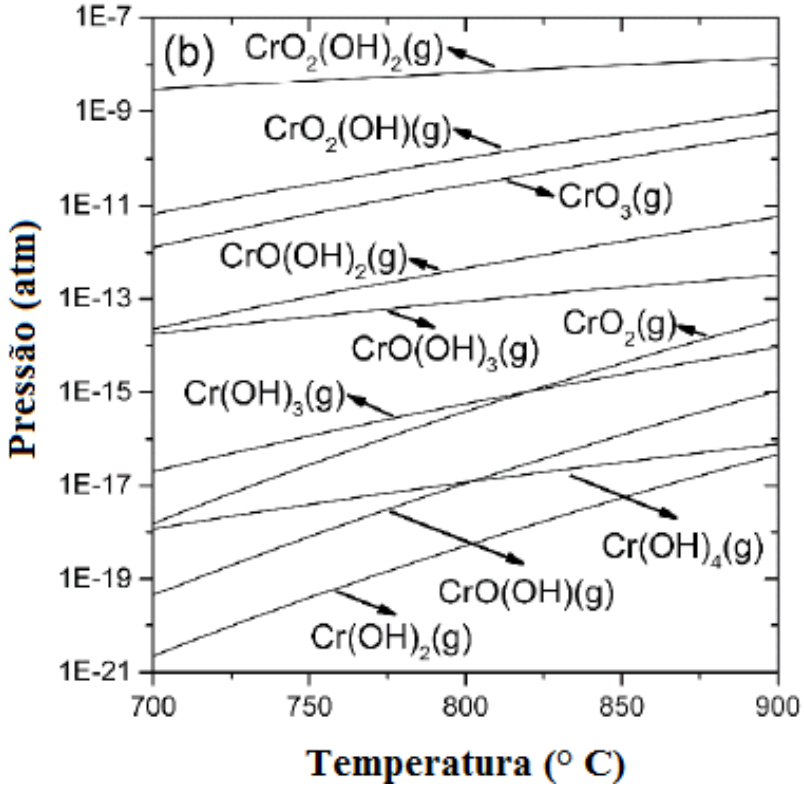
As espécies compostas de cromo são vaporizadas a partir da decomposição do filme de Cr_2O_3, que compõe naturalmente a superfície dos aços inoxidáveis. Esse filme, quando exposto a temperaturas superiores a 600ºC em ar seco, promove a liberação de vapor de cromo e de óxidos de cromo, como pode ser observado na Equação 2. A presença de vapor de água, mesmo em pequenas quantidades no ar, aumenta a pressão de vapor das espécies de cromo, fazendo com que, além de óxidos de cromo, sejam liberadas também espécies gasosas de hidróxidos de cromo, conforme apresentado na Equação 3 (BASTIDAS, 2006).

$$½\ Cr_2O_3\ (s) + ¾\ O_2\ (g) \rightarrow CrO_3(g) \qquad (2)$$

$$\tfrac{1}{2}\ Cr_2O_3\ (s) + \tfrac{3}{4}\ O_2\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow CrO_2(OH)_2\ (g) \qquad (3)$$

A Figura 4 mostra as possíveis espécies de cromo decompostas nas condições de operação das PaCOS em atmosfera úmida. Na figura, é possível observar que, em condições de operação, as espécies $CrO_2(OH)_2$, $CrO_2(OH)$ e CrO_3 são dominantes no sistema, devido aos seus maiores valores de pressão de vapor quando comparadas às demais (FERGUS, 2005).

Figura 4. Espécies de cromo decompostas em função da pressão e temperatura.



Fonte: WANG, 2017.

A presença dessas espécies gasosas faz com que se precipitem e se depositem na interface cátodo/eletrólito produtos resultantes da interação com o material do cátodo. Esses produtos são de baixa condutividade e causam uma rápida perda de desempenho do cátodo. A deposição adicional dessas espécies de cromo continua a prejudicar o funcionamento do cátodo, inibindo a reação de redução do O_2.

Com o tempo de uso, ocorre uma estabilização da degradação celular, pois a deposição adicional de cromo torna-se menos significativa quando comparada àquela dos estágios iniciais (WANG *et al*., 2020; SREEDHAR *et al*., 2019). Outro fator relevante é a alta mobilidade das espécies de manganês, oriundas da dissociação da manganita que compõe o cátodo. Em

condições de polarização, essas espécies, em conjunto com as de cromo, promovem a formação de anéis de depósito de partículas ricas em Cr e Mn (com dimensões de até 200–500 μm) na superfície do eletrólito (JIANG; CHEN, 2014).

Os revestimentos representam uma alternativa para evitar ou reduzir o envenenamento da célula. Eles podem atuar como barreiras físicas ou capturar ativamente as espécies portadoras de cromo (LAGERBOM *et al*., 2010).

3.7 Revestimentos para interconectores metálicos

Na busca por reduzir as taxas de oxidação e de vaporização do cromo, os aços utilizados em interconectores são, geralmente, revestidos com materiais cerâmicos ou metálicos. Os revestimentos metálicos são denominados revestimentos de conversão, pois são oxidados ao ar em altas temperaturas, transformando-se em revestimentos cerâmicos (WINDISCH, 2017). O uso de revestimentos é uma alternativa para evitar ou mitigar tanto a oxidação a quente quanto o envenenamento, ambos capazes de causar a desativação da célula. O revestimento pode atuar como uma barreira física ou capturar ativamente as espécies portadoras de cromo (LAGERBOM *et al*., 2010).

Os revestimentos devem apresentar características compatíveis com a aplicação. Como são depositados no interconector, suas exigências são semelhantes às dos metais. Os requisitos básicos para um revestimento protetor incluem: alta condutividade elétrica, alta densidade, elevada durabilidade, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha e boa adesão ao substrato metálico (THAHEEM *et al*., 2019).

Na busca por óxidos eficazes e de baixo custo para revestimentos de proteção, os seguintes materiais têm sido avaliados: óxidos de elementos reativos, onde a adição de elementos reativos, como Y, La, Ce ou seus óxidos na forma de partículas dispersas, ao revestimento reduz a taxa de oxidação em alta temperatura (HOU; STRINGER, 1995; SEO *et al*., 2008); perovskitas de terras raras, como cromitas, ferritas e cobaltitas de lantânio e estrôncio (JOHNSON; GEMMEN; ORLOVSKAYA, 2004; ZHU *et al*., 2004). Porém, por serem ionicamente condutoras, as perovskitas permanecem como barreiras ineficazes para espécies voláteis de Cr ou difusão de oxigênio. Dentre esses, os revestimentos compostos por espinélio têm atraído grande interesse (CHENG; SUN, 2019; JIA *et al*., 2019; LI *et al*., 2017; THAHEEM *et al*., 2019), devido à sua capacidade de suprimir espécies voláteis de cromo oriundas da

decomposição do Cr_2O_3 e à prevenção da difusão interna de oxigênio (MAH *et al*., 2017; WU; LIU, 2010).

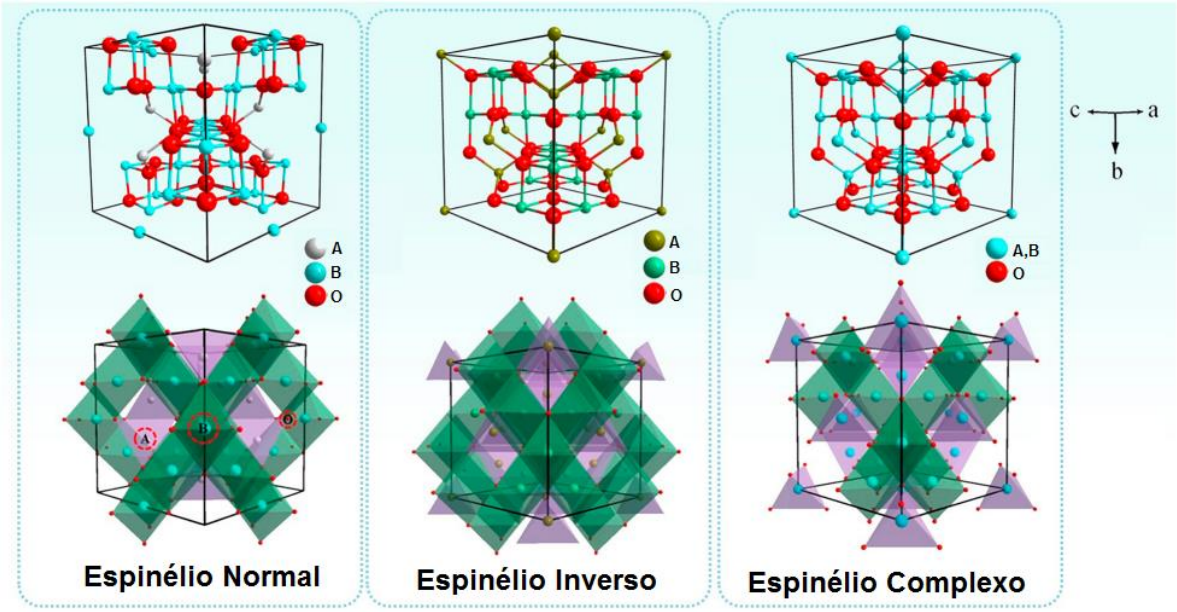
3.8 Cerâmicas com estrutura espinélio

Óxidos com estrutura espinélio têm sido frequentemente utilizados como camada de proteção na superfície de aços inoxidáveis, a fim de evitar o envenenamento dos cátodos das PaCOS pela migração de cromo (ZHAO *et al*., 2017). A estrutura desses óxidos é representada pela fórmula geral AB_2O_4 e possui uma célula unitária composta por 32 ânions, 24 cátions e um total de 96 interstícios (64 tetraédricos e 32 octaédricos) entre os ânions. Dos 64 interstícios tetraédricos, apenas oito são ocupados por cátions, e os 16 cátions restantes ocupam metade dos interstícios octaédricos (BRAGG, 1915; NISHIKAWA, 1915 apud NAKAGOMI, 2013).

Posnjak e Barth (1931) foram os primeiros a identificar que muitos compostos com estrutura espinélio continham quantidades significativas de desordem catiônica. Com base nessa desordem, Verwey e Heilmann (1947) introduziram os termos espinélio normal e inverso para descrever as possíveis configurações dos cátions na estrutura. Atualmente, os espinélios podem ser classificados, com base em sua estrutura cristalina, em três tipos: normal, inverso e complexo (Figura 5). No espinélio normal, os cátions A e B ocupam, respectivamente, os sítios tetraédricos e octaédricos. Já no espinélio inverso, metade dos cátions B localiza-se nos sítios tetraédricos, enquanto os cátions A, juntamente com a outra metade dos cátions B, ocupam os sítios octaédricos. No espinélio complexo, os cátions A e B ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos de maneira aleatória. Alguns dos principais fatores que influenciam a inversão de cátions incluem: a temperatura, a contribuição eletrostática para a energia de rede, os raios iônicos, a carga catiônica e os efeitos de campo cristalino.

Sabe-se que os revestimentos podem atuar como barreiras físicas ou capturar quimicamente as espécies portadoras de cromo. No entanto, não há relatos na literatura que detalhem o mecanismo específico dos espinélios para a contenção do íon cromo. Lagerbom *et al*. (2010) destacam a necessidade de uma combinação entre capacidade de captura química e barreira física ao Cr para que as PaCOS atinjam sua meta de vida útil de 40 a 50 kh. Wu e Liu (2010) ressaltam a excelente capacidade de retenção de cromo apresentada pelos espinélios. Segundo os autores, isso se deve à complexidade da estrutura, ao alto grau de empacotamento atômico e ao baixo nível de imperfeições reticulares. Além disso, apontam o potencial promissor dos espinélios contendo cobalto e manganês para aplicação em filmes protetores de interconectores.

Figura 5. Representação das estruturas do espinélio normal, inverso e complexo. A e B são representações dos cátions.

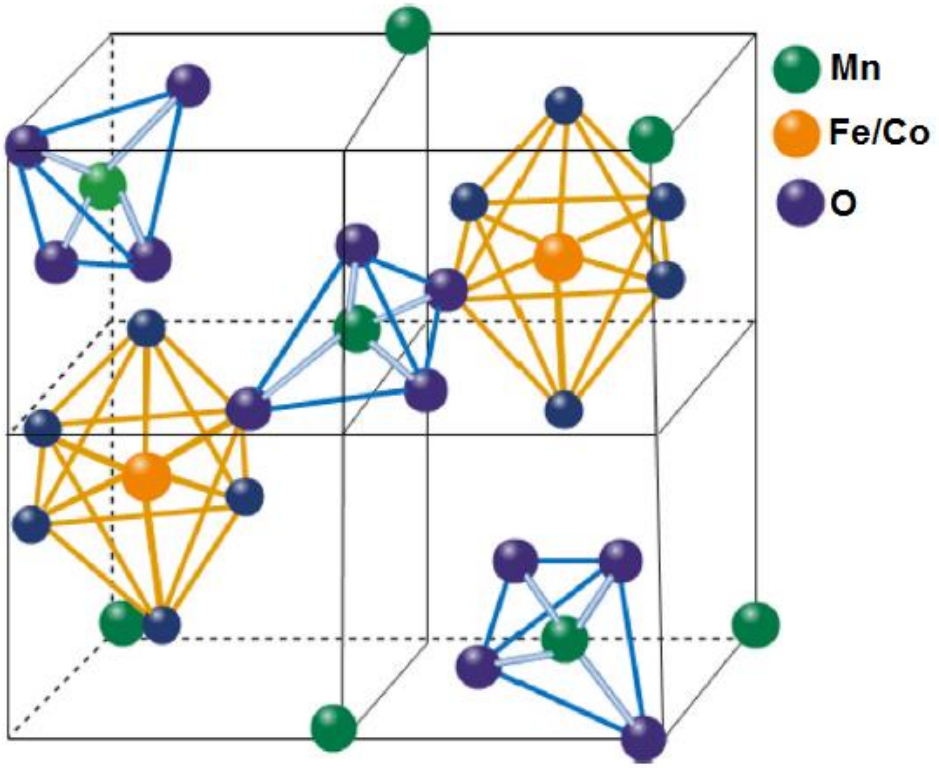


Fonte: ZHAO *et al*., 2017

Nas cerâmicas pretendidas no presente trabalho buscam-se ter como cátion A o manganês +2: $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$. Devido ao seu tamanho, o cátion manganês tende a ocupar preferencialmente os sítios octaédricos, fazendo com que essas cerâmicas sejam comumente descritas como espinélios inversos (ZHAO *et al*., 2017). Contudo, a distribuição catiônica também depende do parâmetro de inversão da amostra, que se refere ao grau de inversão "i", conforme a fórmula: $[Mn_{(1-i)}Fe/Co_{(i)}]A\ [Mn_{(i)}\ Fe/Co_{(2-i)}]B\ O_4$. Em espinélios normais, i = 0 (todos os cátions de Mn estão em sítios tetraédricos), enquanto em espinélios inversos, i = 1 (todos ocupam sítios octaédricos) (AKHLAGHI; NAJAFPOUR-DARZI, 2021). A variação no grau de inversão é atribuída aos métodos de síntese, especialmente às diferentes temperaturas de calcinação e taxas de resfriamento. Dessa forma, é alta a probabilidade de que as cerâmicas estudadas apresentem estruturas complexas, como mostrado na Figura 6.

Ebrahimifar e Zandrahimi (2011) estudaram revestimentos à base de espinélios complexos de Mn_3O_4 e $MnFe_2O_4$ e observaram uma redução na resistência específica de área (REA), atribuída à efetiva limitação da difusão externa de Cr e da difusão interna de ânions de oxigênio. Espinélios do tipo $(Mn,Co)_3O_4$ são considerados soluções promissoras para essa aplicação, pois apresentam propriedades desejáveis, como bloqueio da difusão do Cr, condutividade elétrica e estabilidade química na interface com o substrato metálico (HASSAN; MAMAT; MEHDI, 2020; YANG *et al*., 2005; QU *et al*., 2006).

Figura 6. Estrutura complexa teórica dos espinélios utilizados no presente trabalho.



Fonte: ZHAO *et al.*, 2017.

Devido à grande flexibilidade catiônica, as estruturas de espinélio podem variar de formas perfeitas a enriquecidas com defeitos, dependendo do elemento escolhido e do processo de síntese empregado. Morfologicamente, as mudanças na composição e no método de síntese resultam em materiais que vão desde estruturas do tipo *bulk* até micro/nanoestruturas com geometrias também controláveis.

Zhao *et al*. (2017) elaboraram uma revisão sobre estruturas espinélio, na qual demonstram variações induzidas por composição e pelas diferentes técnicas de síntese utilizadas. Dentre essas técnicas, destaca-se a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, que tem despertado interesse na produção de cerâmicas, semicondutores e materiais poliméricos. Isso se deve à sua capacidade de operar em temperaturas mais baixas que as reções tradicionais de estado sólido ou de fase vapor, além de possibilitar a obtenção de produtos cristalinos sem necessidade de tratamentos térmicos posteriores (ZHU; HANG, 2013).

3.9 Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas

A síntese hidrotérmica é um processo que utiliza reações em meio aquoso, o intervalo de temperatura e pressão que pode ser aplicada à técnica é amplo, podendo a temperatura variar de 25ºC a mais de 1000ºC, e a pressão de 100 kPa a 500 MPa (MINEIRO, 2007). A síntese hidrotermal possibilita a precipitação de pós já cristalizados diretamente da solução, o que resulta em melhor controle do tamanho e morfologia dos pós e níveis de agregação significativamente reduzidos. A síntese hidrotérmica é um processo autopurificante, onde os pós em crescimento tendem a rejeitar as impurezas presentes no ambiente. Assim, a pureza dos pós sintetizados hidrotermicamente excede significativamente a pureza dos materiais de partida, visto que as impurezas são posteriormente removidas do sistema juntamente com a solução mineralizante. A possibilidade de empregar baixas temperaturas de reação retira do processo de síntese o possível risco de perda de elementos por volatilização, o que garante um melhor controle na estequiometria (SUCHANEK; RIMAN, 2006).

Um fator importante a ser salientado quanto à síntese hidrotermal é o seu baixo custo, que envolve desde a instrumentação mais barata, o menor uso de energia (possui menos etapas e estas são mais rápidas quando comparada às técnicas tradicionais) e até mesmo permite a reciclagem de grande parte de seus resíduos. Além disso, o processamento com líquidos permite a automação de uma ampla gama de operações unitárias como carregamento, transporte, mistura e separação de produtos, possibilitando assim uma fabricação contínua (SUCHANEK; RIMAN, 2006).

Komarneni *et al*. (1992) combinaram a eficiência do processo hidrotermal ao aquecimento por radiação de micro-ondas na síntese de pós cerâmicos, o que trouxe vantagens quanto à redução do tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição atmosférica (KOMARNENI, KATSUKI, 2010; IVANOV *et al*., 2007). No sistema hidrotérmico convencional, há a geração de um gradiente de calor, visto que a superfície é que transfere a energia térmica para o óxido a ser processado, o que faz com que as reações dentro do reator aconteçam em momentos variados. Já no sistema hidrotérmico de micro-ondas, o aquecimento da solução é direto e homogênio, assim a nucleação das reações ocorre com uma variação de tempo muito pequena.

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas soma os benefícios da síntese hidrotermal aos benefícios do aquecimento por micro-ondas. Isso faz com que a síntese tenha como produtos partículas finas e homogêneas, de morfologia controlada e uniforme. Características

como estas auxiliam no processo de densificação de filmes que venham a utilizar o pó gerado. Porém, a utilização eficiente das cerâmicas nos interconectores metálicos exige a capacidade de unir esse material aos metais (RUIZ *et al*., 2011). Assim, alguns autores afirmam que a união Metal-Cerâmica é a chave da tecnologia para o uso de cerâmicas avançadas em estruturas complexas (SIVAPRAHASAM *et al*., 2021; DENG *et al*., 2021; MIR, KHAN, PARVEZ, 2021).

3.10 Junção Metal-Cerâmica

O sistema cerâmico-metal produz vantagens tecnológicas impossíveis de serem obtidas apenas com cerâmicas ou metais. Porém, juntas de alta integridade entre cerâmicas e metais ainda são um desafio. Propriedades dos materiais que os tornam atraentes para as mais diversas aplicações podem representar grandes desvantagens para a junção deles. Como por exemplo, a inércia química das cerâmicas faz com que estas possam ser expostas a ambientes corrosivos, porém esta mesma inércia não permite métodos convencionais de união com os metais. E mesmo após um processo de junção bem-sucedido, a confiabilidade mecânica da junta deve ser avaliada, pois a incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica (CET) entre os dois materiais induz tensões residuais térmicas ao compósito (RUIZ, *et al*., 2011). Na busca para minimizar os problemas enfrentados devido à discrepância entre as propriedades metal/cerâmica, processos de junção utilizando mecanismos mecânicos e químicos (ou até mesmo a junção destes) são propostos.

3.10.1 Principais fatores que influenciam na junção Metal-Cerâmica

A união de cerâmicas com materiais metálicos é um desafio devido às diferenças de natureza física e química entre eles. Os problemas de natureza química são basicamente devido aos diferentes modos de ligação dos dois materiais, onde nas cerâmicas se fazem presentes ligações iônicas e covalentes e nos metais as ligações metálicas. As reações geram propriedades na interface que diferem tanto na cerâmica quanto no metal, este novo material formado torna estas ainda mais complexas. As interfaces desempenham papéis críticos nas propriedades de sistemas, onde estas dependem das condições de processamento e aplicação, bem como dos materiais envolvidos (PIMENTA *et al*., 2010).

A ligação por difusão em estado sólido é o principal mecanismo para a formação de juntas. A primeira condição para a ligação por difusão é criar uma ligação íntima a nível atômico entre as duas superfícies a serem unidas. Isso unido a um período e temperatura razoável para que as reações aconteçam. Um metal de adição (auxiliar de difusão) pode ou não ser usado entre as superfícies de contato (UDAY *et al*., 2011).

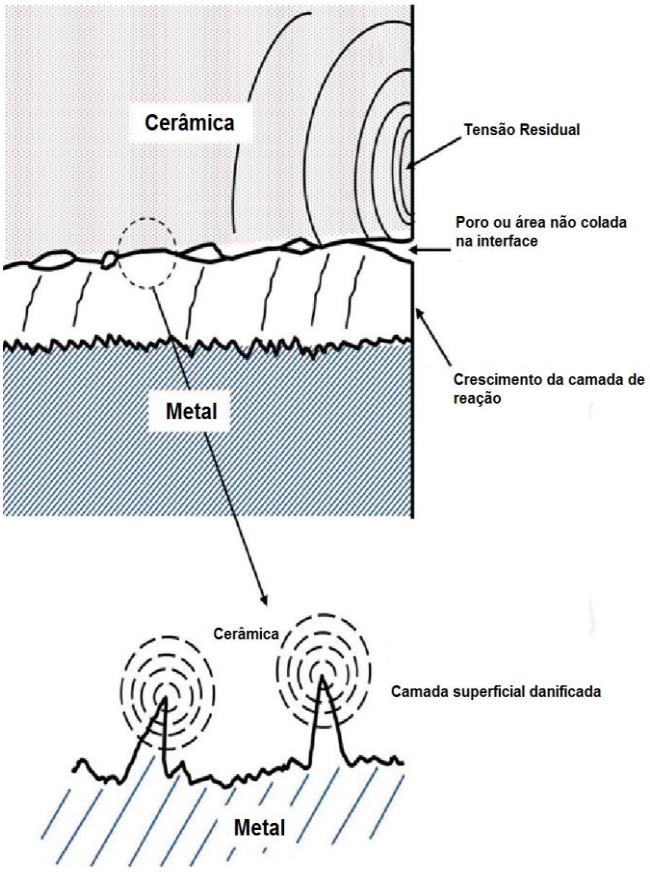
A diferença no coeficiente de expansão térmica dos materiais que passam a envolver a junção gera tensões tanto térmicas quanto residuais. Pois, tensões tanto do processo de união quanto as geradas em serviço induzem a formação de áreas não coladas ou fracamente ligadas na interface, o que resulta em uma redução na resistência da junta. A Figura 7 mostra alguns fatores que influenciam na redução da resistência mecânica da junção (UDAY *et al*., 2011).

As áreas não unidas formadas nas bordas de uma junta, ou até mesmo a presença de poros no interior das junções, são fatores que as enfraquecem, pois funcionam como uma descontinuidade concentradora de tensão. Os poros podem ser gerados pela liberação de gás das reações químicas que podem ocorrer na interface. O afinamento excessivo da cerâmica na região da borda também pode ser causado pela liberação contínua dos mesmos gases de reação. Parâmetros como pressão, tempo e temperatura no processo de junção são controlados, no intuito de garantir um contato interfacial mais eficiente que têm influência direta na difusão e reação química posterior (UDAY *et al*., 2011).

As áreas não unidas formadas nas bordas de uma junta, ou até mesmo a presença de poros no interior das junções, são fatores que as enfraquecem, pois funcionam como uma descontinuidade concentradora de tensão. Os poros podem ser gerados pela liberação de gás das reações químicas que podem ocorrer na interface. O afinamento excessivo da cerâmica na região da borda também pode ser causado pela liberação contínua dos mesmos gases de reação. Parâmetros como pressão, tempo e temperatura no processo de junção são controlados, no intuito de garantir um contato interfacial mais eficiente que têm influência direta na difusão e reação química posterior (UDAY *et al*., 2011).

O desenvolvimento de tensões residuais é um dos maiores problemas na união cerâmica/metal quando o material é levado a temperaturas menores que a da união. Pois, as tensões geradas podem causar deformações plásticas na face metálica e trincas na cerâmica, comprometendo a adesão ou mesmo induzindo a falha da junta. Três mecanismos geradores da tensão residual de origem térmica são citados: mudança volumétrica associada à transformação de fase; diferença dos coeficientes de expansão térmica dos materiais a serem unidos; e gradiente de temperatura resultando em diferenciais térmicos dentro do volume do material.

Figura 7. Tensão residual e defeitos gerados na junção metal-cerâmica.



Fonte: UDAY *et al.*, 2011.

As tensões residuais produzidas na junta metal-cerâmica podem ser estimadas para condições totalmente elásticas de acordo com a Equação 4 (ZHOU, 2008 *apud* UDAY *et al.*, 2011).

$$\sigma_c = \frac{\Delta\alpha \ \Delta T \ E_m E_c}{E_m + E_c} \tag{4}$$

onde:

σ_c é a tensão residual depois que a junta esfria até a temperatura ambiente;

$\Delta\alpha$ é a diferença do coeficiente de expansão térmica entre os materiais;

ΔT é a diferença entre a temperatura de união e a temperatura ambiente;

E_m e E_c são os módulos de Young do metal e da cerâmica, respectivamente.

Se as tensões térmicas no metal excederem seu limite de escoamento, as tensões residuais na junta podem ser determinadas utilizando a Equação 5 (ZHOU, 2008 *apud* UDAY *et al.*, 2011)

$$\sigma_c = \sigma_{my} + \Delta\alpha\, \Delta T\, E_{mp} \quad (5)$$

onde:

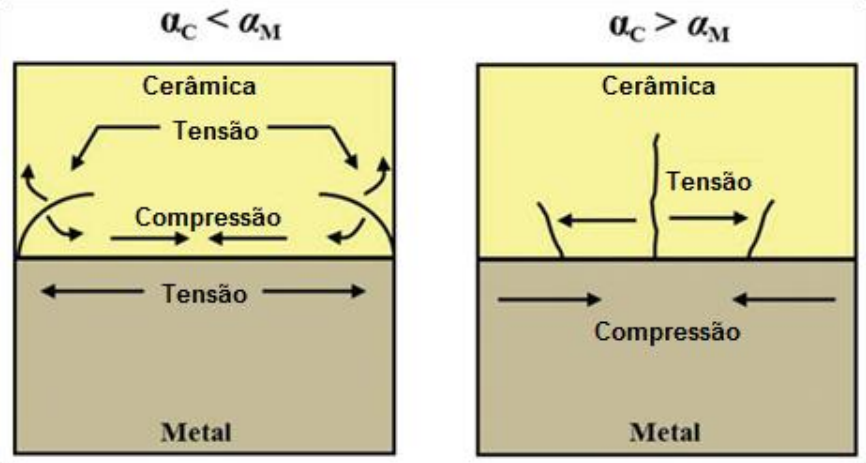
E_{mp} é o coeficiente linear de endurecimento por deformação e

σ_{my} é a tensão de escoamento do metal (as condições de encruamento linear elasto-plástico são assumidas).

A distribuição da tensão residual térmica não é uniforme ao longo da interface entre esses diferentes materiais. O efeito mais prejudicial da tensão térmica é causado pela tensão de tração na interface ou na cerâmica. A direção das tensões máximas de tração depende do valor do coeficiente de expansão térmica da cerâmica e do metal (αc e αm, respectivamente). As tensões de tração podem ocorrer de forma a causar a abertura da trinca conforme esquema mostrado na Figura 8 (UDAY *et al*., 2011).

Métodos para redução da tensão térmica são propostos como a inserção de um metal com aproximadamente o mesmo coeficiente de expansão térmica da cerâmica e o uso de um metal dúctil para absorver a tensão, transformando-a em deformação plástica (ZHOU, 2008 apud UDAY *et al*., 2011; RUIZ, *et al*., 2011). Além da tensão térmica, outros problemas são constantemente enfrentados quanto à morfologia dos revestimentos, dentre estes os mais relatados estão o excesso de poros, o lascamento e as trincas (WU, LIU, 2010; THAHEEM *et al*., 2019; CHENG, SUN, 2019; MAH *et al*., 2017; LI *et al*., 2018; JIA *et al*., 2019; SHAIGAN, *et al*., 2010; LIN *et al*., 2019; YANG *et al*., 2002; ACCHAR *et al*., 2012; BASTIDAS, 2006; LAGERBOM *et al*., 2010; BIANCO *et al*., 2019; FERGUS, 2005). Dentre os problemas encontrados, grande parte deles é causada direta ou indiretamente por características da cerâmica ou efeitos da técnica de deposição do material cerâmico.

Figura 8. Representação das tensões de tração atuando nas trincas da junção da cerâmica com o metal. Em (a) trincas de borda e (b) trincas de núcleo. α_c coeficiente de expansão térmica da cerâmica e α_m do metal.



Fonte: UDAY *et al.*, 2011

3.10.2 Técnicas de junção metal-cerâmica

Na deposição de filmes cerâmicos nos interconectores metálicos são utilizadas, comumente, as técnicas de sol-gel, deposição de vapor químico, deposição por laser pulsado, pulverização a plasma, serigrafia e revestimento de polpa, eletrodeposição e spray pirólise (Lim *et al*., 2005; SHAIGAN *et al*., 2010; BRYLEWSKI *et al*., 2001; UEHARA *et al*., 2011; APELT *et al*., 2015; JIA *et al*., 2019; FANG *et al*., 2011; YANG *et al*., 2007). A escolha da técnica de deposição depende do tipo de material de revestimento, morfologia superficial desejada e orçamento disponível (MAH *et al*., 2017). Técnicas de união de metal-cerâmica consideradas de baixo custo e de simples execução são a união mecânica e as junções direta e indireta.

A junção mecânica é usada para unir cerâmicas, compósitos de matriz polimérica, compósitos de matriz cerâmica (CMCs) ou compósitos de carbono/carbono a metais. Yong *et al*. (2016) relatam o uso de uniões mecânicas na fabricação de peças compósitas de SiC para o uso em altas temperaturas, visto que, poucas outras tecnologias de união podem ser usadas na prática. Porém, os autores alertam quanto às desvantagens da mesma, a baixa estanqueidade e o alto custo de usinagem. Dentre os tipos de junção mecânica, têm-se os encaixes e as uniões por meio de elementos de fixação (parafusos, pinos, chavetas, entre outros). Nos encaixes, o atrito e a pressão entre os materiais a serem unidos promovem a junção. Em prótese dentária já é comum o uso da união por encaixe utilizando cerâmica e metal, onde a parte metálica é produzida por metalurgia do pó, que é montada na condição a verde com o componente

cerâmico, fazendo a união das partes durante a retração de sinterização (BORETIUS *et al*., 1995 apud NASCIMENTO, MARTINELE, BUSCHINELLI, 2003). O uso de elementos de fixação é limitado devido à formação de concentradores de tensões, pois haverá furos no material.

A junção direta consiste em técnicas nas quais não há necessidade de se introduzir um terceiro material na união. Dentre os tipos de junção direta tem-se: a soldagem por atrito onde a entrada de metal ocorre por meio de deformação plástica nas irregularidades superficiais da cerâmica, e por meio de difusão interfacial, formando assim uma camada contínua. A difusão no estado sólido é caracterizada pela formação de filmes cerâmicos em superfícies metálicas a partir do pó do material cerâmico. O tamanho reduzido das partículas promove um contato mais eficiente com a superfície metálica sem necessidade da aplicação de pressão (RUIZ *et al*., 2011).

As junções metal-cerâmicas indiretas são as que ocorrem com a inserção de materiais intermediários e são classificadas em adesiva e por brasagem. A adesão é a união de duas superfícies por meio de forças interfaciais, por meio de forças de valência, de ancoramento mecânico ou um misto entre estas. Zhang *et al*. (2020) em seu trabalho ressaltam que a brasagem e a soldagem por difusão são os principais métodos de conexão de cerâmicas e metais. Porém, a literatura para a aplicação deste em revestimentos destinados a componentes de PaCOS é escasso. Há registro do uso da brasagem indireta na aplicação de zircônia estabilizada com ítria como elemento de vedação para PaCOS (TUCKER *et al*., 2005).

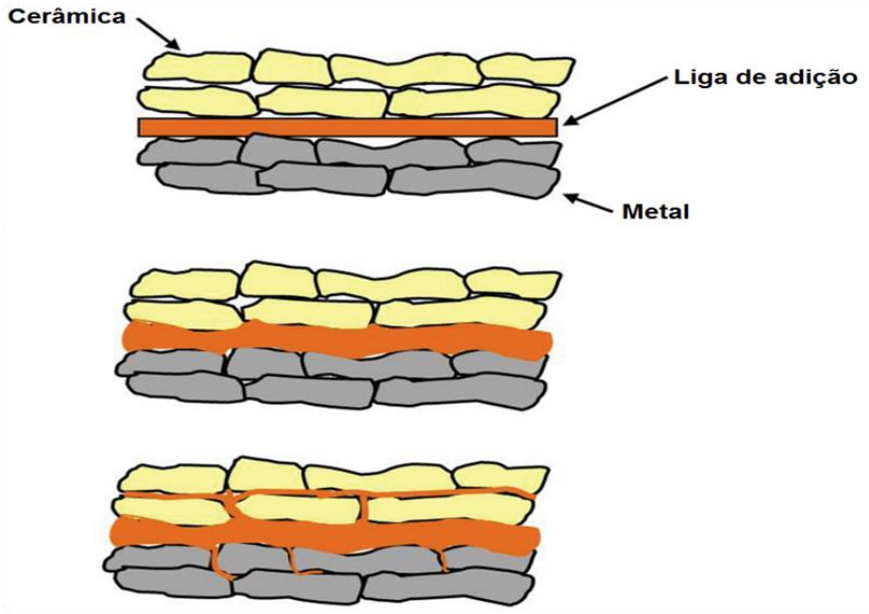
3.10.3 Brasagem indireta

Na brasagem a liga de adição é aquecida a uma temperatura acima do seu ponto de fusão (para que ela flua), e abaixo do ponto de fusão dos materiais a serem unidos (Figura 9).

