

**CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR
de la
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**



**PROYECTO FINAL DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTABILIDAD DE LOS CERMETS DE Ni-YSZ (CIRCONA
ESTABILIZADA CON ITRIA) FRENTE A LOS CICLADOS DE
OXIDACIÓN REDUCCIÓN**

Autor: Hernán Monzón Alcázar

Director: Miguel Ángel Laguna Bercero

Ponente: José Ignacio Peña Torre

Curso 2009 – 2010

Zaragoza, Septiembre 2010

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica

ESTABILIDAD DE LOS CERMETS DE Ni-YSZ (CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA) FRENTE A LOS CICLADOS DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

Resumen

El presente proyecto tiene por objeto el estudio de la estabilidad microestructural de los cermets (compuestos cerámico-metal) de Ni-YSZ, con objeto de mejorar sus propiedades frente a los ciclos térmicos y a los de oxidación reducción (ciclados redox). Estos compuestos se utilizan principalmente como ánodos para pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

Como mejora para estos materiales frente al ciclado redox se propone sustituir el contenido en YSZ de los cermets tradicionalmente utilizados, que son de un contenido en itria (Y_2O_3) del 8% en mol (8YSZ) por mezclas de 8YSZ y 3YSZ (circona con un 3% en mol de itria, la cual presenta mejores propiedades mecánicas).

Para cumplir estos objetivos el procedimiento seguido ha sido:

- Preparación de muestras de Ni-YSZ, teniendo la fase de YSZ distintas composiciones. Se han fabricado 8 muestras de cada una de las 6 composiciones seleccionadas para disponer de suficiente material para los diferentes ensayos y poder así aplicar diferentes tratamientos a las muestras de cada composición. Dichas muestras han sido fabricadas mediante la técnica de prensado isostático en frío de polvo seguido de un posterior sinterizado.
- Realización de una simulación de fallo de combustible en la pila mediante cambios entre atmósfera reductora (5% de H_2 en argón) a oxidante (aire) acompañados por un ciclado térmico. Este procedimiento se ha llevado a cabo en un horno tubular a las temperaturas de operación de la pila (800°C).
- Observación al microscopio electrónico de barrido (SEM Jeol 6400 del servicio de microscopía electrónica de la Universidad de Zaragoza) de una muestra de cada composición para cada estado del ciclado redox.
- Realización de ensayos de microdureza mediante un microindentador (MXT 50 Matzusawa Seiki Co. Ltd.) para determinar la evolución de la dureza de las muestras durante el ciclado redox.
- Realización de una serie de dilatometrías de muestras seleccionadas en función de los resultados obtenidos en los análisis anteriores (dilatómetro diferencial Setaram de NETZSCH). Durante estas dilatometrías se han realizado ciclados redox análogos a los realizados en el horno tubular, controlando la variación de longitud de las muestras en función del ciclado redox.

Los resultados obtenidos se discuten en el cuerpo principal de la memoria.

Índice

1. Introducción	
1.1	Ámbito de desarrollo del proyecto..... 1
1.2	Objeto y alcance del proyecto..... 1
1.3	Acerca de las pilas de combustible..... 1
1.3.1	Tipos de pilas de combustible 3
1.3.1.a	Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico 3
1.3.1.b	Pilas de combustible alcalinas 3
1.3.1.c	Pilas de combustible de ácido fosfórico..... 3
1.3.1.d	Pilas de combustible de carbonatos fundidos..... 3
1.3.1.e	Pilas de combustible de óxido sólido..... 4
1.3.2	El problema redox y una solución propuesta..... 6
2. Preparación de las muestras 7
2.1	Cálculos 7
2.2	Proceso experimental..... 8
2.2.1	Mezcla de los componentes 8
2.2.2	Prensado 9
2.2.3	Sinterizado 9
2.2.4	Tratamiento redox..... 11
3. Observación mediante microscopio electrónico de barrido 12
3.1	Preparación de las muestras para observación en SEM..... 12
3.2	Observación y resultados..... 13
3.3	Conclusiones 16
4. Ensayos de microdureza 17
4.1	Procedimiento 17
4.2	Resultados 17
4.3	Conclusiones..... 18
5. Ensayos de dilatometría 19
5.1	Procedimiento 19
5.2	Resultados 20
5.2.1	Coeficientes de expansión térmica 20
5.2.2	Deformación no recuperada 21
5.3	Conclusiones..... 23
6. Conclusiones generales 23
6.1	Propuesta de trabajo futuro..... 24
7. Bibliografía 25

Tabla de contenido de los anexos

A1. Abreviaturas	29
A2. Técnicas experimentales	30
A2.1 Microscopía electrónica de barrido	30
A2.2 Microdureza	31
A2.3 Dilatometría	33
A3. Cálculo de la composición	34
A4. Tamaños de partícula	36
A5. Determinación de la temperatura óptima de sinterización.....	37
A6. Proceso de prensado isostático en frío.....	38
A7. Masas y medidas de las muestras tras el sinterizado	40
A8. Masas y medidas de las muestras tras el tratamiento redox	43
A9. Preparación de las muestras para observación mediante SEM.....	46
A10. Micrografías seleccionadas	47
A11. Medidas de microdureza.....	61
A12. Gráficas de los coeficientes de expansión térmica	65
A13. Gráficas de los ciclos redox in situ en dilatómetro	69

1. Introducción

1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto

Este proyecto se enmarca dentro de la línea de trabajo de investigación en materia de pilas de combustible de óxidos sólidos el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA). El ICMA es un centro mixto de investigación entre la Universidad de Zaragoza y el CSIC.

1.2 Objeto y alcance del proyecto

En el presente proyecto se plantea estudiar el efecto que la adición de circona parcialmente estabilizada con un 3% mol de itria (3YSZ) tiene sobre los cermetes utilizados como ánodos convencionales de pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC); normalmente compuestos de níquel – circona estabilizada con un 8% mol de itria (8YSZ).

Con el fin de lograr este objetivo se plantea la fabricación de una serie de muestras de material anódico con composición variable, incorporando un componente que podría mejorar las propiedades mecánicas de los ánodos. Este componente es la 3YSZ, dicha circona parcialmente estabilizada presenta un mecanismo de cambio de fase que podría mejorar las propiedades mecánicas del material estudiado¹. La cantidad añadida de 3YSZ sustituye parcialmente a la 8YSZ.

Sobre estas muestras, se realizarán una serie de ensayos que simularán una situación de fallo de suministro de combustible en la pila. Situación en la que se pondrán a prueba las propiedades del material ante un mecanismo de daño descrito más adelante (problema redox) en el cuerpo de esta memoria. Esta simulación se realizará mediante un cambio controlado de atmósfera reductora a oxidante y mediante la realización de un ciclado térmico.

Tras este proceso se realizará una serie de ensayos con la finalidad de cuantificar el daño sufrido por las diferentes muestras. Estos ensayos consistirán en: Observación mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), ensayos de microdureza y determinación de coeficiente de expansión térmica mediante técnicas dilatométricas.

En base a los resultados obtenidos se discutirá la conveniencia de añadir el componente propuesto como una mejora a la composición más frecuente de los ánodos de SOFC.

1.3 Acerca de las Pilas de Combustible

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química de un combustible en electricidad y calor. La mayoría de procesos de obtención de electricidad usados actualmente requieren un paso de transformación de energía mecánica a eléctrica, mientras que las pilas de combustible la transforman

directamente. A diferencia de los motores de combustión y otras máquinas térmicas, estos dispositivos no se hallan limitados por el rendimiento de Carnot, lo que les permite alcanzar rendimientos superiores. Adicionalmente el uso de hidrógeno como combustible para estos dispositivos los hace aun más interesantes, ya que suma la ausencia de emisiones de CO_2 a las ventajas anteriormente expuestas de esta tecnología.

El principio de funcionamiento de las pilas de combustible fue demostrado experimentalmente en 1839 por Sir William Grove, aunque el primer prototipo a escala industrial no se construyó hasta más de un siglo después. Desde entonces, a pesar de sus evidentes ventajas, su elevado coste ha restringido el uso extensivo de estos dispositivos a actividades tales como la carrera espacial o la industria militar². Aunque ya se comercializan muchos modelos basados en esta tecnología, presentan problemas de fiabilidad y su coste los hace poco competitivos con el resto de tecnologías. El presente proyecto está motivado por la necesidad de mejora de esta tecnología.

El mecanismo de estos dispositivos es muy similar al de una batería electroquímica convencional, solo que esta pensado para que las sustancias que se oxidan y reducen se renueven continuamente y la pila pueda funcionar en estado estacionario.

