

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

A R T I C U L O



Microestructura y propiedades mecánicas de conductores protónicos de alta temperatura crecidos por fusión de zona flotante

M.J. LÓPEZ ROBLEDO, A.R. PINTO GÓMEZ, J. MARTÍNEZ FERNÁNDEZ, A.R. DE ARELLANO LÓPEZ, A. SAYIR¹

Dpto. Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, ESPAÑA

¹Case-Wertern Reserve University, Cleveland, OH, USA

Se han estudiado conductores protónicos de alta temperatura (CPAT) fabricados por fusión de zona flotante asistida por láser ($\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9.8}$ y $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$). La caracterización microestructural se ha realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (MEB, MET). Los materiales tienen una estructura celular, con células de anchuras entre 10-50 μm y regiones intercelulares superiores a 1 μm de espesor. El análisis de difracción indica que las células son cristalinas y que la región intercelular es amorfa. La MET revela que las células presentan múltiples defectos planares, separadas por regiones rotadas con la misma estructura cristalográfica. Las propiedades mecánicas a altas temperaturas fueron estudiadas a partir de ensayos de compresión bajo velocidad de deformación y carga constantes. Nuestros materiales resisten tensiones de 500 MPa a 700 °C, 400 MPa a 1100 °C y 370 MPa a 1300 °C, observándose deformación plástica a 1100 °C y 1300 °C. El mejor comportamiento mecánico fue obtenido para los sistemas $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9.8}$ y $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Las tensiones y resistencias en fluencia de estos sistemas son mejores que las de las cerámicas policristalinas CPAT de similar estructura y composición. Después de los ensayos mecánicos, las muestras fueron estudiadas por MEB y MET. La fractura comenzó a propagarse siguiendo las regiones intercelulares. En las muestras deformadas plásticamente se detecta la actividad de dislocaciones.

Palabras clave: conductor protónico, solidificación direccional, alta temperatura, propiedades mecánicas.

Microstructure and mechanical properties of high temperature protonic conductors fabricated by melt growth

High temperature protonic conductors (HTPC) were successfully fabricated by melt growth using the laser heated floating zone method ($\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9.8}$ and $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$). Microstructural characterization was performed by scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM). The materials have a cellular microstructure, with cell width ranging between 10-50 μm and intercellular regions up to 1 μm thick. The diffraction analysis indicates that the cells are crystalline, and the intercellular regions are amorphous. TEM reveals that the cells present multiple planar defects, separating rotated regions with of same crystallographic structure. The high temperature mechanical properties were studied by compression tests performed under constant strain rate and constant load. Remarkable high temperature strengths of 500 MPa at 700 °C, 400 MPa at 1100 °C and 370 MPa at 1300 °C were measured, being the plastic deformation evident at 1100 °C and 1300 °C. The best mechanical behavior was obtained for the systems $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9.8}$ and $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. The strengths and creep resistance of these systems are better than the ones of polycrystalline HTPC ceramics of similar structure and composition. After the mechanical tests, the samples were studied by SEM and TEM. The fracture started to propagate following the intercellular regions. In the plastically deformed samples, dislocation activity was found.

Key words: protonic conductors, directional solidification, high temperature, mechanical properties.

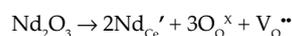
1. INTRODUCCIÓN

La familia de óxidos con estructura perovskita ha tenido interés industrial durante más de cincuenta años. El atractivo de las perovskitas es debido, en gran medida, a su conductividad iónica. Los fundamentos físicos de su conductividad, sin embargo, no fueron comprendidos hasta que se estableció una teoría de defectos puntuales (1).

Recientemente, Iwahara y colaboradores (2) descubrieron que el SrCeO_3 dopado con cationes de tierras raras es un conductor protónico de alta temperatura. Trabajos posteriores han mostrado que otros óxidos con estructura perovskita, por ejemplo, BaCeO_3 , KTaO_3 y SrZrO_3 son también conductores protónicos cuando se introducen en los sitios B^{4+} de la estructura ABO_3 dopantes catiónicos de menor valencia (3-8). Este hecho ha generado un gran interés en estos materiales para posibles aplicaciones en células de combustible, electrolitos de vapor, membranas para la separación de gas, células de hidrólisis, sensores de humedad y baterías de alta densidad (9-13).