O processo pode ocorrer na presença de algum fluxo gasoso gerando uma atmosfera inerte para manter as superfícies livres de oxidação durante o processo. A brasagem forma juntas muito fortes e permanentes, a técnica é amplamente utilizada na indústria, em diferentes componentes, pois quase todos os materiais metálicos e cerâmicos podem ser unidos por esse processo (UDAY *et al*., 2011). O processo de brasagem é caracterizado conforme a liga de enchimento utilizada, podendo ser brasagem direta quando faz uso de liga de adição com metal ativo, ou, brasagem indireta quando faz uso de liga de adição sem metal ativo. As liga de adição sem metal ativo são relativamente mais baratas quando comparadas às ligas de adição com metal ativo (NASCIMENTO *et al*., 2007). Os metais ativos reagem com o substrato,

promovendo um melhor molhamento da cerâmica formando assim uma junta mais resistente. O metal mais utilizado para isso é o titânio, que é adicionado a ligas de brasagem para criar uniões com cerâmicas como alumina e carboneto de silício.

Figura 9. Representação da fusão da liga de adição para união da cerâmica com o metal por brasagem.



Fonte: UDAY *et al.*, 2011.

A brasagem é classificada pela temperatura do processo, sendo: fraca (T < 400°C), forte (450°C < T < 1100°C), e de alta temperatura (T > 1100°C). A brasagem de alta temperatura geralmente é realizada com controle da atmosfera de processamento, e a fraca é praticada quando se pretende evitar distorções térmicas (VIEIRA, 2015).

Os processos de brasagem metal-cerâmica tiveram início com a brasagem indireta, onde a cerâmica é inicialmente metalizada, para depois ser brasada com uma liga de adição. Porém, assim como outros processos de junção metal-cerâmica, a brasagem também é dificultada devido às consideráveis diferenças físico-químicas entre os dois componentes. Como exemplo, tem-se a molhabilidade, onde, grande parte das ligas de adição convencionais pode molhar superfícies metálicas de forma eficaz, mas tem pouca ou nenhuma molhabilidade à cerâmica (ZHANG *et al*., 2020). Molhabilidade é a capacidade de determinado líquido espalhar-se sobre um sólido. Se a energia de atração entre sólido e líquido é proveniente de forças de origem físicas reversíveis (forças de van der Waals) o mesmo é classificado como físico. O molhamento químico ocorre quando este tem origem em ligações químicas. Outra forma de classificação,

cujos parâmetros se assemelham ao anterior, é do molhamento reativo e não reativo. A intensidade da energia diferencia também as formas de molhamento, no físico está entre 1 e 10 J/mol, e nas ligações químicas entre 10 e 100 J/mol (GERMAN, SURI e PARK, 2009; LIU *et al*., 2001).

A fim de garantir um espalhamento homogêneo das ligas sem metal ativo quando brasadas faz-se necessário a metalização das superfícies cerâmicas. O filme metálico deve ser contínuo e de baixa espessura, somente a necessária para reagir com a superfície cerâmica, garantindo assim um bom molhamento. Dessa forma, têm-se condições de executar a união por brasagem sem a utilização de ligas com metal ativo, o que garante economia e qualidade (NASCIMENTO, MARTINELE, BUSCHINELLI, 2003). A metalização da cerâmica é uma fase preparatória do processo de brasagem, após a mesma, o processo segue o procedimento de brasagem normal com uso de ligas metálicas de enchimento convencionais, onde se evitava o uso de ligas de enchimento que possuem metais ativos, para não onerar o processo (CHIDAMBARAM, EDWARDS, OLSON, 1992; NASCIMENTO *et al*., 2007).

De início pós de MoO_2 e MnO eram utilizados na metalização cerâmica em processos de brasagem indireta, surgindo assim o processo Mo-Mn. Neste, uma pasta com os pós e um ligante a base de nitrocelulose é obtida e aplicada na superfície da cerâmica. O substrato cerâmico é então levado ao forno a alta temperatura para sinterização e posteriormente é adicionado uma folha de níquel na interface (XIANG *et al*., 2020).

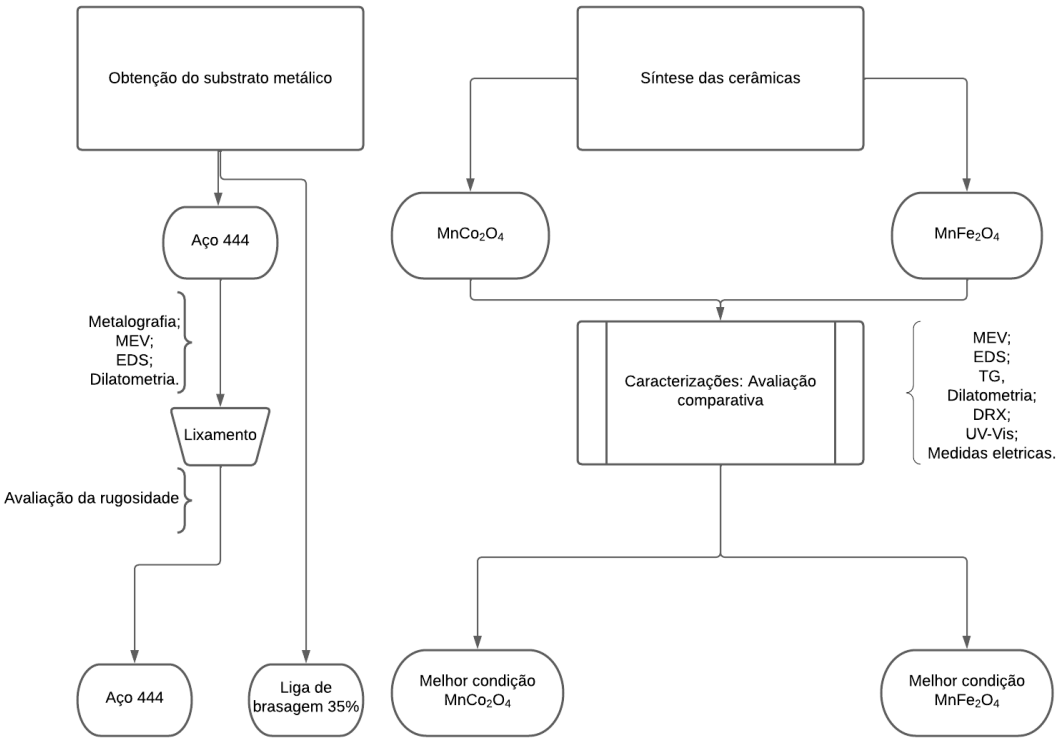
O método de metalização utilizando TiH_2 assemelha-se ao método Mo-Mn em sua aplicação, porém a dissociação do hidreto ocorre em temperatura relativamente baixa (400–750 °C) quando comparada à temperatura de sinterização do processo Mo-Mn (LOGINOV *et al*., 2019). Após a dissociação do hidreto, uma camada de titânio metálico permanece sobre a cerâmica. Liu *et al*. (2008), utilizou a metalização por TiH_2 na junção de zircônia parcialmente estabilizada a um aço inoxidável por brasagem ativa sem pressão com metal de adição Ag–Cu. Wang *et al*. (2015) também utilizaram o método para promover a junção de alumina (Al2O3) a uma liga de alumínio.

Os métodos de metalização por vaporização são os mais onerosos, sendo eles a deposição física de vapor (PVD) e a deposição química em fase vapor (CVD). A metalização mecânica se baseia no desgaste de uma ferramenta (feita do metal a ser depositado) na superfície de um substrato cerâmico. Devido ao atrito, o metal de menor dureza é depositado na superfície da cerâmica (NASCIMENTO, MARTINELE, BUSCHINELLI, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo são apresentados os materiais utilizados no estudo, bem como as técnicas de síntese e caracterizações empregadas. A Figura 10 mostra um fluxograma dos procedimentos adotados no trabalho.

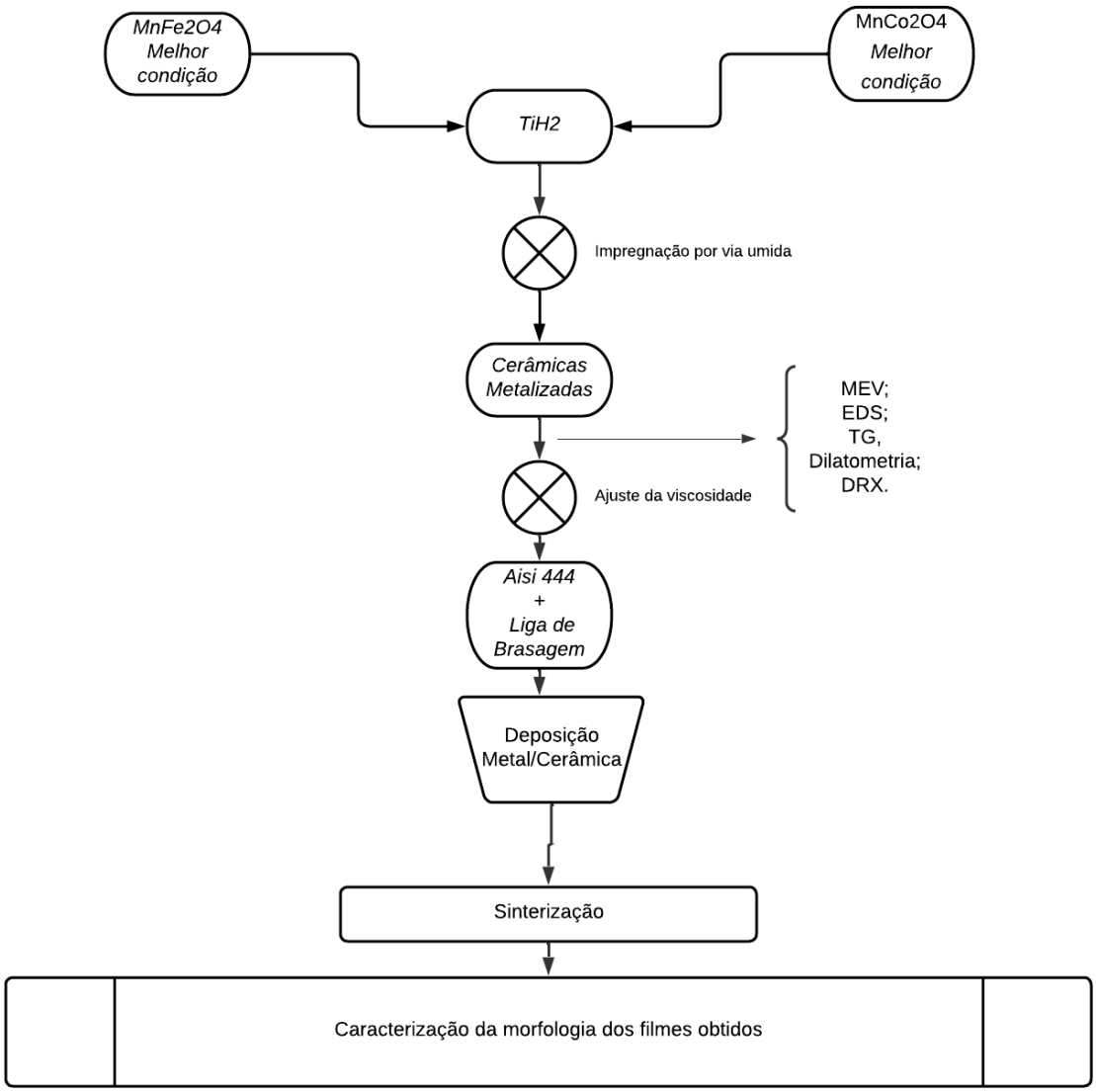
Figura 10. Fluxograma das atividades envolvendo a síntese e caracterização das cerâmicas e preparação e caracterização do substrato metálico.



Fonte: Próprio.

Após a preparação e caracterização das cerâmicas, técnicas de junção metal-cerâmica serão aplicadas para obtenção de um filme cerâmico sobre o substrato metálico. As técnicas utilizadas bem como o fluxograma para a segunda etapa estão ilustradas na Figura 11.

Figura 11. Fluxograma das atividades envolvendo a metalização caracterização e aplicação das cerâmicas como filmes.



Fonte: Autor.

4.1 Materiais

O material utilizado como substrato metálico foi o aço inoxidável ferrítico AISI 444, no qual foram depositadas as cerâmicas $MnCo_2O_4$ e $MnFe_2O_4$, sintetizadas e caracterizadas no presente trabalho. Estas passaram pelo processo de impregnação via úmida tendo como fonte de metal o hidreto de titânio (TiH_2) e foram misturadas a um fluxo espessante composto por

carboxi metil celulose e água destilada. Posteriormente foram aplicadas sobre a liga de brasagem que foi inserida sobre o substrato de aço inoxidável ferrítico AISI 444.

4.1.1 Cerâmica $MnFe_2O_4$

Na preparação da solução precursora para a síntese da cerâmica $MnFe_2O_4$, foram utilizados os seguintes compostos: nitrato de manganês tetrahidratado ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$, Sinth 98%) e nitrato de ferro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, Vetec 98%). O hidróxido de sódio (NaOH, Neon, 98,76%) foi empregado como agente mineralizante. Todos os reagentes foram dissolvidos em água destilada e deionizada, obedecendo às concentrações adequadas para a reação.

Para a obtenção do espinélio $MnFe_2O_4$, foram realizados cálculos estequiométricos com base na síntese de 20 gramas de cada amostra cerâmica. A partir desses cálculos, determinaram-se as massas dos reagentes necessárias: 10,8837 g de $MnSO_4.H_2O$ e 35,0346 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. Ressalta-se que a massa total de 20 gramas foi subdividida em quatro amostras, correspondentes a diferentes conjuntos de parâmetros de síntese. Vale ressaltar que a sintese hidrotermal assistida por microondas foi feita parceladamente devido à limitação volumétrica do reator utilizado.

4.1.2 Cerâmica $MnCo_2O_4$

Na preparação da solução precursora destinada à síntese da cerâmica $MnCo_2O_4$, foram empregados os seguintes reagentes: nitrato de manganês tetrahidratado ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$, Sinth 98%), Sinth, 98%) e nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2.6H_2O$, Vetec 98%). O hidróxido de sódio (NaOH, Neon, 98,76%) foi utilizado como agente mineralizante. Todos os compostos foram dissolvidos em água destilada e deionizada, respeitando-se as concentrações adequadas para a reação.

Com o objetivo de obter o espinélio $MnCo_2O_4$, foram realizados cálculos estequiométricos com base na síntese de 20 gramas de cada amostra cerâmica. A partir desses cálculos, determinaram-se as massas dos reagentes necessárias: 10,5999 g de $MnSO_4.H_2O$ e 24,5802 g de $Co(NO_3)_2.6H_2O$. Assim como para a síntese da cerâmica $MnFe_2O_4$, a massa total de 20 gramas foi subdividida em quatro amostras e a síntese foi feita parceladamente devido à limitação volumétrica do reator utilizado.

4.1.3 TiH_2

O hidreto de titânio (TiH_2, Alfa Aesar 99%) utilizado foi adquirido em forma de pó com granulometria inferior a 325 mesh.

4.1.4 Substrato aço inoxidável ferrítico AISI 444

O material selecionado para o interconector foi o aço inoxidável ferrítico AISI 444, sendo foi adquirido em forma de chapas com espessura de 0,6 mm. A composição química do material é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 444 (% peso).

Composição química (%p.)							
C	Mn	Si	Ti	Cr	Nb	Mo	Fe
0,013	0,3	0,37	0,003	18,92	0,562	1,85	Bal.

Fonte: REDDY, SWENSSON, FROITZHEIM, 2021.

4.1.5 Liga de adição

Utilizou-se um metal de adição à base de prata para promover a união entre o substrato metálico e a cerâmica. O metal de adição, com teor de prata de 35% em peso, foi adquirido na forma de fitas com 25 mm de largura e 0,2 mm de espessura. A composição química estimada da liga, fornecida pelo fabricante, em porcentagem em massa é: 34–36%p de prata, 27–27%p de cobre, 19–23%p de zinco e 16–20%p de cádmio. Segundo o fornecedor, a liga apresenta intervalo de fusão entre 605 e 700°C.

4.2 Métodos

A priori, foi realizado o planejamento das etapas experimentais, no qual se estabeleceu a quantidade de material necessária para que as análises inicialmente propostas pudessem ser conduzidas de forma simultânea. O tamanho de cada corpo de prova foi definido com base na disponibilidade de matéria-prima e nas limitações dos equipamentos utilizados.

4.2.1 Preparação da superfície metálica

Amostras do aço foram cortadas nas dimensões de 10 × 10 × 0,6 mm por meio de eletroerosão a fio (marca EUROSTEC, modelo DMWG320TB), com o objetivo de minimizar a influência de tensões térmicas e mecânicas. As amostras foram posteriormente embutidas a quente e submetidas ao lixamento com lixas abrasivas de diferentes granulometrias: P80, P120, P220, P320, P400, P600, P1200 e P2500. O lixamento foi realizado até que todas as marcas deixadas pela lixa estivessem orientadas em uma única direção.

Em seguida, foram realizados ensaios de rugosidade superficial utilizando um rugosímetro portátil (marca MITUTOYO, modelo SJ-210 4mN), com o objetivo de determinar o valor médio de espaçamento entre picos (Rsm), a fim de garantir a acomodação das maiores partículas presentes no filme a ser depositado.

4.2.2 Preparação das cerâmicas

As etapas de preparação dos pós cerâmicos de $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$ estão representadas na Figura 12. Inicialmente, as soluções foram preparadas utilizando uma balança digital analítica (marca SHIMADZU, modelo AUY220) e um agitador magnético (marca IKA, modelo C-MAGHS4). Os sais metálicos precursores foram pesados e dissolvidos em água destilada, em concentração de 0,05 mol/L, sendo as soluções mantidas sob agitação constante.

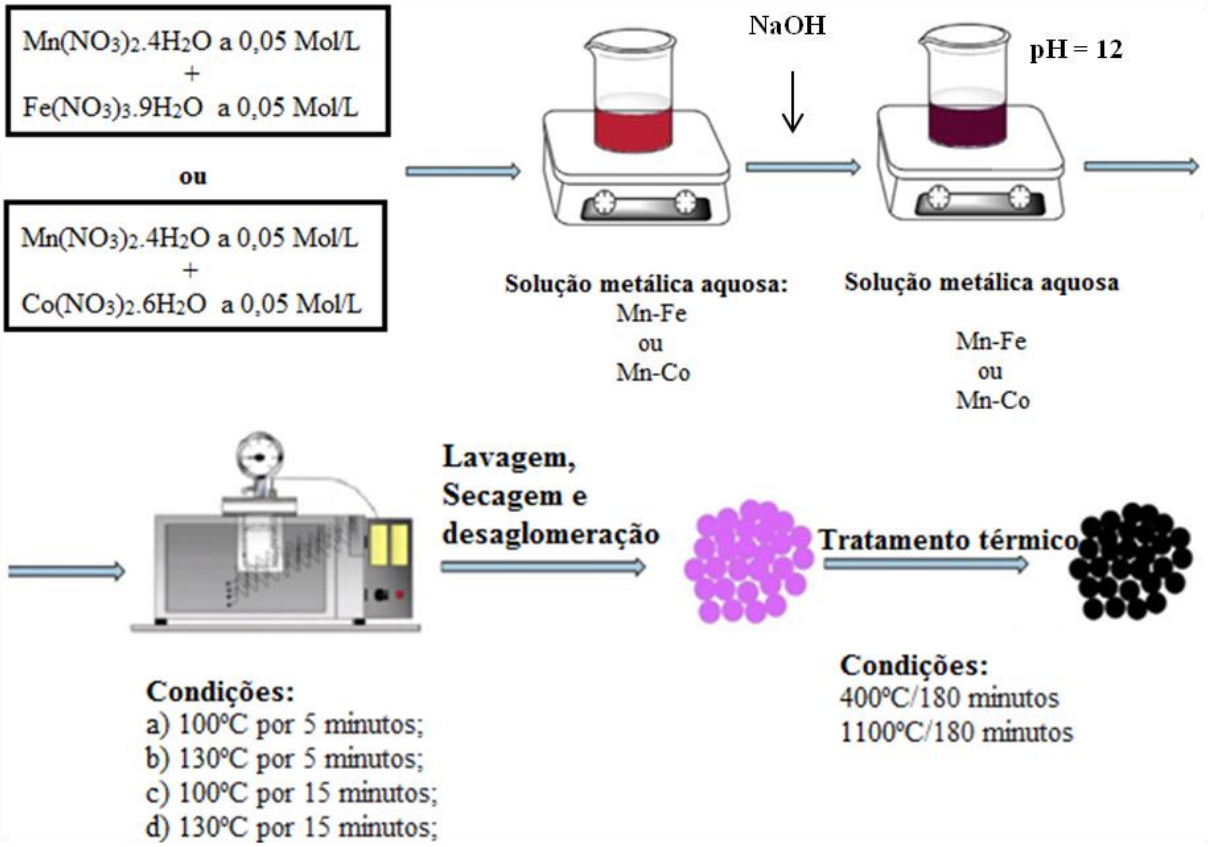
O agente mineralizante (NaOH 2 mol/L) foi adicionado lentamente a cada solução até que se atingisse pH 12. A solução precipitada resultante foi transferida para um vaso de Teflon e submetida a tratamento térmico em um forno de micro-ondas adaptado (marca PANASONIC, com controlador marca INCON, modelo CNT120), com uma capacidade de 80 mL de solução, operando na frequência de 2,45 GHz.

Para as sínteses fez-se uso da técnica hidrotermal assistida por microondas conduzidas em duas temperaturas (100 °C e 130 °C) e dois tempos distintos (5 e 15 minutos). Vale ressaltar que a sintese hidrotermal assistida por microondas foi feita parceladamente devido a limitação volumétrica do reator utilizado. A nomenclatura atribuída às amostras, em função das condições de síntese, está apresentada na Tabela 3. Para todas as condições, utilizou-se uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

Após a síntese, os pós cerâmicos foram separados por decantação e acondicionados em pacotes de membranas celulósicas com porosidade de 14 kDa, sendo submetidos ao processo

de lavagem por diálise. Os pacotes foram imersos em água destilada até que o pH das cerâmicas em seu interior se igualasse ao da água externa. O pH da água foi monitorado continuamente, sendo renovado sempre que necessário. As medições de pH foram realizadas com um pHmetro de bancada (marca HANNA INSTRUMENTS, modelo HI2221).

Figura 12. Etapas de preparação dos pós-cerâmicos de $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$.



Fonte: Autor.

Para a realização de alguns ensaios com os pós cerâmicos, as amostras foram inicialmente calcinadas a 400 °C por 3 horas. Em seguida, foram moldadas uniaxialmente na forma de pastilhas, com diâmetro de 7,5 mm, e posteriormente submetidas à prensagem isostática a 100 kPa, com o objetivo de aumentar a densidade na condição "a verde". A sinterização foi conduzida a 1100 °C (valor obtido nas análises térmicas) por 3 horas com uma taxa de aquecimento de 5°/min.

Tabela 3. Nomenclatura das amostras obtidas após diferentes condições de síntese.

Cerâmica	Nomenclatura	Temperatura de síntese (°C)	Tempo de síntese (min.)
$MnFe_2O_4$	1a	100	5
	1b	130	5
	1c	100	15
	1d	130	15
$MnCo_2O_4$	2a	100	5
	2b	130	5
	2c	100	15
	2d	130	15

Fonte: Autor.

4.2.3 Impregnação metálica e deposição das cerâmicas

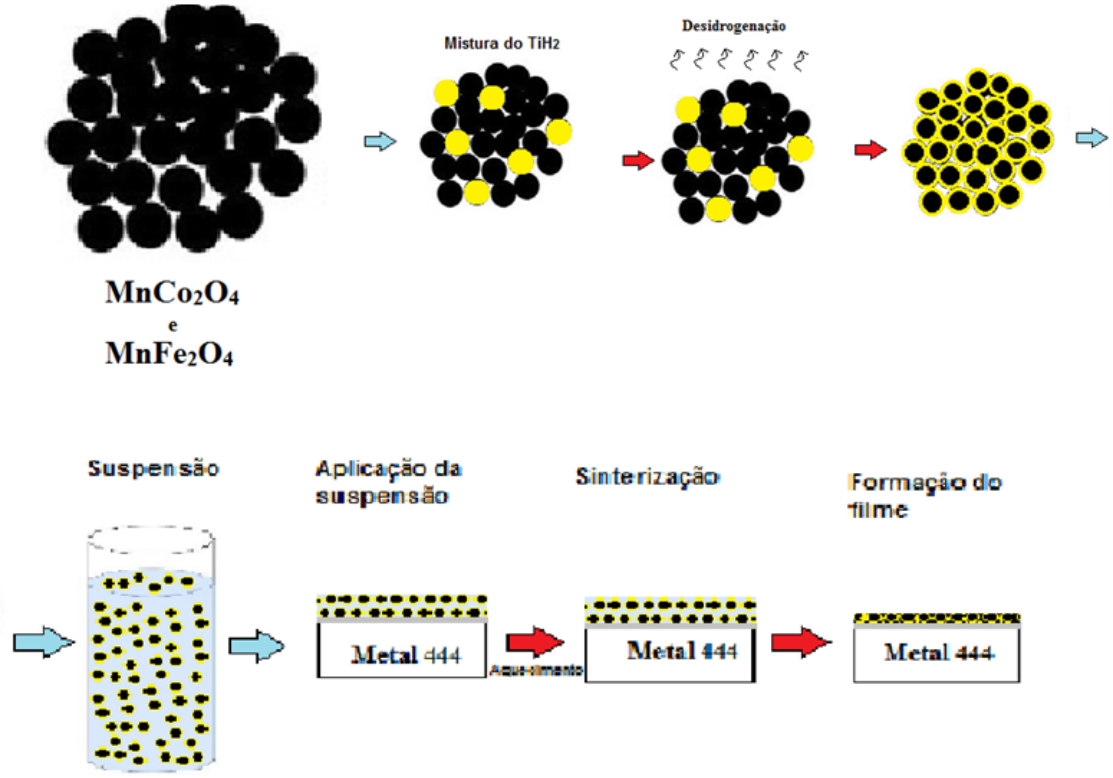
A amostra que apresentou a maior condutividade dentre as ferritas e dentre as cobaltitas, 1b e 2b, foi impregnada com titânio metálico por via úmida, utilizando como fonte o hidreto de titânio (TiH_2, Alfa Aesar, 99%), na proporção mássica metal/cerâmica de 1:10. A mistura entre o hidreto e a cerâmica, previamente pesada conforme essa proporção, foi homogenizada em almofariz de ágata com adição de um pequeno volume de álcool isopropílico, a fim de facilitar a dispersão.

Após a homogeneização, a amostra foi submetida a tratamento térmico em forno sob atmosfera de argônio, a 500 °C por 3 horas, visando à dissociação do hidreto (Figura 13).

Posteriormente ao processo de impregnação metálica, parte das cerâmicas resultantes foi moldada em pastilhas para a realização de medidas elétricas e de dilatometria (ver Capitulos 4.2 e 4.6). Para aplicação em forma de filme, as cerâmicas foram dispersas em água destilada com adição de carboximetilcelulose (CMC) diluído em água, a fim de ajustar a viscosidade da suspensão a uma condição que permitisse a formação de uma gota estável da solução sobre o substrato, o que permite que a cerâmica decante e não se aglomere. A deposição das cerâmicas sobre os substratos foi realizada por meio de uma suspensão com viscosidade e concentração previamente definidas. A viscosidade foi ajustada com CMC até atingir aproximadamente 2400 centistokes (cSt), com uma concentração de cerca de 12 g/L de cerâmica. A aplicação foi feita

utilizando uma micropipeta, com o volume de 15 µL depositado sobre a liga de brasagem, previamente posicionada sobre o substrato de aço inoxidável, conforme ilustrado na Figura 14.

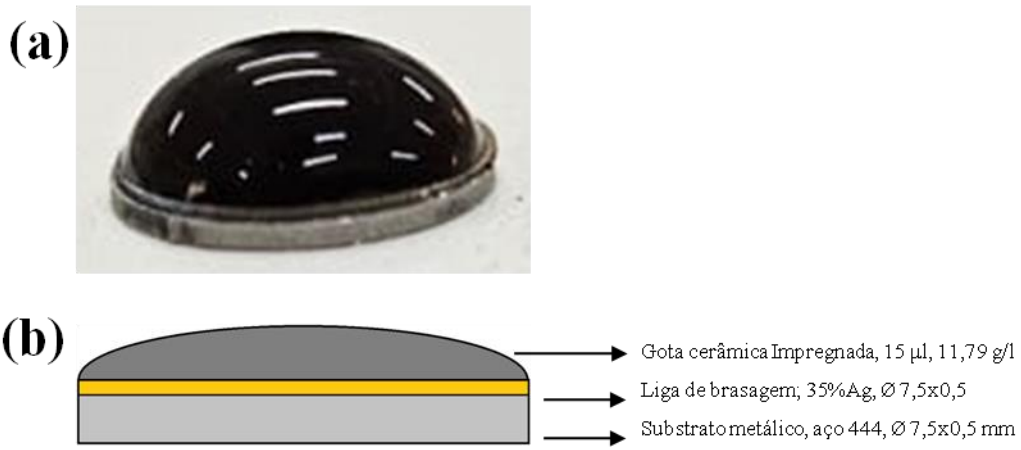
Figura 13. Etapas de preparação da deposição dos filmes (impregnação metálica→ mistura→ deposição).



Fonte: Autor.

Após a aplicação, os substratos foram levados à estufa a 100 °C por 10 minutos para a secagem do filme. Em seguida, as amostras foram submetidas a sinterização a 700 °C por 3 horas, em atmosfera inerte (argônio), respeitando a temperatura de fusão da liga de brasagem. A Figura 14 também ilustra o processo de deposição cerâmica. Os substratos metálicos foram acondicionados em tubos de quartzo com entrada e saída para fluxo de gás, os quais foram inseridos no forno mufla, conforme demonstrado na Figura 15.

Figura 14. Demonstração da aplicação do filme mostrando a (a) gota da suspensão com cerâmica impregnada e (b) esquema dos componentes da brasagem.



Fonte: Autor.

Figura 15. Aparatos utilizados na sinterização: (a) Substratos secos inseridos no tubo de quartzo para atmosfera inerte, (d) sistema de regulagem para saída de gás, (e) Forno mufla utilizado na brasagem, com entrada de gás para o tubo de quartzo na parte de trás.



Fonte: Autor.

4.2.4 Ensaios

4.2.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas amostras sintetizadas, sinterizadas e impregnadas, utilizando um difratômetro da marca Rigaku, modelo *SmartLab* com detector *D/tex Ultra250* e filtro CuKβ1D. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente, com radiação de cobre (CuKα, λ = 1,54056 Å), corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. A varredura foi conduzida com velocidade de 4°/min, passo de 0,05°, abrangendo um intervalo angular de 10° a 70° (2θ).

Para a identificação das fases presentes nas partículas, foram utilizadas fichas cristalográficas do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) como referência. As quantificações de fase foram realizadas usando a área dos picos.

4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de morfologia, tamanho das partículas e análise elementar semiquantitativa foram realizadas nas amostras sintetizadas, sinterizadas (formato de pastilha), impregnadas (formato de pastilha) e nos substratos com filme aplicado. As investigações foram conduzidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Earredura (MEV) da marca TESCAN, modelo VEGA3, e um Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (FEG-SEM, *Field emission gun scanning electron microscopy*) da marca Zeiss, modelo SUPRA35-VP (Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais – CDMF, UNESP).

Para as medições, as amostras sintetizadas foram dispersas em acetona e submetidas a banho ultrassônico. Com o auxílio de uma pipeta, a suspensão resultante foi gotejada sobre suportes de alumínio. As imagens foram obtidas utilizando uma tensão de excitação de 5 kV e uma distância focal aproximada de 5 mm. As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas com tensão de excitação de 20 kV, distância focal de aproximadamente 15 mm, *spot* de 150 nm, em uma área de 20 × 20 μm, durante tempo de aquisição aproximado de 60 segundos.

As pastilhas sinterizadas e impregnadas também foram avaliadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN, modelo VEGA3.

4.2.4.3 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas e sua derivada (TG/DTG), bem como a análise térmica diferencial (DTA), foram realizadas nas amostras sintetizadas utilizando um analisador térmico simultâneo (marca PerkinElmer, modelo STA 8000). Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de 5 °C/min, na faixa de temperatura entre 40°C e 1450°C, sob fluxo de ar sintético de 20 mL/min. O hidreto de titânio também foi submetido análise térmica, para definição da temperatura de decomposição.

4.2.4.4 Dilatometria

Ensaios de dilatometria foram realizados nas amostras sintetizadas, no aço inoxidável 444 e nas amostras impregnadas após a sinterização. O coeficiente de dilatação térmica das cerâmicas e do metal foi obtido para verificar a compatibilidade entre eles. Os ensaios foram conduzidos em um dilatômetro (marca NETZSCH®, modelo DIL 402 C), seguindo o ciclo térmico descrito a seguir: as amostras sintetizadas foram aquecidas de 40°C até 1500°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, enquanto as amostras impregnadas e o aço inoxidável foram aquecidos até 550°C, também à taxa de 5 C/min.

Para as análises das cerâmicas, foram preparados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 7,5 mm e comprimento de 5 mm. Estes passaram inicialmente por prensagem uniaxial para conformação, seguida de prensagem isostática a aproximadamente 100 kPa.

4.2.4.5 Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises por espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas nas amostras nas condições sintetizadas, sinterizadas e impregnadas. As medições foram conduzidas à temperatura ambiente, no intervalo espectral de 200 a 1400 nm, utilizando um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV-2600. As amostras foram utilizadas puras em forma de pó dispostas em porta-amostras apropriado.