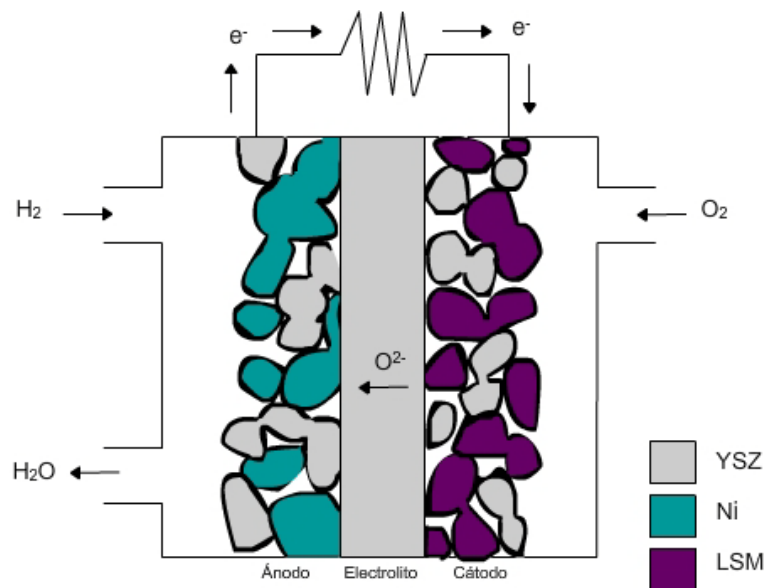


Figura 1: Diagrama típico de una SOFC

En la pila de combustible de la Figura 1, el combustible entra por el lado del ánodo (izquierda) y el oxidante por el lado del cátodo (derecha). En el cátodo el oxígeno gas (empleado comúnmente como oxidante) se combina con electrones provenientes del ánodo y forma iones O^{2-} . Estos iones viajan a través del electrolito (que debe ser un buen conductor iónico) y en el ánodo se combinan con iones H^+ (en caso de utilizar hidrógeno como combustible), que se forman al disociarse catalíticamente el combustible y ceder electrones al ánodo. Esta cesión de electrones al ánodo y secuestro de estos en el cátodo genera entre los electrodos una diferencia de

potencial, si se conectan eléctricamente se obtiene una fuerza electromotriz que puede ser aprovechada².

1.3.1 Tipos de pilas de combustible

Existe una gran variedad de tipos de pilas de combustible, a continuación se resume brevemente las características de cada tipo.

1.3.1.a Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Se caracterizan por tener un electrolito polimérico a través del cual se intercambian los protones. Se trata de una pila de combustible de baja temperatura, en torno a 80°C, por lo que las reacciones son muy lentas, requiriendo el uso de catalizadores muy sofisticados y de alto precio como el platino. Adicionalmente este tipo de pilas presenta una especial sensibilidad al envenenamiento por CO, por lo que requieren H₂ de elevada pureza. Existen diseños en los que se alimenta metanol y este se reforma directamente en el interior de la pila para producir el hidrógeno que va a ser consumido, estas pilas reciben el nombre de pilas de combustible de metanol directo (DMFC) y tienen gran interés para aplicaciones portátiles.

1.3.1.b Pilas de combustible alcalinas (AFC)

Este tipo de pila de combustible opera a temperaturas típicamente entre 60 y 100°C. Se caracterizan por tener un electrolito líquido, generalmente formado por una disolución de KOH y pueden utilizar como catalizador una amplia variedad de metales no muy sofisticados. Como desventajas presentan su alto coste y una elevada sensibilidad al envenenamiento por CO₂.

1.3.1.c Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Se caracterizan por tener un electrolito líquido de ácido fosfórico y electrodos porosos de carbono con platino. Operan a temperatura relativamente baja (150 – 200°C), pero son pesadas y voluminosas comparadas con otros tipos, por lo que se las utiliza generalmente como dispositivos estacionarios o para propulsar barcos. Presentan una sensibilidad menor al CO₂ en comparación con los tipos expuestos anteriormente.

1.3.1.d Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

Este tipo de pilas de combustible se caracteriza por tener un electrolito formado por sales de carbonato fundidas. Se trata de pilas de combustible de alta temperatura 600 – 700°C lo que permite trabajar con catalizadores baratos en lugar de platino, les confiere una alta eficiencia y las hace menos susceptibles al envenenamiento por CO. Por otra parte, tienen una durabilidad limitada debido a la corrosión de sus componentes y tienen tiempos de puesta en marcha largos.

1.3.1.e Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Al igual que el caso anterior se trata de un tipo de pila de combustible de alta temperatura. Se caracterizan por estar sus electrodos y el electrolito formados por óxidos en estado sólido. Estas pilas trabajan a temperaturas de 500 – 1000°C, a las cuales el electrolito se convierte en un buen conductor iónico. La composición más común en sus electrodos es el siguiente: un cermet formado por níquel y circonita estabilizada con itria (YSZ) para el ánodo; y un cermet de YSZ junto con manganita dopada con lantano y estroncio (LSM) para el cátodo. El electrolito está formado por una fase densa de YSZ, a diferencia de los electrodos que deben ser porosos. La fase densa de YSZ que actúa como electrolito tiene la función de aislar eléctricamente y físicamente los electrodos de la pila permitiendo el flujo únicamente de iones oxígeno³.

Aunque esta es la composición más frecuente para este tipo de dispositivos, se ha investigado un amplio rango de materiales para mejorar las propiedades de la pila, es decir, disminuir su temperatura de trabajo o aumentar su estabilidad. La sustitución de la YSZ como conductor iónico por otros como circonita estabilizada con escandia (SSZ), que presenta una mayor conductividad iónica, permite trabajar a temperaturas menores. La ceria (CeO_2) dopada con gadolinio, samario, itrio o calcio, también presenta una alternativa interesante a la YSZ en los electrolitos debido a su mayor conductividad iónica a bajas temperaturas. No obstante presenta problemas de degradación acelerada y no es totalmente aislante eléctricamente, como sería deseable⁴.

La circonita con una cantidad apropiada de dopante con una valencia distinta al circonio (en este caso itrio) resulta en un buen conductor iónico a altas temperaturas. Esto se debe a que al tener los cationes de circonio (Zr^{4+}) e itrio (Y^{3+}) valencias distintas, el balance de cargas del cristal se cumple mediante vacantes de aniones O^{2-} . Estas vacantes permiten el transporte de iones O^{2-} a través del cristal mediante un mecanismo de difusión².

La fase estable de la circonita pura por debajo de 1446 K es monoclinica. La adición de una cantidad de itria superior al 7% resulta en la estabilización a temperatura ambiente de la fase cúbica de la circonita, que en ausencia de dopante solo se da para temperaturas superiores a 2643 K. Para este tipo de aplicaciones se suele trabajar con circonita estabilizada con un 8% de itria, comúnmente denominada YSZ (del inglés *Yttria Stabilized Zirconia*). La fase cúbica tipo fluorita confiere al material unas grandes mejoras respecto a sus propiedades mecánicas. Si se le añade a la circonita una cantidad de dopante entre el 2% y el 6% se forma una fase de circonita parcialmente estabilizada, o PSZ (del inglés *Partially Stabilized Zirconia*), con estructura tetragonal capaz de transformarse a monoclinica fácilmente².

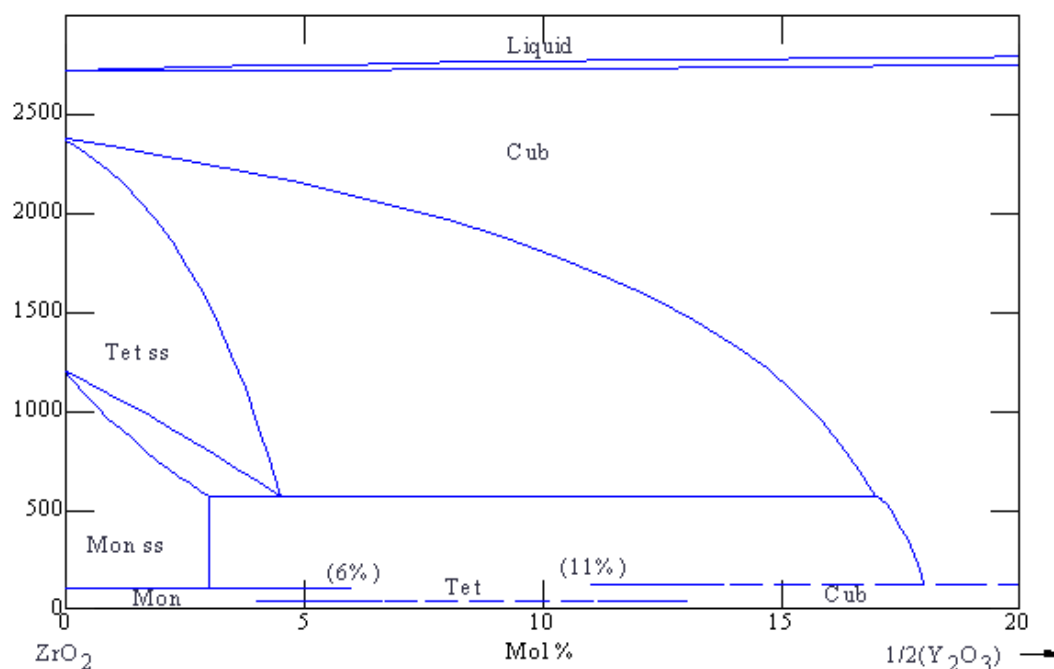


Figura 2: Diagrama de fases $ZrO_2 - Y_2O_3$ ⁵

Las reacciones de la pila ocurren en los denominados *puntos triples* de los electrodos, en los que se da una frontera entre una región de conductor eléctrico, conductor iónico y poro. En el ánodo, el níquel actúa como conductor electrónico y como catalizador de la reacción, la YSZ actúa como conductor iónico que aporta iones O^{2-} , y a través del poro accede hidrógeno gas. El hidrógeno gas se disocia en dos protones y dos electrones, que son recogidos por el níquel. Los dos protones se combinan con el ión oxígeno para formar agua. En el cátodo el oxígeno llega a los *puntos triples* a través de los poros, donde el LSM actúa como catalizador de la disociación del oxígeno gas y aporta los electrones necesarios; la YSZ incorpora los iones formados. La microestructura de los electrodos juega un papel determinante en su rendimiento.

En función de cual de los componentes de la pila le aporta la consistencia mecánica, se habla de pilas soportadas en el electrolito, en el ánodo o en el cátodo. Este proyecto está enfocado para su aplicación en pilas soportadas en el ánodo. Esta configuración permite trabajar con capas muy finas de electrolito (10 – 20 micras), lo que disminuye considerablemente las pérdidas por polarización en el electrolito, especialmente para temperaturas de trabajo por debajo de los 800 °C.