La sustitución por cationes trivalentes tipo M^{3+} (por ejemplo Nd^{3+}) de los iones B^{4+} crea defectos cargados negativamente que se compensan con vacantes de oxígeno. Por ejemplo para el caso del BaCeO_3 do-

pado con Nd^{3+} :



El conductor protónico se escribe entonces como $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ con valores típicos de dopado entre $x=0.05$ y $x=0.15$.

Los conductores protónicos de alta temperatura son muy buenos candidatos como materiales para las nuevas generaciones de sistemas de energía. Las celdas de combustible son ideales para el uso en vehículos porque no emiten ruidos y no producen contaminación. En particular se pueden desarrollar para submarinos y naves de superficie, entre otras aplicaciones. Pueden proporcionar mejoras ambientales obvias, de aprovechamiento de energía y ventajas económicas. Estas aplicaciones requieren que el conductor protónico opere a altas temperaturas ($T > T_{\text{fusión}}/2$), a las que los procesos de difusión son significativos, y en ambientes agresivos química y mecánicamente, por lo que es necesario que estos materiales posean estabilidad térmica y resistencia mecánica a estas temperaturas en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno.

A pesar del tremendo potencial de estos compuestos, la conductividad de los materiales producidos en la actualidad debe mejorarse, lo que redundará en un mayor rango de aplicaciones. Las mejoras que se han obtenido hasta el momento con el uso de perovskitas mixtas son muy limitadas. Las necesidades que presenta el estado actual del estudio de conductores protónicos de alta temperatura son múltiples:

Primeramente, hasta este momento no se han estudiado monocristales en la mayoría de estos compuestos. Las propiedades estudiadas en estos materiales han sido medidas en muestras fabricadas por prensado en caliente o sinterizadas (2-14). La segregación de impurezas en las fronteras de grano y la mala caracterización de las concentraciones de vacantes del oxígeno, han hecho cuestionables las medidas de transporte realizadas. Las propiedades mecánicas están también controladas por las fronteras de grano en estos materiales. La deformación plástica se debe al deslizamiento en la frontera de grano acomodado por la difusión (15-17). El estudio de policristales con fuerte textura cristalina debe permitir determinar las características intrínsecas de la deformación plástica y realizar estudios de dislocaciones, no existentes en la literatura.

En segundo lugar, los mecanismos de conducción no son todavía bien conocidos. Los modelos de conductividad disponibles se reducen a una aproximación de primer orden. Los esfuerzos realizados para interpretar los resultados experimentales con modelos teóricos más complejos han encontrado muchas dificultades debido a la gran cantidad de defectos de fabricación en los conductores protónicos disponibles.

En tercer lugar, deben desarrollarse mecanismos para incrementar la resistencia mecánica y estabilidad estructural de estos compuestos a altas temperaturas.

Este estudio pretende ser una aportación que contribuya en estas tres líneas. Para ello, se realizará una caracterización microestructural exhaustiva y un estudio mecánico preliminar de diversos CPAT fabricados por una novedosa técnica de procesado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La técnica de fusión zonal asistida por láser (18-20) se ha utilizado para obtener CPAT solidificados direccionalmente. Se han producido perovskitas simples con átomos tetravalentes y dopantes trivalentes ($\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$) y perovskitas mixtas $\text{Sr}_3(\text{CaNb}_2)\text{O}_9$, con dos valores estequiométricos $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9.6}$ y $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.3}\text{Nb}_{1.7})\text{O}_{9.8}$.