O objetivo das medidas foi determinar a energia da banda proibida (band gap) das partículas. A partir dos espectros obtidos, a absorção do material (α) foi calculada conforme a Equação 7 (KUMAR *et al*., 1999).

$$2\alpha l = \ln\left(\frac{R_{max}-R_{min}}{R-R_{min}}\right) \tag{7}$$

Sendo:

R: refletância no comprimento de onda que se deseja conhecer a absorção;

Rmax e Rmin: valores máximo e mínimo de refletância medidos no espectro;

l: valor da espessura do material, este torna-se irrelevante devido a não variação da profundidade do feixe luminoso com o comprimento de onda.

Posteriormente, foi determinado o valor da energia da banda proibida (Ebp) dos óxidos sintetizados baseado no método proposto por Wood e Tauc (1972) (Equação 8),

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Ebp)n \quad (8)$$

Onde:

h: é a constante de Planck;

ν: é a frequência da onda eletromagnética;

A: é uma constante cujo valor está relacionado com o tipo de transição do material;

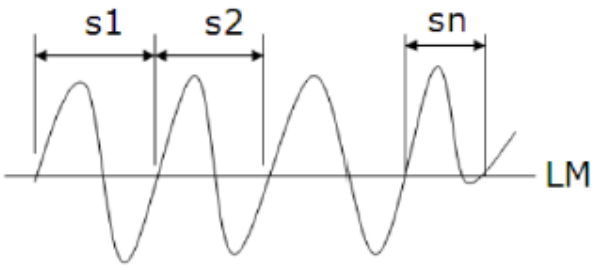
n: é uma constante que pode assumir os valores de ½, 2, 3/2 e 3 dependendo do tipo de transição, onde no presente trabalho assumiu-se um semicondutor direto (n=1/2)

4.2.4.6 Rugosidade

Para a análise da rugosidade do substrato, foi dada ênfase ao parâmetro Rsm, que corresponde à largura média de um elemento do perfil de rugosidade. O Rsm é calculado como a média dos valores dos espaçamentos (s), conforme descrito na Equação 18 e ilustrado na Figura 16. Micrografias obtidas por MEV das superfícies lixadas foram utilizadas para a geração de projeções tridimensionais por meio do software ImageJ®.

$$Rsm = \frac{s1+s2+s3+\cdots+sn}{n} \quad (18)$$

Figura 16. Grafico da largura média, representando o espaçamento entre os elementos de rugosidade utilizados para o cálculo de Rsm.



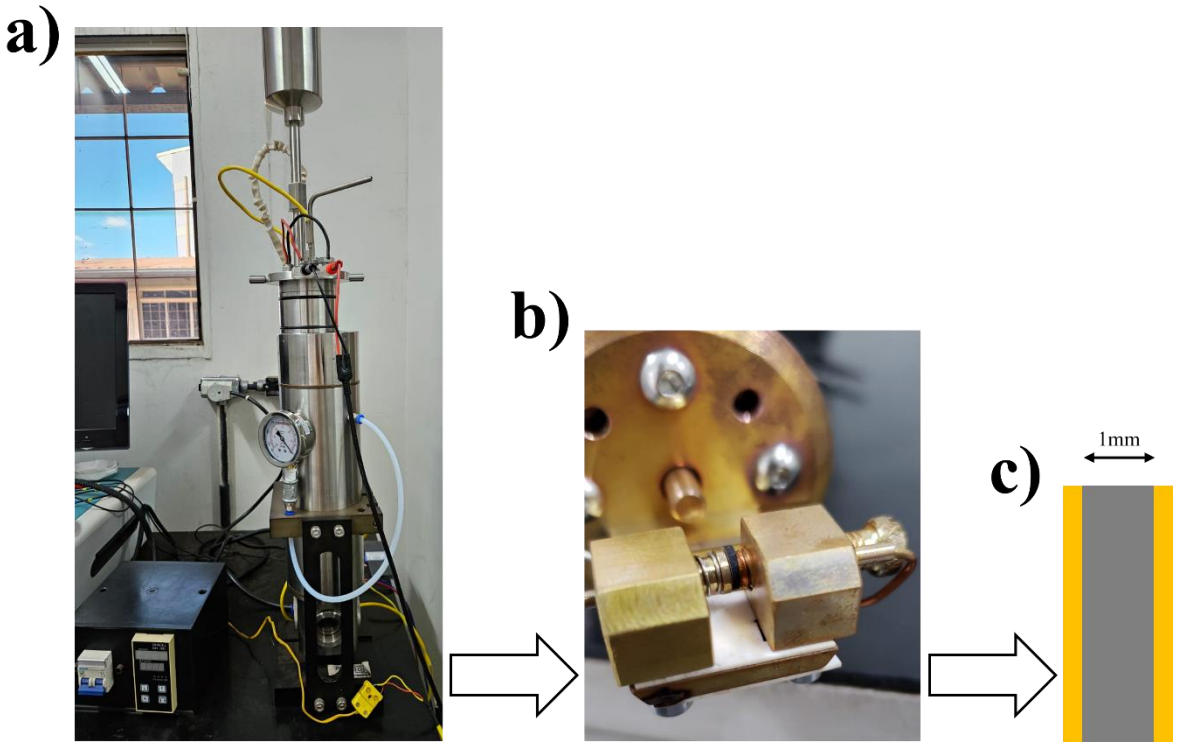
Fonte: FILHO, 2009.

4.2.4.7 Medidas elétricas

As pastilhas em formato de discos com 7,5 mm de diâmetro, foram lixadas e polidas até atingirem a espessura de 1 mm. Nestas foi depositada uma fina camada de ouro em ambos os lados paralelos opostos por meio de pulverização catódica, visando assegurar contato elétrico e reduzir a resistência de contato.

As medições elétricas e dielétricas foram realizadas nas temperaturas de 45, 55, 65, 75, 100, 125, 150, 175 e 200°C, isso no intuito de obter dados suficientes para uma melhor acuracea nos cálculos posteriores utilizando a equação de Arrhenius. Os testes procederam em atmosfera de ar sob pressão atmosférica. O reator no qual as medidas foram realizadas e o esquema das amostras são apresentados na Figura 17.

Figura 17. Aparato utilizado nas medidas elétricas apresentado: (a) o reator (criostato/forno) utilizado, (b) porta amostras contendo dois polos (+/-) e (c) o esquema dos eletrodos de ouro aplicados via sputtering nas pastilhas cerâmicas.



Fonte: Autor.

As curvas de corrente (I) versus tensão (V) das amostras de ferrita foram obtidas utilizando uma fonte de corrente contínua (modelo 2410-C, Keithley). Nesse caso, as curvas foram geradas aplicando-se uma taxa de varredura de 1 V/s, na faixa de potencial de 0 a 500 V.

Para as amostras de cobaltita, as curvas I–V foram obtidas em um potenciostato/galvanômetro (Autolab PGSTAT 128 N, Metrohm), com taxa de varredura de 0,5 V/s, na faixa de potencial de 0 a 10 V. Essa mudança foi necessária devido à maior condutividade da cobaltita, em que valores de tensão superiores a 10 V já ultrapassavam o limite de corrente da fonte.

As análises de impedância para ambas as cerâmicas foram realizadas no potenciostato Autolab PGSTAT 128 N, com amplitude de tensão de 10 mV e faixa de frequência entre 10 kHz e 10 MHz.

A condutividade elétrica (σ) dos materiais cerâmicos foi calculada a partir da resistividade elétrica (ρ), utilizando as Equações 9 e 10:

$$\rho = R\left(\frac{A}{l}\right) \tag{9}$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{\rho}\right) \tag{10}$$

Sendo R a resistência da amostra (em Ω), A a área da amostra (em cm^2) e l a espessura da amostra (em cm), a resistência foi determinada a partir do coeficiente angular das curvas I x V.

Os valores de condutividade elétrica foram utilizados, por meio da Equação 11, para calcular a energia de ativação (Ea) das amostras, com objetivo de correlacionar esses valores ao comportamento de condutividade.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \tag{11}$$

A partir das curvas I x V, foram calculadas as curvas características da densidade de corrente em função do campo elétrico (J x E), dividindo-se os valores de corrente e tensão pelas respectivas área e espessura das pastilhas. Com base nessas curvas, parâmetros relacionados à barreira de potencial foram determinados utilizando a Equação 12.

$$J = AT^2 exp\left(\frac{\beta\sqrt{E} - \Phi_B}{k_B T}\right) \tag{12}$$

Onde A é a constante de Richardson, T é a temperatura absoluta, β é uma constante associada à largura da barreira de potencial, Φ_B é a altura da barreira e k_B é a constante de Boltzmann. O valor de Φ_B para cada amostra foi determinado a partir da inclinação dos ajustes lineares das curvas ln J versus 1000/T (ZHANG, *et al*. 2023).

A partir dos dados obtidos nas análises de espectroscopia de impedância, foram calculados os parâmetros de permissividade dielétrica (ε' e ε") e a tangente de perdas (tanθ), conforme as seguintes equações:

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega * \varepsilon_0 * |Z^*| * (\frac{A}{l})} \tag{13}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega * \varepsilon_0 * |Z^*| * (\frac{A}{l})} \tag{14}$$

$$\tan\theta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{15}$$

Onde Z' é a parte real e Z" é a parte imaginária da impedância elétrica, |Z*| é o modulo da impedância, A é a área da amostra, l é a espessura, ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, ω é a frequência angular e ε' e ε" são os valores das permissividades real e imaginária, respectivamente.

Foi elaborado um circuito equivalente para o sistema, considerando as interações de eletrodo, de grão e contorno de grão. A capacitância e a resistividade do contorno de grão (C_{Cg} e R_{Cg}) foram determinadas a partir dos valores limites de condutância (Gp) e capacitância (Cp) em paralelo, para frequências muito baixas e muito altas, respectivamente, conforme as Equações descritas por Macdonald (2005):

$$Gp_{\omega \to 0} = \frac{1}{Rcg} \tag{16}$$

$$Cp_{\omega \to \infty} = Ccg \tag{17}$$

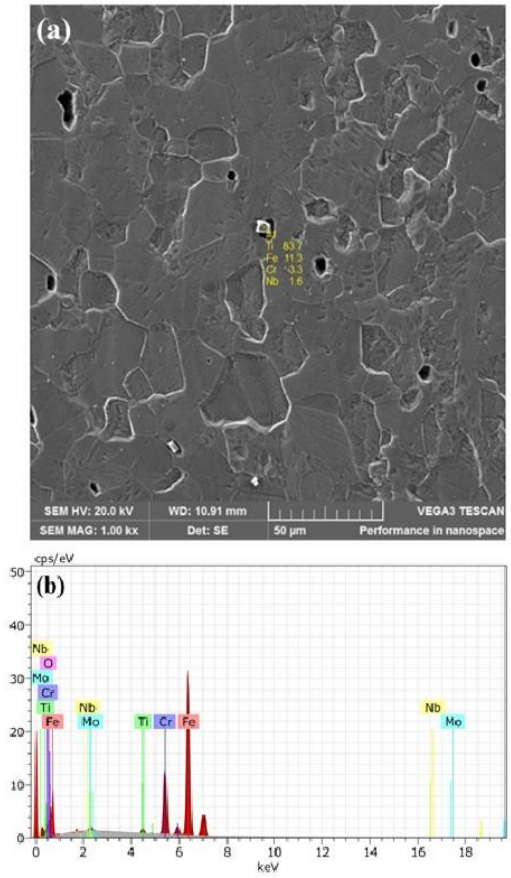
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados das sínteses, bem como as caracterizações dos materiais adquiridos, das cerâmicas sintetizadas, sinterizadas e impregnadas. Por fim, foi avaliada a estrutura do filme obtido.

5.1 Análise da estrutura e rugosidade do substrato metálico

Na Figura 18a, é apresentada a microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 444 no estado como recebido. Observa-se uma microestrutura monofásica composta por ferrita poligonal de tamanhos variados, com a presença de partículas nos contornos de grão. A análise pontual por EDS no precipitado destacado na Figura 18b revelou a presença de titânio (Ti) e nióbio (Nb), indicando a possível formação de carbonitreto de titânio e nióbio (SILVA *et al*., 2008).

Figura 18. Caracterização do aço 444 como recebido, por: (a) micrografia obtida por MEV e (b) Espectro EDS geral da amostra.

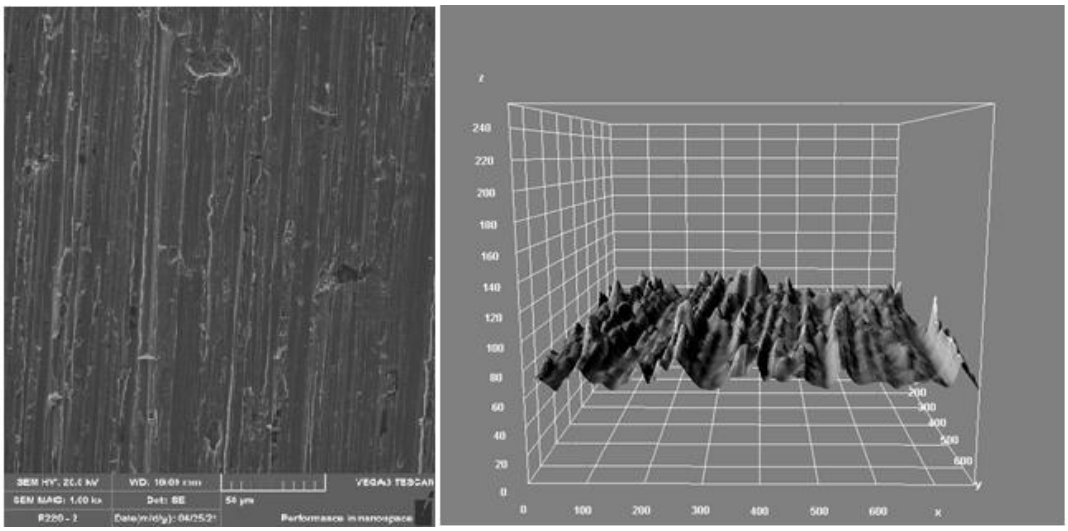


Fonte: Autor.

As partículas observadas nas microscopias são comuns em aços inoxidáveis ferríticos, pois tais materiais apresentam baixa solubilidade de carbono e nitrogênio na fase ferrítica. A presença dessas partículas está diretamente relacionada ao teor de carbono e à presença de titânio, nióbio e nitrogênio no aço. Elementos estabilizadores, ao se combinarem com nitrogênio e carbono, evitam a formação de carbonetos de cromo, que podem comprometer a resistência à corrosão do aço (MODENESI *et al*., 1992). O espectro de EDS obtido na análise geral da amostra confirmou a presença dos elementos esperados na composição teórica do aço, como ferro, cromo, titânio, nióbio e molibdênio.

A determinação do Rsm é fundamental devido à necessidade de que a largura do perfil seja maior que o tamanho máximo da partícula a ser depositada no substrato. Caso essa condição não seja atendida, as partículas podem obstruir a parte superior do perfil das ranhuras, impedindo que a cerâmica ocupe todo o volume disponível. Os valores de Rsm referentes às impressões das lixas utilizadas estão apresentados na Tabela 4. Com base nesses valores e no tamanho de partículas máximo de 45µm (definido empiricamente, tendo em vista a trabalhabilidade no peneiramento), o lixamento com a lixa P220 se faz suficiente para garantir a largura de ranhura necessária. Assim, antes da aplicação da cerâmica no aço, o substrato foi submetido ao lixamento a nesta granulometria. A Figura 19 mostra a projeção do perfil de rugosidade gerado pela lixa P220 gerado com base na imagem de MEV, nesta é evidenciado os elementos do perfil de rugosidade.

Figura 19. (a) Micrografia do aço obtida por MEV após a utilização da lixa P220 e (b) Projeção 3D da superfície lixada.



Fonte: Autor.

Tabela 4. Valores de Rsm obtidos após o lixamento do aço com lixas de diferentes granulometrias.

Lixa	Rsm (μm)
P80	124,77 ± 9,40
P120	77,02 ± 5,78
P220	59,18 ± 6,58
P400	40,56 ± 4,10
P600	35,04 ± 2,66
P800	29,14 ± 1,96
P1200	24,85 ± 0,94
P2500	21,55 ± 0,73

Fonte: Autor.

5.2 Síntese das cerâmicas

Após os processos de lavagem e secagem, os pós obtidos foram desaglomerados com uso de almofariz e pistilo de ágata, e pesados para confirmar a quantidade inicial calculada (20 g por amostra). A solução precursora foi dividida entre os quatro parâmetros de síntese propostos, sendo eles: 100°C por 5 minutos (1a), 130°C por 5 minutos (1b), 100°C por 15 minutos (1c) e 130°C por 15 minutos (1a). A redução da massa total obtida, em comparação com a massa calculada, deve-se às perdas ocorridas em etapas da síntese e do processamento, como, por exemplo, durante a lavagem. As massas das amostras estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Massa obtida após o processo de síntese das amostras cerâmicas.

Amostra	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d
Massa total (g)		18,4269				18,8449		

Fonte: Autor.

5.3 Análises das cerâmicas como sintetizadas

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados das sínteses das cerâmicas $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$ nas condições de 100 ºC por 5 minutos (1a e 2a), 130 ºC por 5 minutos (1b e 2b), 100 ºC por 15 minutos (1c e 2c) e 130 ºC por 15 minutos (1d e 2d). Foram realizadas e apresentadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), termogravimetria, dilatometria, espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e difração de raios X.

5.3.1 Difração de raios X

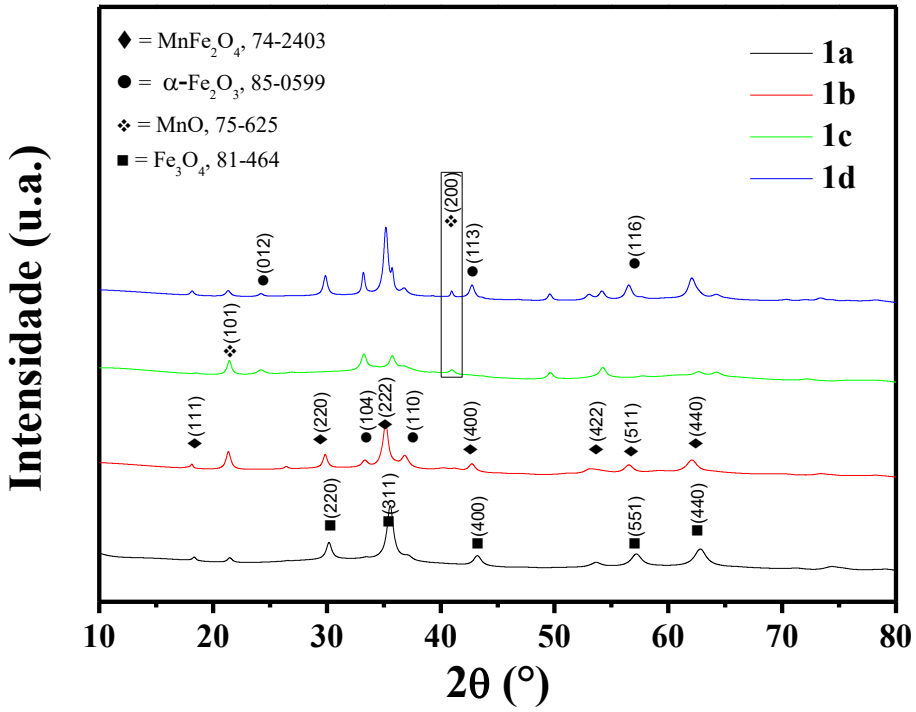
Os padrões de difração de raios X, assim como a quantificação das fases presentes nas quatro amostras contendo Ferro e manganês (MnFe) sintetizadas, são apresentados na Figura 20. A amostra 1a exibiu a fase magnetita (JCPDS 81-464), enquanto a amostra 1b apresentou a fase ferrita de manganês, de nome jacobsita (JCPDS 74-2403). Os padrões de difração da ferrita de manganês coincidem amplamente com os da magnetita (CHERNOZEM *et al*., 2024; KIM *et al*., 2012; COMPEÁN-JASSO *et al*., 2008), e o pico correspondente ao plano (012) em aproximadamente 24° pode ser atribuído ao plano (210) da fase maghemita (KIM *et al*., 2012). Esses fatores dificultam a análise qualitativa e quantitativa dos difratogramas, de modo que a fase magnetita identificada na amostra 1a pode também ser interpretada como uma mistura entre ferrita de manganês e magnetita, dada a semelhança dos padrões observados. Comparando as amostras 1a e 1b, observa-se que o aumento da temperatura favoreceu a transformação da magnetita, cuja característica é a metaestabilidade (ANGOTZI *et al*., 2023), em uma ferrita de manganês.

Na amostra 1c, foram identificados picos correspondentes às fases magnetita, hematita (α-Fe_2O_3, JCPDS 85-599) e óxido de manganês (MnO, JCPDS 75-625). A hematita, dentre os óxidos de ferro, é conhecida por sua alta estabilidade, frequentemente representando a etapa final na transformação de outros óxidos de ferro (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013). Esse comportamento é consistente com o maior tempo de síntese utilizado na preparação da amostra, que pode ter favorecido reações adicionais no sistema. A formação da α-Fe_2O_3 leva a uma maior concentração relativa de manganês, identificado na estrutura cerâmica pela presença do pico (200) de maior intensidade, característico do MnO (destacado na Figura 20).

Na amostra 1d, foram detectados picos referentes às fases jacobsita, α-Fe_2O_3 e MnO. Assim como na amostra 1c, a presença da fase α-Fe_2O_3 está acompanhada da presença do MnO.

Com base nas análises, pode-se inferir que tanto a temperatura quanto o tempo de síntese influenciam significativamente a formação das fases: a temperatura de 130 °C favorece a formação da fase ferrita de manganês, enquanto o tempo de 15 minutos propicia a obtenção de estruturas mais estáveis.

Figura 20. Difratogramas das amostras ferrita sintetizadas em diferentes condições.



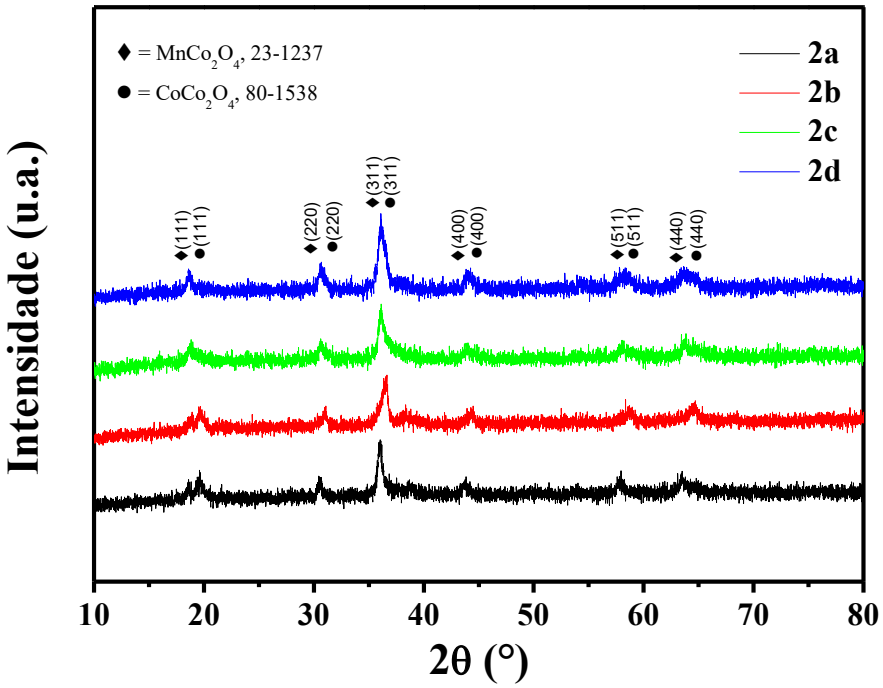
Fonte: Autor.

Os padrões de difração de raios X das amostras de contendo cobalto e manganês (MnCo) são apresentados na Figura 21. Os picos característicos da fase $MnCo_2O_4$ foram indexados com base na ficha JCPDS 23-1237 (NAGAMUTHU *et al*., 2016; LIAO *et al*., 2019). A indexação e a quantificação precisa das fases presentes nas amostras de MnCo são dificultadas pela proximidade dos picos de difração dos compostos $MnCo_2O_4$ e $CoCo_2O_4$ (JCPDS 80-1537) (LIAO *et al*., 2019).

Embora fosse esperado obter a fase $MnCo_2O_4$ pura após a síntese, pequenas quantidades de $CoCo_2O_4$ podem coexistir no produto final, resultado semelhante ao descrito por Liao *et al*.

(2019). Estes autores relataram a formação de uma mistura das duas fases mesmo utilizando síntese hidrotermal a 140 °C por 10 horas, na tentativa de obter $MnCo_2O_4$ puro.

Figura 21. Difratogramas das amostras cobaltitas sintetizadas em diferentes condições.



Fonte: Autor.

5.3.2 Análise morfológica

As Figuras 22 e 23 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas de MnFe e MnCo, respectivamente.

O controle da morfologia da ferrita de manganês é relevante, uma vez que a reatividade estrutural depende diretamente da microestrutura e morfologia do material (CHEN *et al*., 2016). Nas amostras da ferrita como sintetizada (Figuras 22a–d), observam-se aglomerados de partículas semi-esféricas e estruturas alongadas semelhantes a hastes ou bastonetes, presentes em todas as amostras.

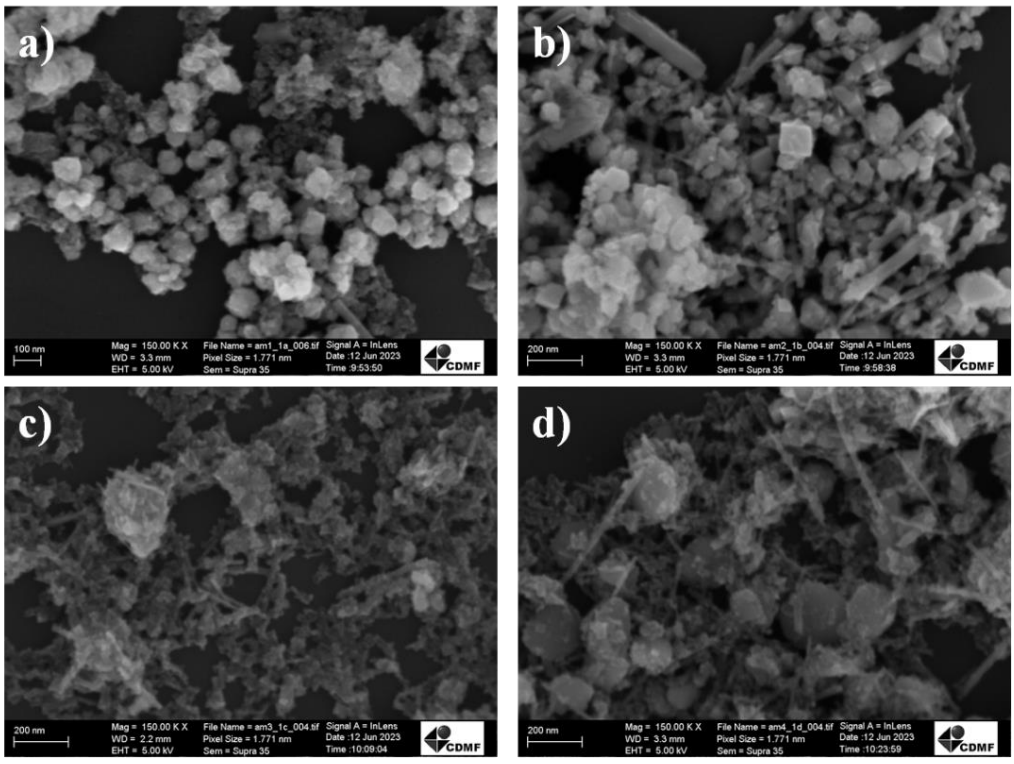
Kwon *et al*. (2017), ao investigar parâmetros de síntese para obtenção de ferrita de manganês com morfologia cúbica, também identificaram uma morfologia composta por partículas semi-esféricas e estruturas alongadas em formato de hastes/bastonetes, semelhante às encontradas no presente estudo. Por meio de análises de EDS, os autores concluíram que as

partículas com formato de hastes/bastonetes correspondiam à fase Fe_2O_3, o que corrobora os resultados de DRX obtidos aqui e que serão discutidos posteriormente. Outra estrutura que pode apresentar formato semelhante é o MnO_2 (LIU *et al*., 2013), que possivelmente atua como um intermediário na rota de síntese adotada para a obtenção da ferrita.

Na amostra 1a, essas estruturas aparecem de forma mais refinada e dispersa. Com o aumento da temperatura de síntese para 130ºC (amostra 1b), observa-se crescimento no tamanho das partículas em formato de hastes/bastonetes.

Nas amostras sintetizadas por 15 minutos (1c e 1d), há um aumento na quantidade e refinamento das partículas em formato de hastes/bastonetes. Comparando estas amostras observa-se novamente um aumento no tamanho das partículas em formato de hastes/bastonetes. Fatos que leva a inferir que, o aumento da temperatura de síntese leva a um aumento no coalecimento das partículas em formato de hastes/bastonetes, e, o aumento do tempo leva a um aumento na quantidade e refinamento destas.

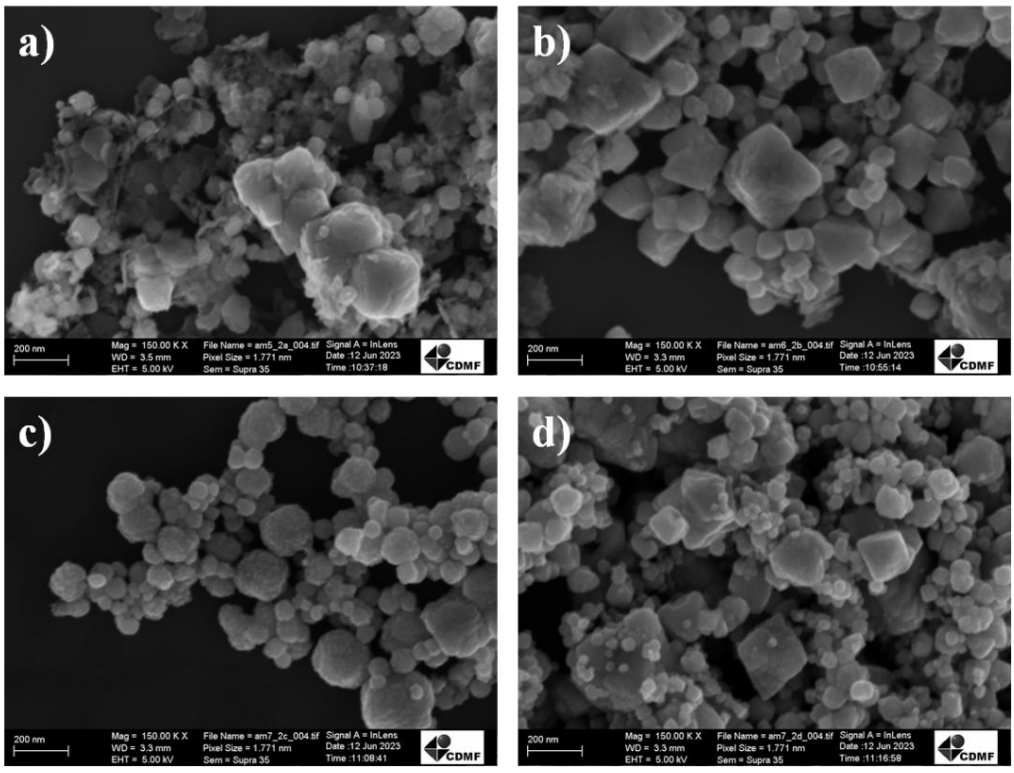
Figura 22. Micrografia obtida por MEV das amostras de $MnFe_2O_4$ sintetizadas nas condições: (a) 1a, (b)1b, (c) 1c e (d) 1d.



Fonte: Autor.

Nas amostras de $MnCo_2O_4$ (Figuras 23a–d) observam-se aglomerados de nanopartículas. Nestas, especificamente nas amostras 2b e 2d, nota-se o início de uma organização morfológica em formato de cubos ou pirâmides. Du *et al*. (2021) investigaram a microestrutura da MnCo sintetizada por via hidrotérmica e observaram a formação de morfologias próximas a cubos (quasi-cubos, QCs) quando a síntese foi realizada a 150 °C.

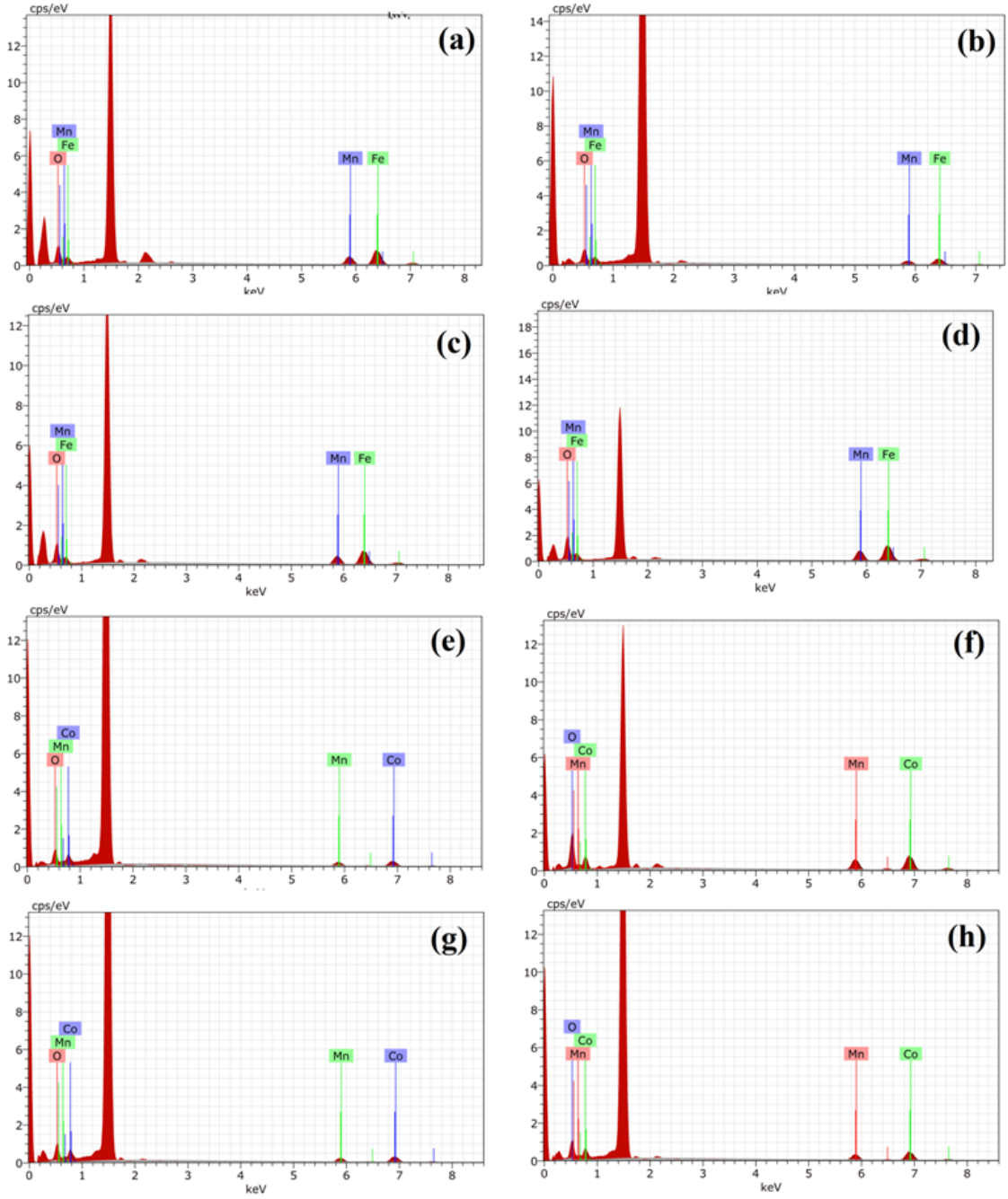
Figura 23. Micrografias obtida por MEV das amostras de $MnCo_2O_4$ sintetizadas nas condições: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c e (d) 2d.