Los ánodos de las pilas de combustible presentan una serie de problemas que resultan en una degradación de su rendimiento en el tiempo. De estos problemas, los más importantes son: el envenenamiento, el crecimiento de grano de las partículas de níquel y el llamado problema redox^{2,4}.

El envenenamiento y deposición de coque en el níquel del ánodo provoca una pérdida de actividad catalítica y una disminución de la longitud efectiva de puntos triples en el ánodo. Este problema se da solo en caso de utilizar hidrocarburos como combustible,

por lo que en el caso de pilas alimentadas con hidrógeno de alta pureza no representa un problema.

El segundo problema citado es el crecimiento de grano de las partículas de níquel a las temperaturas de operación de la pila, este fenómeno se da ocasionado por la disminución de la energía que se produce en el sistema al reducir el área superficial de las partículas de níquel. El crecimiento de los granos provoca una disminución de la cantidad de puntos triples en el ánodo y la pérdida de conectividad de la fase de níquel, al formarse regiones aisladas, lo que aumenta las pérdidas por polarización^{6,7}. El tercer problema es la resistencia frente al ciclado redox, es en el cual se centra este proyecto y se explica con mayor detalle en la siguiente sección.

1.3.2 El problema redox y una solución propuesta

Uno de los problemas asociados a las pilas de combustible de óxidos sólidos es causado directamente por el cambio de volumen asociado a la oxidación – reducción del ánodo. Durante su primera reducción los gránulos de óxido de níquel pasan a níquel metálico disminuyendo su volumen y generando porosidad. Si en algún momento durante la operación de la pila, el suministro de combustible se viese interrumpido y el ánodo pasase a condiciones oxidantes, el níquel volvería a oxidarse. El problema es que al expandirse de nuevo estas partículas, no recobrarán la configuración original en la que fueron conformados sino que se mantiene parte de la porosidad y se generan tensiones en la matriz de YSZ que restringe su crecimiento. Estas tensiones pueden ocasionar fracturas internas en el cermet, así como fracturas en la interfase del ánodo con el electrolito, al que está unido y que no se expande en condiciones oxidantes⁸.

En la bibliografía es posible encontrar una gran variedad de aproximaciones a este y otros problemas. Principalmente las soluciones propuestas pueden dividirse en dos grandes grupos: los nuevos materiales y la modificación de la microestructura. Dentro del primer grupo destacan los cermets de ni-ceria dopada con tierras raras^{9,10}, el de Ni/YSZ dopada con TiO_2 ¹¹ y los basados en LST (*lanthanum strontium titanates*)¹² entre otros. La modificación de la microestructura consiste en conformar unos materiales porosos con una determinada morfología que les confiere ventajas como una mayor resistencia al ciclado redox o una concentración mayor de puntos triples. Un ejemplo de estas modificaciones es la utilización de materiales eutécticos¹³ o técnicas alternativas de conformado como la EVD (*electrochemical vapor deposition*)¹⁴ y la infiltración¹⁵.

Una parte de la investigación que se está llevando a cabo actualmente en el campo de las SOFC consiste en la búsqueda de soluciones para el problema redox. El presente proyecto estudia el efecto de la presencia de otra fase de circonita dopada con itria, de composición distinta a la más frecuentemente utilizada, en condiciones de reoxidación del ánodo. A diferencia de la YSZ comúnmente utilizada (con un 8% mol de itria), que presenta una fase cristalográfica cúbica, la circonita parcialmente estabilizada con un 3% molar de itria presenta una fase tetragonal, susceptible de cambiar a monoclinica (PSZ). Este cambio de fase proporciona al material un mecanismo que lo hace más

tenaz, es decir menos frágil. Esto es debido a que las tensiones necesarias para la propagación de las grietas son parcialmente absorbidas por el cambio de fase de los microcristales, y a la vez el cambio de volumen asociado a la nueva fase induce esfuerzos compresivos que se oponen a la propagación de la grieta¹⁶. Por este motivo, este material se utiliza como aditivo en otras cerámicas para mejorar sus propiedades de tenacidad a fractura, que reciben el nombre de ZTC (*zirconia-toughened ceramics*).

Ya se han realizado estudios de ánodos en los que se sustituye la 8YSZ por 3YSZ. En estos estudios, se han fabricado muestras de Ni-3YSZ y se les ha realizado ensayos para compararlas con otras de Ni-8YSZ⁴. Es conocido que este cambio mejora las propiedades mecánicas del ánodo, lo que también lo hace más resistente frente al ciclado redox, pero empeora sus propiedades de conductividad iónica¹⁷. En este proyecto se estudia el ánodo resultante de mezclas en distintas proporciones de YSZ del 8% y 3% molar en itria con la intención de buscar un compromiso que mejore la resistencia al ciclado redox sin que se produzca una pérdida significativa en las propiedades electroquímicas del material.

2. Preparación de las muestras

El proceso utilizado es el prensado isostático en frío de polvos, por ser muy apropiado para variar la composición del material sin tener que realizar ajustes en el proceso. Para la obtención del cermet se parte de polvo de YSZ y óxido de níquel, que será posteriormente reducido para formar níquel metálico.

2.1 Cálculos

En primer lugar se han seleccionado una serie de composiciones con el mismo contenido en volumen de las fases de níquel e YSZ y una porosidad final del 50% (Tabla 1), ya que se ha demostrado que son condiciones óptimas para ánodos SOFC¹⁷. Pero para cada caso variando la composición de la fase de circonia, combinando YSZ del 8% molar de itria (8YSZ) con otra con un contenido de itria del 3% molar (PSZ o 3YSZ). Las proporciones seleccionadas se muestran en la Tabla 2.

COMPOSICIONES EN VOLUMEN	%YSZ	%Ni	%Porosidad
Para todas las muestras	25	25	50

Tabla 1: Composición en volumen de las muestras

COMPOSICION DE LA FASE DE CIRCONA EN %MOL		
Referencia	8YSZ	3YSZ
M1	100%	0%
M2	0%	100%
M3	95%	5%
M4	90%	10%
M5	75%	20%
M6	50%	50%

Tabla 2: Composición de la fase de circona para cada muestra

A partir de la composición deseada en volumen se calcula la composición gravimétrica de la muestra mediante una serie de cálculos presentes en los anexos (sección *Cálculo de la composición*) y se procede a su pesado. Para cada muestra se mezclaron inicialmente 10 g, siendo suficiente esta cantidad para fabricar hasta 2 barras de 10 cm de longitud.

Los materiales de los que se parte se presentan en la Tabla 3. Un estudio en más detalle de estos materiales puede encontrarse en los anexos, sección tamaños de partícula.

Material	Suministrador
NiO	Alfa Aesar
8YSZ - YS	Tosoh
3YSZ – YS	Tosoh
Almidón de Maíz	Maizena

Tabla 3: Suministradores de los materiales

2.2 Proceso experimental

2.2.1 Mezcla de los componentes:

Para una posterior compactación apropiada se requiere que los diferentes componentes del cermet tengan tamaños de partícula similares. La granulometría de los reactivos utilizados ha sido estudiada en otros trabajos del grupo¹⁸, un breve resumen se recoge en los anexos. El óxido de níquel Alfa Aesar tiene un tamaño de partícula mayor que el de los otros componentes (sección A3 de los anexos), por lo que requiere un paso previo de molienda. A este fin se prepara una suspensión del óxido comercial en isopropanol que se muele en un molino a tricción con la ayuda de microbolas de circona. Se ha comprobado que las condiciones óptimas son la doble molienda durante 2 horas, tal y como se muestra en la gráfica de la figura A4 de los anexos. Tras este paso, los tamaños de partícula de todos los componentes son comparables y por tanto apropiados para su compactación conjunta.

Las diferentes composiciones se mezclaron en acetona siguiendo un procedimiento de 1 hora de mezclado seguida por tres repeticiones de la secuencia: 1 minuto de ultrasonidos seguido de 15 minutos de agitación magnética. Los ultrasonidos aplicados mediante una punta se usan con la finalidad de romper posibles aglomerados de partículas. Tras este proceso de mezcla se obtiene una suspensión totalmente homogénea de los componentes y se procede a la evaporación de la acetona para obtener el polvo de la composición deseada.

2.2.2 Prensado

Una vez obtenido el polvo de la composición deseada, el objetivo es obtener una preforma de material cerámico. El método utilizado es prensado isostático del polvo. Para ello es necesario introducir el polvo de la composición deseada en una funda de latex o plastisol que actuará como molde durante el prensado. Los pasos seguidos durante esta etapa de la preparación de las muestras se muestran en la sección correspondiente de los anexos.

2.2.3 Sinterizado

El proceso de sinterizado es un tratamiento térmico mediante el cual las partículas que forman el polvo utilizado coalescen formando enlaces fuertes entre ellas. Mediante este proceso se transforma el polvo prensado, o cerámica en verde en una pieza cerámica. El procedimiento consiste en el aumento de la temperatura hasta temperaturas elevadas, pero por debajo de la temperatura de fusión del material (generalmente en torno a 2/3 de esta temperatura).