Las muestras de $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ se fabricaron a partir de polvos policristalinos de SrCO_3 de alta pureza (99.999% puro), CeO_2 de alta pureza (99.999% puro) y Y_2O_3 (99.99% puro) suministrados por CERAC/puro[†] (tamaño de grano 325). El polvo fue mezclado y molido durante 40 horas. Después fue calcinado a 800 °C en aire durante 6 horas. Se deshicieron los aglomerados y se tamizó, y luego se repitió el paso calcinando la muestra. El polvo resultante se compactó en frío obteniendo cilindros que fueron sinterizados en aire a 1500 °C. Estas barras fueron utilizadas como precursores en el equipo de fusión zonal con láser. Para iniciar la solidificación direccional se usó una semilla de Al_2O_3 con densidad muy alta (99.9%) y gran tamaño de grano (100 μm). La velocidad de crecimiento fue de 500 mm/h. El tamaño típico de los cilindros producidos fue de 4 mm de diámetro y 100 mm de longitud, y han sido fabricadas en Case-Wertern Reserve University.

El sistema de fusión zonal utiliza un láser de CO_2 (PRC 2200)[‡]. El haz se divide en dos, a 180° uno del otro. Cada rayo entonces se focaliza con lentes de ZnSe sobre la parte superior de la barra policristalina hasta formar una gota que es mojada por la semilla. La zona fundida así formada se mantiene por tensión superficial entre los dos sólidos. Lue-

go se hace mover la barra policristalina a través de la zona de incidencia del láser, siendo su movimiento controlado por ordenador. La potencia máxima disponible del láser era de 2200 W, pero sólo una fracción fue necesaria debido a la elevada absorción de los óxidos a la radiación de 10.6 μm. La temperatura de la zona fundida, que fue medida en la región de radiación infrarroja con un Monitor Térmico Infrarrojo,⁺ fue usada para controlar la potencia del láser. Sin embargo, la temperatura absoluta no se ha medido porque la emisividad de la mezcla fundida no era conocida. Todos los experimentos han sido realizados en aire. Ni el cristal ni la barra han sido rotados. Un monitor de TV facilita el control del proceso de crecimiento del cristal. Además de monitores de TV, se han usado un microscopio Questar 100 y una Cámara Kodak de alta resolución conectados a un ordenador.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de las muestras estudiadas se ha realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Sevilla.

La MEB se ha llevado a cabo haciendo uso de un microscopio Philips XL30[®] dotado de detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados. El primero de estos dispositivos nos proporciona información topográfica de las muestras mientras que el segundo información composicional (21). Los estudios realizados mediante MET nos permiten hacer un análisis de las fases presentes así como de las distintas estructuras de dislocaciones. El instrumento empleado para estos trabajos ha sido un microscopio electrónico de transmisión Philips CM200[®] con un potencial de aceleración de 200 kV. Ambos microscopios llevan incorporado un dispositivo EDX para microanálisis.

Para las propiedades mecánicas, las barras de CPAT fueron cortadas en cilindros de 5 mm de longitud y 4 mm de diámetro. La fuerza compresiva fue medida a una velocidad de deformación constante de 5 μm/min (lo que equivale a $1.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para nuestras dimensiones de muestra) para temperaturas de hasta 1300 °C en aire. Las pruebas han sido realizadas usando una máquina de deformación universal[®] con un horno montado sobre su estructura.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de las muestras suministradas

Las muestras tienen una apariencia exterior verdosa con diámetros entre 3 y 4 mm (figura 1). Las superficies presentan líneas periódicas (con periodicidad de unas 200 μm), sus orientaciones reflejan la forma de la interfase sólido/líquido producida durante la solidificación. En la sección longitudinal se observa un contraste núcleo/borde, siendo la parte central (de unos 1.2 mm) más brillante que la parte externa.

4.1.1. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se pulieron las secciones longitudinales con lijas de SiC (1200-2400-4000) y con solución OPS (sílice coloidal + KOH). Tanto las imágenes de MO como las de MEB (figura 2) sobre secciones longitudinales pulidas nos revelan la presencia de tres regiones, al movernos del exterior al centro de la sección:

Zona 1: Es la más exterior, tiene un espesor de unos 500 μm. La microestructura está compuesta de grandes regiones con pequeña cantidad de inclusiones de fase intercelular alargada y fina. El contraste blanco de las fronteras es debido al aguafuerte durante la OPS, que ataca preferencialmente a las fronteras. Cada región tiene una anchura

[†] Ceralox Corp., Tucson, AZ 08576.