Fonte: Autor.

A análise dos espectros de EDS das cerâmicas como sintetizadas (Figuras 24a–h) revela os picos correspondentes aos principais metais presentes, sem a detecção de outros sinais significativos. Isso sugere a ausência de impurezas nas amostras. O único pico adicional observado em todas as amostras, com energia aproximada de 1,5 keV, está associado ao alumínio do suporte (*stub*) onde os pós foram depositados.

Figura 24. Espectros EDS das cerâmicas $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$ e como sintetizadas, amostras: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c, (d)1d, (e) 2a, (f) 2b, (g) 2c e (h) 2d.



Fonte: Autor.

5.3.3 Análises térmicas

As Figuras 25 e 26 apresentam, respectivamente, as curvas dilatométricas e termogravimétricas das amostras sintetizadas de $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$.

Na Figura 25b, as curvas de variação de massa em função da temperatura para as amostras de $MnFe_2O_4$ revelam quatro estágios distintos:

- **Abaixo de 228 °C:** ocorre uma perda de massa aproximada de 6%, relacionada à liberação da umidade adsorvida (BOILY; FELMY, 2008);
- **De 228 a 581 °C:** perda de massa de aproximadamente 2%, associada à liberação de hidroxilas estruturais e ao início da redução de Mn_2O_3 (Mn^{3+}) para MnO (Mn^{2+}) (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN, 2017; STOIA *et al*., 2017);
- **De 581 a 1040 °C:** ganho de massa em torno de 6%, devido à oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+} (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN, 2017; STOIA *et al*., 2017);
- **De 1040 a 1100 °C:** ocorre uma queda brusca de massa, aproximadamente 2%, resultante da redução do Mn_2O_3 (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN, 2017; STOIA *et al*., 2017).

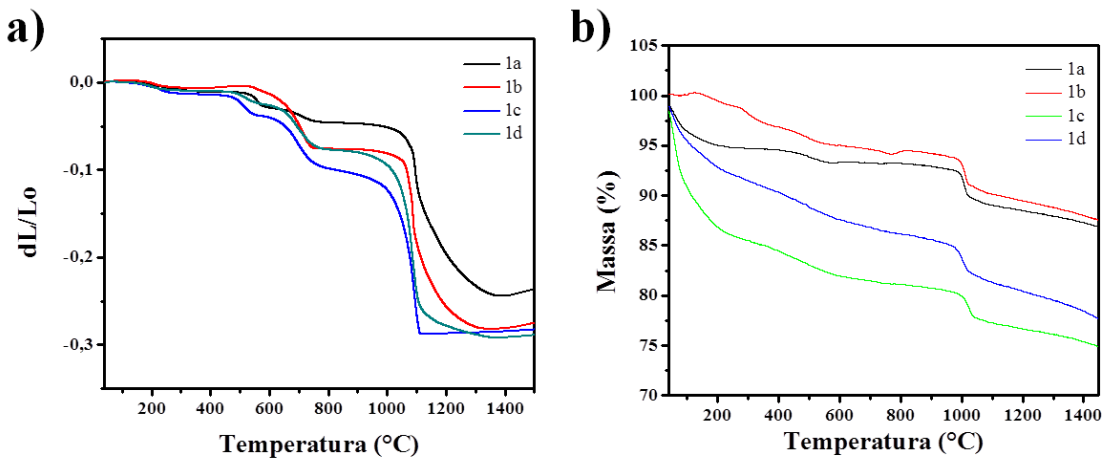
Na Figura 25a, são mostradas as curvas dilatométricas das amostras de $MnFe_2O_4$, que exibem perfis semelhantes, com regiões distintas de contração e dilatação observadas nas seguintes faixas de temperatura:

- **Abaixo de 196 °C:** a contração pode ser atribuída à liberação de umidade presente na amostra, geralmente denominada umidade higroscópica, correspondente à água adsorvida superficialmente, as análises termogravimétricas apresentam uma perda de massa nessa região o que corrobora com a afirmação (DA COSTA *et al*., 2014);
- **De 196 a 277 °C:** esta retração está relacionada à desidratação interna, devido à presença de água não estrutural na superficie e interna, grupos hidroxila fracamente ligados quanto estruturais (DA COSTA *et al*., 2014; STOIA *et al*., 2017);
- **De 454 a 606 °C:** o fator predominante para a retração observada é o rearranjo das partículas, iniciando o processo de sinterização. Stoia, Pacurariu e Muntean (2017) relatam a sinterização de pós nanométricos de ferrita de manganês tratados termicamente a 500°C. Além disso, a liberação contínua de hidroxilas superficiais da hematita (MAGALHÃES, 2008), fase identificada nas análises de DRX, contribui para esta contração. Neste intervalo ocorre também a oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+}, conforme será detalhado na análise termogravimétrica (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN, 2017; STOIA *et al*., 2017);
- **De 606 a 766 °C:** a retração pode ser explicada pelo aumento da mobilidade atômica, formando pescoços côncavos entre partículas individuais. Esta etapa da sinterização caracteriza-se por uma pequena densificação, com retração linear da ordem de 5%

(JONGHE; RAHAMAN, 2003), valor que está de acordo com as observações nas curvas dilatométricas;

- **De 974 a 1145 °C:** observa-se a maior taxa de retração e as maiores reduções dimensionais, características típicas da fase intermediária da sinterização. Neste estágio, a densidade do material aumenta significativamente devido ao coalescimento e crescimento dos grãos, bem como à redução expressiva dos poros, correspondendo ao estágio final da densificação (JONGHE; RAHAMAN, 2003).

Figura 25. Curvas dilatométricas e termogravimétrica das amostras $MnFe_2O_4$ em seu estado como sintetizadas.



Fonte: Autor.

Nas curvas de variação da massa em função da temperatura, apresentadas na Figura 26b, foram definidos cinco estágios para as amostras de $MnCo_2O_4$:

- **Abaixo de 280 °C:** ocorre uma sutil redução de massa (~2%), atribuída à saída de umidade não estrutural (MANDAL; MITRA, 2020);
- **De 282 a 450 °C:** observa-se uma redução mais acentuada da massa (~10%), possivelmente devido à liberação de hidroxilas estruturais (BOILY; FELMY, 2008) e ao início da redução do Mn_2O_3 (Mn^{3+}) para MnO (Mn^{2+}) (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN, 2017; STOIA *et al*., 2017);
- **De 450 a 990 °C:** a inclinação das curvas diminui, indicando uma redução na taxa de perda de massa. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito simultâneo do mecanismo de oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+} (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN,

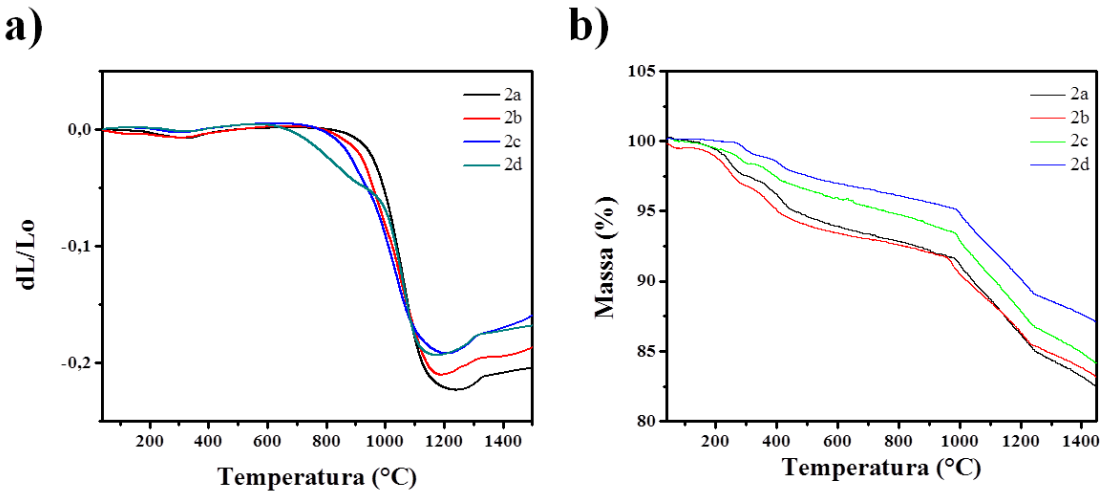
2017; STOIA *et al*., 2017), que promove ganho de massa e, consequentemente, ameniza as perdas até então observadas;

- **De 990 a 1129 °C:** ocorre uma queda de aproximadamente 2% na massa, associada à redução do Mn_2O_3 previamente oxidado (STOIA, PACURARIU, MUNTEAN, 2017; STOIA *et al*., 2017);
- **Acima de 1129 °C:** os processos oxirredutivos continuam, porém em taxas menores. Essa redução na velocidade do processo oxidativo é atribuída ao aumento da densificação da amostra, evidenciado nas curvas dilatométricas, o que resulta em menor área superficial disponível (JONGHE; RAHAMAN, 2003).

As curvas dilatométricas das amostras de $MnCo_2O_4$, apresentadas na Figura 26a, mostram os seguintes comportamentos principais:

- **De 154 a 317 °C:** ocorre uma retração que pode estar associada à liberação de substâncias precursoras utilizadas na síntese, as quais estão fracamente ligadas à superfície da cobaltita (MANDAL; MITRA, 2020);
- **De 317 a 808 °C:** observa-se um pequeno aumento no comprimento da amostra, possivelmente motivado por processos oxidativos internos na estrutura espinélio da cobaltita. Embora os resultados de DRX confirmem a formação da fase cristalina, a estrutura espinélio pode sofrer modificações oxidativas, com troca dos orbitais eletrônicos dos elementos constituintes, resultando em variações nos parâmetros de rede. A presença dos mesmos metais em diferentes estados de valência, identificada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), é reportada na literatura (THOLKAPPIYAN *et al*., 2015);
- **De 808 a 1168 °C:** observa-se uma retração acentuada, concentrando quase toda a contração da amostra dentro dessa faixa de temperatura. Essa faixa coincide com a temperatura na qual Sharma, Mukhopadhyay e Basu (2011) relataram obtenção de densidades superiores a 95% para $MnCo_2O_4$. Embora o estágio inicial da sinterização não tenha sido claramente identificado nas curvas dilatométricas, sabe-se que ele ocorre em torno de 400 °C (um comportamento que será discutido no Item 5.4.1). Assim, essa contração significativa é atribuída à fase intermediária da sinterização, caracterizada por um aumento considerável da densificação (JONGHE; RAHAMAN, 2003).

Figura 26. Curvas dilatométricas e termogravimétrica das amostras $MnCo_2O_4$ em seu estado como sintetizadas.



Fonte: Autor.

Os processos oxirredutivos dos metais presentes nas cerâmicas estão correlacionados com os resultados das curvas dilatométricas, devido à possibilidade de transição dos íons para sítios diferentes daqueles característicos do espinélio (ZHANG *et al*., 1998). Isso pode provocar alterações nos parâmetros de rede da estrutura espinélio, como demonstrado por Stoia, Pacurariu e Muntean (2017), que encontraram variações nos parâmetros de rede da mesma cerâmica em função dos processos oxidativos induzidos pelo tratamento térmico.

Com base nas análises térmicas das amostras no estado como sintetizadas, foram definidas as temperaturas de **400 °C** e **1100 °C** para os tratamentos térmicos subsequentes, pois nessas faixas ocorrem eventos térmicos significativos.

5.3.4 Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis

As análises por espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis dos pós sintetizados, em todas as condições, foram utilizadas para a caracterização estrutural dos materiais e a avaliação das propriedades ópticas e das estruturas de energia. Foram obtidos espectros de refletância em função do comprimento de onda e, a partir deles, construídos os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para a determinação da energia da banda proibida das amostras. A energia da banda proibida é um parâmetro fundamental, frequentemente correlacionado com a condutividade elétrica do material (SANAD *et al*., 2020).

O valor de energia da banda proibida pode ser influenciado por diversos fatores, como estequiometria, grau de cristalinidade, tamanho das partículas e defeitos estruturais de variadas naturezas, além de refletir possíveis variações na composição das fases para amostras heterogêneas.

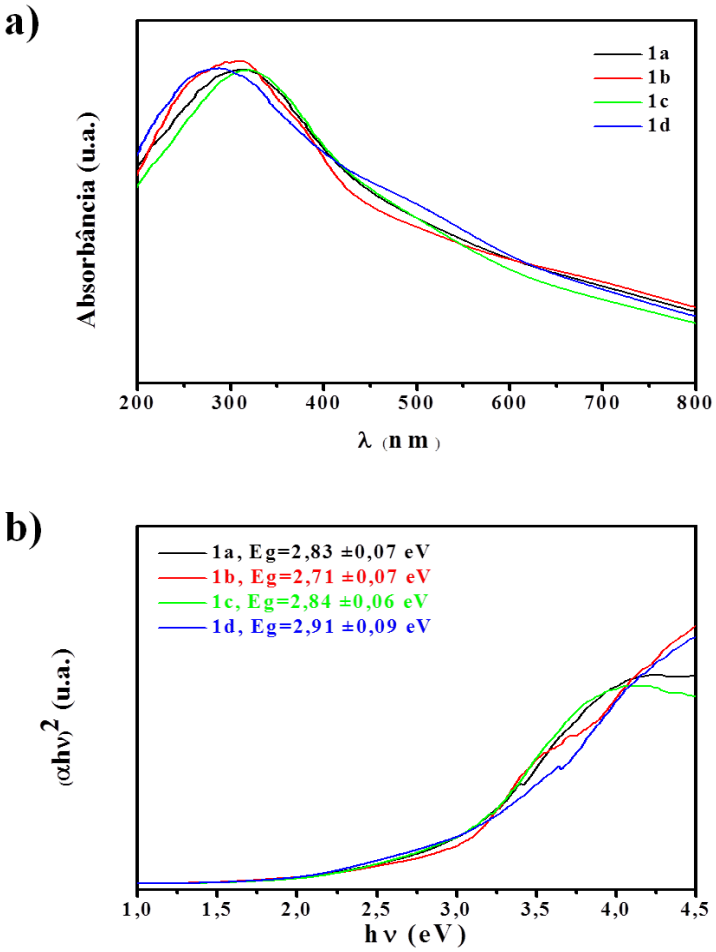
Como foi observado nas caracterizações estruturais discutidas anteriormente, as cerâmicas sintetizadas são compostas por heteroestruturas de duas ou mais fases. Fato que pode gerar desde a formação de múltiplas bandas de absorção das análises ou até mesmo uma apresentação em forma de banda única, porém com o valor de energia de banda proibida afetada por efeito sinérgico entre estas fases. Assim, de princípio apresentamos na Tabela 6, alguns valores característicos de energia de banda proibida levando em consideração as principais fases encontradas até então, no intuito de auxiliar a discussões ao decorrer do trabalho.

Tabela 6. Energia de banda proibida das principais fases encontradas.

Fase	**Método de síntese**	**Tipo do semicondutor**	**Energia da banda proibida**	**Referência**
$MnCo_2O_4$	hidrotermal	direto	1,69	Zheng e Zhang, 2018.
$CoCo_2O_4$	spray pirolise	direto	2,03	Jadhav *et al.*(2021)
$MnFe_2O_4$	coprecipitação	direto	2,59	Thanh *et al.*(2024)
Fe_3O_4	coprecipitação	direto	2,64	Thanh *et al.*(2024)
α-Fe_2O_3	hidrotermal	direto	1,85	Da Trindade *et al.*(2020)

A Figura 27a apresenta os espectros de absorbância em função do comprimento de onda das amostras de $MnFe_2O_4$ nas condições como sintetizadas. Observa-se um perfil semelhante entre as amostras, com banda de absorção na faixa de 300 nm, seguido por um decaimento em comprimentos de onda maiores. Jacintha *et al*. (2017) correlacionam a banda de absorção na faixa de 340–370 nm à presença de defeitos e vacâncias de oxigênio na ferrita de manganês. Por sua vez, Kogulakrishnan *et al*. (2025) associam a banda de absorção característica das nanopartículas de $MnFe_2O_4$ a banda observada em 330 nm. Além disso, algumas inflexões presentes nas curvas, acompanhadas da redução dos valores de absorbância, podem estar relacionadas a diferentes processos de transferência de carga na amostra (UMASUDHARSHINI *et al*., 2021), reflexo da heterogeneidade observada anteriormente nas análises de DRX.

Figura 27. Espectros de absorbância e determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnFe_2O_4$ em seu estado como sintetizadas.



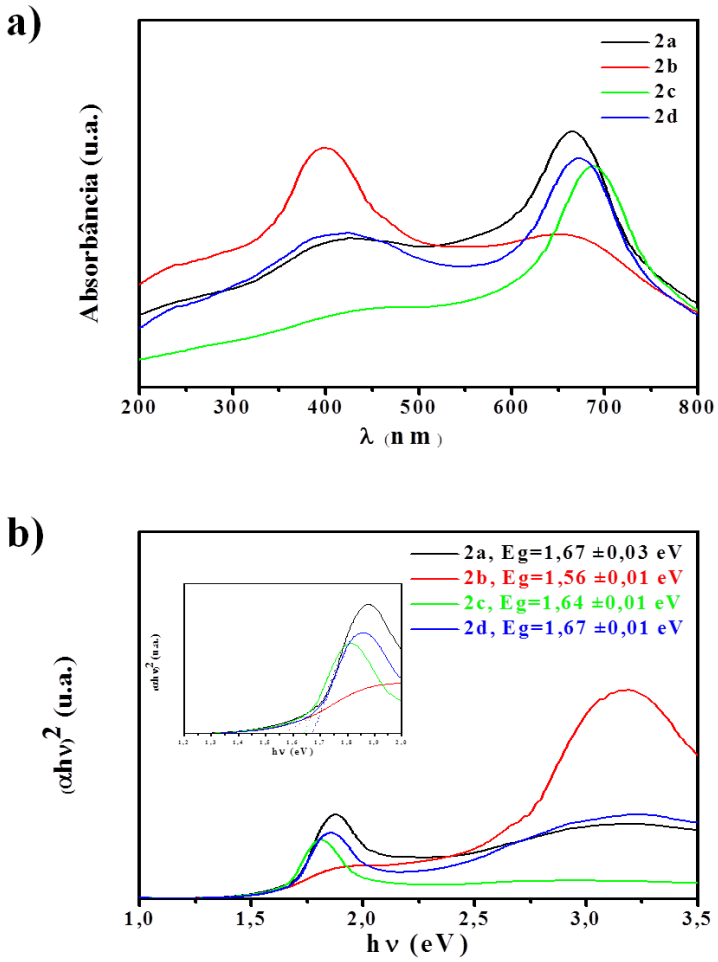
Fonte: Autor.

A Figura 28a apresenta os espectros de absorbância em função do comprimento de onda das amostras de $MnCo_2O_4$ nas condições como sintetizadas. Todas as amostras exibiram duas bandas de absorção, localizados aproximadamente em 400 nm e 700 nm. As amostras 2a e 2d mostram certa similaridade em seus perfis espectrais. A presença de múltiplas bandas de absorção gerou também mais pontos de inflexão, a partir dos quais foram extraídos os valores de energia da banda proibida.

Esse fenômeno já foi reportado na literatura para amostras de cobaltitas. Umasudharshini *et al*. (2021) atribuem a existência de dois valores de energia da banda proibida aos processos de transferência de carga em sítios octaédricos e tetraédricos. Por sua vez, Chen *et al*. (2019) correlacionam essas bandas à transferência de carga metal-metal envolvendo Co^{3+}-Co^{2+} e ao Co^{3+} em estado de spin baixo.

Para padronização, os valores de energia da banda proibida das amostras de $MnCo_2O_4$ foram extraídos a partir da inflexão de menor energia, conforme ilustrado na Figura 28b.

Figura 28. (a) Espectros de absorbância e (b) determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnCo_2O_4$ em seu estado como sintetizada



Fonte: Autor.

5.4 Cerâmicas sinterizadas

A seguir são apresentados e discutidos os resultados do tratamento térmico das cerâmicas $MnFe_2O_4$ e $MnCo_2O_4$ na condição sinterizada. Foram realizadas análises por MEV e EDS, espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis, e difração de raios X. Além disso, com o objetivo de correlacionar as propriedades elétricas à microestrutura do material, também

são apresentadas análises de contagem de grãos e densificação das amostras em formato de pastilha sinterizada.

5.4.1 Difração de Raios X

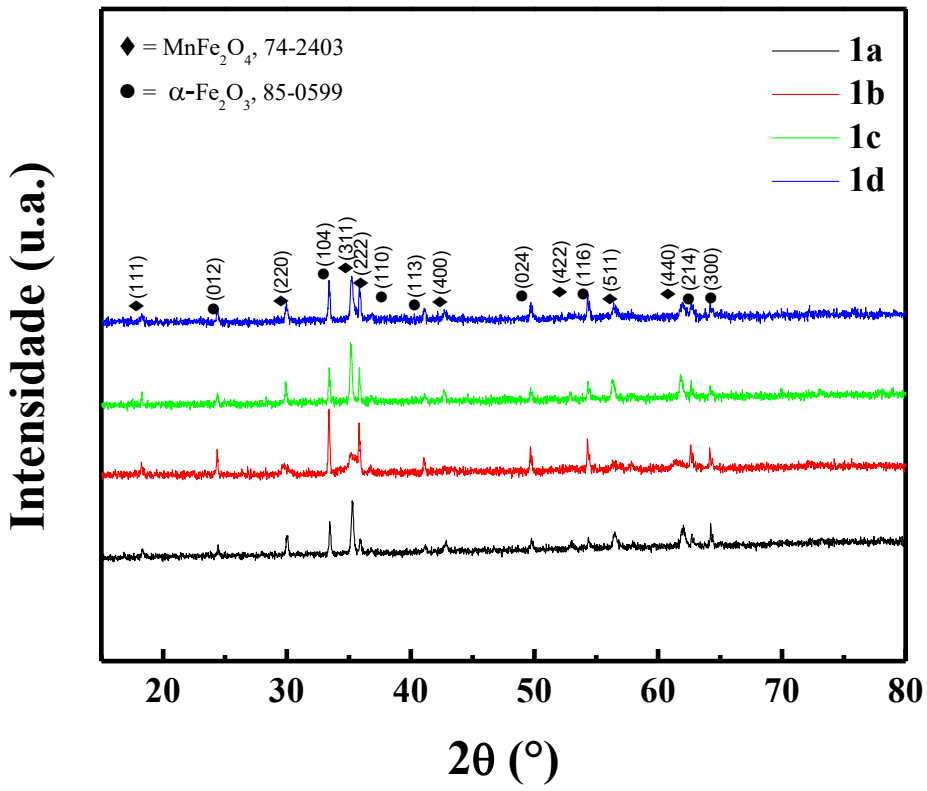
A Figura 29 apresenta os difratogramas obtidos por DRX das amostras de $MnFe_2O_4$ após o processo de sinterização. Ao comparar esses resultados com os difratogramas das amostras apenas sintetizadas (Figura 20), observa-se um aumento na intensidade e um estreitamento dos picos após o tratamento térmico, indicando possivelmente um maior tamanho de cristalito e maior cristalinidade.

As reações oxirredutivas ocorridas durante os ciclos térmicos provocaram a decomposição e transformação de algumas fases previamente detectadas. Esses processos já foram discutidos anteriormente na seção de análises térmicas. Picos correspondentes às fases MnO e Fe_3O_4, presentes antes da sinterização, não foram mais identificados, possivelmente devido à diminuição da quantidade dessas fases a níveis inferiores ao limite de detecção da técnica.

Após a sinterização, foram identificadas as fases α-Fe_2O_3 e Ferrita de manganês, indicando que mesmo após o tratamento térmico não foi possível obter uma fase ferrítica estequiométrica pura. A fração relativa das fases presentes está apresentada na Tabela 7.

A maior intensidade dos picos atribuídos ao α-Fe_2O_3 após a calcinação pode ser explicada pelo aumento da quantidade dessa fase, resultante da transformação de óxidos de ferro menos estáveis em α-Fe_2O_3 com o incremento da temperatura (AGUSU *et al*., 2019). Além disso, o aumento da cristalinidade contribui para a maior intensidade observada nos picos de α-Fe_2O_3 em comparação às amostras no estado como sintetizado.

Figura 29. Difratograma das amostras ferrita de manganês sinterizadas.



Fonte: Autor.

Tabela 7. Quantificação de fases das ferritas sinterizadas.

Amostras	Fases (% volumétrica)	
	$MnFeO_4$	α-Fe_2O_3
1a	62,3	37,7
1b	30,3	69,7
1c	59,8	40,2
1d	48,3	51,7

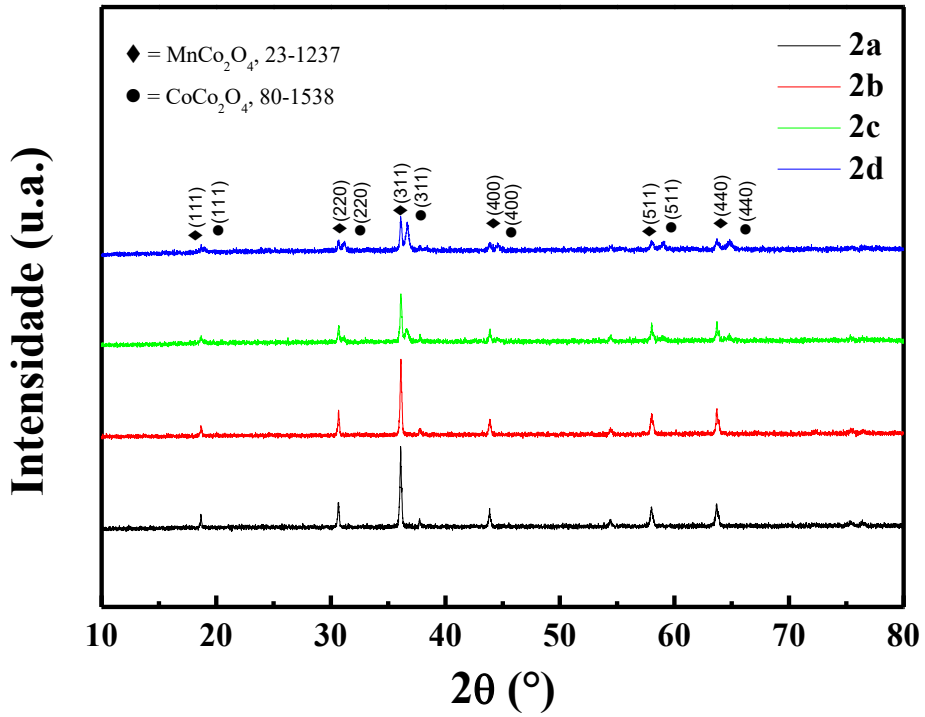
Fonte: Autor.

A Figura 30 apresenta os difratogramas por DRX das amostras de $MnCo_2O_4$ após o processo de sinterização. Observa-se que os picos de difração se tornam mais intensos nas amostras tratadas termicamente em comparação com aqueles das amostras no estado como sintetizado

(Figura 21). Além disso, observa-se uma redução na elevação na linha de base, corroborando com a hipótese da presença de material amorfo nas amostras sintetizadas.

Para as cobaltitas as amostras previamente sintetizadas no tempo de 5 minutos, apresentaram somente a fase $MnCo_2O_4$.e as amostrassintetizadas por 15 minutos, traços de $CoCo_2O_4$ ainda permaneceram. Isso leva a suspeitar quanto ao maior tempo de síntese ter gerado estruturas de oxido de cobalto mais estáveis, não permitindo que estas reajam formando a cobaltita de manganês. Os valores da quantificação das fases estão apresentados na Tabela 8.

Figura 30. Difratograma das amostras MnCo sinterizadas.



Fonte: Autor.

Tabela 8. Quantificação de fases das cobaltitas sinterizadas

Amostras	Fases (% volumétrica)	
	$MnCo_2O_4$	$CoCo_2O_4$
2a	100	-
2b	100	-
2c	68,5	31,5
2d	48,8	51,2

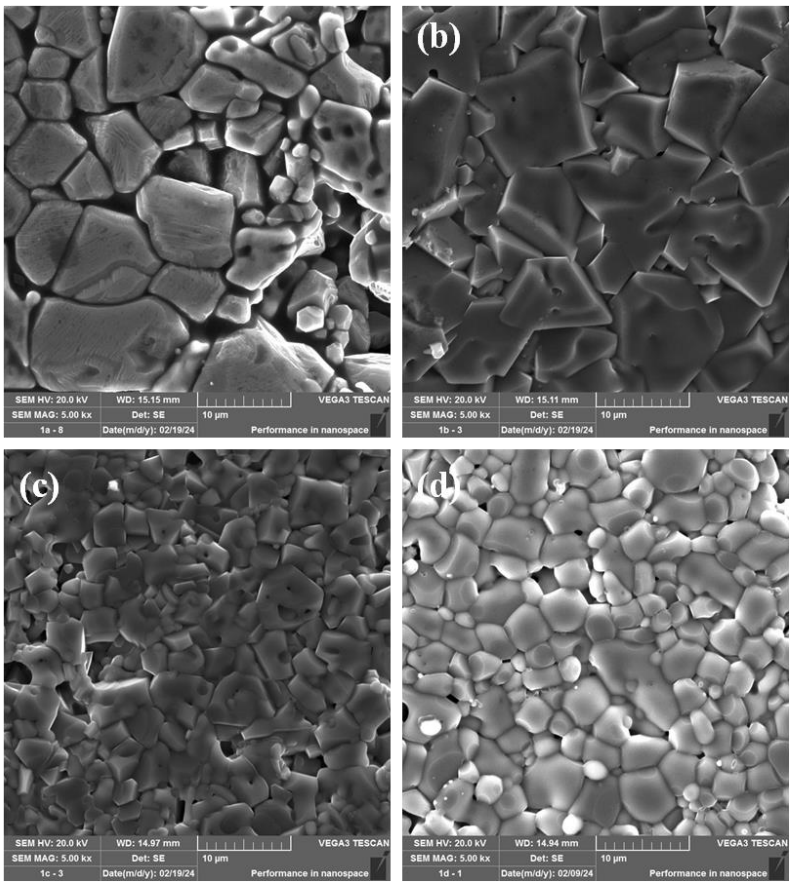
Fonte: Autor.

5.4.2 Análise morfológica das pastilhas

A microestrutura das pastilhas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de determinar o tamanho médio dos grãos das amostras em diferentes condições de síntese.

As micrografias das amostras de ferrita de manganês, apresentadas nas Figuras 31(a–d), revelaram uma estrutura com grãos predominantemente equiaxiais. A partir dessas imagens, foram determinados os tamanhos médios dos grãos para cada condição, resultando em valores de 4,5 ± 2,8 μm, 6,7 ± 2,7 μm, 2,5 ± 1,3 μm e 2,5 ± 1,1 μm para as amostras 1a, 1b, 1c e 1d, respectivamente.

Figura 31. Micrografias das pastilhas sinterizadas (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c e (d) 1d, obtidas pelo modo de elétrons secundários.



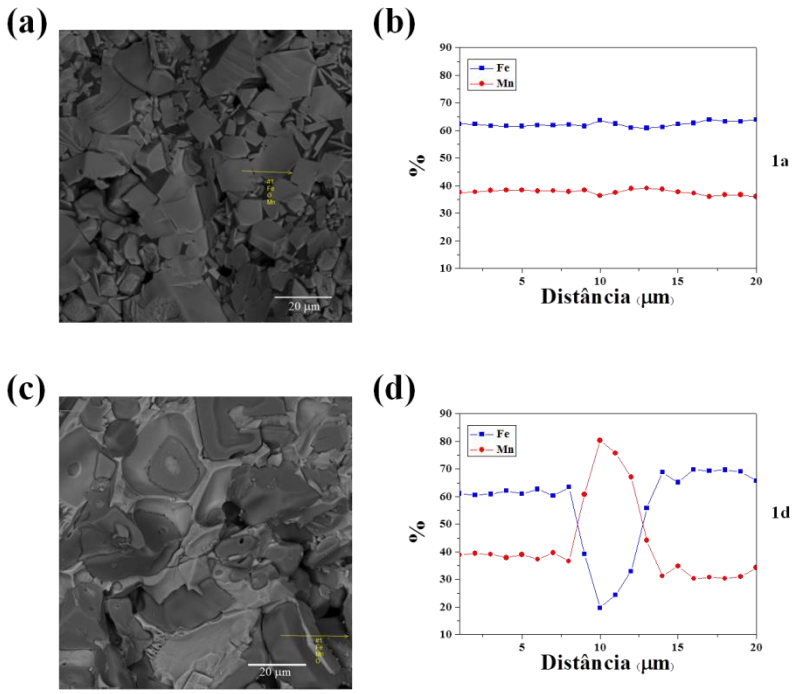
Fonte: Autor.

Observa-se que as amostras 1a e 1b possuem grãos maiores e maior heterogeneidade no tamanho, evidenciada pelos maiores desvios padrão, quando comparadas às amostras 1c e 1d,

conforme ilustrado nas micrografias. Um fator relevante para a variação no tamanho dos grãos é a presença da fase MnO, identificada nas análises de DRX das amostras 1c e 1d na condição como sintetizadas. Essa fase pode atuar como uma fase secundária nos contornos dos grãos, inibindo seu crescimento, um efeito conhecido como ancoramento Zener (CHANG, FENG e CHEN, 2009; PERUMAL, SELZER e NESTLER, 2019; MANAA *et al*., 2023). Tal fenômeno justifica o menor tamanho médio dos grãos das amostras 1c e 1d em relação às 1a e 1b.