Previamente a este paso se realizaron dos medidas en el mismo dilatómetro utilizado en el apartado *Ensayos de dilatometría* con el fin de determinar las temperaturas óptimas de sinterización para la YSZ con 3% y con 8% de itria. La temperatura de sinterización utilizada comúnmente para estos cermets de Ni-8YSZ es 1350 °C, pero de encontrar una gran discrepancia aquí, podría ser necesario modificar estas condiciones. Como resultado se obtuvo que las temperaturas de sinterización óptimas para la YSZ con 3% y con 8% de itria están en torno a 1400 y 1350 °C respectivamente. Se decidió no modificar la temperatura de 1350 °C entre la sinterización de la 8YSZ y la 3YSZ para no introducir más variables en el proceso. Una breve descripción del experimento se encuentra en los anexos, en el apartado *Determinación de la temperatura óptima de sinterización*. En estos experimentos también se obtuvieron valores de los coeficientes de expansión térmica (CET) de estos materiales: 11,0E-06 y 10,5E-06 K⁻¹ para el 3YSZ y el 8YSZ respectivamente.

Para este tratamiento térmico se hace uso de un horno programable. El programa utilizado en todas las muestras es el siguiente:

- Rampa de subida a 2 °C por minuto hasta 400 °C y mantenimiento a 400 °C durante una hora. Estas dos etapas iniciales tienen como objetivo evaporar todo el agua de la muestra y volatilizar los orgánicos presentes (restos del aglomerante utilizado y formador de poro). Se realiza una subida lenta para

que estos procesos sean lo menos violentos posible y no se produzca daño en la muestra.

- Subida a 4 °C por minuto hasta 1350 °C y mantenimiento durante 2 horas. Se ha demostrado que esta temperatura y este periodo de mantenimiento son apropiadas para este tipo de material y proporcionan un grado de sinterización óptimo⁴. En este paso se busca una situación de compromiso entre una buena sinterización de la muestra que le otorgue unas propiedades mecánicas apropiadas y por otro lado manter la porosidad originada por el formador de poro.
- Bajada a 4 °C por minuto hasta temperatura ambiente. La bajada se realiza en el horno de forma controlada para evitar efectos de choque térmico.

La muestra que se obtiene tras este proceso ha experimentado una serie de cambios: en sus propiedades mecánicas, coloración y dimensiones. Se produce una contracción durante el proceso y aumenta la intensidad del verde (debido al NiO) indicando una mayor densidad.

Una vez obtenida la muestra en forma de una barra cilíndrica de material cerámico, se procede a cortarla con un disco de diamante para obtener 8 muestras idénticas para cada composición con las que realizaremos los estudios redox. Los cortes se realizaron en una cortadora electrónica Acutom de STRUERS.

Todas las muestras obtenidas en este paso fueron medidas, pesadas y etiquetadas. Las muestras tienen forma cilíndrica con un diámetro de aproximadamente 4 mm y una longitud del mismo orden. Los detalles de masas y medidas se encuentran en el apartado *Masas y medidas de las muestras tras el sinterizado*. A partir de las mediciones realizadas se realizó una estimación de la densidad del sólido, calculado a partir de las dimensiones de dicho sólido. Para cada composición se calculó la densidad promedio de las muestras.

DENSIDAD RELATIVA TRAS SINTERIZADO			
Referencia	Densidad promedio [g/cm ³]	Den. Sólido [g/cm ³]	Densidad relativa
M1	4.48	6.56	68.3%
M1'	4.26	6.56	64.9%
M3	4.53	6.56	69.1%
M4	4.14	6.56	63.1%
M5	4.24	6.57	64.5%
M6	4.12	6.59	62.6%
M2	3.80	6.63	57.4%

Tabla 4: densidades relativas de las muestras tras la etapa de sinterizado

Se observó una tendencia en las densidades relativas, concretamente mayores densidades relativas para menores contenidos en 3YSZ. Estas observaciones son coherentes con las medidas tomadas en el apartado *Determinación de la temperatura*

óptima de sinterización, presente en los anexos, en las que se observaba que la temperatura para la sinterización de 3YSZ es mayor que para la 8YSZ. Esto ocasiona que al sinterizar a una temperatura optimizada para 8YSZ, en las muestras con altos contenidos en 3YSZ el grado de sinterización sea menor.

2.2.4 Tratamiento redox

Una vez sinterizadas y cortadas las muestras, se dispone de 8 muestras diferentes para cada composición. El experimento de tratamiento redox se realiza en un horno tubular y está diseñado para emular un fallo de suministro durante la operación de la pila de combustible. El tratamiento consiste en un periodo de subida hasta la temperatura de trabajo (800 °C), tras el que partiendo de una atmósfera reductora, se va cambiando la alimentación alternándola con una atmósfera oxidante (aire). En la fase de reducción se hace pasar a través del horno un flujo de 50 ml/min de hidrógeno al 5% en argón. En la fase de oxidación se corta el flujo y retiran las conexiones dejando las muestras al aire.

Se propone hacer tres ciclos redox, formados por 1 hora de oxidación seguida de 1 hora de reducción. Una vez concluidos los 3 ciclos se procede a la bajada de la temperatura. El ciclado térmico se impone en forma de un templado de las muestras en cada estado de reducción. En este templado se baja la temperatura de las muestras de 800 °C hasta temperatura ambiente rápidamente, en unos 5 minutos, tras lo cual se extraen las muestras correspondientes y se vuelve a calentar el resto. Se extraen para cada composición dos muestras en cada estado reducido: dos sin ningún ciclo redox, dos con uno, dos con dos y dos con tres ciclos. El motivo de tomar dos muestras en cada estado es que una se utilizará posteriormente para observación mediante SEM y otra para el resto de ensayos.

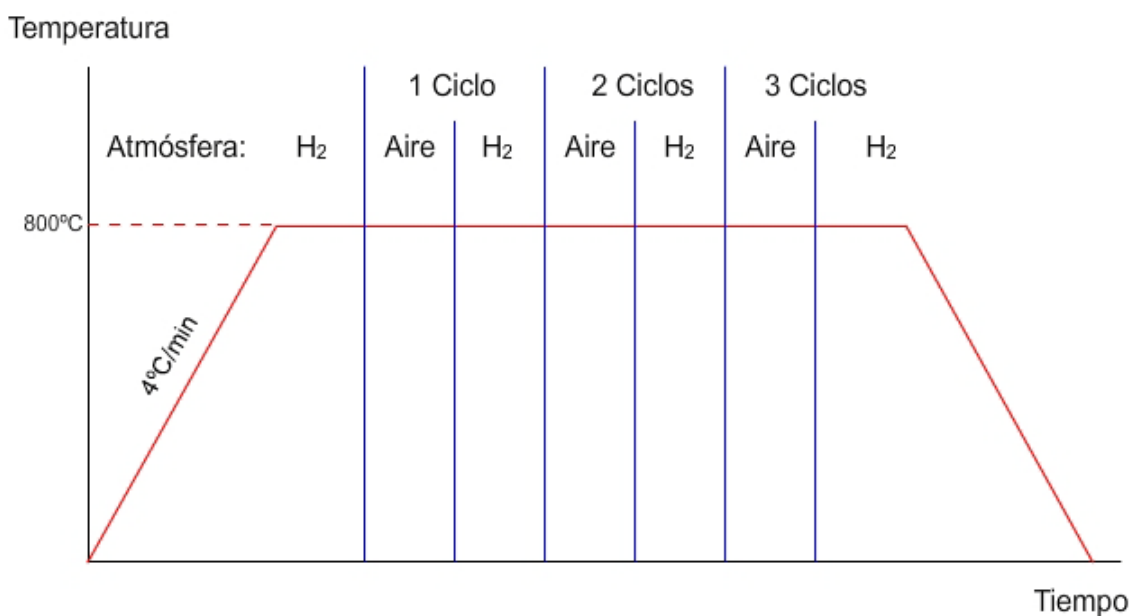


Figura 2: Diagrama del ensayo redox

Las muestras M1.1, M1.2, M2.1, M2.2, M3.1, M3.2, M4.1, M4.2, M5.1, M5.2, M6.1 y M6.2 se retiran tras la reducción inicial.

Las muestras M1.3, M1.4, M2.3, M2.4, M3.3, M3.4, M4.3, M4.4, M5.3, M5.4, M6.3 y M6.4 se retiran tras un ciclo redox en estado reducido.

Las muestras M1.5, M1.6, M2.5, M2.6, M3.5, M3.6, M4.5, M4.6, M5.5, M5.6, M6.5 y M6.6 se retiran tras dos ciclos redox en estado reducido.

Las muestras M1.7, M1.8, M2.7, M2.8, M3.7, M3.8, M4.7, M4.8, M5.7, M5.8, M6.7 y M6.8 se retiran tras tres ciclos redox en estado reducido.

Tras esta etapa, se volvieron a pesar todas las muestras y se calculó de nuevo la densidad relativa de cada una, comparándola con la teórica para una reducción completa partiendo de los datos calculados tras la sinterización (detalles en la sección *Masas y medidas de las muestras tras el tratamiento redox* de los anexos). Se detectó una pequeña fracción de óxido remanente en algunas muestras, aunque la mayoría estaban totalmente reducidas.

DENSIDAD RELATIVA TRAS TRATAMIENTO REDOX			
Referencia	Densidad promedio [g/cm ³]	Den. Sólido [g/cm ³]	Densidad relativa
M1	3.86	7.40	52.1%
M1'	3.68	7.40	49.7%
M3	3.90	7.50	52.0%
M4	3.58	7.41	48.4%
M5	3.67	7.41	49.4%
M6	3.55	7.43	47.9%
M2	3.27	7.45	43.9%

Tabla 5: Densidades relativas muestras tras tratamiento redox

Cabe mencionar que el objetivo deseado era un 50% de densidad relativa, que se consiguió con bastante grado de éxito, salvo para el caso de las composiciones con alto contenido en 3YSZ por el motivo mencionado en la sección de sinterizado.