[‡] PRC CORP., Landing, NJ 0785.

⁺ Vanzetti Systems, Stoughton, MA 02072.

[®] Philips, Eindhoven, Holanda.

[®] Microtest EMI/50/FR, Madrid, España.

de unas 100 μm y están ligeramente desorientadas respecto del diámetro de la barra, ello refleja la curvatura de la interfase sólido-líquido durante la solidificación.

Zona 2: Tiene un espesor de unas 400 μm . La microestructura está compuesta por células alargadas (de longitud $\approx 200 \mu\text{m}$ y anchura $\approx 25 \mu\text{m}$) separadas por regiones intercelulares constatándose una mayor diferencia célula/región intercelular que en la Zona 1.

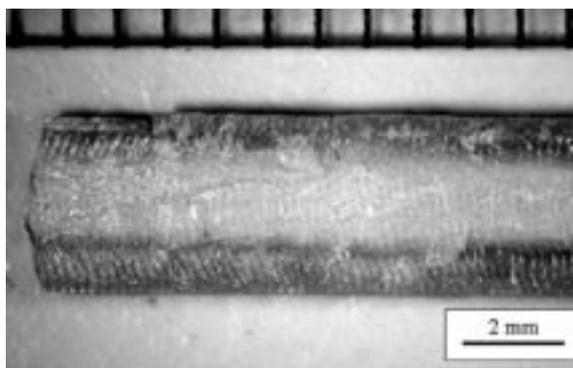


Figura 1: Sección longitudinal de $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtenida por solidificación direccional.

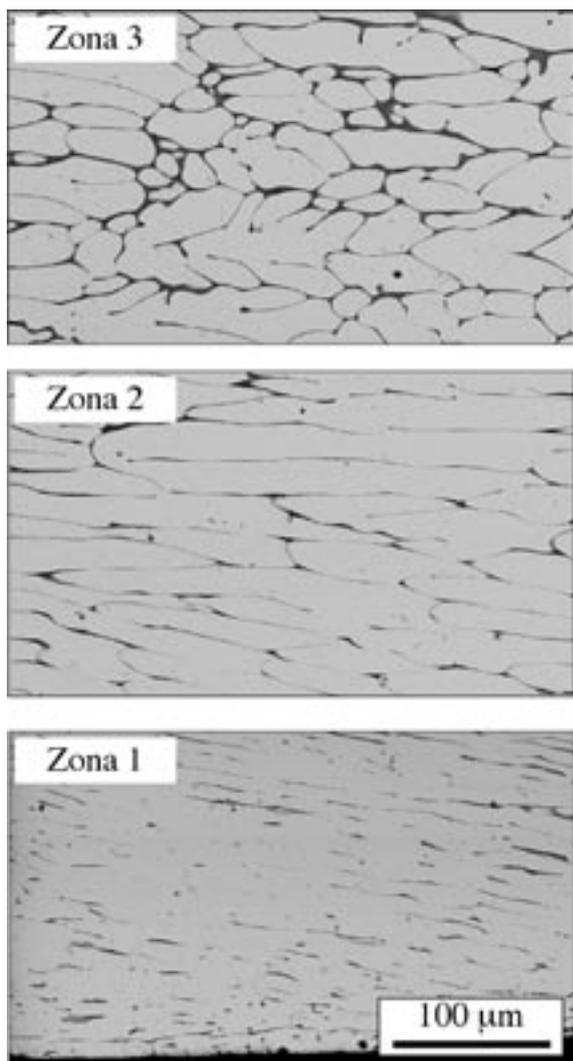


Figura 2: Sección longitudinal. Micrografía MEB. Detalle de las células en las tres zonas.