Com o intuito de confirmar a possível presença de fases secundárias nos contornos de grão, foram obtidas fractografias das amostras 1a e 1c, apresentadas na Figura 32. Nessas imagens, foi realizado um mapeamento linear por EDS na região indicada pela seta amarela. Foi observada a presença de uma fase secundária enriquecida em manganês na amostra 1c, enquanto essa fase não foi detectada na amostra 1a, que apresenta maior tamanho médio de grão. Dessa forma, confirma-se que a fase secundária rica em manganês atua inibindo o crescimento dos grãos nas amostras de menor tamanho, corroborando a hipótese do efeito de ancoramento Zener.

Figura 32. (a e c) Fractografias por MEV obtidas pelo modo de elétrons retroespalhados e (b e d) EDS linear das amostras: (a e b) 1a, (c e d) 1c.

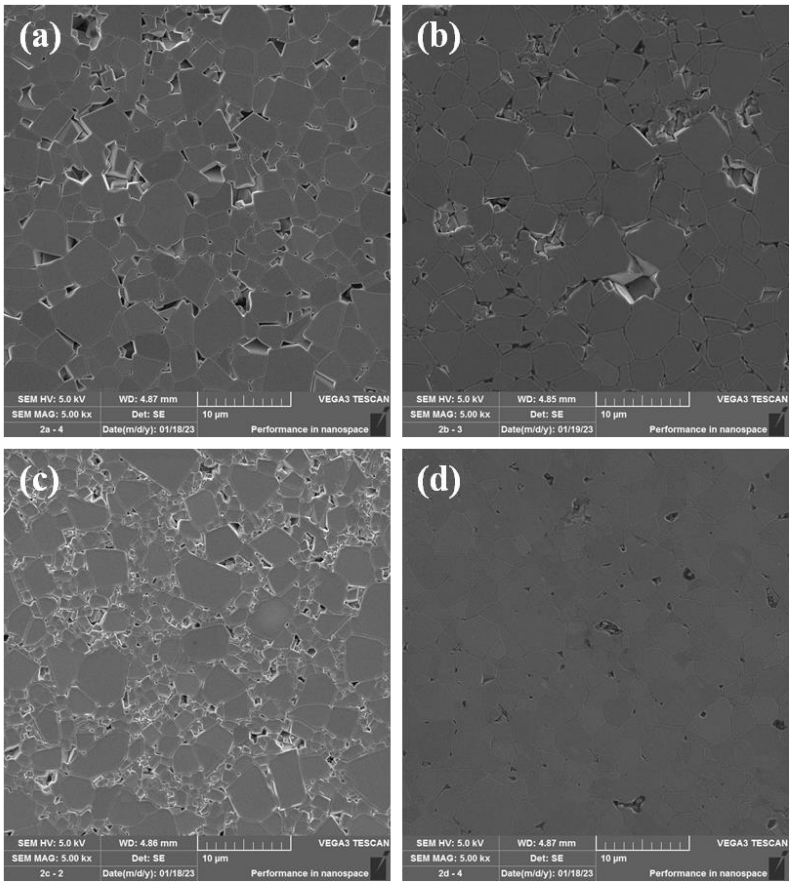


Fonte: Autor.

As amostras de MnCo, apresentadas nas Figuras 33(a-d), exibiram uma microestrutura composta por grãos equiaxiais. A partir das micrografias, foi determinado o tamanho médio dos grãos para cada condição, obtendo-se os valores de 3,5 ± 1,2 μm, 4,2 ± 1,3 μm, 2,5 ± 1,7 μm e 2,6 ± 1,0 μm para as amostras 2a, 2b, 2c e 2d, respectivamente.

Observa-se que as amostras sintetizadas por 5 minutos, nas duas temperaturas (2a e 2b), apresentaram tamanhos médios de grão maiores em comparação às amostras sintetizadas por 15 minutos. Essa variação pode ser atribuída à presença de duas fases distintas nas amostras 2c e 2d, conforme indicado pelas análises de DRX. A coexistência de múltiplas fases cristalinas influencia a cinética de crescimento dos grãos, pois uma fase pode retardar o crescimento da outra, resultando em redução no tamanho médio dos grãos e em uma distribuição de tamanhos mais heterogênea (MANAA *et al*., 2023).

Figura 33. Micrografias das pastilhas sinterizadas (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c e (d) 2d, obtidas pelo modo de elétrons secundários.



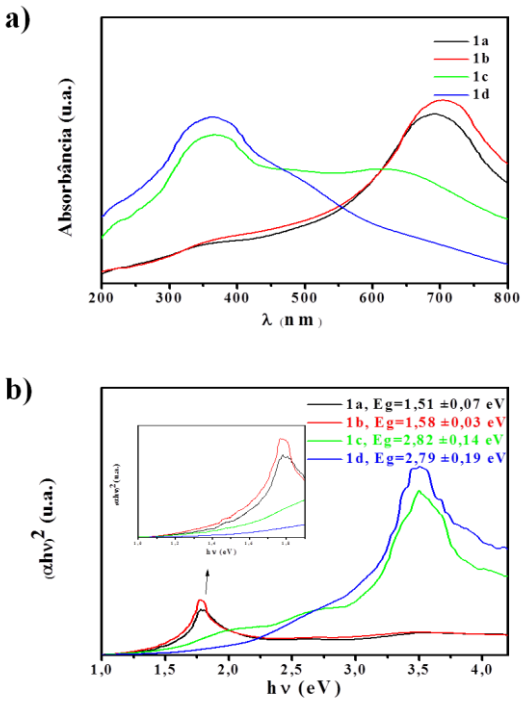
Fonte: Autor.

5.4.3 Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis

A Figura 34 apresenta os espectros de refletância em função do comprimento de onda das amostras de ferrita de manganês sinterizadas. Observa-se um deslocamento da banda de absorção, que para as amostras sintetizadas estava próximo de 300 nm, passando para cerca de 350 nm nas amostras sinterizadas. Esse deslocamento ocorre em todas as amostras, porém é mais acentuado nas amostras 1c e 1d. Além disso, nas amostras 1a, 1b e 1c, surge uma nova banda próxima a 700 nm, que é mais intenso nas amostras 1a e 1b.

O deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda resulta em menores valores de energia da banda proibida. O surgimento da nova banda pode estar relacionado à formação de novas estruturas oriundas de reações oxirredutivas durante o tratamento térmico, como evidenciado pelos resultados de DRX.

Figura 34. (a) Espectros de absorbância e (b) determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnFe_2O_4$ sinterizadas.



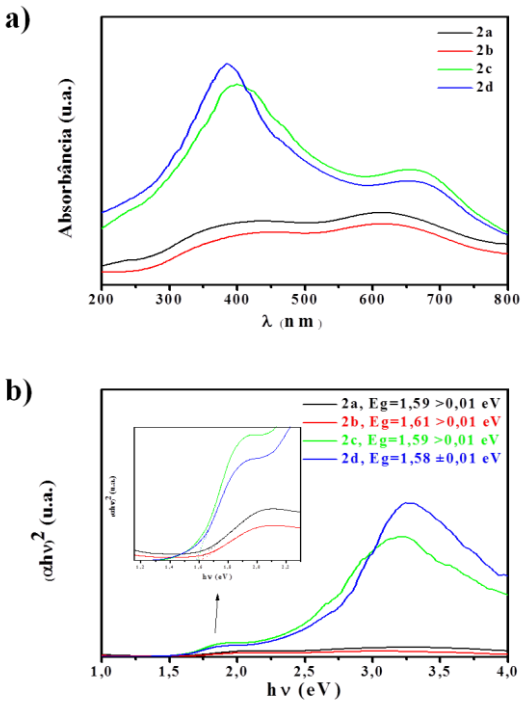
Fonte: Autor.

Os valores de energia da banda proibida encontrados para as amostras 1a e 1b foram de 1,54 e 1,52 eV, respectivamente, próximos ao valor de 1,4 eV reportado por Devi e Soibam (2017) em estudos com nanoferrita de manganês obtida por coprecipitação, onde a nanoferrita já se

apresentava cristalina após a síntese. Já as amostras 1c e 1d apresentaram valores de energia da banda proibida mais elevados, 2,82 e 2,79 eV, respectivamente, próximos aos valores encontrados por Gulati (2023), que estudou nanoferritas de manganês dopadas com ferro^{2+} e itérbio^{3+}. Neste trabalho, a nanoferrita pura apresentou energia da banda proibida aproximada de 1,2 eV, enquanto a dopagem levou a valores entre 2,23 e 2,74 eV. Com base nesses resultados, pode-se supor que uma possível dopagem da estrutura da ferrita de manganês tenha ocorrido com o aumento do tempo de síntese.

A Figura 35 apresenta os espectros de refletância em função do comprimento de onda das amostras de $MnCo_2O_4$ sinterizadas. Todas as amostras mantiveram bandas de absorção em duas regiões distintas, sendo que a principal variação observada foi na amplitude dessas bandas. As amostras 2a e 2b continuam exibindo perfis semelhantes, com bandas próximas a 400 nm e 700 nm; entretanto, após o tratamento térmico, a banda em 400 nm tornou-se o de maior intensidade. Já as amostras 2c e 2d sinterizadas apresentaram perfis de absorbância bastante semelhantes, com intensidades das bandas próximas entre si.

Figura 35. (a) Espectros de absorbância e (b) determinação da Energia da banda proibida das amostras de $MnCo_2O_4$ sinterizadas.



Fonte: Autor.

Quanto aos valores de energia da banda proibida obtidos para as amostras de $MnCo_2O_4$, houve pouca variação, estando eles compreendidos no intervalo de 1,58 a 1,61 eV. Esses valores são próximos aos encontrados na literatura, como nos trabalhos de Alhaddad, Mohamed e Mahmoud (2021), que reportaram uma energia da banda proibida de 1,7 eV para nanopartículas mesoporosas de $MnCo_2O_4$ produzidas pelo método sol-gel, e de Sanad *et al*. (2020), que obtiveram 1,8 eV para partículas de $MnCo_2O_4$ com geometria cúbica sintetizadas via coprecipitação de baixo custo.

De forma geral, observou-se uma redução no valor da energia da banda proibida ao comparar as condições das amostras sintetizadas e sinterizadas. Esse comportamento pode ser correlacionado com a melhora nas propriedades ópticas do material, decorrente da eliminação do material amorfo presente nas amostras após o tratamento térmico. Além disso, a redução da energia da banda proibida também pode estar associada ao aumento do tamanho dos cristalitos promovido pelo tratamento térmico, conforme discutido por Vijaya, Sekaran e Bououdina (2015), que demonstraram uma relação inversamente proporcional entre o tamanho do cristalito e o valor da energia da banda proibida. O tratamento térmico fornece energia térmica suficiente para ativar mecanismos de mobilidade e crescimento dos cristalitos (Wang *et al*., 2021).

A presença de duas bandas de absorção, bem como a variação na intensidade dessas bandas, pode ser relacionada às mudanças no estado de valência dos íons presentes, decorrentes das reações oxirredução sofridas durante o tratamento térmico. Chen *et al*. (2019), ao estudarem cobaltitas, atribuíram a banda em torno de 330 nm à transferência de carga entre Co^{2+} e O^{2-}, enquanto o efeito de transferência de carga metal-metal (MMCT) entre Co^{3+}–Co^{2+} e o Co^{3+} de spin baixo foi responsável pela banda observada em aproximadamente 800 nm. De forma semelhante, UmaSudharshini *et al*. (2021) associaram as duas bandas, e consequentemente dois valores distintos de energia da banda proibida, aos processos de transferência de carga em sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas espinélio.

5.4.4 Medidas elétricas

As Figuras 36a e 36b apresentam os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras em função do inverso da temperatura absoluta, utilizados para análise e determinação dos valores de energia de ativação para o transporte de carga. Ao comparar os resultados da condutividade elétrica das ferritas de manganês, observa-se que as amostras 1a e 1b apresentaram os maiores valores de condutividade, destacando-se a amostra 1b. Esse maior

valor pode ser atribuído ao maior tamanho médio de grão observado nessas amostras, uma vez que o aumento do tamanho de grão reduz o número de contornos de grão, diminuindo assim a resistividade total do material (Pandey, Kumar e Parkash, 2016).

Um fator de extrema importância para a condução eletrônica nas ferritas é o transporte de carga por meio do salto de elétrons entre estados eletrônicos associados aos íons Fe^{2+} e Fe^{3+}, correspondendo à reação $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$. Esse mecanismo ocorre preferencialmente em sítios octaédricos, devido ao espaçamento favorável, o que torna relevante a quantidade de íons Fe^{2+} presentes e sua posição na estrutura cristalina (Ribeiro *et al*., 2021). Assim, pode-se supor que a diferença na condutividade entre as amostras com tempo de síntese de 5 minutos (1a e 1b) e 15 minutos (1c e 1d) esteja relacionada à variação na concentração e posicionamento do íon Fe^{2+} na rede cristalina.

A condutividade elétrica representa a facilidade com que um material permite a passagem de corrente elétrica (Callister e Rethwisch, 2019). Portanto, fatores como densificação, presença e concentração de dopantes, mobilidade dos portadores de carga, entre outros, influenciam diretamente esse parâmetro. Alterações na densificação das cerâmicas impactam a quantidade de poros presentes, os quais atuam como regiões isolantes, afetando negativamente a condutividade elétrica (Liu *et al*., 2005; Yang, Ramasse e Klie, 2008). No presente estudo, a densificação das amostras foi determinada e os resultados estão apresentados na Tabela 9. Contudo, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre a densificação e o comportamento elétrico das amostras.

Tabela 9. Valores de densificação das amostras sinterizadas.

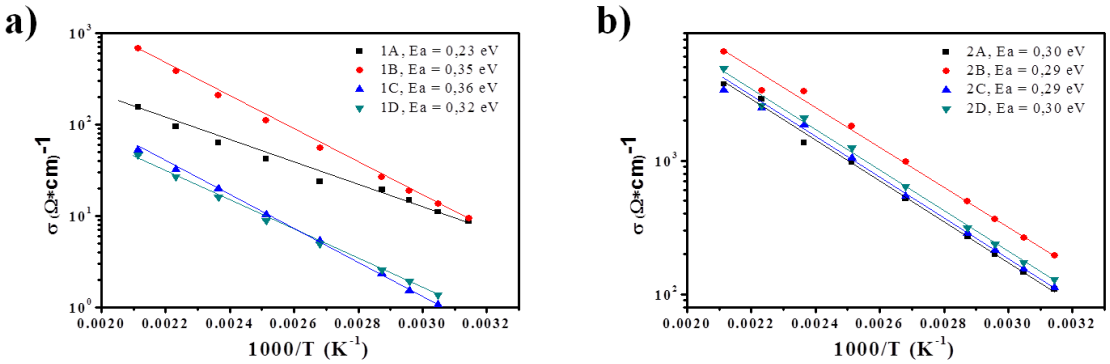
Amostra	Densificacação (%)
1a	96
1b	94
1c	91
1d	88
2a	92
2b	86
2c	90
2d	93

Fonte: Autor.

Nas cobaltitas de manganês, a amostra 2b destacou-se por apresentar os maiores valores de condutividade elétrica. Entretanto, essa variação não pôde ser relacionada ao tamanho médio dos grãos nem à energia de ativação, visto que esses parâmetros foram similares entre todas as amostras.

A variação no caráter resistivo das amostras está relacionada ao posicionamento, quantidade e natureza dos íons na estrutura cristalina. Segundo Brylewski *et al*. (2014), os mecanismos de salto envolvendo os pares Mn^{3+}/Mn^{4+} e Co^{2+}/Co^{3+} são ativos e contribuem para o transporte de elétrons na cobaltita de manganês (Zaouali *et al*., 2021). A energia de ativação corresponde à energia mínima que o portador de carga precisa para se movimentar pela rede cristalina (Araujo e de Souza, 2013). Em geral, menores valores dessa energia favorecem uma maior condutividade elétrica. Contudo, no presente trabalho não foi possível estabelecer uma correlação clara entre os valores de energia de ativação e a condutividade observada. Isso sugere que a variação na condutividade seja decorrente principalmente de mudanças na quantidade de portadores de carga, e não na energia necessária para sua movimentação.

Figura 36. Gráfico de Arrhenius da condutividade das amostras (a) MnFe e (b) MnCo.



Fonte: Autor.

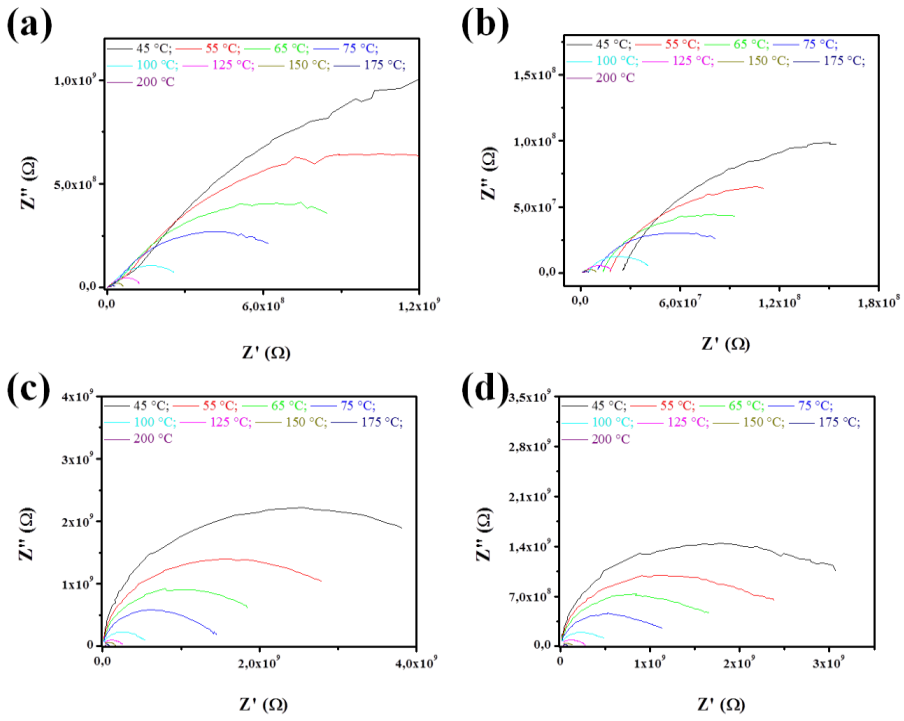
As Figuras 37 e 38 apresentam os espectros de impedância das amostras em diferentes temperaturas, na faixa de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz. As características de impedância foram modeladas por meio do circuito equivalente mostrado na Figura 39, composto por três elementos em série: Re (resistência do eletrodo), Ce (capacitância do eletrodo), Ccg (capacitância do contorno de grão), Rcg (resistência do contorno de grão) e CPE (*Constant phase element*). No presente trabalho, a capacitância do grão foi desconsiderada devido à baixa resistividade observada tanto nas ferritas quanto nas cobaltitas. Para o contorno de grão, foi inserido um elemento de fase constante (CPE) para representar as variações no comportamento

causadas pela heterogeneidade das fases presentes. Os valores específicos da resistência do grão (Rg) e da resistência do contorno de grãos (Rcg) estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Nas ferritas, observa-se uma redução no diâmetro do semicírculo dos espectros de impedância para as amostras 1a e 1b, sendo a amostra 1a a que apresentou menor tamanho. Esse comportamento está em concordância com os resultados obtidos nas medidas de tensão versus corrente. Para as cobaltitas, a redução no semicírculo é mais acentuada na amostra 2a, corroborando também os resultados das medidas elétricas.

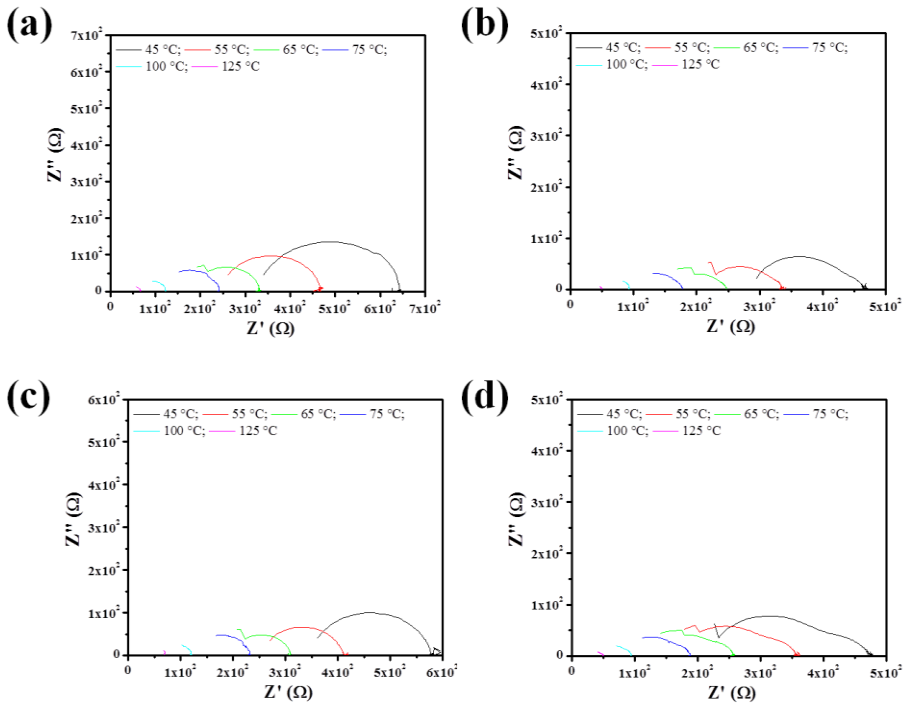
Com base nesses resultados e nos valores de resistividade do grão e do contorno de grão apresentados nas Tabelas 10 e 11, conclui-se que as amostras com menor resistividade total, e, consequentemente, maior condutividade são as sintetizadas a 130 °C por 5 minutos, tanto para a ferrita (amostra 1b) quanto para a cobaltita (amostra 2b). Essas amostras foram selecionadas para a etapa de revestimento do metal. Analisando a Tabela 10, verifica-se que as amostras 1a e 1b apresentaram os menores valores de Rg e Rcg quando comparadas às demais amostras nas mesmas condições de temperatura.

Figura 37. Curvas de impedância de plano complexo das amostras (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c e (d) 1d.



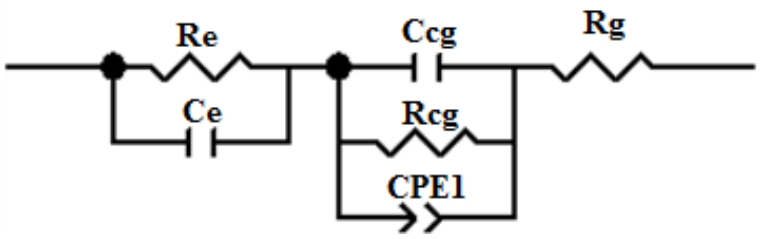
Fonte: Autor.

Figura 38. Curvas de impedância de plano complexo das amostras (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c e (d) 2d.



Fonte: Autor.

Figura 39. Circuito equivalente utilizado na modelagem, sendo: Re, resistência de eletrodo; Ce, capacitância de eletrodo; Ccg, capacitância de contorno de grão; Rcg, resistência de contorno de grão de contorno de grão; CPE, *constant phase element*.



Fonte: Autor.

Tabela 10. Valores de Rg (resistência do grão) e Rcg (resistência de contorno de grão) obtidos por meio de ajuste das curvas de impedância das ferritas.

T (°C)	Amostra							
	1a		1b		1c		1d	
	Rb (Ω)	Rgb (Ω)	Rb (Ω)	Rgb (Ω)	Rb (Ω)	Rgb (Ω)	Rb (Ω)	Rgb (Ω)
45	1877	404340	2462	30350	777	512260	896	255300
55	1595	200290	1714	19019	739	344410	882	200530
65	1535	117640	1324	11854	703	225010	848	151650
75	1209	76405	899	8906	659	158520	826	112260
100	577	30678	458	3202	665	61116	805	63525
125	276	13295	249	1435	597	27207	768	25592
150	210	6131	145	691,3	567	15531	820	11882
175	162	3067	93	337	371	8087	372	7152
200	135	1640	64	173,2	365	3278	338	3416

Fonte: Autor.

Devido à alta condutividade elétrica das amostras de cobaltita, as medidas de impedância realizadas nas temperaturas mais elevadas dos ensaios foram prejudicadas. Por isso, apenas as medidas na faixa de 45 a 125 °C foram modeladas utilizando o circuito equivalente proposto para as amostras de cobaltita. Esse comportamento pode ser explicado pela maior contribuição do transporte de cargas por salto, intensificado pelo aumento da agitação térmica, já que o mecanismo de salto de cargas dificulta a formação de dipolos no material (GHOSH *et al*., 2021; KUNDU, SARKAR e BHATTACHARJEE, 2023).

Tanto nas amostras de ferrita quanto nas de cobaltita, o mecanismo de condução predominante está associado ao salto de polarons entre as valências mistas Mn^{3+}/Mn^{4+} e Co^{2+}/Co^{3+} ou Mn^{3+}/Mn^{4+} e Fe^{2+}/Fe^{3+}. A presença do manganês em sítios octaédricos é especialmente relevante para a condutividade elétrica, devido à maior capacidade desse íon em transportar elétrons. Além disso, essa característica pode ser uma das causas das variações observadas na condutividade (DHAHRI *et al*., 2021). Embora os cátions de manganês geralmente ocupem sítios tetraédricos, eles podem se localizar em sítios octaédricos em estruturas inversas (AKHLAGHI, NAJAFPOUR-DARZI, 2021).

Tabela 11. Valores de Rg (resistência do grão) e Rcg (resistência de contorno de grão) obtidos por meio de ajuste das curvas de impedância das cobaltitas.

T (°C)	Amostra							
	2a		2b		2c		2d	
	Rb (Ω)	Rgb (Ω)	Rb (Ω)	Rgb (Ω)	Rb (Ω)	Rgb (Ω)	Rb (Ω)	Rgb (Ω)
45	202	306	295	49	357	29	227	109
55	161	212	223	28	263	15	84	72
65	128	144	174	15	207	9	140	46
75	106	87	92	14	75	88	86	38
100	55	30	40	27	40	23	24	24
125	37	3	29	11	32	10	28	6

Fonte: Autor.

As Figuras 40 e 41 apresentam, respectivamente, a dependência das perdas dielétricas (tan δ) e da permissividade dielétrica (ε') em função da frequência para diferentes temperaturas nas amostras de MnFe. Tanto a permissividade quanto o fator de perda dielétrico são influenciados pela frequência e pela temperatura.

Em baixas frequências, observa-se que o aumento da temperatura resulta em maiores valores tanto do fator de perda quanto da permissividade. Isso se deve à maior sensibilidade dos portadores de carga às variações do campo elétrico aplicado, o que afeta defeitos e portadores de carga presentes no material. A permissividade em baixas frequências é influenciada principalmente pela polarização espacial e pela polarização dipolar. Embora a polarização dipolar tenda a diminuir com o aumento da temperatura, a polarização espacial cresce, provocando o aumento da permissividade conforme a temperatura se eleva (MOURÃO *et al*., 2015).

Para as amostras sintetizadas por 5 minutos, em altas frequências a permissividade dielétrica diminui, pois as contribuições da polarização espacial e dipolar tornam-se desprezíveis. Nessa faixa, predominam as polarizações eletrônica e iônica, que decrescem com o aumento da temperatura (PANDITA *et al*., 2001; GUPTA *et al*., 2006). O aumento geral da permissividade com a temperatura, em todas as frequências, sugere que a polarização espacial é o mecanismo dominante (GNEBER *et al*., 2024; AGRAWAL *et al*., 2022; XING *et al*., 2022). Além disso, a maior permissividade em baixas frequências podem ser atribuída à presença de íons, vacâncias

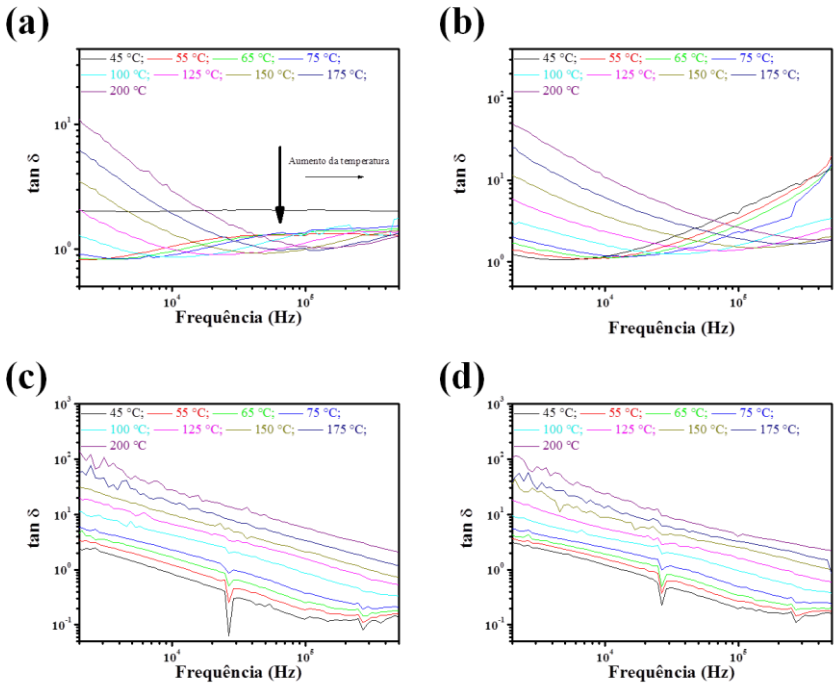
e contornos de grão, os quais influenciam significativamente esse parâmetro (BATOO, 2011; GHOSH *et al*., 2021; KUNDU, SARKAR e BHATTACHARJEE, 2023; PANDEY, KUMAR e PARKASH, 2016).

Nas amostras sintetizadas por 15 minutos (Figuras 40c-d), as curvas de permissividade e fator de perda exibem dois comportamentos distintos em relação à temperatura. Em frequências mais baixas, a permissividade aumenta com a temperatura, comportamento associado à maior agitação térmica que favorece mecanismos de polarização, especialmente a polarização espacial (DUAN *et al*., 2021). Já em frequências mais altas, a permissividade diminui com o aumento da temperatura, pois a agitação térmica intensifica o salto de cargas, prejudicando a formação de dipolos e reduzindo a permissividade (MAZALOVÁ *et al*., 2020; XU *et al*., 2024). Dessa forma, a variação da permissividade com a temperatura depende do equilíbrio entre os mecanismos de polarização aumentada e o salto de cargas.

A permissividade dielétrica está diretamente relacionada à permissividade da barreira isolante nos contornos de grão e ao tamanho médio dos grãos, sendo inversamente proporcional à espessura dessa camada de barreira (LIN *et al*., 2006; GRZEBIELUCKA *et al*., 2020; ABU *et al*., 2019; SZWAGIERCZAK *et al*., 2019). Essa relação é evidenciada nas amostras 1a e 1b, que possuem os maiores tamanhos médios de grão e apresentam, consequentemente, maior permissividade.

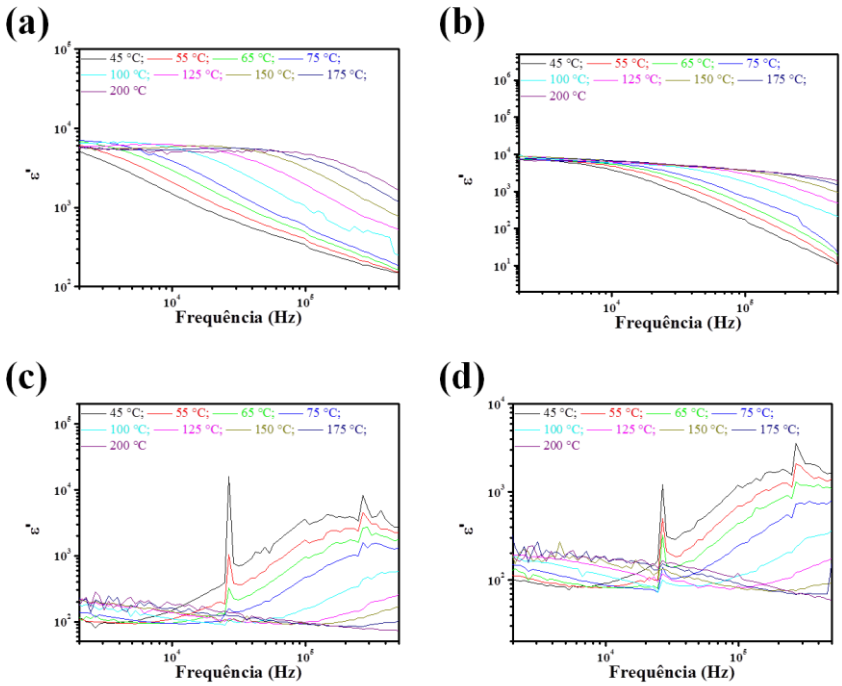
Os resultados do fator de perda revelam evidências de relaxação dielétrica, observada pela mudança de comportamento nas curvas das amostras 1a e 1b (indicada pela seta na Figura 40a). Com o aumento da temperatura, o pico associado à relaxação dielétrica desloca-se para frequências mais elevadas. Ainda que essa transição seja mais evidente em altas frequências, isso sugere que o fenômeno de relaxação dielétrica ocorre em frequências superiores às analisadas neste estudo. A frequência de relaxação é inversamente proporcional ao tempo mínimo necessário para a reorientação do dipolo (TRABELSI *et al*., 2020; RADY *et al*., 2023), de modo que frequências de relaxação mais baixas correspondem a tempos de reorientação maiores, refletindo menor resistividade. Essa observação está alinhada com os valores mais elevados de resistividade mostrados pelos semicírculos na Figura 37 para as amostras 1c e 1d, que indicam a ocorrência de relaxação dielétrica em frequências altas.

Figura 40. Variação do fator de perda em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c, e (d) 1d. A seta em (a) indica a mudança de comportamento.



Fonte: Autor.

Figura 41. Variação da permissividade elétrica em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c, e (d) 1d.