3. Observación mediante microscopio electrónico de barrido

La primera etapa de investigación del daño sufrido por las muestras consiste en una observación mediante un microscopio electrónico de barrido SEM Jeol 6400. Previa a esta observación es necesario llevar a cabo una serie de procesos de acondicionamiento sobre las muestras.

3.1 Preparación de muestras para observación en SEM

Es necesario realizar una serie de procesos en las muestras antes de poder realizar una observación con el SEM. Se decidió observar un plano de la muestra perpendicular al

eje de esta y aproximadamente en el centro de la pieza. Para la observación de esta superficie es necesario realizar un corte seguido de pulido. El mecanismo de funcionamiento del SEM exige que la muestra sea capaz de evacuar los electrones con los que es bombardeada durante la observación, en el caso de muestras conductoras no es necesario realizar ningún proceso adicional. En este caso al tener fases no conductoras es necesario recubrirlas con un material conductor. El proceso completo de preparación de las muestras seguido en todos los casos es el que se detalla en la sección correspondiente de los anexos.

3.2 Observación experimental y resultados

La observación realizada de las muestras utilizando el SEM tenía como finalidad la determinación del grado de daño sufrido por cada muestra. Para ello se observó la microestructura de cada muestra en busca de grietas u otras formas de daño. La observación se realizó en un total de 6 sesiones, con una duración de cada una de unas 2-3 horas. Se utilizó el software INCA para la captura de las micrografías.

La metodología empleada durante las sesiones consistió en realizar una observación general del estado de la muestra y posteriormente tomar una serie de micrografías a unos aumentos determinados e iguales para todas las muestras, a fin de poder compararlas. Se observó que las micrografías tomadas a 400 aumentos resultaban muy apropiadas para la comparación entre las distintas muestras, por tener resolución como para mostrar la presencia de agrietamiento y a la vez mostrar una región relativamente representativa de la muestra. Las observaciones se realizaron en modo de electrones retrodispersados. Debido al gran número de micrografías realizadas, solo se han incorporado al documento unas pocas micrografías seleccionadas, que se encuentran en la sección correspondiente de los anexos.

A continuación se presentan una serie de micrografías a modo de ejemplo:

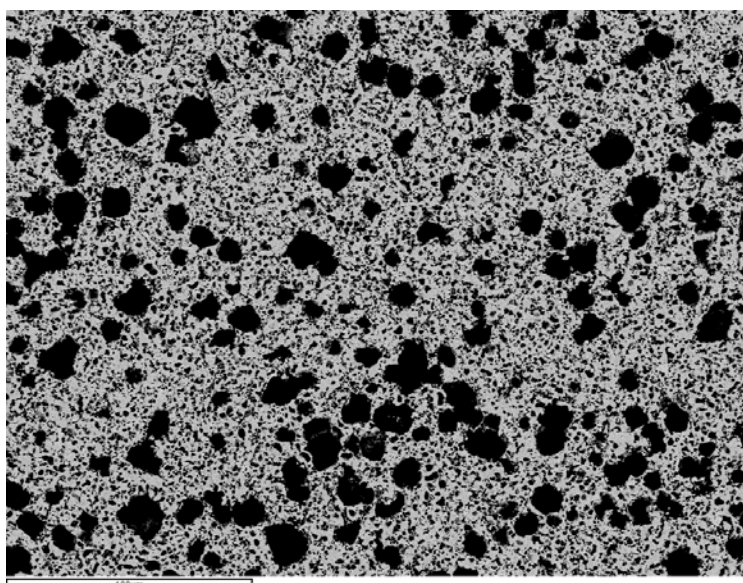


Figura 3: Muestra 3.3 (400x)

En la figura 3 se presenta una imagen tomada a 400 aumentos de la muestra con un 95% de 8YSZ y un 5% de 3YSZ. En ella pueden verse dos tipos de poros (negro). Unos grandes, de unas 15 micras y otros pequeños, del orden de la micra. Los primeros son el resultado del formador de poro utilizado, y los segundos de la reducción del óxido de níquel a níquel metálico. El contraste entre las fases de níquel y circonita no es óptimo y ambas se observan con similar tonalidad de gris para estos aumentos. La microestructura observada en las muestras es comparable a la observada en trabajos anteriores del grupo, por lo que puede concluirse que las muestras se han fabricado con éxito. En esta muestra no se observan indicios de daño.

La figura 4 corresponde a la micrografía tomada a los mismos aumentos de una muestra dañada.

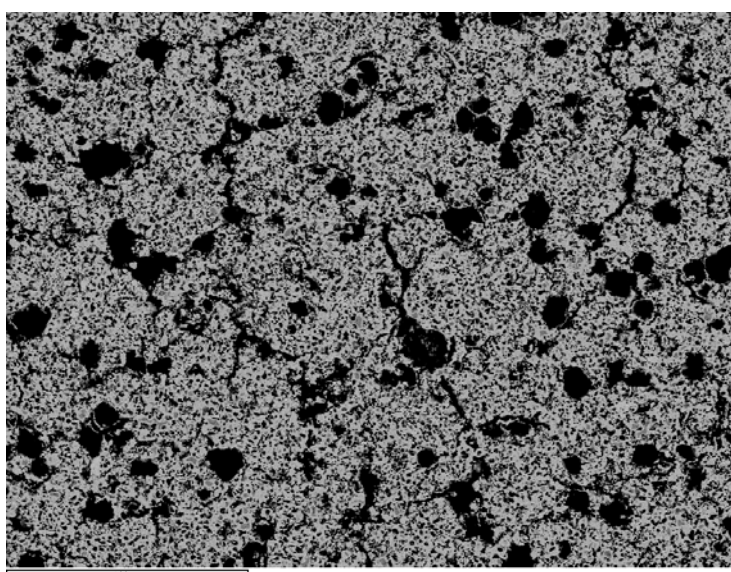


Figura 4: Muestra 1.8 (400x)

La presencia de daño resulta evidente, y en este caso se manifiesta en forma de un agrietamiento generalizado a través de toda la muestra. Durante el ciclado redox, el níquel se expande y contrae, mientras que la fase de circonita actúa como un esqueleto rígido. En caso de que la tensión generada por la expansión alcance valores superiores a la resistencia de este "esqueleto", se produce el agrietamiento del material. La micrografía de la figura corresponde a una muestra sin ningún contenido en 3YSZ, y por tanto, con la composición más comúnmente utilizada como ánodo redox.

En la figura 5 se refleja otro mecanismo de daño observado en algunas muestras. En este caso, el mecanismo de expansión / contracción que se da en el ciclado redox conduce al llenado de los poros de material como forma de aliviar tensiones, en lugar de agrietarse como se veía en el caso anterior. A su vez se observa que al avanzar los ciclos redox los poros se deforman y dejan de ser esféricos, en ocasiones muchos poros se unen formando canales o poros mayores. Se ha observado que muchas muestras presentaban daño como una combinación de los dos mecanismos mencionados anteriormente.

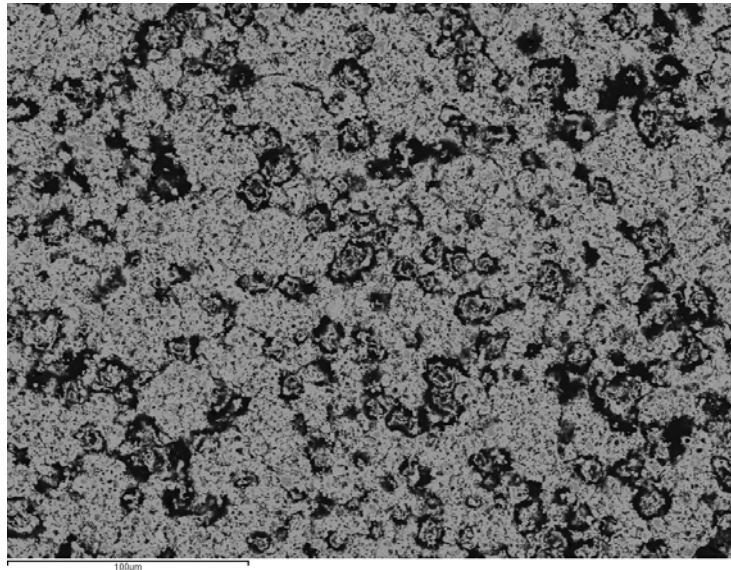


Figura 5: Muestra 4.7 (400x)

Los casos expuestos en las figuras 3, 4 y 5 corresponden a casos extremos dentro del rango observado, en muchos casos la evaluación del daño no resultó tan evidente. Se intentó realizar una cuantificación del daño de las muestras mediante técnicas de análisis de imagen utilizando *Gatan Digital Micrograph*, pero la presencia de una porosidad tan heterogénea hacía que se incurriese en errores demasiado elevados como para obtener una información útil. Por lo que la evaluación del daño de las muestras se realizó de forma cualitativa.

Otro fenómeno observado es la presencia de óxido de níquel en algunas de las muestras. La presencia de gránulos parcialmente oxidados se detectó gracias al contraste obtenido entre el níquel y su óxido, y fue comprobado mediante análisis por rayos X; utilizando un detector EDX (Dispersión de Energía de rayos X) presente en el equipo utilizado.