Zona 3: Es el núcleo de la barra. Está compuesta de células de tamaño inferior a las de la Zona 2 y fronteras onduladas. Las regiones intercelulares son más gruesas. El radio de esta zona central es de unas 700 μm .

4.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Las células y las regiones intercelulares observadas por MEB se pueden identificar fácilmente en la micrografía MET de la figura 3. Las células presentan defectos planares y formas curvas. La región intercelular muestra un contraste sin defectos cristalográficos y sólo una textura punteada que podría ser debida a huecos o a pequeños daños.

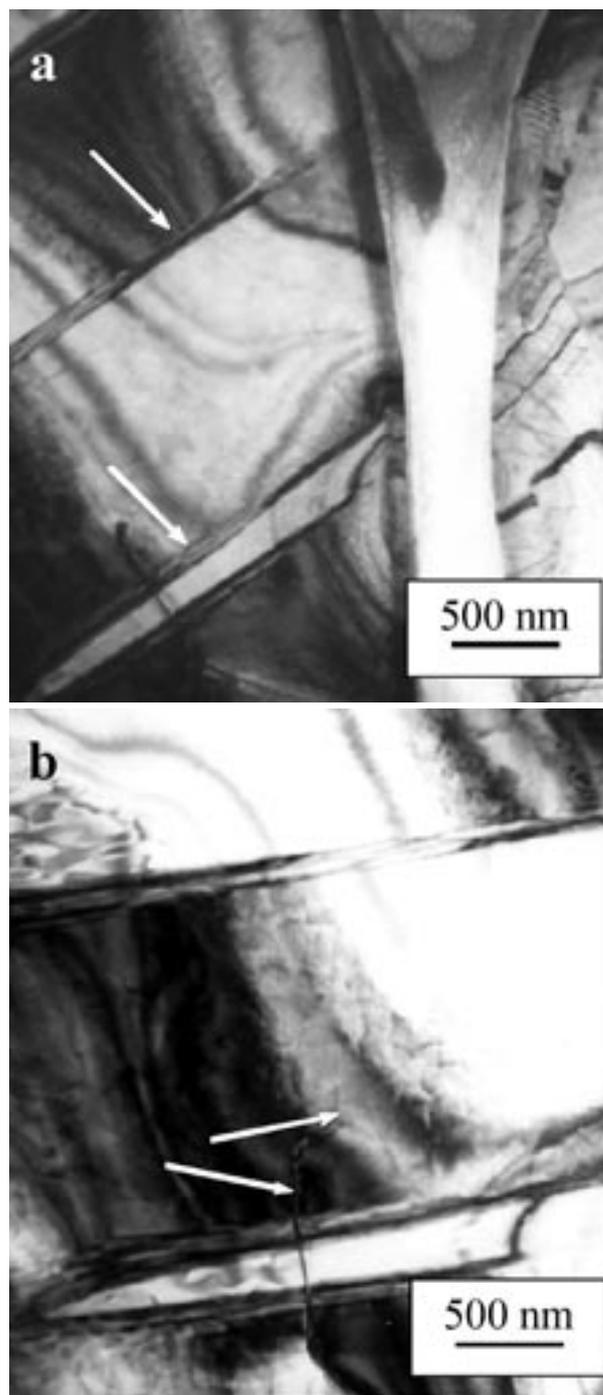


Figura 3: Micrografía MET de las muestras. (a) Detalles de defectos planares. (b) Detalles de fracturas internas