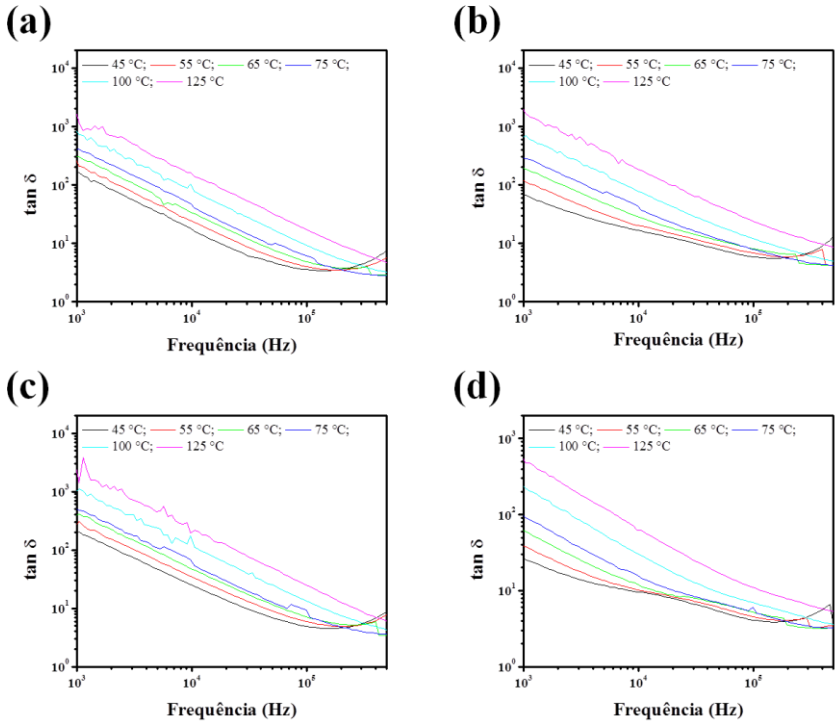
Fonte: Autor.

As Figuras 42 e 43 ilustram, respectivamente, a dependência das perdas dielétricas (tan δ) e da permissividade dielétrica (ε') das amostras de cobaltita em função da frequência para diversas temperaturas. Assim como nas ferritas, tanto a permissividade quanto o fator de perda dielétrico são influenciados pela frequência e pela temperatura.

No que diz respeito ao fator de perda, as amostras apresentaram perfis semelhantes, sem evidências claras de mudanças de comportamento associadas à relaxação dielétrica, o que sugere que esse fenômeno possa ocorrer em frequências superiores às analisadas neste estudo. Ao correlacionar os dados, pode-se supor que a amostra 2b apresentaria o pico de relaxação dielétrica em uma frequência inferior às demais amostras de cobaltita, o que está de acordo com sua menor resistividade.

Além disso, observa-se nas curvas do fator de perda a presença dos dois comportamentos dependentes da temperatura já identificados para as ferritas: um comportamento diretamente proporcional, no qual o fator de perda aumenta com a temperatura em baixas frequências, e um comportamento inversamente proporcional, onde o fator de perda diminui com o aumento da temperatura em altas frequências.

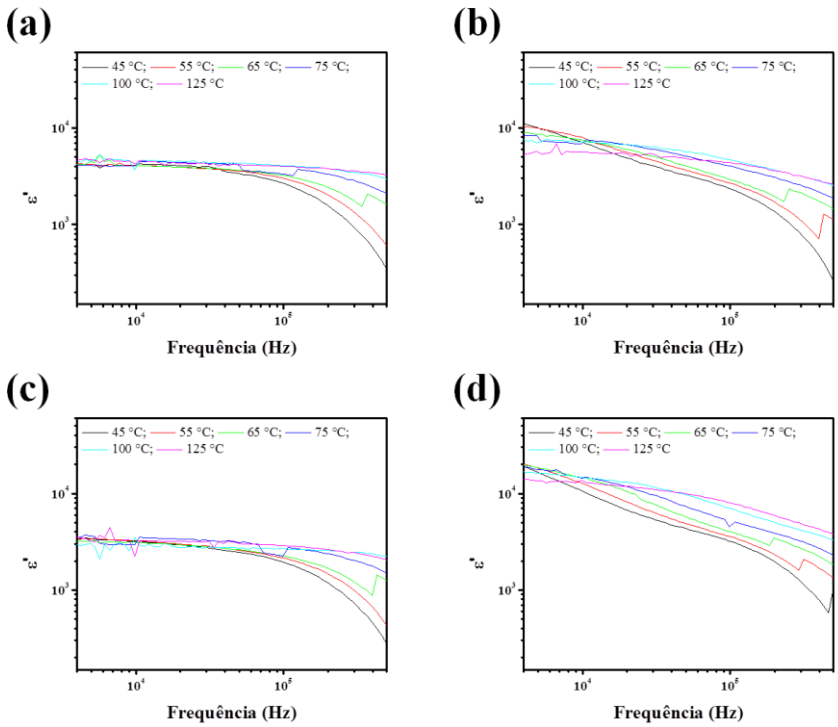
Figura 42. Variação do fator de perda em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c, e (d) 2d.



Fonte: Autor.

As amostras sintetizadas a 130 °C apresentaram maior permissividade dielétrica, o que está associado a uma menor resistividade elétrica e, consequentemente, a uma maior condutividade. Esses resultados corroboram as observações feitas nas Figuras 38b.

Figura 43. Variação da permissividade elétrica em função da frequência de acordo com a temperatura de teste das amostras: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c, e (d) 2d.



Fonte: Autor.

5.5 Impregnação das cerâmicas escolhidas

5.5.1 Definição da temperatura de impregnação

Para o processo de impregnação, foi selecionada apenas uma condição de síntese para cada tipo de cerâmica avaliada. As amostras com maior condutividade foram escolhidas para o prosseguimento do trabalho, sendo a amostra 1b para a MnFe e a amostra 2b para a MnCo, conforme discutido e apresentado na Seção 5.4.4.

As cerâmicas foram impregnadas com titânio por via úmida, utilizando a decomposição do hidreto de titânio como técnica para obtenção do metal. A literatura destaca a importância de conhecer a cinética de dessorção de hidrogênio no hidreto de titânio para definir condições

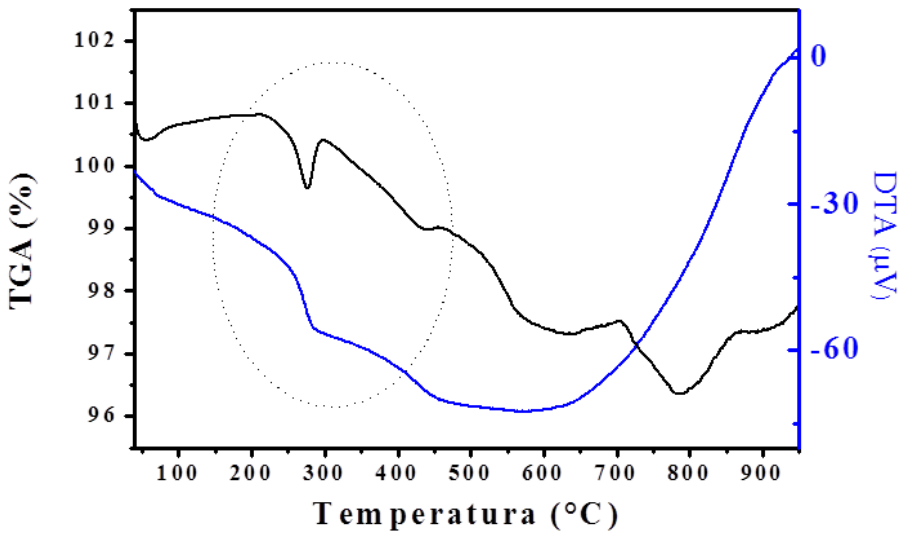
ótimas no processamento de pós-metálicos de titânio de baixo custo (SANDIM, MORANTE e SUZUKI, 2005; MA *et al*., 2018).

Para avaliar a temperatura de início da dessorção de hidrogênio, foi realizada uma análise térmica da amostra, apresentada na Figura 44. Observou-se um pico endotérmico em torno de 300 °C, acompanhado de uma significativa perda de massa, indicando o início da dessorção do hidrogênio. Esse resultado está de acordo com Chen *et al*. (2017), que afirmam que a desidrogenação do TiH_2 ocorre geralmente entre 250 e 700 °C. Os autores também alertam para a possível oxidação do TiH_2 durante a decomposição em atmosfera oxidante (CHEN *et al*., 2017).

Ma *et al*. (2018) relatam que o pó de TiH_2 começa a liberar hidrogênio a partir de 380 °C e que, em atmosfera de argônio, a decomposição ocorre em dois estágios: inicialmente, ocorre a redução da estequiometria do hidreto para δ-$TiH_{1,5}$; em seguida, dá-se a decomposição do hidreto para formação das fases β e α. É importante destacar que o ensaio apresentado na Figura 44 foi realizado em atmosfera de ar sintético.

Com base nesses resultados e nas informações da literatura, foi definido o procedimento para impregnação metálica conforme descrito no Item 4.2.3. A dessorção foi realizada previamente à impregnação para evitar a formação de poros no filme cerâmico causados pela liberação de hidrogênio durante o processo.

Figura 44. Curvas termogravimétrica do TiH_2.



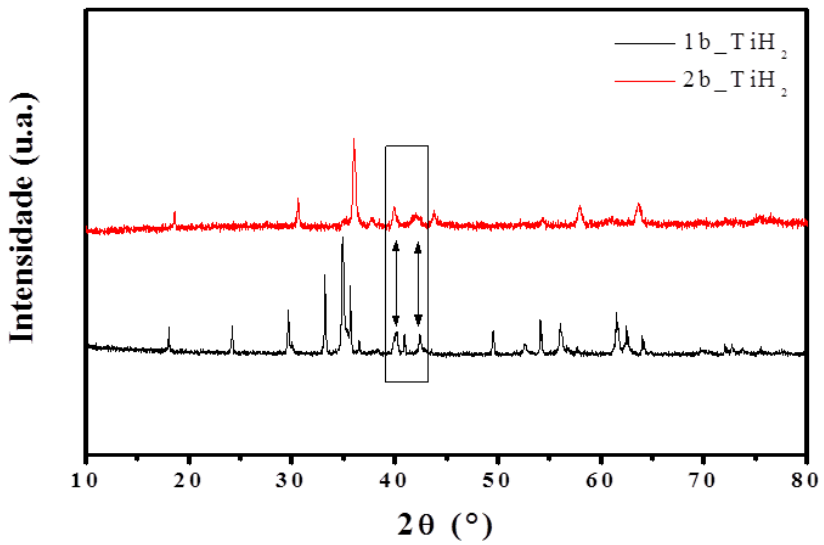
Fonte: Autor.

5.5.2 Caracterização estrutural e morfológica das cerâmicas impregnadas

Após o processo de impregnação, as cerâmicas foram avaliadas para confirmar a presença do titânio metálico impregnado. Também foram investigadas possíveis variações estruturais que poderiam impactar as propriedades elétricas e o coeficiente de dilatação térmica do filme cerâmico a ser aplicado.

Os difratogramas de raios X das amostras 1b e 2b impregnadas com titânio são apresentados nas Figuras 45. Para ambas as cerâmicas, a estrutura base foi mantida, com os picos referentes a estrutura originaria presentes. No entanto, foram observados dois novos picos em ambas as amostras, localizados em 39,98° e 41,90°, destacados na Figura 45. Esses picos foram indexados com os padrões do cartão PDF nº 44-1294 e 65-9379, correspondentes ao titânio metálico e à liga $Ti_{17}Mn_3$, respectivamente.

Figura 45. Difratograma comparativo das amostras 1b e 2b após o processo de metalização, com destaque para os picos do titânio metálico e da liga $Ti_{17}Mn_3$.



Fonte: Autor.

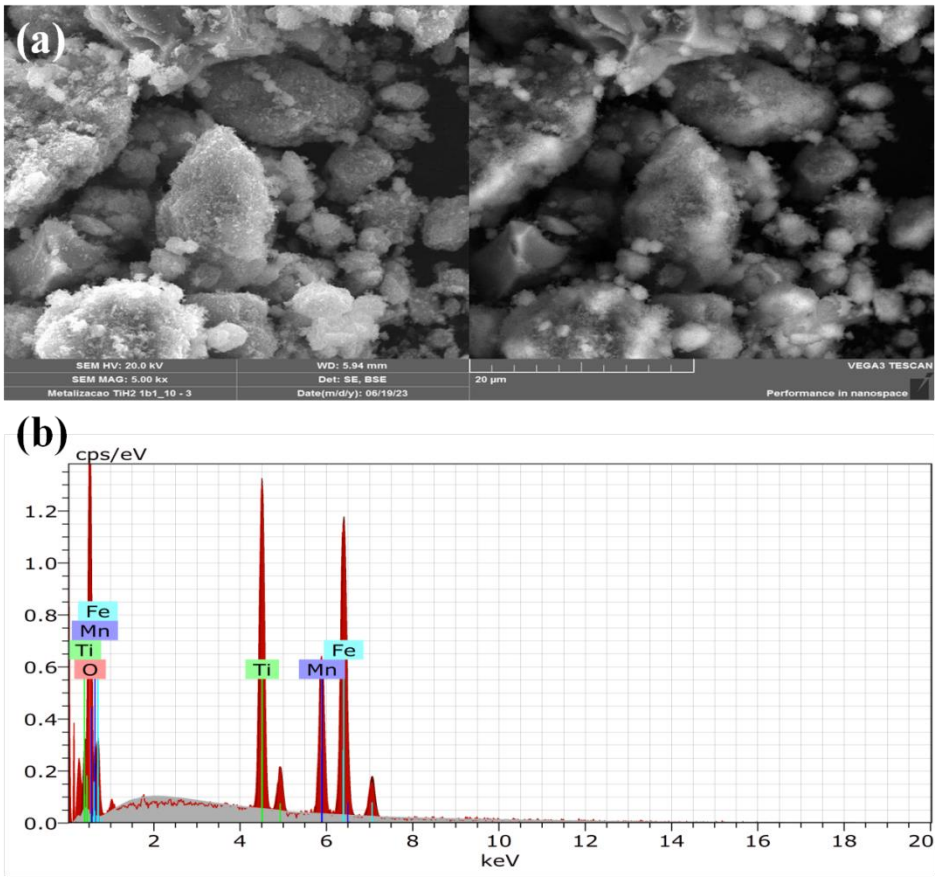
A formação da fase $Ti_{17}Mn_3$ é plausível neste sistema, dada a alta reatividade do titânio e a presença significativa de manganês, mesmo com o processo de impregnação via úmida realizado em atmosfera de argônio. Sa'aidi, Farrahnoor e Zuhailawati (2022) explicam que, durante a decomposição do TiH_2 ($TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$), uma grande quantidade de defeitos na rede cristalina é gerada, o que acelera a sinterização do pó devido ao aumento das vacâncias. Esse

fenômeno facilita a transferência de massa através dos contornos de grão, ativando processos de difusão e reduzindo a energia de ativação. Os autores também alertam sobre a solubilidade de elementos como o manganês na estrutura do titânio metálico, tornando provável a formação de fases compostas.

Sandim, Morante e Suzuki (2005) ressaltam ainda a dificuldade de identificar com precisão as fases de titânio oriundas do processo de desidrogenação, devido à sobreposição de picos intensos das fases presentes durante as transformações deste processo.

As Figuras 46a-c e 47a-c apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras 1b e 2b impregnadas, respectivamente. A morfologia das amostras revela partículas maiores quando comparadas aos pós originais, o que pode ser explicado pelo fato das temperaturas de calcinação e impregnação estarem na faixa em que os processos de sinterização já se iniciam para os materiais estudados, conforme indicado nas análises dilatométricas.

Figura 46. Análises MEV: (a) imagem no modo SE e (b) imagem no modo BSE e (c) EDS, da amostra MnFe impregnada

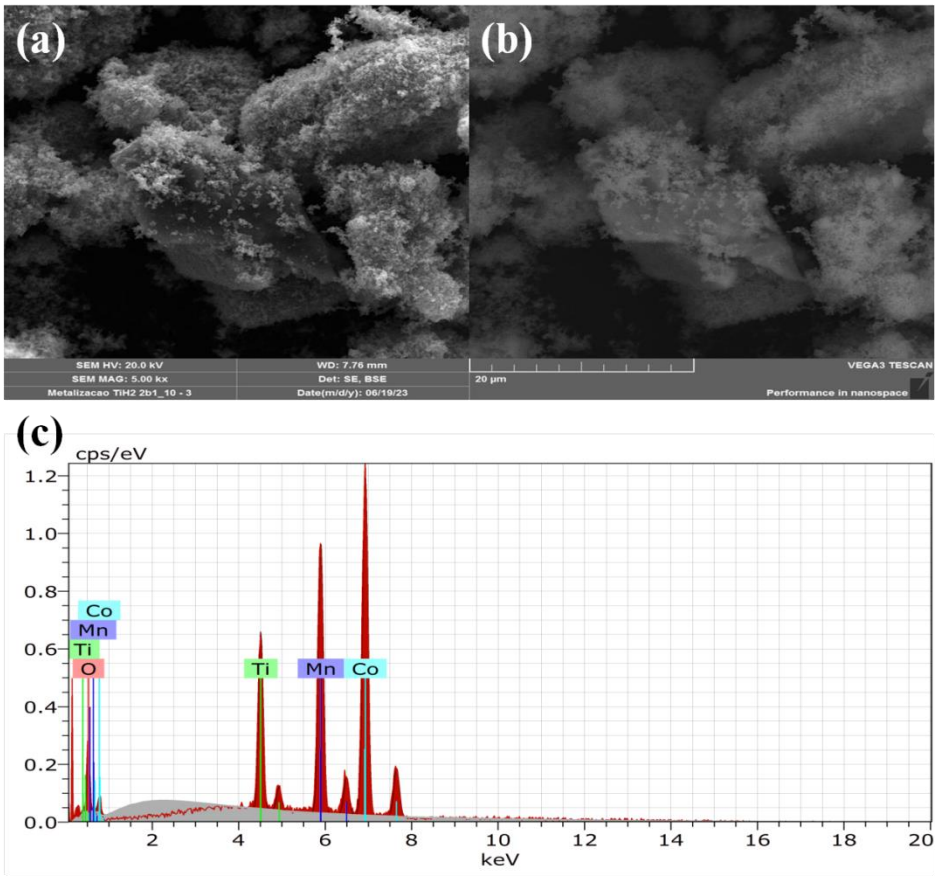


Fonte: Autor.

Além disso, observa-se a presença de uma fina camada de partículas na superfície das amostras. Ao comparar as imagens obtidas por MEV com elétrons secundários (SE) e com elétrons retroespalhados (BSE), nota-se que essa camada superficial apresenta coloração mais clara no modo BSE, sugerindo um maior número atômico. Isso levanta a hipótese de que essa fina camada seja constituída pelo titânio metálico e/ou pela fase $Ti_{17}Mn_3$, indicando assim a impregnação efetiva do metal titânio na superfície das cerâmicas.

Nos espectros EDS, mostrados nas Figuras 46c e 47c, é possível identificar claramente o sinal do elemento titânio em ambas as amostras, além dos elementos característicos das fases base. Apesar da natureza semiquantitativa da técnica, os percentuais obtidos estão coerentes com a quantidade de metal adicionada, próxima a 10% (razão 1:10). Assim, as amostras 1b e 2b impregnadas apresentaram, respectivamente, 10,11% e 11,08% de titânio.

Figura 47. Análises MEV: (a) imagem no modo SE e (b) imagem no modo BSE e (c) EDS, da amostra MnCo impregnada



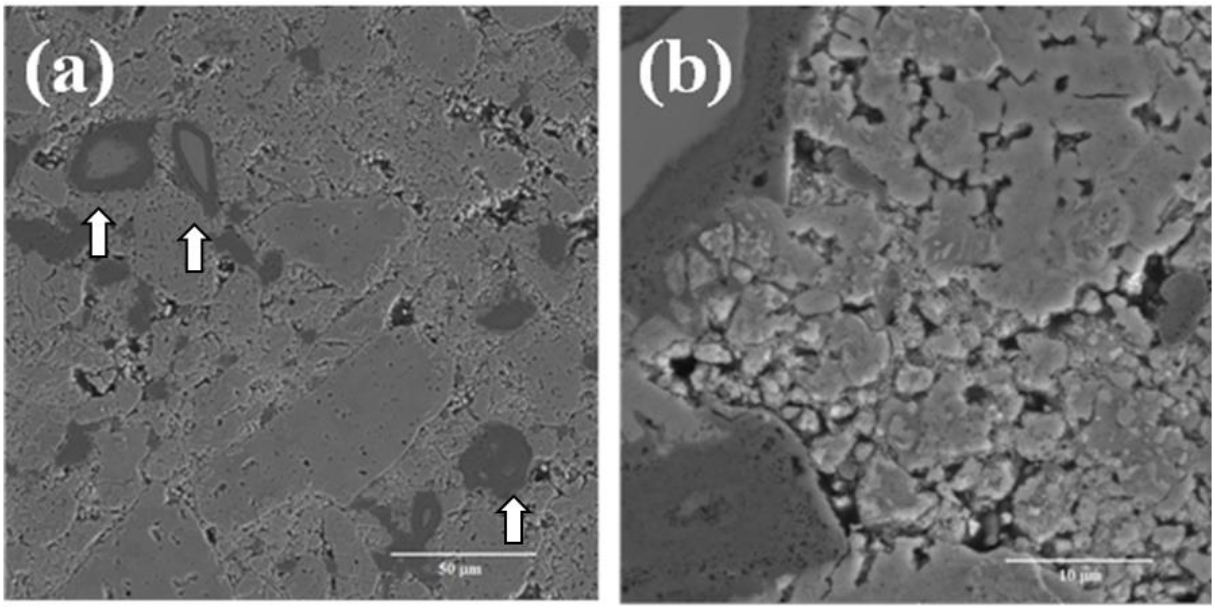
Fonte: Autor.

5.5.3 Análise morfológica das cerâmicas impregnadas em pastilhas

As Figuras 48 e 49 apresentam as microestruturas das amostras de MnFe e MnCo impregnadas, respectivamente. As imagens foram obtidas no modo BSE, realçando o contraste das regiões ricas em titânio. Observa-se que as amostras impregnadas exibem formação de grãos acompanhada por uma maior quantidade de poros em comparação às amostras 1b e 2b antes do processo de impregnação. Esse resultado é confirmado pelos valores de densificação, que para as amostras impregnadas foram de 84% (ferrita) e 72% (cobaltita), enquanto antes da impregnação eram de 94% e 86%, respectivamente.

Nas Figuras 48b e 49b, que mostram as amostras com maior aumento, é possível identificar, nas regiões de contorno de grão, a presença de finas partículas de titânio, destacadas pelo contraste mais claro em relação ao restante da amostra. Esses aglomerados de partículas dificultam o coalecimento da cerâmica, contribuindo para o aumento da porosidade após a impregnação. Além disso, as regiões de interface nos contornos de grão apresentam coloração mais clara em ambas as amostras, possivelmente devido à difusão do titânio na estrutura.

Figura 48. Micrografias em modo BSE da pastilha de Ferrita impregnada, nos aumentos de (a) 1000X e (b) 5000X.



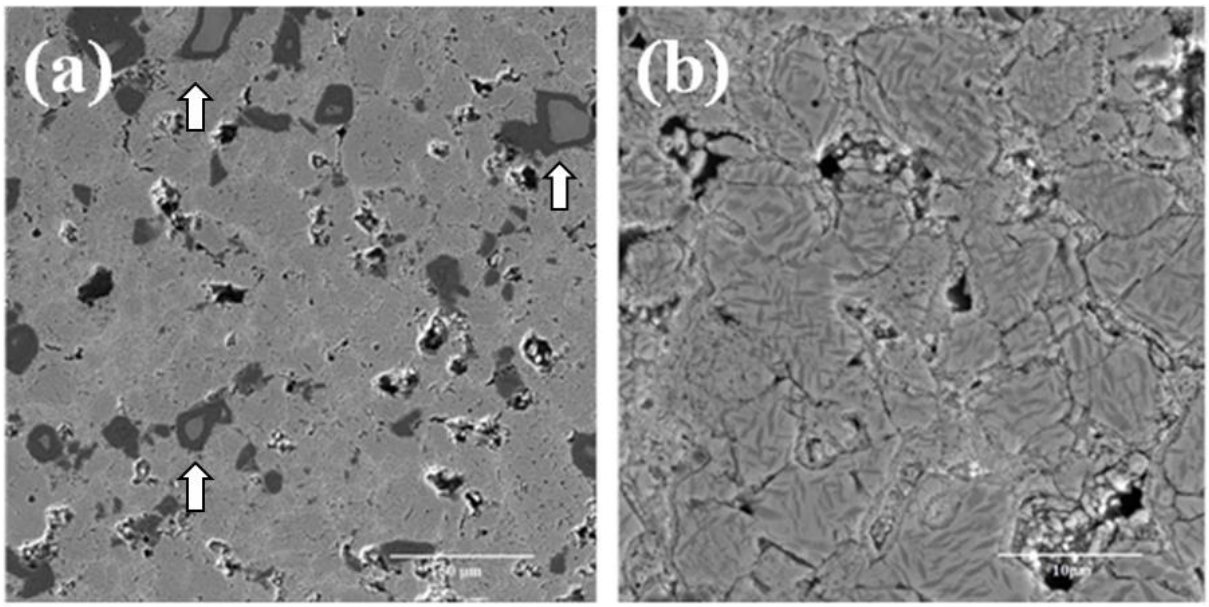
Fonte: Autor.

Nas amostras, observa-se uma estrutura com bordas escuras (indicadas por setas nas Figuras 48 e 49). A análise pontual por EDS nessas regiões revelou uma composição rica em titânio

(50% Ti, 31% O e 19% C). A amostra de ferrita impregnada apresentou grãos maiores quando comparada à cobaltita.

A partir dessas micrografias, fica evidente que a impregnação foi eficaz, com o titânio situando-se principalmente nas regiões de contorno de grão, conforme esperado. Entretanto, o aumento da porosidade decorrente do processo deve ser cuidadosamente avaliado para aplicações futuras, e recomenda-se revisar a quantidade de metal impregnado em estudos subsequentes para evitar a formação de aglomerados.

Figura 49. Micrografias em modo BSE da pastilha de Cobaltita impregnada, nos aumentos de (a) 1000X e (b) 5000X.



Fonte: Autor.

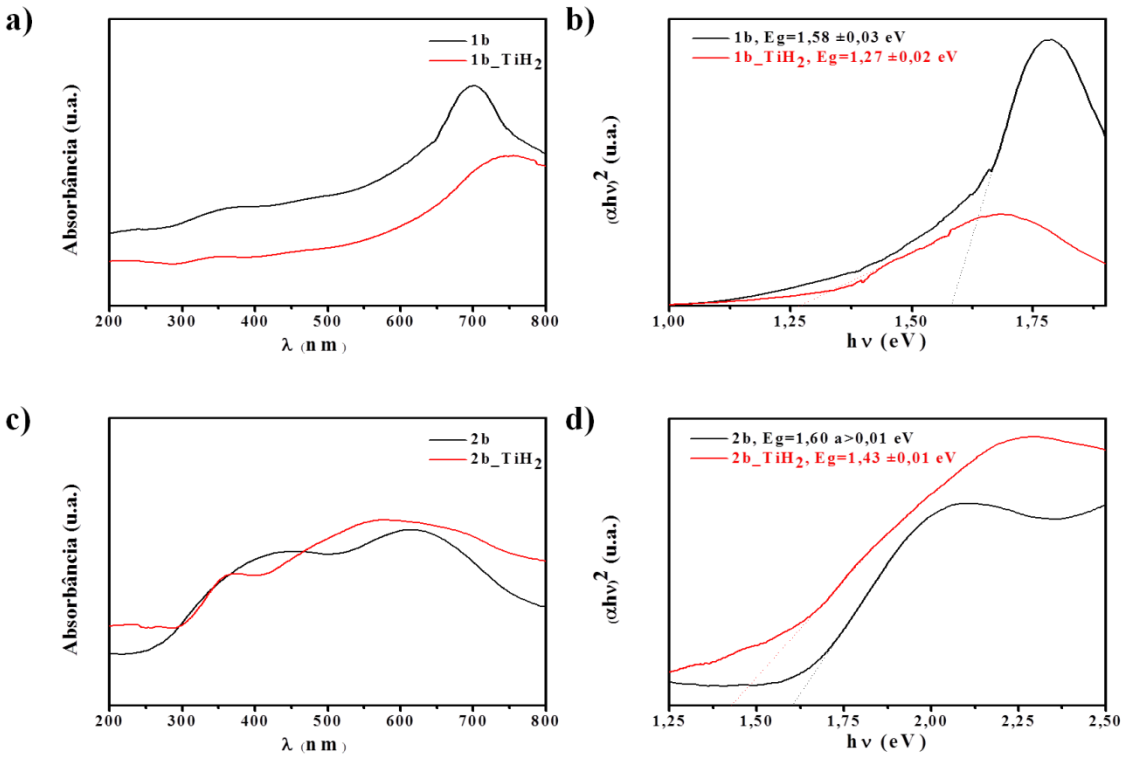
5.5.4 UV-VIS

A resposta óptica das amostras impregnadas foi comparada àquela das amostras não impregnadas, considerando-se a importância dessa característica na determinação da condutividade elétrica de sólidos (BASHIR *et al*., 2014). As Figuras 50a-b e 50c-d apresentam, respectivamente, as curvas de absorbância e os gráficos de (αhν)^{1/n} em função da energia do fóton (hν), para as comparações entre a MnFe e a MnCo. Em ambos os casos, observa-se que as amostras impregnadas exibem uma redução no valor de energia da banda proibida, o que pode ser correlacionado a uma maior atividade dos elétrons de valência, resultando no aumento da condutividade característica de semicondutores. Essa maior atividade na camada de valência

pode estar associada à presença das partículas de titânio na superfície das amostras, possivelmente elevando a energia de superfície destes materiais.

Na literatura, a redução da energia da banda proibida por meio da introdução de partículas metálicas em cerâmicas (partículas "decoradas") é amplamente discutida. Bamwenda *et al*. (1995) e Silva *et al*. (2011) destacam o uso de cocatalisadores metálicos nobres em materiais de TiO_2 para aumentar sua atividade fotocatalítica, estreitando sua banda proibida e permitindo a absorção de luz visível (HOFFMANN *et al*., 1995). Um dos mecanismos utilizados para explicar esse efeito é a fotoexcitação, na qual as partículas metálicas absorvem fótons, gerando pares elétron-lacuna e intensificando a oscilação coletiva de elétrons, o que induz a transferência destes elétrons para a banda de condução do material adjacente (MATHEW *et al*., 2023).

Figura 50. Espectros de absorbância e determinação da Energia da banda proibida das amostras de MnFe [(a) e (b)] e de MnCo [(c) e (d)], impregnadas e sinterizadas.



Fonte: Autor.

Leong *et al.*(2014) ao estudar a impregnação de partículas de prata em TiO_2, concluem que devido à forte oscilação coletiva de elétrons na excitação gerada pela ressonância plasmônica de superfície. Este fenômeno gera uma excitação interbanda, que fornecendo energia suficiente

aos elétrons para superar a barreira Schottky na interface desencadeando assim a transferência do elétron energético para a banda de condução do TiO_2. Da Trindade *et al.*(2020), revestiram a superfície das partículas de ZnO com Fe_2O_3 e confirmaram a melhora das propriedades fotoeletroquímicas, eles registraram uma sensível redução do valor de *band gap* do composto binário quando comparado ao ZnO puro. Os autores explicam que após a formação da heterojunção, os elétrons (e^-) podem migrar do nível de Fermi (E_F) do ZnO para o Fe_2O_3 até que seus E_F se igualem. Murugadoss *et al.*(2023), confirmam o êxito na decoração da superfície das partículas de ZnO por meio dos resultados de absorção óptica, onde se obteve um menor valor de *band gap* para as amostras compostas materiais de sulfeto e o ZnO.

Esses resultados corroboram o êxito da decoração das cerâmicas com partículas de titânio no presente trabalho, evidenciado pela redução de energia da banda proibida observada nas amostras impregnadas.

5.5.5 Medidas Elétricas

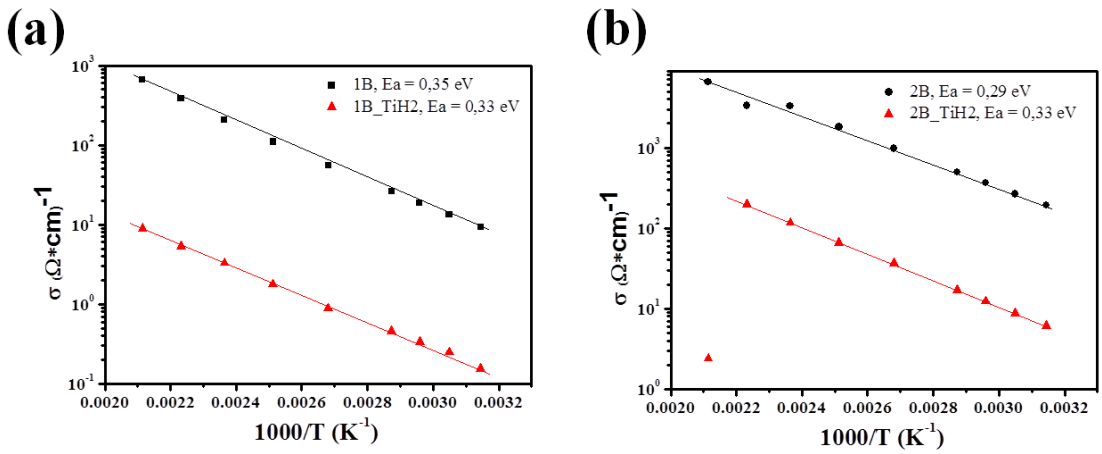
A Figura 51 apresenta a variação da condutividade elétrica das amostras em função da temperatura. Observa-se que todas as amostras mantêm o comportamento semicondutor típico, no qual a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Contudo, as amostras impregnadas exibiram valores de condutividade inferiores aos das cerâmicas não impregnadas, um resultado contrário ao esperado.

A inserção do metal, presumivelmente localizada nos contornos de grão devido à impregnação superficial das partículas, normalmente reduziria a resistividade dessas regiões, aumentando a condutividade total da cerâmica. Isso porque a resistência elétrica total de cerâmicas é composta pela soma das resistências dos grãos e dos contornos de grão, sendo importante analisar esses componentes separadamente (ARAUJO e DE SOUZA, 2013).

Por outro lado, Fedotov *et al*. (2020) relataram que ao "decorar" eletroquimicamente partículas de grafeno com cobalto, houve um aumento significativo na quantidade de defeitos e uma redução da resistividade superficial, devido à formação de contatos elétricos de baixa resistência (*low-Ohmic/barrier-free*) entre as partículas metálicas e o grafeno. De forma semelhante, He *et al*. (2025), ao decorar membranas de celulose bacteriana com nanopartículas de prata, observaram um aumento progressivo da condutividade elétrica conforme a concentração de íons prata era incrementada.