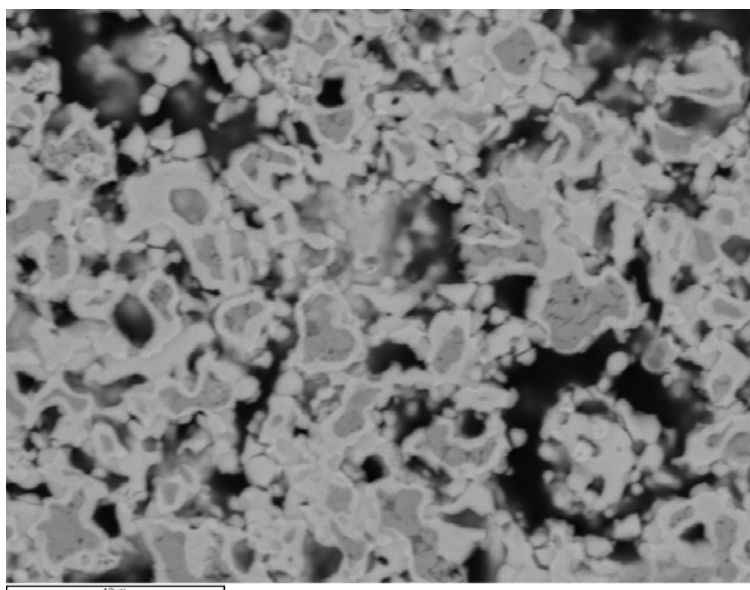


Figura 6: Muestra 4.3 (3500x)

En la figura 6 se muestra una región en la que el níquel está parcialmente oxidado. La fase de óxido se aprecia en el núcleo de los gránulos en una tonalidad más oscura. Este fenómeno se observó en varias muestras con uno o más ciclos redox, y es indicativo de que las reducciones que seguían a las oxidaciones durante el ciclado no se completaron. No obstante, al haber sido todas las muestras sometidas al mismo proceso, esto no representa un problema a la hora de compararlas entre sí. En la muestra correspondiente a la composición M4 con 2 ciclos redox se detectó una gran cantidad de óxido, por lo que se concluyó que pudo deberse a un error experimental que expuso a la muestra al aire tras la reducción mientras aún conservaba una alta temperatura. El control gravimétrico de la muestra estima un grado de oxidación del 17,54% (Tabla A.10 de los anexos).

Adicionalmente al contraste del óxido de níquel, en la figura 6 puede observarse una leve diferencia entre las fases de níquel y circonia. La tonalidad del gris es levemente más clara para la fase de níquel. Para comprobar la posición real de las fases en la micrografía se realizó un mapa mediante EDX, que se muestra en la figura siguiente. Los puntos rojos corresponden a átomos de níquel impactados por el haz de electrones, los azules a átomos de circonio, y los verdes de oxígeno (que están presentes en toda la muestra, pero presentan una señal débil debido a la naturaleza de la técnica).

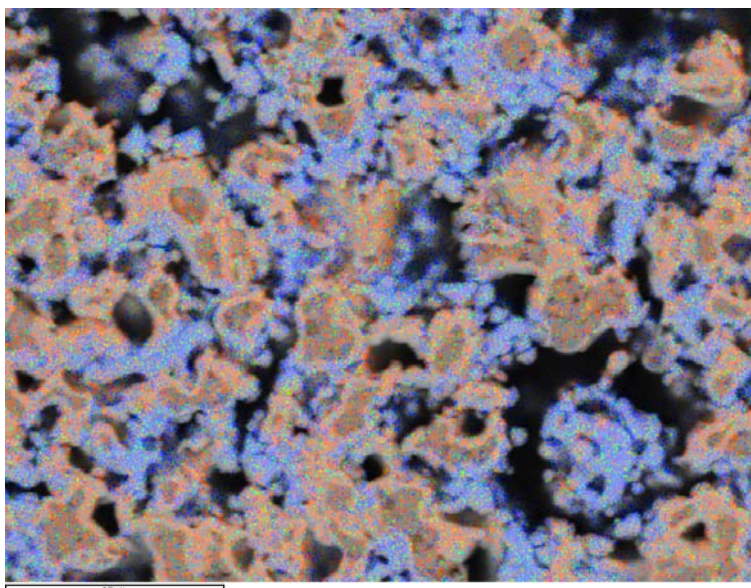


Figura 7: Mapa de fases de la muestra 4.3 (3500x)

3.3 Conclusiones

En primer lugar es necesario mencionar que se observó que varias muestras mostraban grietas o llenado de poros en estados previos al primer ciclo redox, por lo que se concluye que adquirieron este daño durante su conformado.

Se observó que la muestra correspondiente a la composición sin 3YSZ (M1) presentaba en todos sus estados un grado de daño mucho mayor que todas las demás muestras.

Para comprobar que no se había tratado de algún tipo de error en el experimento o durante la fabricación de la muestra, se repitió todo el proceso para una muestra con la misma composición, que se denominó M1'. Se observó un agrietamiento en la muestra repetida mucho menor que en la original, pero a la vez también se observó una cantidad de daño por llenado y sobre todo deformación de poros mucho mayor.

Por lo general se observó que las muestras que presentaban un tipo de daño, al avanzar el ciclado redox veían aumentado el grado de este daño. La muestra M1 presentaba grietas de partida, y al avanzar el ciclado estas aumentaron, mientras que la muestra M1' presentaba menos grietas, por lo que el avance de el daño se ha ido manifestando en los poros.

Las muestras M4, M5 y M2 (correspondientes a una proporción de 3YSZ del 10%, 25% y 100% respectivamente), mostraron un grado de daño similar entre ellas e inferior al mostrado por la muestra que no contenía 3YSZ. La mayor parte de este daño se presentó en forma de llenado y deformación de los poros.

La muestra M6 (correspondiente a un 50% de 3YSZ) mostró una cantidad de daño comparable al de la muestra sin 3YSZ.

La muestra M3 (correspondiente a un proporción de 3YSZ del 5%) muestra una integridad completa a lo largo de todo el proceso redox. El único daño observado en la muestra es la presencia de unas regiones localizadas y minoritarias en las que se ha producido llenado de poros, pero por lo general la muestra se mantiene aparentemente inalterada en todo el proceso. Por este motivo se propone como óptima a la vista de las observaciones en el SEM esta composición.

4. Ensayos de microdureza

4.1 Procedimiento

Se realizaron una serie de indentaciones en las muestras observadas al SEM con la finalidad de buscar una relación entre la microdureza de las muestras y el daño ocasionado por el ciclado redox. El método de dureza utilizado fue el de dureza Vickers (HV) y los ensayos se realizaron en un microindentador MXT 50 Matzusawa Seiki Co. Ltd. Las medidas se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en el estándar de la ASTM para durezas en cerámicas avanzadas¹⁹. Para el caso de cerámicas porosas o heterogéneas, se requieren un mínimo de 10 indentaciones por muestra y se fijan las distancias mínimas que deben separar a las indentaciones. Se trató de respetar estas especificaciones en la medida de lo posible, pero en algunos casos no fue posible debido a la geometría de la muestra.

4.2 Resultados

Los resultados obtenidos no mostraron un tendencia clara hacia poder relacionar una mayor dureza Vickers a menor ni a mayor daño. Se observó claramente que la presencia de óxido de níquel, que se había observado con el SEM en algunas muestras,

aumentaba tanto la dureza como la dispersión en las mediciones. En la figura 7 puede observarse para los valores medidos con 3 ciclos redox en varias muestras.

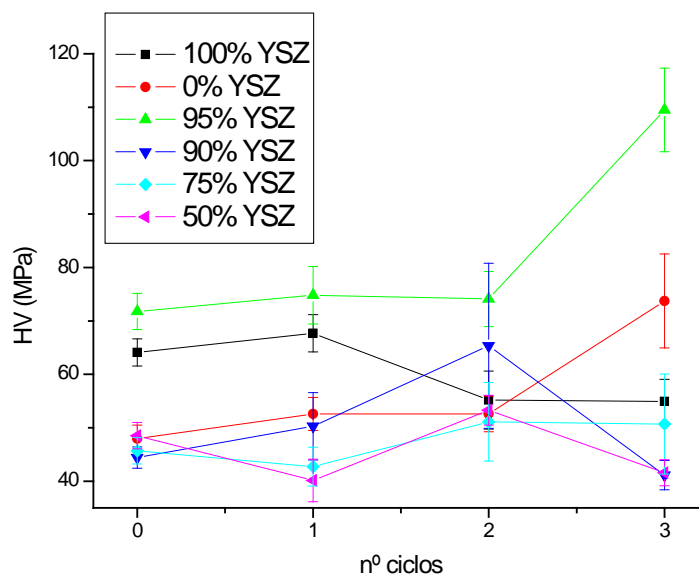


Figura 7: Ensayos de microdureza

Se determinó que este ensayo no era apropiado para la determinación del daño redox sufrido por las muestras, por lo que no sirvió para extraer conclusiones acerca del daño sufrido por las muestras. No obstante se obtuvieron una serie de medidas de la HV de las muestras que se presentan a continuación. En la sección *Medidas de microdureza* presente en los anexos es posible encontrar una versión más detallada de esta tabla.

HV (MPa)	Incial	1 Ciclo	2 Ciclos	3 Ciclos
M1	64.1	67.7	55.2	54.9
M2	47.9	52.6	52.6	73.7
M3	71.8	74.8	74.1	109.5
M4	44.4	50.3	65.3	41.1
M5	45.7	42.7	51.1	50.7
M6	48.5	40.1	53.3	41.6

Tabla 6: Medidas de microdureza

4.3 Conclusiones

Los elevados valores de HV registrados para la muestra M3 (95% 8YSZ) concuerdan con la observación de su microestructura, que mostraba un estado general mucho mejor que el de las demás. También cabe mencionar que es muy complicado comparar estos valores numéricos con otros de la bibliografía, ya que esta medida es totalmente

dependiente de la porosidad de la muestra, entre otros factores. A mayor porosidad se obtienen valores menores de HV²⁰. Al tener las muestras estudiadas una porosidad muy elevada se obtienen unos valores de HV muy inferiores a los presentes en otros trabajos, que generalmente oscilan entre los 100 MPa y los 5,5 GPa²¹.