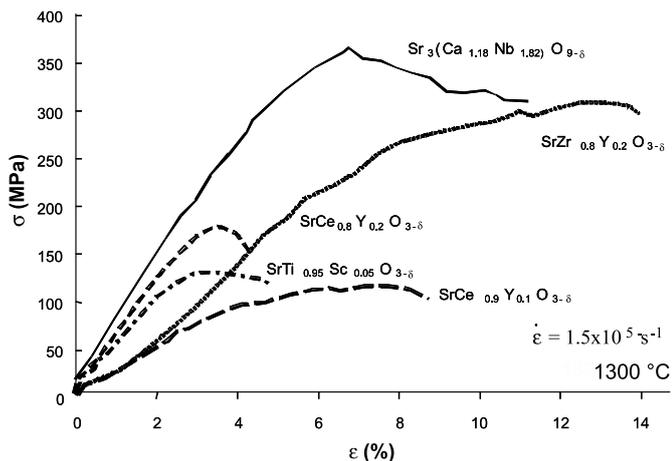


Figura 8: Curvas σ vs ϵ de ensayos de compresión a velocidad de deformación constante, para todos los materiales estudiados en este trabajo.

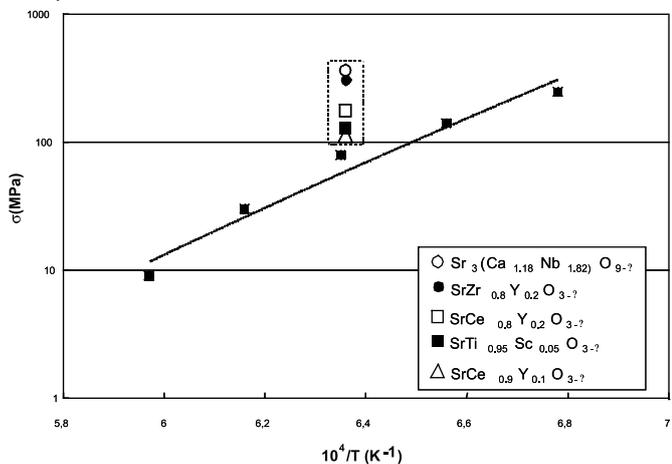


Figura 9: σ vs T de nuestros materiales (indicados con línea discontinua) y conductores protónicos policristalinos (Park et al. (16)) de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

La figura 9 muestra la curva tensión frente a temperatura para nuestros sistemas junto con los datos de Park et al (16) en policristales de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Las tensiones de nuestros materiales son más altas que las de policristales de similar estructura/composición. Ello pone de manifiesto que los defectos e interfaces introducidos en el proceso de fabricación causan menos daño al comportamiento mecánico a altas temperaturas que las fronteras de grano en el material policristalino.

Hemos observado que la fractura parece propagarse en sus etapas iniciales siguiendo la región intercelular (figura 10 A), y, después de que se alcance una dimensión crítica (figura 10 B), puede atravesar las células.

También se han realizado ensayos de fluencia (compresión bajo carga constante) a 1100 °C y 1300 °C, bajo tensiones nominales límites de 60 a 300 MPa (en la mayoría de los ensayos se usó la mitad de la tensión máxima alcanzada en los ensayos previos de compresión a velocidad de deformación constante). Los datos registrados durante la fluencia fueron la longitud instantánea frente el tiempo a carga y temperatura constantes.

A 1100 °C y 1300 °C hay evidencia de comportamiento plástico en las curvas de tensión frente a deformación, con una aceleración típica de la velocidad de fluencia antes de fracturarse a 1100 °C. Sin embargo, a 1300 °C la velocidad de fluencia alcanzó una saturación en la mayoría de los casos y la curva de tensión frente a tiempo presentó un perfil