Dessa forma, apesar da impregnação metálica geralmente melhorar a condutividade elétrica, neste trabalho, o efeito observado sugere que outros fatores, possivelmente relacionados à formação de aglomerados ou alterações microestruturais, estejam influenciando negativamente a condutividade das amostras impregnadas.

Figura 51. Gráfico de Arrhenius da condutividade das amostras impregnadas e sem impregnar (a) 1b e (b) 2b.



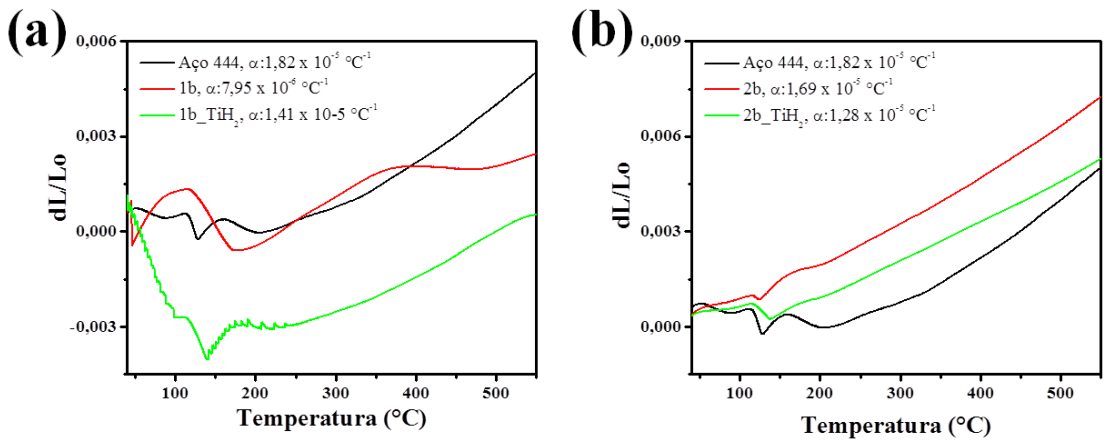
Fonte: Autor.

5.5.6 Dilatometria

Um dos desafios abordados neste trabalho é a minimização das tensões geradas pelas diferenças no coeficiente de expanção térmica (CET) entre a cerâmica e o substrato metálico. Essa discrepância pode causar falhas na interface durante ciclos térmicos, comprometendo a integridade do filme cerâmico. Justamente por esse motivo, optou-se pela impregnação das cerâmicas com titânio, buscando obter um filme cujo coeficiente de dilatação térmica se aproxime mais do valor do substrato metálico.

Para avaliar o efeito da impregnação sobre o CET, foram realizados ensaios de dilatometria nas amostras 1b e 2b, tanto nas versões impregnadas quanto nas não impregnadas. Os resultados estão apresentados nas Figuras 52a e 52b.

Figura 52. Curvas dilatométricas das amostras (a) MnFe e (b) MnCo, impregnadas e sem impregnar. A curva para o aço AISI 444 também foi incluída.



Fonte: Autor.

Os valores do coeficiente de dilatação térmica linear (α) foram obtidos a partir do coeficiente angular do trecho central (200-350°C) da curva relativa à variação relativa de comprimento (dL/L_0) em função da temperatura. Para a ferrita impregnada, observou-se um aumento no valor de α, o que é favorável, pois reduz a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica da cerâmica e do substrato metálico. Por outro lado, a cobaltita impregnada apresentou uma diminuição no valor de α, o que não é desejável.

Essa redução na cobaltita pode estar associada à possível formação de óxido de titânio na superfície das amostras, mesmo com o uso de atmosfera inerte durante o processo de impregnação, o que pode afetar as propriedades térmicas do material.

A relação entre os coeficientes de dilatação térmica das cerâmicas e do substrato metálico, expressa por $\alpha_{cerâmica}/\alpha_{metal}$, é um parâmetro importante, sendo desejável que esta razão se aproxime o máximo possível de 1. Para a ferrita, essa relação melhorou significativamente, passando de 43,7% para 77,5%. Já para a cobaltita, a relação piorou, caindo de 92,9% para 70,3%, indicando que a impregnação não foi vantajosa para essa amostra em termos de compatibilidade térmica.

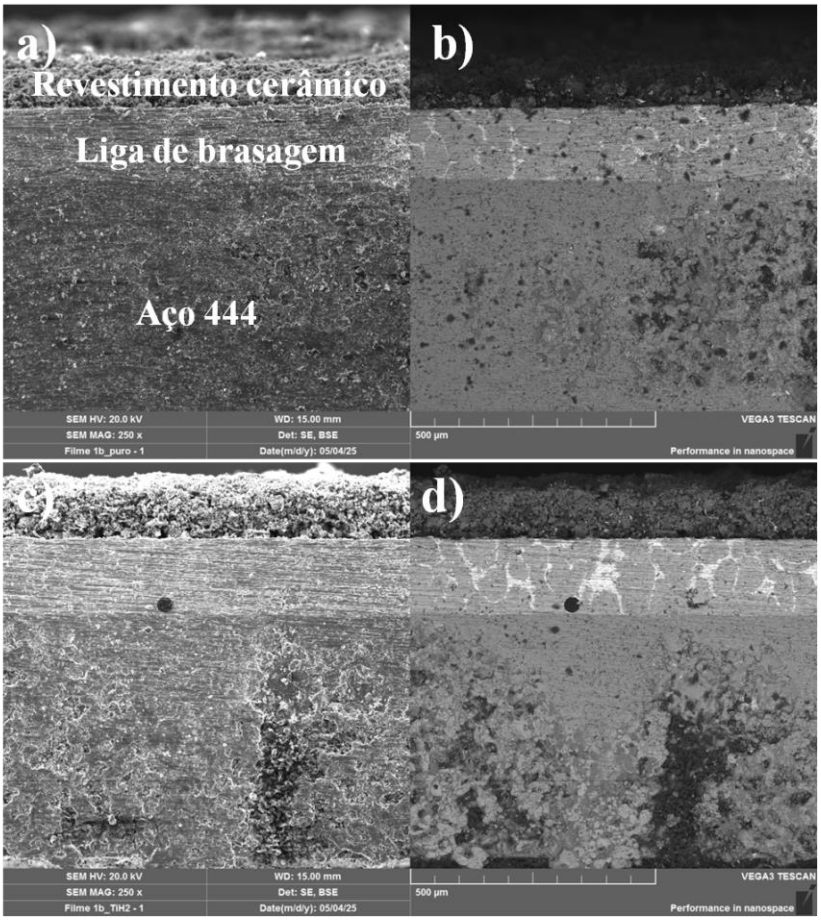
5.6 Análise dos filmes cerâmicos

Neste capítulo, são avaliadas as estruturas dos filmes cerâmicos depositados sobre os substratos metálicos. Realiza-se um comparativo entre os filmes das amostras 1b e 2b, tanto

impregnadas quanto sem impregnar, com o objetivo de investigar possíveis variações no mecanismo de colagem decorrentes do uso da cerâmica impregnada.

As micrografias da seção transversal, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons retroespalhados (BSE), para os filmes depositados e submetidos a tratamento térmico a 700 °C, podem ser visualizadas nas Figuras 53 e 54. Nessas imagens, é possível identificar claramente os três componentes do sistema: o substrato de aço inoxidável 444, a liga de brasagem e o filme cerâmico.

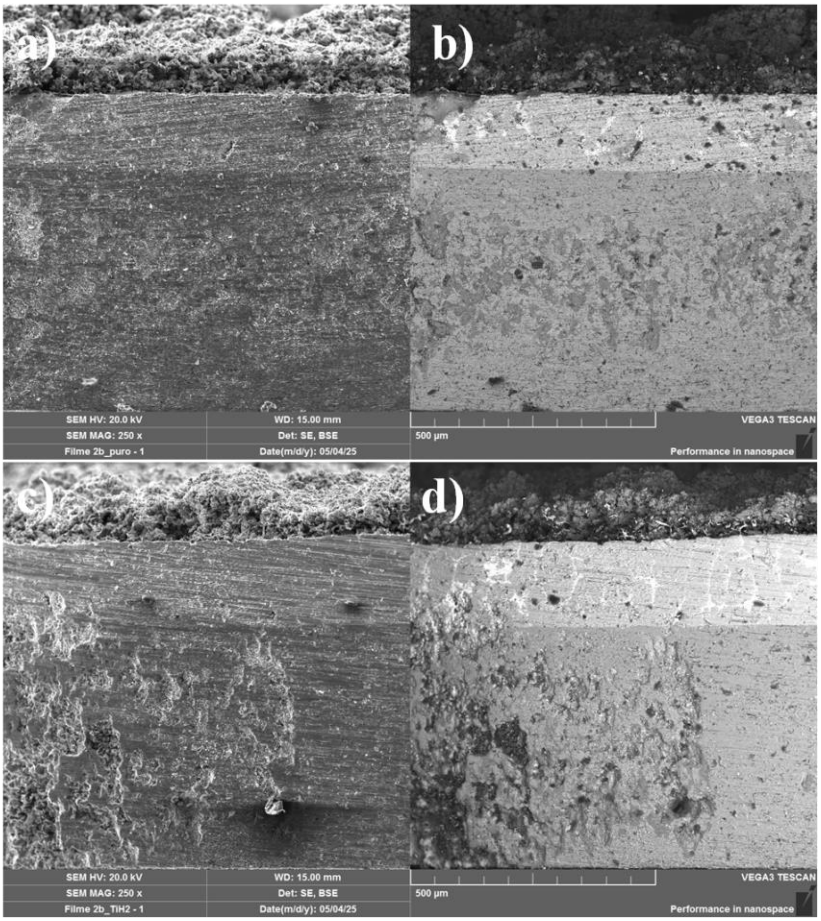
Figura 53. Micrografias da seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron secundário (a) e (c) e retroespalhado (b) e (d), das amostras: (a) e (b) 1b e (c) e (d)1b impregnada.



Fonte: Autor.

Em todas as amostras analisadas, observa-se que o filme cerâmico apresenta uma alta quantidade de poros, sem evidências visíveis de pontos efetivos de colagem entre o filme e a liga de brasagem, o que sugere desafios na adesão do filme ao substrato.

Figura 54. Micrografias da seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron secundário (a) e (c) e retroespalhado (b) e (d), das amostras: (a) e (b) 2b e (c) e (d)2b impregnada.



Fonte: Autor.

As micrografias da superfície dos filmes, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons retroespalhados, para os filmes depositados e tratados termicamente a 700 °C, estão apresentadas nas Figuras 55 e 56. Observa-se, a partir das imagens, uma redução na quantidade de poros nas amostras impregnadas, o que representa um aspecto positivo para a aplicação dos filmes como camadas protetoras.

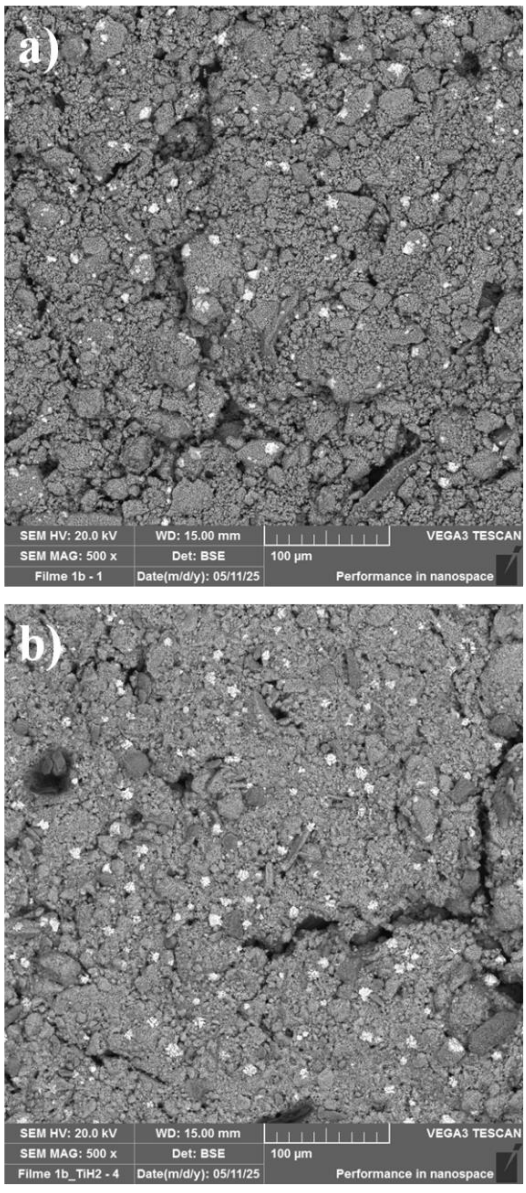
As amostras 1b e 1b impregnada (Figuras 55a e 55b) exibem pontos mais claros distribuídos por toda a superfície. As análises por EDS desses pontos revelaram elevada concentração de zinco, indicando que esses pontos correspondem à liga de brasagem que permeou o filme de forma pontual.

Por sua vez, as Figuras 56a e 56c não apresentam pontos de contraste evidentes. Contudo, as análises EDS realizadas na superfície dos filmes detectaram elementos característicos da liga

de brasagem, como mostrado nas imagens com maior aumento das respectivas áreas (Figuras 56b e 56d). Esse resultado sugere que a liga de brasagem está penetrando o filme de modo mais homogêneo nas amostras de cobaltita, em comparação com as amostras de ferrita.

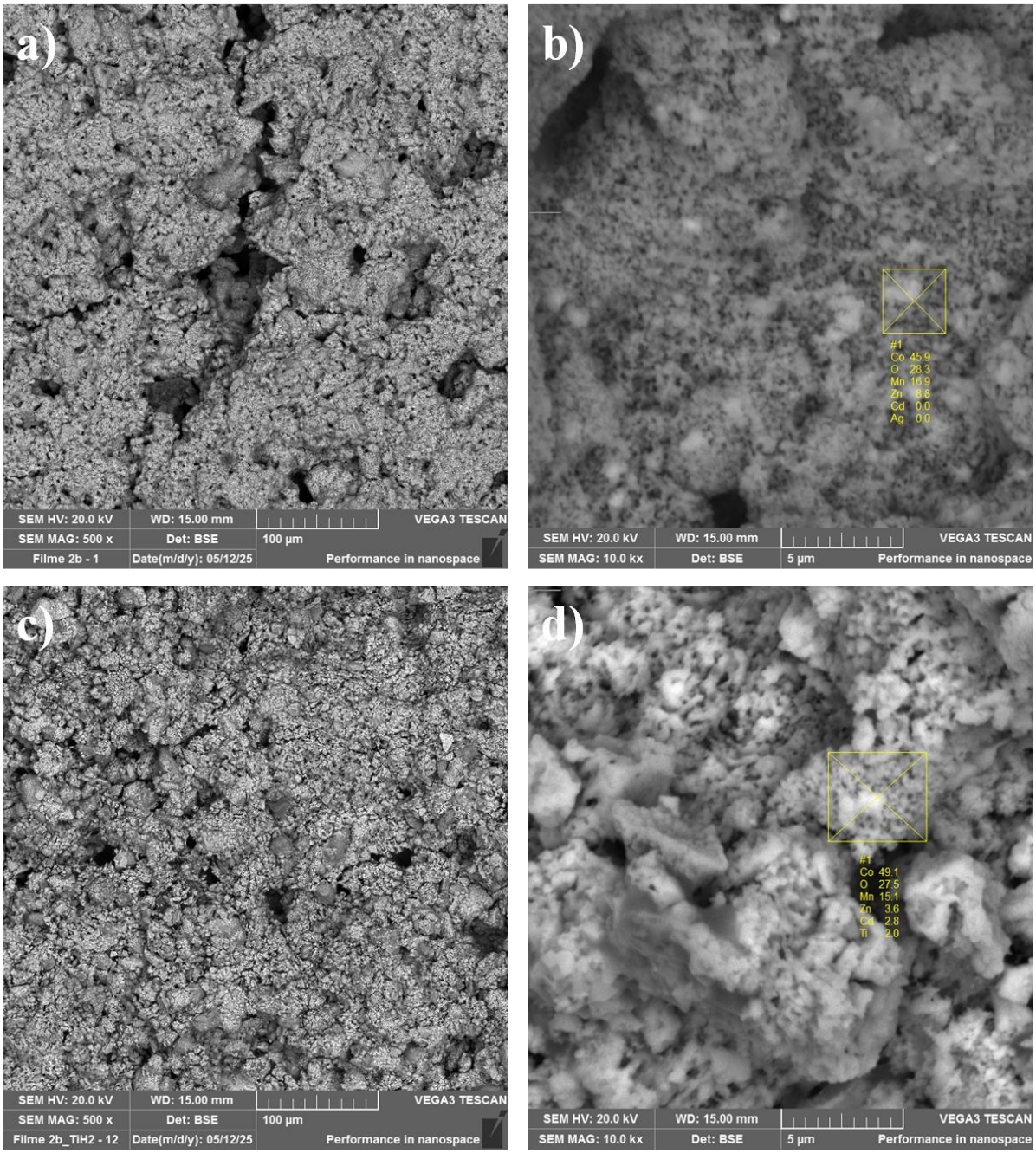
Importante destacar que a espessura do filme depositado é superior a um micrômetro, o que assegura que os elementos detectados nas análises EDS pertencem ao filme em si, sem influência direta da placa de liga de brasagem subjacente.

Figura 55. Micrografias da superfície do filme obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron retroespalhado, das amostras: (a) 1b e (b) 1b impregnada.



Fonte: Autor.

Figura 56. Micrografias da superfície do filme obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétron retroespalhado, das amostras: (a) 2b, (c) 2b impregnada. (b) 2b maior aumento e EDS, (d) 2b impregnada maior aumento e EDS.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

Os parâmetros de síntese adotados no presente trabalho mostraram-se insuficientes para a obtenção de uma única fase com estrutura espinélio nas cerâmicas estudadas, objetivo principal desta pesquisa. As análises por difração de raios X (DRX) evidenciaram a presença de fases resultantes de reações intermediárias. Isso está associado aos baixos valores de tempo e temperatura utilizados que não foram suficientes para promover reações completas, levando à permanência de fases intermediárias devido a valores de temperatura e tempo utilizados, que são relativamente baixos comparado aos utilizados em literaturas consultadas.

Tratamentos térmicos posteriores não foram capazes de garantir a formação da fase única desejada. Contudo, foram suficientes para transformar as fases presentes após a síntese em fases mais estáveis, por meio de reações de oxirredução e possíveis reações em estado sólido.

No que tange ao comportamento óptico, observou-se que, nas ferritas, o tempo de síntese é o parâmetro com maior influência, enquanto nas cobaltitas a temperatura exerce papel mais decisivo.

As análises térmicas realizadas foram efetivas para a definição dos tratamentos térmicos aplicados, buscando a obtenção de filmes mais densos. Os processos de sinterização iniciam-se por volta de 400 °C em ambas as cerâmicas, com maior densificação ocorrendo próximo de 1100 °C.

As medidas elétricas permitiram a seleção das condições que resultaram na menor resistividade para cada tipo de cerâmica. No caso das ferritas, o aumento do tamanho de grão e a consequente diminuição da quantidade de contornos de grão foram determinantes para a melhora da condutividade. A amostra de ferrita sintetizada em 130°C/5 min apresentou o maior tamanho médio de grão ($6{,}7 \pm 2{,}7$ μm) e a maior condutividade elétrica (669,7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 200°C) entre as ferritas. Já nas cobaltitas, a resistividade esteve fortemente relacionada aos mecanismos referentes ao grão, destacando-se a amostra sintetizada em 130°C/5 min, que apresentou a maior condutividade (6513,7 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ a 200°C) e a menor resistência intragrão.

O processo de impregnação via úmida, utilizando TiH_2 como fonte metálica, mostrou-se viável para ambas as cerâmicas. Entretanto, a impregnação não resultou em aumento do coeficiente de dilatação térmica das cerâmicas. A razão metal/cerâmica adotada (1:10) dificultou o processo de sinterização, elevando a porosidade e reduzindo a densificação dos filmes. Isso acarretou também no aumento da resistividade nas amostras impregnadas.

O uso da liga de brasagem, com ponto de fusão em torno de 700 °C, limitou a temperatura de tratamento térmico, o que prejudicou o alcance de uma maior densificação dos filmes e a formação de pontos efetivos de colagem metal/cerâmica, tanto para as amostras impregnadas quanto para as não impregnadas. Observou-se que a cobaltita, independentemente da impregnação, apresentou sinais de uma interação mais homogênea com a liga de brasagem. Devido à porosidade, os filmes cerâmicos na condição final alcançada não se mostram aplicáveis para interconectores em PaCOS.

De modo geral, a técnica de impregnação metálica utilizada revelou-se promissora para a metalização de cerâmicas, abrindo perspectivas para futuros estudos de junção metal/cerâmica.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar processo de impregnação metálica utilizando relações metal/cerâmica menores;
- Avaliar a influência da relação metal/cerâmica na sinterabilidade da cerâmica;
- Avaliar, por ensaios de oxidação, a eficiência de filmes cerâmicos obtidos por brasagem indireta;
- Buscar novas técnicas para melhorar a dispersão do elemento metálico na impregnação;
- Testar sistema utilizando ligas de brasagem com maior temperatura de trabalho;
- Avaliar propriedades óticas das cerâmicas obtidas para aplicações fotossensíveis.

7 REFERÊNCIAS

ABU, M. J.; MARZUKI, N.; AIN, M. F.; MOHAMED, J. J.; AHMAD, Z. A. The effects of sintered sample thickness on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics prepared at 1000–1100 °C in air, **Ceramics International**, Volume 45, Issue 12, 2019, Pages 14652-14662.

ACCHAR,W., BARRETO, L. S., PAES JUNIOR, H. R., CRUZ, C. R., FEISTAUER, E. E. $LaCrO_3$ Composite Coatings for AISI 444 Stainless Steel Solid Oxide FuelCell Interconnects. **Materials Research**. 2012; 15(6): 1064-1069.

AGRAWAL, K.; BEHERA, B.; SAHOO, S. C.; ROUT, S. K.; KUMAR, A.; PRADHAN, D. K.; DAS, P. R. Dielectric, ferroelectric, magnetic and electrical properties of Sm-doped $GaFeO_3$. **Appl. Phys**. *A* 128, 156 (2022).

AGUSU, L.; ALIMIN; AHMAD, L. O.; FIRIHU1, M. Z.; MITSUDO, S.; KIKUCHI, H. Crystal and microstructure of $MnFe_2O_4$ synthesized by ceramic method using manganese ore and iron sand as rawmaterials. 9th InternationalConferenceonPhysicsand Its Applications (ICOPIA). **IOP Conf. Series: JournalofPhysics: Conf. Series** 1153 (2019) 012056.

AKHLAGHI, N.; NAJAFPOUR-DARZI, G. Manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) Nanoparticles: From synthesis to application -A review. **Journalof Industrial and Engineering Chemistry** 103 (2021) 292–304.

ALHADDAD, M.; MOHAMED, R. M.; MAHMOUD, M. H. H. Promoting Visible Light Generation of Hydrogen Using a Sol−Gel-Prepared $MnCo_2O_4$@g‑C3N4 p−n Heterojunction Photocatalyst. **ACS Omega** 2021, 6, 8717−8725.

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. "Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, componentes e configurações. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 1, 189-197, 2007.

ANDERSON, H.U., TIETZ, F. "Interconnects," in **High Temperature Solid Oxide FuelCells: Fundamentals, Design and Applications**, S. C. Singhaland K. Kendall, Eds. Elsevier Science, pp. 173–195, 2003.

ANGOTZI, M . S; MAMELI, V.; ZÁKUTNÁ, D.; RUSTA, N.; CANNAS, C. On the thermal and hydrothermal stability of spinel iron oxide nanoparticles as single and core-shell hard-soft phases, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 940, 2023, 168909, ISSN 0925-8388.

APELT, S.; ZHANG, Y.; ZHU, J.H.; LEYENS, C. Electrodeposition of Co–Mn3O4 composite coatings. **Surface & Coatings Technology** 280 (2015) 208–215.

ARAUJO, H. E.; DE SOUZA, D. P. F. Condutividade elétrica de CeO2-10 mol% Gd2O3 - x mol% Sm2O3 (0 < x < 2). **Cerâmica 59**, Jun 2013 (350).

ASM Committee. Corrosion: fundamentals, testing, andprotection. ASM Handbook. v. 13A, 2003.

BASHIR, M. B. A.; SAID, S. M.; SABRI, M. F. M.; SHNAWAH, D. A.; ELSHEIKH, M. H. Recent advances on Mg2Si1−xSnx materials for thermoelectric generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 37, 2014, Pages 569-584, ISSN 1364-0321.

BASTIDAS, D.M. High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells. **REVISTA DE METALURGIA**, 42 (6) NOVIEMBRE-DICIEMBRE, 425-443, 2006.

BATOO, K. M. Study of dielectric and impedance properties of Mn ferrites, **Physica B: Condensed Matter**, Volume 406, Issue 3, 2011, Pages 382-387, ISSN 0921-4526.

BIANCO, M., LINDER, M., LARRING, Y., GRECO, F.; HERLE, J. V. "Lifetime Issues for Solid Oxide FuelCell Interconnects" **in: Solid Oxide FuelCell Lifetime and Reliability: Critical Challenges in FuelCells,** 1st ed., N. P. Brandon, P. Boldrin, and E. Ruiz-Trejo, Eds. Elsevier Ltd, pp. 121–144, 2017.

BIANCO, M.; OUWELTJES, J. P.; HERLE, J. V. Degradation analysis of commercial InterConnect materials for solid oxide fuelcells in stacks operated up to 18000 hours. **International journal of hydrogenenergy**44 (2019) 31406 e 31422.

BIANCO, M.; POITEL, S.; HONG, J. E.; YANG, S.; WANG, Z. J.; WILLINGER, M.; WILCKENS, R. S.; HERLE, J. V. Corrosion behaviour of nitride ferritic stainless steels for use in solid oxide fuel cell devices. **Corrosion Science** 165 (2020) 108414.

BOILY, J.-F.; FELMY, A. R. On the Protonation of Oxo- and Hydroxo-Groups of the Goethite (α-FeOOH) Surface: A FTIR Spectroscopic Investigation of Surface O–H Stretching Vibrations. **Geochim. Cosmochim.** Ac. 2008, 72 (14), 3338–3357.

BORETIUS, M.; LUGSCHEIDER, E.; TILLMANN, W. Fügen von Hochleistungskeramik: Verfahren-Auslegung-Prüfung Anwendung. VDI- Verlag GmbH, Düsseldorf (1995) in **German.**

BRAGG W. H., The structure of spinel group of crystals. **Philos Mag.**, 30 (176) (1915) 305-315.

BRYLEWSKI, T., KUCZA, W., ADAMCZYK, A., KRUK, A., STYGAR, M., BOBRUK, M., DĄBROWA, J. Microstructure and electrical properties of $Mn1+XCo_{2-X}O_4$ ($0 \leq x \leq 1,5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes. **Ceramics International**. 40, (2014), 13873 – 13882.

BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; PRZYBYLSKI, K. Application of Fe – 16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuelcell. **Solid State Ionics**, 143 131 – 150 (2001).

CALLISTER JR., W.D.; RETHWISCH, D.G. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 5. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

CHANG, K; FENG, W.; CHEN, L.-Q. Effect of second-phase particle morphology on grain growth kinetics, **Acta Materialia**, Volume 57, Issue 17, 2009, Pages 5229-5236, ISSN 1359-6454.

CHEN, G.; LISS, K.D. AUCHTERLONIE, G., TANG, H.; CAO, P. Dehydrogenation and Sintering of TiH_2: An *In Situ* Study. **Metall Mater Trans A** 48, 2949–2959 (2017).

CHEN, X.; CAI, S.; YU, E.; LI, J.; CHEN, J.; JIA, H. Photothermocatalytic performance of ACo_2O_4 type spinel with light-enhanced mobilizable active oxygen species for toluene oxidation, **Applied Surface Science**, Volume 484, 2019, Pages 479-488, ISSN 0169-4332.

CHEN, Z.; JIANG, Q.; TONG, J.; YANG, M.; JIANG, Z.; LI, C. Influences of morphology and structure on Mn-based multi-step thermochemical H2O splittingcycle, **Solar Energy**, Volume 129, 2016, Pages 236-243, ISSN 0038-092X.

CHENG, F.; SUN, J. Fabrication of a double-layered Co-Mn-O spinel coating on stainless steel via the double glow plasma alloying process and peroxidation treatment as SOFC InterConnect**. International journal of hydrogen energy** 44 (2019) 18415 e 18424.

CHERNOZEM, P. V.; URAKOVA, A.; KOPTSEV, D. A.; SURMENEVA, M. A.; WAGNER, D. V.; GERASIMOV, E. Y.; ROMANYUK, K. N.; KHOLKIN, A. L.; CHERNOZEM, R. V.; SURMENEV, R. A. Ultrafast in situ microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanorod sand soft magnetic colloidal nanoparticles based on $MnFe_2O_4$, **Ceramics International**, Volume 50, Issue 10, 2024, Pages 17380-17392, ISSN 0272-8842.

CHIDAMBARAM, P.R.; EDWARDS, G.R.; OLSON, D.L. A Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces. **Metallurgicaltransactions b** volume 23b, april 1992—215.

CHIU, Y. T.; LIN, C. K. Effects of Nb and W additionson high-temperature creep properties of ferritic stainless steels for solid oxide fuelcell interconnect. **Journal of Power Sources** 198 (2012) 149–157.

COMPEÁN-JASSO, M.E.; RUIZ, F.; MARTÍNEZ, J.R.; HERRERA-GÓMEZ, A. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis, **Materials Letters**, Volume 62, Issue 27, 2008, Pages 4248-4250, ISSN 0167-577X.

DA CONCEIÇÃO, L.. **Filmes cerâmicos a base de La0,7Sr0,3MnO3 depositados em ligas de Fe-Cr aplicadas como interconector de Célula a Combustível de Óxido Sólido**. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, 2012. RJ, 198 p.

DA COSTA, G. M.; NOVACK, K. M.; ELIAS, M. M. C.; DA CUNHA, C. C. R. F. Determinação dos teores de água em minérios de ferro e de manganês. Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, **14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro**, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

DA TRINDADE, L.G.; HATA, G.Y.; SOUZA, J.C.; SOARES, M. R. S.; LEITE, E. R.; PEREIRA, E. C.; LONGO, E; MAZZO, T. M. Preparation and characterization of hematite nanoparticles-decorated zinc oxide particles (ZnO/Fe_2O_3) as photoelectrodes for solar cell applications. **J Mater Sci** 55, 2923–2936 (2020).

DANIELEWSKi, M. Introduction to Fundamentals of Corrosion in Gases, Corrosion: Fundamentals, **Testing, and Protection, Vol 13A**, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 87–89.

DENG N.; ZHAO J.; YANG L.; ZHENG Z. Effects of Brazing Technology on Hermeticity of Alumina Ceramic-Metal Joint Used in Nuclear Power Plants. **Front. Mater.** (2021) 7:580938.

DEVI, E. C.; SOIBAM, I. Structural and optical characterization of $MnFe_2O_4$ nanoparticles. **Advanced Materials Proceedings** (2017), 2(2), 93-96.

DHAHRI, E.; BARILLÉ, R.; COSTA, B. F. O.; KHIROUNI, K. High electrical conductivity at room temperature of $MnCo_2O_4$ cobaltite spinel prepared by sol–gel method. *J Mater Sci:* **Mater Electron 32**, 1221–1232 (2021).

DU, X.; SUN, J.; WU, R.; BAO, E.; XU, C.; CHEN, H. Uniform $MnCo_2O_{4.5}$ porous nanowires and quasicubes for hybrid supercapacitors with excellent electrochemical performances. **Nanoscale Adv.**, 2021, 3, 4447–4458

DUAN, F.H.; NAUNHEIM, Y.; SCHUH, C.A.; LI, Y. Breakdown of the Hall-Petch relationship in extremely fine nanograined body-centered cubic Mo alloys, **Acta Materialia**, Volume 213, 2021, 116950.

EBRAHIMIFAR H, ZANDRAHIMI M. Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications. **Surface and Coatings Technology.** 2011;206(1):75-81.

EKLUND, J.; JÖNSSON, B,; PERSDOTTER, A.; LISKE, J.; SVENSSON, J. E.; JONSSON, T. The influence of silicon on the corrosion properties of FeCrAl model alloys in oxidizing environments at 600 °C. **Corrosion Science** 144 (2018) 266–276.

FANG Y., WU C., DUAN X., WANG S. (2011) High-temperature oxidation process analysis of $MnCo_2O_4$ coating on $Fe_{21}Cr$ alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**. 36: 5611-5616.

FEDOTOV, A.K.; PRISCHEPA, S.L.; FEDOTOVA, J.A.; BAYEV, V.G.; RONASSI, A.A.; KOMISSAROV, I.V.; KOVALCHUK, N.G.; VOROBYOVA, S.A.; IVASHKEVICH, O.A. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 117, 2020, 113790.

FERGUS, J. W. Metallic interconnects for solid oxide fuelcells. **Materials Science and Engineering A** 397 (2005) 271–283.

FERREIRA, E. C. L.; QUADROS, F. M.; DE SOUZA, J. P. I.; TANAKA, A. A. Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva. **Quim. nova**, vol. 33, no. 6, 1313-1319, 2010.

FILHO, F.M.; FILHO, J.S. **Apostila de metrologia.** Rio de Janeiro: 2009.

FONTANA, S.; AMENDOLA, R.; CHEVALIER, S.; PICCARDO, P.; CABOCHE, G.; VIVIANI, M.; MOLINS, R.; SENNOUR, M. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. **Journal of Power Sources** 171 (2007) 652–662.

GAMBINO, L. V. **Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coatings: Mechanisms Behind Structure and Property Change During Reaction Layer Formation** (2015). Tese de Doutorado - Gothenburg, Sweden, Department of Chemistry and Chemical Engineering Chalmers Universityof Technology, 90p.

GENTIL, V. (2003) **Corrosão.** 3a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 392p.

GERMAN, R. M., SURI, P., PARK, S. J. Review: liquid phase sintering, **J Mater. Sci**. 2009.

GHOSH, S.; ROY, S.; BARDHAN, S.; KHATUA, N.; BHOWAL, B.; CHANDA, D. K; DAS, S.; MONDAL, D.; BASU, R.; DAS, S. Effect of Size Fraction at ion on Purity, Thermal Stability and Electrical Properties of Natural Hematite. **J. Electron. Mater**. 50, 3836–3845 (2021).