5. Ensayos de dilatometría

Con el fin de observar la deformación que se produce en el material durante el ciclado redox, se han ensayado una serie de muestras con un tratamiento redox en un dilatómetro diferencial NETZSCH (Setaram). Debido a la larga duración de este experimento sólo se ha realizado sobre muestras de composiciones seleccionadas. Las muestras seleccionadas para este experimento han sido, la que contenía todo 8YSZ (M1), la de todo 3YSZ (M2) y la que contenía un 95% de 8YSZ y un 5% de 3YSZ (M3), esta última por haber presentado los mejores resultados durante la observación en SEM.

5.1 Procedimiento

El instrumento consta de un palpador de alúmina que esta en contacto con la muestra y esta conectado a un sensible detector de posición. Mediante este dispositivo es posible seguir la deformación que experimentan las muestras durante sus sucesivas oxidaciones y reducciones. La muestra se ubica en el equipo en el interior de un horno conectado a un controlador de temperatura muy sensible. A través del horno se puede hacer pasar un caudal, también controlado por el equipo, de un gas proveniente de una línea o bombona. Se dispone de una bombona de hidrógeno del 5% en argón como atmósfera reductora y una bombona de aire sintético (20% oxígeno y 80% nitrógeno) como atmósfera oxidante.

Se ha expuesto anteriormente el mecanismo de aumento y disminución de volumen que experimentan las partículas de níquel durante el ciclado redox, este mecanismo provoca en las muestras una deformación durante la oxidación que persiste a las reducciones siguientes. De este modo podemos afirmar que una muestra será menos sensible al ciclado redox cuanto menor sea la deformación permanente que experimente durante el mismo²².

Los experimentos que se han llevado a cabo utilizando este equipo están diseñados como se describe a continuación. Se comienza con un periodo de subida suave (2°C) hasta la temperatura de trabajo (800°C). La primera prueba del experimento se realizó con una subida de 4°C por minuto y se observaron unas irregularidades en la dilatación de la muestra que desaparecieron al aplicar la rampa más suave. De esta subida se puede extraer el coeficiente de expansión térmica del material. Una vez a la temperatura de trabajo, la muestra se mantiene a esa temperatura durante un periodo suficientemente largo como para realizar los cambios de atmósfera deseados. Se realizaron para cada muestra un total de 3 ciclos redox.

El dilatómetro registró para cada caso la deformación en tiempo real que experimentó cada muestra. Tras el periodo de ciclado se programó una bajada de temperatura

hasta temperatura ambiente a 2 °C por minuto. De esta segunda rampa se puede calcular el coeficiente de expansión térmica tras el proceso de ciclado y compararlo con el de la subida para observar si se produce una discrepancia, que en tal caso estaría ocasionada por una modificación de la microestructura de la muestra.

La primera muestra que se ensayó fue la 3.1, pero los tiempos necesarios para cada ciclo no estaban bien ajustados y las reducciones y oxidaciones no se completaron. Por este motivo se tomó otra muestra de la barra de composición M3 (que se etiquetó M3.9) y se le realizó el proceso de nuevo.

5.2 Resultados

A partir de los experimentos realizados, se han utilizado como factores de comparación de daño la discrepancia que existe entre la subida y la bajada de temperatura en el coeficiente de expansión térmica (CET) y en la deformación no recuperada que experimenta la muestra tras cada ciclo redox completo.

5.2.1 Coeficientes de expansión térmica

Los valores de los coeficientes de expansión térmica (α) se presentan en la Tabla 6, junto con la discrepancia observada entre la subida y la bajada, es decir entre antes y después de los ciclos redox. Para comprobar que los valores en subida y bajada son comparables se realizó un experimento con una muestra (la M5.2) que solo se calentó y enfrió midiendo su CET, los valores de CET registrados fueron 11,9E-06 y 12,3E-06 K⁻¹ para la subida y la bajada respectivamente (las gráficas se encuentran en los anexos), se consideran comparables. Estos valores fueron calculados con el software del dilatómetro (SETSOFT) e incluyen las correcciones propias de las contribuciones a la elongación de los componentes del propio equipo. Las gráficas a partir de las cuales fueron calculados estos datos se encuentran en los anexos.

COEFICIENTES DE EXPANSION TÉRMICA PROMEDIO (40 - 800 °C)						
Muestra		Subida		Bajada		Discrepancia (%)
100% 3YSZ	2.2	12.3E-06 K ⁻¹	sin ciclos	12.5E-06 K ⁻¹	3 ciclos	1.63
5% 3YSZ	3.9	12.6E-06 K ⁻¹	sin ciclos	13.1E-06 K ⁻¹	3 ciclos	3.57
0% 3YSZ	1.2	10.8E-06 K ⁻¹	sin ciclos	13.0E-06 K ⁻¹	3 ciclos	20.65

Tabla 6: Variación en los coeficientes de expansión térmica

Como cabía esperar, la variación que experimenta la composición de 8YSZ puro (0% 3YSZ) es muy grande, lo que indica un gran daño durante el ciclado.

La muestra con un 100% de 3YSZ obtuvo unos muy buenos resultados en este ensayo, lo que indica que esta fase de circona aporta resistencia ante el ciclado redox a cermetes de este tipo.

Los resultados obtenidos en este estudio son realmente prometedores, ya que la adición de tan solo un 5% de 3YSZ reduce sustancialmente la variación que experimenta en su coeficiente de expansión térmica la muestra.

5.2.2 Deformación no recuperada

El desplazamiento del palpador registrado por el dilatómetro viene dado en micras, a partir de unos sencillos cálculos y conociendo la longitud de la muestra, pueden calcularse las deformaciones como $\Delta L/L_0$. A modo de ejemplo se presenta una de las gráficas obtenidas en estos experimentos, todas las gráficas se encuentran en los anexos.

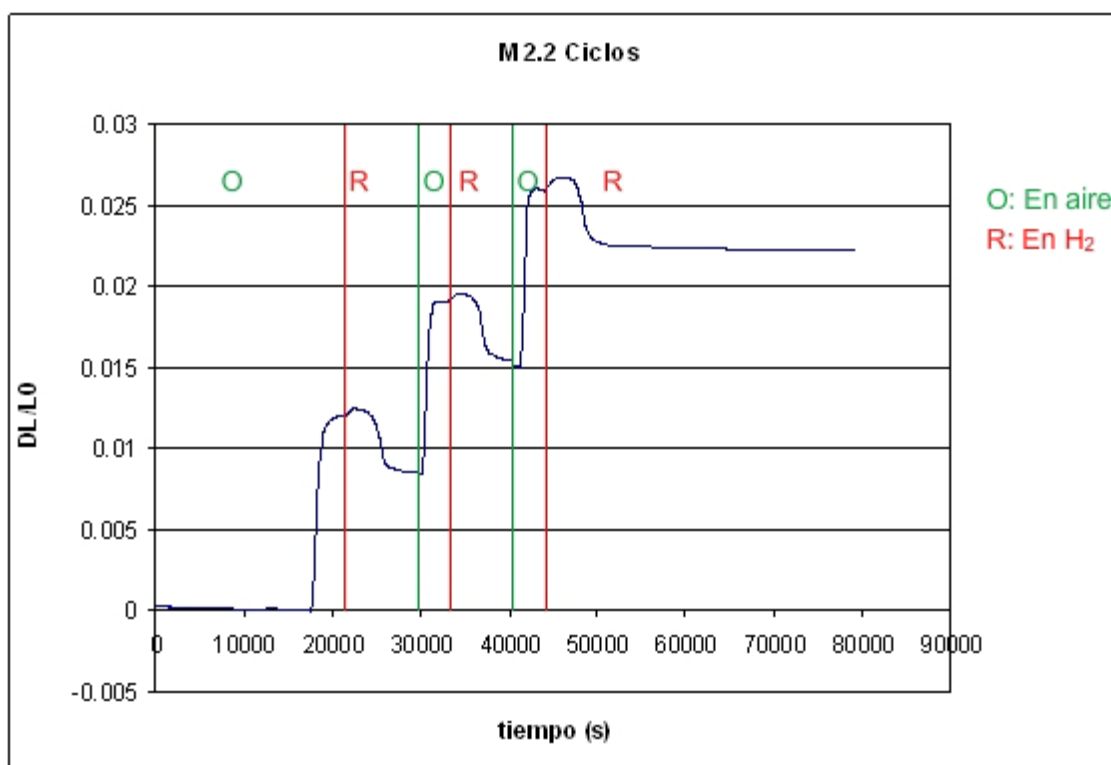


Figura 8: Elongación de la muestra M2.2 durante los ciclos redox

Se han añadido unas líneas verticales con un código de color que indican donde comienzan los semiciclos de oxidación y reducción (oxidación en verde y reducción en rojo). Se comienza en aire (atmósfera oxidante) y la muestra se oxida, aumentando su longitud. Posteriormente se cambia a atmósfera de H₂ (reductora) y la muestra contrae, pero sin recuperar su longitud inicial. Los semiciclos se suceden hasta realizar 3 ciclos redox.

En las siguientes tablas se muestra la deformación que experimentó cada muestra en cada etapa del proceso.