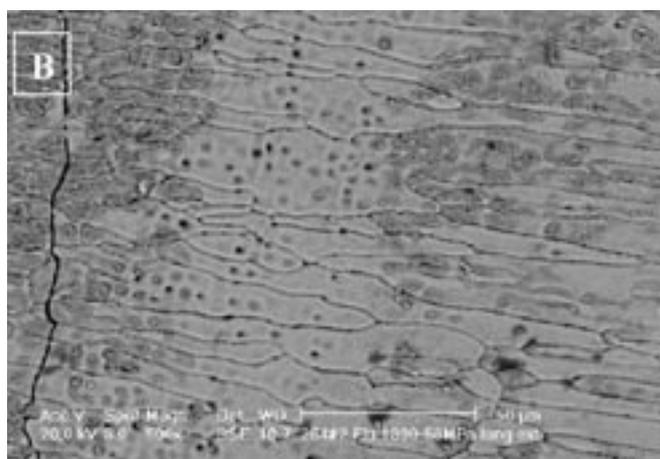
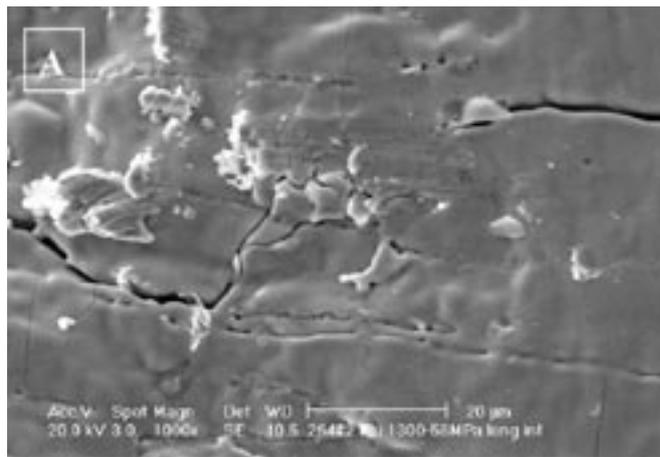


Figura 10: Imágenes MEB de $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ deformada a 1300 °C. Propagación de la fractura inter(A) / intracelular(B).

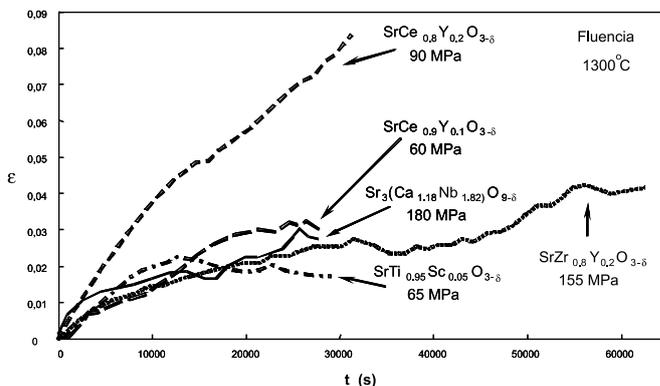


Figura 11: Curvas ϵ vs t de los ensayos de fluencia a alta temperatura.

serrado (figura 11). El comportamiento en la fluencia de los sistemas ha sido muy similar al usar una tensión igual a la mitad de la tensión compresiva, lo que confirma el buen comportamiento mecánico de los sistemas $\text{Sr}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$ y $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ que, bajo una tensión entre dos o tres veces mayor que otros compuestos, tienen el mismo comportamiento en fluencia. La deformación máxima alcanzada en la mayoría de los casos fue aproximadamente del 3 %, mientras que para el sistema $\text{SrCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ se alcanzó el 8 % de deformación. Decir que las muestras al llegar a la saturación no sufrieron fractura catastrófica, sino que los ensayos fueron parados con el fin de conservar las muestras para futuros estudios microestructurales.

La resistencia en la fluencia de los CPAT fabricados por fusión láser es también superior a la de los policristales de similar estructura/composición. La figura 12 muestra el gráfico de la velocidad de deformación media frente a la tensión para nuestros sistemas junto con datos de Park et al. en policristales de $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. El mecanismo de deformación en estos policristales, el deslizamiento de frontera de grano, parece poco probable que sea dominante en nuestros sistemas. Este hecho podría explicar el mejor comportamiento en la fluencia de materiales direccionalmente solidificados. Otros mecanismos microscópicos, intrínsecos a monocristales, controlado por dislocaciones o por difusión en volumen, podrían controlar la deformación de los materiales estudiados en este trabajo.

Por el momento, las características intrínsecas de la deformación plástica en este tipo de materiales no están totalmente definidas. Aunque la región intercelular amorfa va a jugar un papel importante en las propiedades mecánicas, la presencia de dislocaciones observada por MET (figura 13) nos hace pensar que sea el mecanismo predominante en la deformación plástica, hecho que tendremos que comprobar con posteriores trabajos.