GNEBER, M. Y. ; MESSOUDI, I. E. J. ; DHAHRI, R. ; SAHNOUNE, F. ; JEMMALI, M. ; HUSSEIN, M. ; DHAHRI, E. ; COSTA, B. F. O. Investigation of variable range hopping and dielectric relaxation in $GdCrO_3$ orthochromite perovskites, (Paper) **RSC Adv.**, 2024, 14, 36161-36172.

GONÇALVES, S.L.A.; GARCIA, E.M.; TAROCO, H.A.; MATENCIO, T. Eletrodeposição de ligas Mn-Co em aço inoxidável ferrítico AISI 430 a partir da reciclagem de baterias íon-Li: aplicação em interconectores das PaCOS. **Revista Matéria**, v.26, n.4, 2021.

GULATI, S. Influence Of Dopants Fe^{2+}And Yb^{3+}OnStructuralAndOptical Properties Of $MnFe_2O_4$ Nanoparticles. **IOSR JournalOf Applied Physics** (IOSR-JAP) e-ISSN: 2278-4861.Volume 15, Issue 3 Ser. I (May. – June. 2023), PP 01-09.

GRZEBIELUCKA, E. C.; MONTEIRO, J. F. H. L.; DE SOUZA, E. C. F.; BORGES, C. P. F.; DE ANDRADE, A. V. C.; CORDONCILLO, E.; BELTRÁN-MIR, H.; ANTUNES, S. R. M. Improvement in varistor properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics by chromium addition, **Journal of Materials Science & Technology**, Volume 41, 2020, Pages 12-20.

GUAITOLINI, STÉFANI V.M.; FARDIN, JUSSARA F. FuelCells: History (Short Remind), PrinciplesofOperation, Main Features, and Applications. **In: ImeneYahyaoui. (Org.). Advances in RenewableEnergiesand Power Technologies.** 1ed.: Elsevier, 2018, v. 2, p. 123-150.

GUIMARÃES, R. F.; FIGUEIREDO, N. C.; PINHEIRO, V. M.; DE MIRANDA, H. C.; DE ABREU, H. F. G. Influência do Teor de Mo na Microestrutura de Ligas Fe_9Cr_xMo. **Soldag. insp.** São Paulo, Vol. 15, No. 4, p.254-264, Out/Dez 2010.

GUNDUZ, K. O.; CHYRKIN, A.; GOEBEL, C.; HANSEN, L.; HJORTH, O.; SVENSSON, J. E.; FROITZHEIM, J. The effect of hydrogen on the breakdown of the protective oxide scale in solid oxide fuelcell interconnects. **Corrosion Science** 179 (2021) 109112.

GUPTA, V.; BAMZAI, K.K.; KOTRU, P.N.; WANKLYN, B.M. Dielectric properties, ac conductivity and thermal behaviour of flux grown cadmium titanate crystals, **Mater. Sci. Eng. B**, Volume 130, Issues 1–3, 2006, Pages 163-172.

HASSAN, M.A., MAMAT, O. B., MEHDI, M. Review: Influence of alloy addition and spinel coatings on Cr-based metallic interconnects of solid oxide fuel cells. **International journal of hydrogen energy** 45 (2020) 25191 e 25209.

HE, X.; DENG, G.; XU, H.; ZHANG, Z.; MAO, H. Enhanced electrical conductivity and antibacterial properties of bacterial cellulose composite membrane decorated with hydroxypropyl-β-cyclodextrin/magneticparticle/alpha-lipoicacid/nano silver, **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 300,2025,140281.

HOU, P. Y.; STRINGER, J. The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. **Materials Science and Engineering A** 202 (1995) 1-10.

HSU, C., YEH, A., SHONG, W.; LIU, C. K. Development of advanced metallic alloys for solid oxide fuel cell interconnector application. **J. Alloys Compd**, v. 656, pp. 903–911, Jan., 2016.

HWANG, H.; CHOI, G.M. The effects of LSM coating on 444 stainless steel as SOFC interconnect. **J Electroceram** (2009) 22:67–72.

IVANOV, V. K.; SHAPOREV, A. S.; SHARIKOV, F. Y.; BARANCHIKOV, A. Y. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystal line ZnO photocatalysts. **Superlattices and Microstructures** 42 (2007) 421–424.

JABLONSKI, P. D.; SEARS, J. S. The impact of alloy chemistry on the formation of a silicon-rich subscale on two classes of ferritic steels. **Journal of Power Sources** 228 (2013) 141 e 150.

JACINTHA, A. M.; UMAPATHY, V.; NEERAJA, P.; RAJKUMAR, S. R. J. Synthesis and comparative studies of $MnFe_2O_4$ nanoparticles with different natural polymers by sol–gel method: structural, morphological, optical, magnetic, catalytic and biological activities. **J Nanostruct Chem 7**, (2017) 375–387

JADHAV,C.H.; PISAL, K.B.; CHAVAN, A.R.; PATIL, S.M.; PATIL, P.B.; PAGARE, P.K. Electrochemical supercapacitive performance study of spray pyrolyzed cobalt oxide film. **Materials Today: Proceedings**, Volume 43, Part 4, 2021, Pages 2742-2746.

JAYASUBRAMANIYAN, S.; BALASUNDARI, S.; RAYJADA, P. A.; KUMAR, R. A.; SATYANARAYANA, N.; MURALIDHARAN, P. Enhanced electrochemical performance of MnCo2O4 nanorods synthesized via microwave hydrothermal method for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** (2018).

JIA, C.; WANG, Y.; MOLIN, S.; ZHANG, Y.; CHEN, M.; HAN, M. High temperature oxidation behavior of SUS430 SOFC interconnects with Mn-Co spinel coating in air. **Journal of Alloys and Compounds** 787 (2019) 1327-1335.

JIANG, S.P., CHEN, X. Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuelcells e A review. **International journal of hydrogen energy 39** (2014) 505 e 531.

JOHNSON C, GEMMEN R, ORLOVSKAYA N. Nano-structured self assembled LaCrO3 thinfilm deposited by RF-magnetron sputtering on a stainless-steel interconnect material. **Compos Part B Eng** 2004;35:167e72.

JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processingand Properties, vol. 1-2, pp. 187 - 264, Elsevier Inc., Nov 2003.

JUNWEI, W; (2002) Dissertação de mestrado. **SOFC metallic Interconnect Introduction.** West Virginia University/Mechanical Aerospace Engineering.

KHANNA, A. S. **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. ASM international, 2002.

KIM, W.; SUH, C-Y; CHO, S-W; ROH, K-M; KWON, H.; SONG, K.; SHON, I-J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique, **Talanta**, Volume 94, 2012, Pages 348-352, ISSN 0039-9140.

KOGULAKRISHNAN, K.; NITHIYANANTHAM, S.; MOHAN, R.; GIRIDHARAN, N. V.; SILAMBARASAN, S.; VENKADESH, A.; LATHA, V.; GUNASEKARAN, B.; PALANIAPPAN, L. Structural, electrical and magnetic studies on Zn doped MnFe2O4 nanoparticles with via Sol-Gel approach, **Journal of Molecular Structure**, Volume 1321, Part 5, 2025, 140026, ISSN 0022-2860.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition. **Ceramics International 36** (2010) 1165–116.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q.H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Mater. Res. Bull**. 1992, 27, 1393–1405.

KUMAR, V.; SHARMA, S. K.; SHARMA, T. P.; Singh, v. *Band gap* determination in thick films from reflectance measurements, **OpticalMaterials**, Volume 12, Issue 1, 1999, Pages 115-119, ISSN 0925-3467.

KUNDU, S., SARKAR, T. & BHATTACHARJEE, A. Dielectric and electrical characterization of hematite (α-Fe_2O_3) nanomaterials synthesized by thermal decomposition of iron (III)citrate. **Appl. Phys.** ***A*** 129, 723 (2023).

KWON, J.; KIM, J.-H.; KANG, S.-H.; CHOI, C.-J.; RAJESH, J. A.; Ahn, k.-s. Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel AB_2O_4 type $MnFe_2O_4$ nanocrystallite sand their electrochemical performance, **Applied Surface Science**, Volume 413, 2017, Pages 83-91, ISSN 0169-4332.

LAGERBOM, J.; VARIS, T.; PURANEN, J.; PIHLATIE, M.; HIMANEN, O.; SAARINEN, V.; KIVIAHO, J.; TURUNEN, E. $Mnco_2o_4$ spinel chromium barrier coatigns coatings for sofc

interconnect by hvof. 9th Liege Conference: **Materials for Advanced Power Engineering** 2010. editedby J. Leco mte-Beckers, Q. Contrepois, T. Beck and B. Kuhn.

LEE, K.; YOON, K.; KANG, J.; LEE, S.; BAE, J. Evaluationof Ag-doped $(MnCo)_3O_4$spinel as a solid oxide fuel cell metallic interconnect coating material. **International Journal of Hydrogen Energy**Volume 42, Issue 49, 7 December 2017, Pages 29511- 29517.

LEONG, K. H.; GAN, B. L.; IBRAHIM, S.; SARAVANAN, P. Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO_2 photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds, **Applied Surface Science**, Volume 319, 2014, Pages 128-135, ISSN 0169-4332.

LI, J.; XIONG, C.; LI, J.; YAN, D.; PU, J.; CHI, B.; JIAN, L. Investigation of $MnCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$ spinel coated SUS430 interconnect alloy for preventing chr omium vaporization in intermediate temperature solid oxide fuel cell**. International journal of hydrogen energy** 42 (2017) 16752 e 16759.

LI, W.; LIANG, X.; AN, P.; FENG, X.; TAN, W.; QIU, G.; YIN, H.; LIU; F. Mechanisms on the morphology variation of hematite crystalsby Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities. **Sci Rep** 6, 35960 (2016).

LI, Y.; SONG, J.; ZHU, J.; LI, Y.; YANG, W. (Co, Mn)3O4 Spinel Coating for Protecting Metallic Interconnects Thermally Converted from an Electro-Codeposited Co-Mn3O4 Composite Coating. **Hindawi Advances in Materials Science and Engineering** Volume 2018, Article ID 9691856, 8 pages.

LIAO, F.; HAN, X.; ZHANG, Y.; HAN, X.; XU, C.; CHEN, H. Hydrothermal synthesis of mesoporous $MnCo_2O_4/CoCo_2O_4$ ellipsoid-like microstructures for high-performance electrochemical supercapacitors, **Ceramics International**, Volume 45, Issue 6, 2019, Pages 7244-7252, ISSN 0272-8842.

LIM D.P., LIM D.S., OH J.S., LYO I.W. (2005) Influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ coatingon SOFC metallic interconnector. **Surface &Coatings Technology.** 200:1248-1251.

LIN, C. K.; CHEN, K. Y.; WU, S. H.; SHIU, W. H.; LIU, C. K.; LEE, R. Y. Mechanical durability of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant/ steel interconnect joint under thermo-mechanical cycling. **Renewable Energy** 138 (2019) 1205-1213.

LIN, Y.-H.; LI, M.; NAN, C.-W.; LI, J.; WU, J.; HE, J. Grain and grain boundary effects in high-permittivity dielectric NiO-based ceramics. **Appl. Phys. Lett**. 89, (2006) 032907.

LIU, B., LIU, C., CHENG, D., HE, R., YANG, S. Pulsed high energy density plasma processing silicon surface, **ThinSolid Films**, 2001.

LIU, C.; WANG, J.; TIAN, J.; XIANG, L. Synthesis and Surface Characterization of γ-MnO2 Nanostructures. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials**, Volume 2013, Article ID 389634, 6 pages.

LIU, G.W.; QIAO, G.J.; WANG, H.J.; YANG, J.F.; LU, T.J. Pressure less brazing of zirconia to stainless-steel with Ag–Cu filler metal and TiH_2 powder. **Journal of the European Ceramic Society** 28 (2008) 2701–2708.

LIU, Y.; LIN, Y.; SHI, Z.; NAN, C-W; SHEN, Z. Preparation of Ca3Co4O9 and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, 2005, p. 1337–1340.

LOGINOV, P.A.; SIDORENKO, D.A.; SHVYNDINA, N.V.; SVIRIDOVA, T.A.; CHURYUMOV, A.Y.; LEVASHOV, E.A. Effectof Ti and TiH_2 doping on mechanical and adhesive properties of Fe-Co-Ni binder to diamond in cutting tools. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials** 79 (2019) 69–78.

MA, M.; WANG, L.; TANG, B.; LYU, P.; XIANG, W.; WANG, Y.; TAN, X. Kinetics of hydrogen desorption from titanium hydride under isothermal conditions, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 43, Issue 3, 2018, Pages 1577-1586, ISSN 0360-3199.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**, Theory Experiment and Applications. 2ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos.** Tese – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas. Belo Horizonte, 2008. MG, 190 p.

MAH, J. C.W.; MUCHTAR, A. SOMALU, M. R.; GHAZALI, M. J. Metallicinterconnects for solid oxide fuelcell: A review on protective coating and deposition techniques. **International jornal of hydrogen energy** 42 (2017) 9219-9229.

MALAFAIA, A. M. S. **Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo**. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2013.

MANDAL, B.; MITRA, P. Grain growth correlated complex impedance spectroscopy, modulus spectroscopy and carrier hopping mechanism in $MnCo_2O_4$: Influence of sintering temperature. **Materials Chemistry and Physics** 251 (2020) 123095.

MANNA, S.; CHAN, H.; GHOSH, A.; CHAKRABARTI, T.; SANKARANARAYANAN, S. KRS. Understanding and control of Zener pinning via phase field and ensemble learning, **Computational Materials Science**, Volume 229, 2023, 112384, ISSN 0927-0256.

MATHEW, S.; CHANDU, K.K.S.; HALDER, S.; POLUMATI, G.; CHAKRABORTY, C.; SAHATIYA, P.; PAL, S. Band alignmentand charge transport study of Au nanoparticles decorated over MoS_2/$MoSe_2$ hybrid heterostructure for plasmon enhanced photodetection, **Materials Science in Semiconductor Processing**, Volume 156, 2023, 107302, ISSN 1369-8001.

MAZALOVÁ, M.; VŠIANSKÁ, M.; PAVLŮ, J.; ŠOB, M. The Effect of Vacancieson Grain Boundary Segregation in Ferromagnetic fcc *Ni.* **Nanomaterials** 2020, 10, 691.

MINEIRO, S. L. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia ítria e parcialmente nanoestruturadas.** 140p. Tese (Doutorado em engenharia Aeronáutica e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- INPE, São José dos Campos, 2007.

MIR, F. A.; KHAN, N. Z.; PARVEZ, S. Recent advances and development in joining ceramics to metals. **Materials Today: Proceedings** 46 (2021) 6570–6575.

MITSUSHIMA, S.; GOLLAS, B.; HACKER, V. Chapter 1 – **Introduction. Fuel Cells and Hydrogen from Fundamentals to Applied Research**. 2018, Pages 1-13.

MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B. **Curso de Metalurgia da Soldagem.** Belo Horizonte: UFMG, 1992. 297p.

MOURÃO, A. A. C.**;** VIVALDINI, D. O.**;** SALVINI, V. R.**;** PANDOLFELLI, V. C. Fundamentos e análise de tintas refratárias de alta emissividade. **Cerâmica** 61, Jan-Mar 2015, (357).

MURUGADOSS, G.; SALLA, S.; KUMAR, M. R.; KANDHASAMY, N.; GARALLEH, H. A.; GARALEH, M.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. Decoration of ZnO surface with tin y sulfide-based nanoparticles for improve photocatalytic degradation efficiency, **Environmental Research**, Volume 220, 2023, 115171, ISSN 0013-9351.

NAGAMUTHU, S.; VIJAYAKUMAR, S.; LEE, S.-H.; RYU, K.-S. Hybrid supercapacitor devices based on $MnCo_2O_4$ as the positive electrode and $FeMn_2O_4$ as the negative electrode, **Applied Surface Science**, Volume 390, 2016, Pages 202-208, ISSN 0169-4332.

NAKAGOMI, F. **Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais de nanopartículas quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $ZnxCol\text{-}xFe_2O_4$**. Tese – Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Física. Brasília, 2013. DF, 92 p.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica** 55 (2009) 46-52.

NASCIMENTO, R.M.; MARTINELLI, A.E.; BUSCHINELLI, A.J.A.; SIGISMUND, E. Interface microstructure of alumina mechanically metallized with Ti brazed to Fe–Ni–Co using different fillers. **Materials Science andEngineering A** 466 (2007) 195–200.

NASCIMENTO, R.M.; MARTINELLI, A.E.; BUSCHINELLI. Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing. **Cerâmica** 49 (2003) 178–198.

NATESAN, K.; ZENG, Z. **Study of Metallic Materials for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications.** Work supportedat Nuclear Engineering Division the U.S. Departmentof Energy March 2009.

NIEWOLAK, L.; BLUM, L.; PETERS, R.; GRU¨NER, D.; QUADAKKERS, W.J. Behavior of Metallic Components During 4,000h Operationofan SOFC stackwith Carbon Containing Fuel Gas. **FUEL CELLS** 16,2016, No. 5, 600–610.

NISHIKAWA S., Structure of some crystals of the spinel group. **Proc. Math. Phys. Soc.** 8, Tokyo (1915) 199-209.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Quím. Nova** 36 (1) • 2013

OMAR, N.I.; TAN, K.H.; TAIB, H.; RAHMAN, H.A. Electrophoretic Deposited LSCF-SDCC-Ag Cathode Coating on Ferritic Stainless-Steel Interconnect for SOFC. **IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series**1082 (2018) 012028.

PAN, J.; FAN, Z.; YAN, D.; YANG, J.; PU, J.; CHI, B.; LI; J. The investigation of in-situ protection effect of $LaCo_{0.6}Ni_{0.4}O_3$- d cathode contact layer on high temperature oxidation of $Fe_{16}Cr$ alloy as solid oxide fuel cell interconnect. **Journal of Alloys and Compounds** 832 (2020) 154904.

PANDEY, S.; KUMAR, D.; PARKASH, O. Electrical impedance spectroscopy and structural characterization of liquid-phase sintered $ZnO–V_2O_5–Nb_2O_5$ varistor ceramics doped with MnO, **Ceramics International**, Volume 42, Issue 8, 2016, Pages 9686-9696, ISSN 0272-8842.

PANDITA, S.; TICKOO, R.; BAMZAI, K.K.; KOTRU, P.N. Dielectric characteristics of gel grown mixed rare earth (didymium) heptamolybdate crystals, **Mater. Sci. Eng. B**, Volume 87, Issue 2, 2001, Pages 122-129.

PARDINI, A. C. P. **Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar**. 2008. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PERUMAL, R.; SELZER, M.; NESTLER, B. Concurrent grain growth and coarsening of two-phase microstructures; large scale phase-field study, **Computational Materials Science**, Volume 159, 2019, Pages 160-176, ISSN 0927-0256.

PHILIBERT, J. Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids. Les Editions de Phisique, 1991.

PICCARDO, P.; AMENDOLA, R. SOFC's interconnects materials development, in: Int. Work. **Innovations SOFCs**, 2009, pp. 189-194.

PIMENTA, J. S.; BUSCHINELLI, A. J. A.; DO NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; REMMEL, J. União de zircônia mecanicamente metalizada com titânio. **Cerâmica** 56 (2010) 212-221.

POSNJAK, E.; BARTH, T. A New Typeof Crystal Fine-Structure: Lithium Ferrite (Li2O ·Fe2O3). **Physical Review** 38 (12), 1931 (December): 2234–2239.

QU, W.; JIAN, L.; HILL, J. M.; IVEY, D. G. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. **Journal of Power Sources** 153 (2006) 114–124.

RADY, K. E.; EL-SALAM, A. R. A.; ELFADALY, E. A.; ALY, M. H. Role of Mn^{2+} ion in the optimization of the structural and dielectric properties of Co–Zn ferrite. **Appl. Phys. A** 129, 245 (2023).

REDDY, M.J.; SVENSSON, J. E.; FROITZHEIM, J. Evaluating candidate materials for balance of plant components in SOFC: Oxidation and Cr evaporation properties. **Corrosion Science** 190 (2021) 109671.

RIBEIRO, V. A. DOS S.; DE OLIVEIRA, V. D.; RUBINGUER, R. M.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONÇA, C. S. DE P. Síntese, caracterização magnética e elétrica da ferrita de aluminato de cobre. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, e31210817314, 2021.

RUIZ J. L.; CÁRDENAS L. C.; BECERRIL E. B.; MORELOS, V. H. L. Production, characterization, and mechanical evaluation of dissimilar metal/ceramic joints. **Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry.InTech, Croatia**. 2011: p. 205–24.

SA'AIDI, A. F.; FARRAHNOOR, A.; ZUHAILAWATI, H. Influence of processing parameters on dehydrogenation of TiH_2 in the preparation of Ti–Nb: A review, **Heliyon**, Volume 8, Issue 11, 2022, e11602, ISSN 2405-8440.

SANAD, M.M.S.; YOUSEF, A. K.; RASHAD, M.M.; NAGGAR, A.H.; EL-SAYED, A.Y. Robust and facile strategy for tailoring $CoMn_2O_4$ and $MnCo_2O_4$ structures as high-capacity anodes for Li-ions batteries. **Physica B** 579 (2020) 411889.

SANDIM, H. R. Z.; MORANTE, B. V.; SUZUKI, P. A. Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using in situ High-temperature X-ray Diffraction (HTXRD). **Materials Research**, Vol. 8, No. 3, 293-297, 2005.

SARAVANAKUMAR, B.; RAVI, G.; GANESH, V.; GUDURU, R. K.; YUVAKKUMAR, R. $MnCo_2O_4$ nanosphere synthesis for electrochemical applications. **Materials Science for Energy Technologies.** Volume 2, Issue 1, April 2019, Pages 130-138.

SEO, H. S.; JIN, G.; JUN, J. H.; KIM, D. H.; KIM, K. Y. Effect of reactive elements on oxidation behaviour of $Fe_{22}Cr_{0.5}Mn$ ferritic stainless steel for a solid oxide fuelcell InterConnect. **Journalof Power Sources** 178 (2008) 1–8.

SHAIGAN, N; QU, W.; IVEY, D. G.; CHEN, W. A review of recent progress in coatings, surface modification sand alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless-steel interconnects. **Journalof Power Sources** 195 (2010) 1529–1542.

SHARMA, A. D.; MUKHOPADHYAY, J.; BASU, R. N. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $MnCo_2O_4$- Spinel for Protective Coating Application in SOFC. **ECS Transactions**, 35 (1) 2509-2517 (2011).

SILVA, C. C.; FARIAS, J. P.; MIRANDA, H. C.; GUIMARÃES, H. F.; MENEZES, J. W. A.; NETO, M. A. M. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds. **Materials characterization** 59 (2008) 528 – 533.

SILVA, C. G.; JUÁREZ, R; MARINO, T; MOLINARI, R; GARCÍA, H. Influence of Excitation Wavelength (UV orVisible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen fromWater. 2011. J Am Chem Soc 133: 595-602.

SIVAPRAHASAM, D.; SUJITHA, T.; GOWTHAM, U.; JAYACHANDRAN, B.; GOPALAN, R. Microstructure and heat transfer characteristics of active brazed Ceramic–Metal joints. **Ceramics International** 47 (2021) 16133–16140.

SREEDHAR, I.; AGARWAL, B.; GOYAL, P.; SINGH, S. A. Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 848 (2019) 113315.

STOIA, M.; MUNTEAN, E.; PACURARIU, C.; MIHALI, C. Thermal behavior of $MnFe_2O_4$and $MnFe_2O_4$/C nanocomposite synthesized by a solvothermal method. **Thermochimica Acta** 652 (2017) 1–8.

STOIA, M.; PĂCURARIU, C.; MUNTEAN, E. C. Thermal stability of the solvothermal-synthesized $MnFe_2O_4$ nanopowder. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** volume 127, pages155–162 (2017).

SUCHANEK, W.L.; RIMAN, R.E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology** Vol. 45 (2006) pp 184-193.

SZWAGIERCZK, D.; KULAWIK, J.; SKWAREK, A. Influence of processing on microstructure and electrical characteristics of multilayer varistors, **Journal of Advanced Ceramics**, 2019, 8(3): 408–417.

TARÔCO, H. A., ANDRADE, S. T. P., BRANT, M. C., DOMINGUES, R. Z. S E MATENCIO, T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 5, 1297-1305, 2009.

THAHEEM, I.; JOH, D. W.; NOH, T.; LEE, K. T. Highly conductive and stable Mn1.35Co1.35Cu0.2Y0.1O4 spinel protective coating on commercial ferritic stainless steels for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect applications. **International journal of hydrogen energy** 44 (2019) 4293 e 4303.

THANH, T.D.; NHA, T.T.N.; GIANG, T.T.H.; NAM, P.H.; TOAN, D.N.; KHAN, D.T.; MANH, D.H.; PHONG, P.T. Structural, optical, magnetic properties and energy-band structure of MFe_2O_4 (M = Co, Fe, Mn) nanoferrites prepared by co-precipitation technique. ***RSC Adv***., 2024,14, 23645-23660.

THENDRAL, K.T.; AMUTHA, M.; RAGUNATHAN, R.; SARANYA, K. Development of manganese cobalt oxide (MnCo2O4) nanoparticle as multifunctional agents for antibacterial, anticancer and dye degradation applications, **InorganicChemistry Communications**, Volume 168, 2024, 112854, ISSN 1387-7003.

THOLKAPPIYAN, R.; NAVEEN, A. N.; SUMITHRA, S.; VISHISTA, K. Investigation on spinel $MnCo_2O_4$ electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application. **J Mater Sci** (2015) 50:5833–5843.

TOFFOLO R. R. B. (2008) Estudo Experimental da Oxidação dos Aços Inoxidáveis Ferríticos AISI 444 e AISI 439 a Altas Temperaturas em ar. Dissertacao de Mestrado - Ouro Preto - MG, Universidade Federal de Ouro Preto, 148p.

TRABELSI, K.; KAROUI, K.; MAHMOUD, A.; BODART, J.; BOSCHINI, F.; RHAIEM, A. B. The dielectric relaxation behavior induced by sodium migration in the Na_2CoSiO_4 structure with in a three-dimensional Co–O–Si framework, **RSC Adv.**, 10 (2020), pp. 27456-27473.

TSENG, H. P.; YUNG, T. Y.; LIU, C. K.; CHENG, Y. N.; LEE, R. Y. Oxidation characteristics and electrical properties of La- orCe-doped $MnCo_2O_4$ as protective layer on SUS441 for metallic interconnects in solid oxide fuelcells**. International journal of hydrogen energy** 45 (2020) 12555 e 12564.

TUCKER, M. C.; JACOBSON, C. P.; DEJONGHE, L. C.; VISCO, S. J. A braze system for sealing metal-supported SOFCS. **Proceedings of The Electrochemical Society**, PV 2005-07, 1967-1975 (2005).

UDAY, M. B.; FAUZI, M. N. A.; NOOR, A. M.; RAJOO, S. Current issues and problems in the joining of ceramicto metal. **In: Joining technologies. InTech**, Rijeka, 2016.

UEHARA T., YASUDA N., OKAMOTO M., BABA Y. (2011) Effectof Mn-Co spinelcoating for Fe-Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation. **Journalof Power Sources.** 196:7251- 7256.

ULPE, A. C.; BAUERFEIND, K. C. L., GRANONE, L. I.; ARIMI, A.; MEGATIF, L.; DILLERT, R.; WARFSMANN, S.; TAFFA, D. H.; WARK, M.; BAHNEMANN, D. W.; BREDOW, T. Photo electrochemistry of Ferrites: TheoreticalPredictions vs. Experimental Results. **ZeitschriftfürPhysikalische Chemie**, vol. 234, no. 4, 2020, pp. 719-776.

UMASUDHARSHINI, A., BOUOUDINA, M.; VENKATESHWARLU, M.; P. DHAMODHARAN, M.; MANOHARAN, C. Solvothermal synthesis of Cu-doped Co_3O_4 nanosheets at low reaction temperature for potential supercapacitor applications. **Appl. Phys. A,** (2021), 127, 353.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinels. **The Journalof Chemical Physics**15 (4) 1947.: 174.

VIEIRA, J. D. P. **Metalização Mecânica com Ti de placas de Al2O3 utilizando máquina ferramenta computadorizada para Brasagem Metal/Cerâmica**. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, 2015. RN, 107 p.

VIJAYA, J.J.; SEKARAN, G.; BOUOUDINA, M. Effect of Cu^{2+} doping on structural, morphological, optical and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ particles/sheets/flakes-like nanostructures. **Ceramics International** 41(2015)15–26.

WANG, B.; WANG, J.; CHANG, A.; YAO, J. Effects of particle sizes of starting oxides on the properties of spinel-type $Mn_{1.1}Co_{1.5}Fe_{0.4}O_4$ negative temperature coefficient ceramics. **Ceramics International** 47 (2021) 2531–2537.

WANG, H.; YUAN, Y.; WEI, L.; GOH, K.; YU, D.; CHEN, Y. Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, Volume 81, January 2015, Pages 1-19.

WANG, R.; SUN, Z.; LU, Y.; GOPALAN, S.; BASU, S. N.; PAL, U. B. Comparison of chromium poisoning between lanthanum strontium manganite and lanthanum strontium ferrite composite cathodes in solid oxide fuelcells. **Journalof Power Sources**476 (2020) 228743.

WANG, R.; WÜRTH, M.; PAL, U. B.; GOPALAN, S.; BASU, S. N. Roles of humidity and cathodic current in chromium poisoning of Sr-doped $LaMnO_3$-based cathodes in solid oxide fuelcells. **Journalof Power Sources**360 (2017) 87 e 97.

WINDISCH, H. F. **Improved Oxidation Resistance and Reduced Cr Vaporization from Thin-Film Coated Solid Oxide Fuel Cell interconnects**. (2017), Tese de Doutorado - Gothenburg, Sweden, DepartmentofChemistryand Chemical EngineeringChalmersUniversityof Technology, 90p.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. P**hysical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

WU, J.; LIU, X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. **J. Mater. Sci. Technol.**, 2010, 26(4), 293-305.

XIANG, Y.; XIONG, X.; WEN, J.; ZHAO, G.; PENG, Z.; CAO, F. Research Progress of Ceramic Metallization Technology**. Research and Application of Materials Science,** Vol. 2 No.1 2020.

XING, Z.; GU, Z.; ZHANG, C.; GUO, S.; CUI, H.; LEI, Q.; LI, G. Influence of Space Charge on Dielectric Property and Breakdown Strength of Polypropylene Dielectric sunder Strong Electric Field. **Energies**, 2022, 15, 4412.

XU, H.; SHEN, H.; SONG, S. KONG, X.; ZHANG, Y.; QIN, Z. Hydrothermal synthesis of porous hydrangea-like $MnCo_2O_4$ as anode materials for high performance lithium ion batteries, **Journal of Electro analytical Chemistry**, Volume 851, 2019, 113455, ISSN 1572-6657.

XU, P.; GUO, C.; HAO, W.; SUN, L.; CAO, E. Enhancing grain boundary contributions to improve the dielectric properties of $(In_{0.5}Nb_{0.5})_{0.05}Ti_{0.95}O_2$ ceramics by Bi aided sintering, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Volume 187, 2024, 111881.

YANG, G.; RAMASSE, Q.; KLIE, R. F. Direct measurement of charge transfer in thermoelectric Ca3Co4O9. **Physical Review**, v. 78, p. 2–5, 2008.

YANG, Z.; XIA, G. G.; LI, X. H.; STEVENSON, J. W. (Mn, Co)3O4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. **International Journal of Hydrogen Energy** 32 (2007) 3648 – 3654.

YANG, Z.; XIA, G. G.; SINGH, P.; STEVENSON, J. W. Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions**. Solid State Ionics**176 (2005) 1495 – 1503.

YANG, Z.G.; STEVENSON, J.W.; PAXTON, D.M.; SINGH, P.; WEIL, K.S. **Materials Properties Database for Selectionof High-Temperature Alloy sand Concepts of Alloy Design for SOFC applications**. PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY operated by BATTELLE for the UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, 2002.

YOU, P. F.; ZHANG, X.; YANG, X. G.; ZHANG, H. L.; YANG, L. X.; ZENG, C. L. Preparation and performances of Ni-Fe/CrNx dual layer coatings for ferritic stainless-steel interconnects. **Results in Physics,** Volume 12, March 2019, Pages 1598-1605.

YOUNG, D.J. **High temperature oxidation and corrosion of metals**, Elsevier, 2016.

YUN, D. W.; SEO, H. S.; JUN, J. W.; LEE, J. M.; KIM, K. Y. Molybdenum effect on oxidation resistance and electric conduction of ferritic stainless steel for SOFC interconnect. **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 37, Issue 13, July 2012, Pages 10328-10336.

ZAOUALI, A.; DHAHRI, A.; BOUGHARIOU, A.; DHAHRI, E.; BARILLÉ, R.; COSTA, B. F. O.; KHIROUNI, K. High electrical conductivity at room temperature of $MnCo_2O_4$ cobaltite spinel prepared by sol–gel method. **J Mater Sci: Mater Electron** 32, (2021), 1221–1232.

ZHANG, J.; GUO, X.; CHEN, Z.; HAO, R.; WANG, D.; LEI, Z.; LI, Y.; LI, L. Enhanced breakdown Properties and dielectric loss of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics via SrO minor addition, **Mater. Res. Bull.**, Volume 167, 2023, 112425.

ZHANG, Y.; CHEN, Y.; YU, D.; SUN, D.; LI, H. A review paper on effect of the welding process of ceramics and metals. **Journal of materials research and technology**, 2020; 9 (6): 16214 e 16236.

ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc**. 1998, 120, 1800-1804.

ZHAO, Q.; YAN, Z.; CHEN, C.; CHEN, J. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. **Chem. Rev.** 2017, 117, 15, 10121–10211.

ZHAO, Q.; GENG, S.; CHEN, G.; WANG, F. Effectof NiFe2 coating thickness on high temperature oxidation and electrical behavior of coated steel interconnect. **Journal of Alloys and Compounds** 858 (2021) 157746.

ZHENG, J.; LEI, Z. Incorporation of CoO nanoparticles in 3D marigold flower-like hierarchical architecture MnCo2O4 for highly boosting solar light photo-oxidation and reduction ability, **Applied Catalysis B: Environmental**, Volume 237, 2018, Pages 1-8.

ZHOU, Y., Micro joining and Nano joining. **CRC Press**, Inc, 2008, p.758–785.

ZHU, J. H.; ZHANG, Y.; BASU, A.; LU, Z. G.; PARANTHAMAN, M.; LEE, D. F. LaCrO3-based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications. **Surf Coat Technol** 2004; 177 e 178: 65 e 72.

ZHU, X. H.; HANG, K. M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron** 44 (2013) 21–44.