M2.2 (100% 3YSZ)			
Estado	$\Delta L/L0$ (%)	Variación	Deformación permanente
1ª oxidación	1.21	1.21	-
1ª reducción	0.84	-0.37	0.84%
2ª oxidación	1.89	1.05	-
2ª reducción	1.5	-0.39	0.66%
3ª oxidación	2.61	1.11	-
3ª reducción	2.22	-0.39	0.72%
		Total	2.22%

Tabla 7: Deformaciones en ciclado redox M2.2

M3.9 (5% 3YSZ)			
Estado	$\Delta L/L0$ (%)	Variación	Deformación permanente
1ª Oxidación	1.42	1.42	-
1ª Reducción	1.1	-0.32	1.1%
2ª Oxidación	2.15	1.05	-
2ª Reducción	1.74	-0.41	0.64%
3ª Oxidación	2.94	1.2	-
3ª Reducción	2.44	-0.5	0.7%
		Total	2.44%

Tabla 8: Deformaciones en ciclado redox M3.9

M1.2 (0% 3YSZ)			
Estado	$\Delta L/L0$ (%)	Variación	Deformación permanente
1ª Oxidación	1.3	1.3	-
1ª Reducción	0.99	-0.31	0.99%
2ª Oxidación	2.06	1.07	-
2ª Reducción	1.74	-0.32	0.75%
3ª Oxidación	2.89	1.15	-
3ª Reducción	2.5	-0.39	0.76%
		Total	2.5%

Tabla 9: Deformaciones en ciclado redox M1.2

En las tablas 7, 8 y 9 se muestra en primer lugar $\Delta L/L0$ (%) que corresponde a la deformación porcentual total que experimenta la muestra en la etapa indicada. El campo *Variación* muestra la diferencia entre el valor de $\Delta L/L0$ (%) en el estado actual y el estado anterior, lo que resulta muy útil para saber en que medida se ha expandido o contraído la muestra en la etapa indicada. El campo *Deformación permanente* muestra la

diferencia entre el valor de $\Delta L/L0$ (%) para un estado reducido y el estado reducido anterior y es el valor de deformación no recuperada al cabo de un ciclo entero. El campo *Total* muestra la suma de todas las deformaciones permanentes y corresponde a la deformación permanente acumulada al cabo de los tres ciclos, como puede verse coincide con $\Delta L/L0$ (%) para la tercera reducción, como es lógico.

5.3 Conclusiones

Como ya se ha mencionado los resultados de los cálculos de CET son muy esperanzadores, ya que la adición de una pequeña cantidad de 3YSZ mejora sustancialmente el comportamiento del cermet frente a este ensayo.

Para el caso de los ensayos de deformación no recuperada, en primer lugar se observa que se obtienen valores de $\Delta L/L0$ (%) muy similares para todas las muestras. Cabe esperar menores valores de deformación para las muestras que hayan experimentado menor daño durante el ciclado²³. Los resultados muestran una vez más una mejora a favor de las muestras con contenido en 3YSZ, esta vez en forma de una menor deformación permanente total al cabo de los 3 ciclos. Y al igual que ocurría en el caso del coeficiente de expansión térmica se observa que el efecto producido por la adición de tan solo un 5% de 3YSZ es mayor del que cabría esperar si se combinaran los resultados para las muestras con 3YSZ y 8YSZ puras.

6. Conclusiones generales

Los resultados obtenidos en los experimentos realizados son prometedores en relación a la mejora en el comportamiento frente al ciclado redox que produce la adición de pequeñas cantidades de 3YSZ a la composición tradicional.

Las observaciones mediante SEM han permitido detectar daño en la microestructura de las muestras y valorarlo de forma cualitativa. A partir de las observaciones se propone la composición de la muestra M3 como óptima por no mostrar apenas deterioro a lo largo de los 3 ciclos redox.

Los ensayos de microdureza realizados sobre las muestras no han permitido relacionar directamente los valores registrados con grados de daño por ciclos redox. No obstante los resultados obtenidos apoyan las valoraciones basadas en las observaciones SEM, ya que se observan valores más altos de HV en la muestra M3 en todos los estados del tratamiento redox.

Como parte de las conclusiones puede mencionarse también que se ha encontrado que el método de dilatometría utilizado tiene un gran potencial como método para el análisis del daño en ciclados redox, y es el más concluyente de los utilizados en este proyecto.

Los resultados de los ensayos de dilatometría son muy esperanzadores y revelan que adiciones de pequeñas cantidades de 3YSZ mejoran en gran medida el

comportamiento del cermet en estos ensayos. Los resultados obtenidos por la muestra M3 son los mejores de los realizados.

La observación mediante SEM, los ensayos de microdureza y los de dilatometría coinciden en que de las muestras analizadas, la óptima es la de composición M3, es decir la de una fase de circonita compuesta por un 95% de 8YSZ y un 5% de 3YSZ.

6.1 Propuesta de futuros experimentos

Los resultados obtenidos son óptimos para un 5% de 3YSZ añadida frente a las muestras con mayor proporción y la muestra sin ningún contenido en 3YSZ, pero sería interesante llevar a cabo experimentos similares en el rango de 1 – 5%.

Se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de 3YSZ mitiga en gran medida las irreversibilidades que sufre un cermet de estas características durante un ciclo de reoxidación. Pero se sabe que una de las formas de fallo más habituales en la pila de combustible durante una reoxidación es la rotura del electrolito. Por lo que, en vista de las conclusiones, puede resultar interesante repetir algunas de las experiencias para muestras con geometrías utilizadas en dispositivos reales y con la capa de electrolito presente.

En vista al trabajo realizado resultaría interesante un estudio más extenso en el que se puede trabajar con dispositivos completos y obtener así otras medidas de la degradación de la pila a los expuestos en este proyecto. Como son la degradación de las propiedades electroquímicas de los dispositivos o la aparición de grietas en el electrolito. Adicionalmente sería interesante analizar las posibles pérdidas de rendimiento que se producen el dispositivo con respecto a los dispositivos con la composición optimizada en otros trabajos (Ni-8YSZ) al añadir 3YSZ, que presenta una conductividad iónica más baja que la 8YSZ.

7. Bibliografía

- ¹ M. Ghatee, M. H. Shariat, J. T. S. Irvine; "Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes". *Solid State Ionics* 180 (2009) 57-62
- ² J. Larminie, A. Dicks; "Fuel Cell Systems Explained". Wiley 2003
- ³ S. C. Singhal y K. Kendall; "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications". Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2002.
- ⁴ T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen, M. Mogensen; "The Mechanism Behind Redox Instability of Anodes in High-Temperature SOFCs". *Journal of The Electrochemical Society* 152 (11) (A2186 – A2192) 2005
- ⁵ H. G. Scott; "Phase relations in the zirconia-yttria system" *Journal of Materials Science* 10 [9] 1527-1535 1975
- ⁶ T. Iwata; "Characterization of Ni-YSZ anode degradation for substrate-type solid oxide fuel cells" *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 1521-1525
- ⁷ D. Simwonis, F. Tietz y D. Stöver; "Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells - In memoriam to Professor H. Tagawa" *Solid State Ionics* 132 (2000) 241-251
- ⁸ M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender, A. Weber, N.H. Menzler; "Durability of Ni anodes during reoxidation cycles". *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5452-5467
- ⁹ M. B. Joerger y L. J. Gaukler; "SOFC VII" edited by H. Yokokawa and S. C. Singhal (Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 2001) Vol. 2001-16 p.662-670
- ¹⁰ T. Iganaki, H. Yoshida, K. Miura, S. Ohara, R. Maric, X. Zhang, K. Mukai, and T. Fukui; "SOFC VII" edited by H. Yokokawa and S. C. Singhal (Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 2001) Vol. 2001-16 p.963
- ¹¹ M. Mori, Y. Hiei, H. Itoh, G. A. Tompsett and N. M. Sammes; "Evaluation of Ni and Ti-doped Y2O3 stabilized ZrO2 cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics* 160 (2003)1-14.
- ¹² O. A. Marina, N. L. Canfield and J. W. Stevenson, "Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate". *Solid State Ionics* 149 (2002) 21-28
- ¹³ Tesis M. A. Laguna Bercero, "Cermets Texturados de Ni-YSZ y Co-YSZ para ánodos SOFC" Universidad de Zaragoza, 2005
- ¹⁴ U. B. Pal and S. C. Singhal, "Electrochemical vapor-deposition of yttria-stabilized zirconia films" *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 2937-2941
- ¹⁵ J. M. Vohs and R. J. Gorte. "High Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration" *Advanced Materials*. 2009, 21, 943-956
- ¹⁶ D. J. Green, R. H. J. Hannink, M. V. Swain; "Transformation toughening of ceramics". CRC Press 1989.
- ¹⁷ S. P. Jiang, S. H. Chan; "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells". *Journal of Materials Science* 39 (4405-4439) 2004

¹⁸ Tesis R. Campana. "Pilas de Combustible de Óxido Sólido Microtubulares y Regenerativas en base YSZ o ScSZ de soporte anódico". Universidad de Zaragoza, **2010**

¹⁹ Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. ASTM, Designation: C 1327-99 (**1999**)

²⁰ M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen. "Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling". Journal of the European Ceramic Society 29 (**2009**) 1657-1664

²¹ S. Biswas, T. Nithyanantham, N. T. Saraswathi, S. Bandopadhyay. "Evaluation of elastic properties of reduced NiO-8YSZ anode-supported bi-layer SOFC structures at elevated temperatures in ambient air and reducing environments" Journal of Materials Science (**2009**) 44:778-785

²² D. Sarantaridis, A. Atkinson; "Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review". Fuel Cells 07(**2007**)3 246-258

²³ M. Pihlatie, T. Ramos, A. Kaiser. "Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells". Journal of Power Sources 193 (**2009**) 322-330