5. CONCLUSIONES

Cristales CPAT pueden ser fabricados por solidificación direccional, con el método de fusión de zona flotante. Estos materiales presentan una estructura celular con células cristalinas entre regiones intercelulares amorfas. La gama de anchuras de las células está comprendida entre 10-50 μm . La TEM confirma la estructura perovskita. Las muestras crecidas por esta técnica presentan un mejor comportamiento en fluencia que las muestras policristalinas sinterizadas. Así pues los defectos e interfases introducidos en la fabricación causan un menor daño en el comportamiento mecánico a altas temperaturas que las fronteras de grano. De las muestras estudiadas el mejor comportamiento mecánico se obtiene para perovskitas mixtas, alcanzándose tensiones de 400MPa a 1300 °C en los sistemas de fabricación óptima. Las propiedades mecánicas estudiadas indican que los CPAT fabricados por solidificación direccional pueden ser usados para temperaturas de hasta 1300 °C. Futuros desarrollos deben permitir establecer los mecanismos microscópicos que controlan las propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la *European Office of Aerospace Research and Development, Air Force Office of Scientific Research, Air Force Research Laboratory*, bajo el Contrato N.º. F61775-02-WE001.

REFERENCIAS

1. F. A. Kroger, V. J. Vink, "Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids", *Solid State Physics*, Vol.3 F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, Inc., 307-435, New York (1956).
2. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, "Proton Conduction in Sintered Oxides and It's Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production", *Solid State Ionics*, **3/4** 359-363 (1981).
3. H. Iwahara, T. Yajima, H. Uchida, "Effect of Ionic Radii of Dopants on Mixed Ionic conduction ($\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) in BaCeO_3 -Based Electrolytes", *Solid State Ionic* **70/71** 267-271 (1994).
4. H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara, "Relation Between Proton and Hole Conduction in SrCeO_3 -based Solid Electrolytes", *Solid State Ionics* **11** 117-124 (1983).
5. K. C. Liang, A. S. Nowick, "High-Temperature Protonic Conduction in Mixed Perovskite Ceramics", *Solid State Ionics* **61** 77-81 (1993).
6. A.S. Nowick, Y. Du, "High-Temperature Protonic Conductors with Perovskite-Related Structures", *Solid State Ionics* **77** 137-146 (1995).
7. U. Reiche, R. R. Arons, W. Schilling, "Investigation of n-type Electronic Defect in Protonic Conductor", *Solid State Ionics* **86-88** 639-645 (1996).

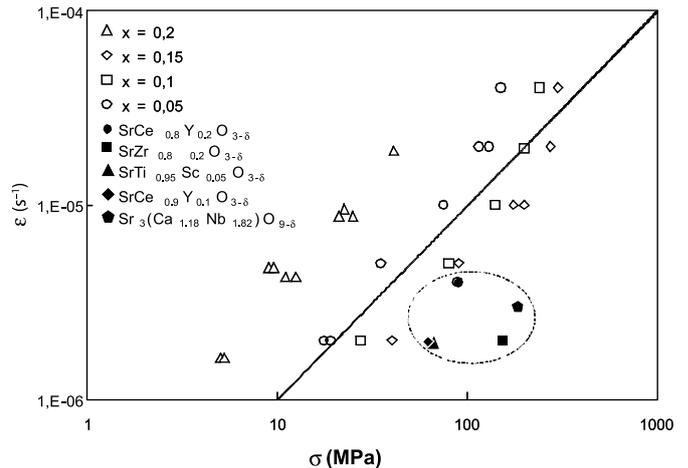


Figura 12: $\dot{\epsilon}$ vs σ de nuestros materiales (indicados con línea discontinua) y conductores protónicos policristalinos (Park et al. (16)) para distintas concentraciones Y del compuesto $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ y a 1300 °C en Ar.

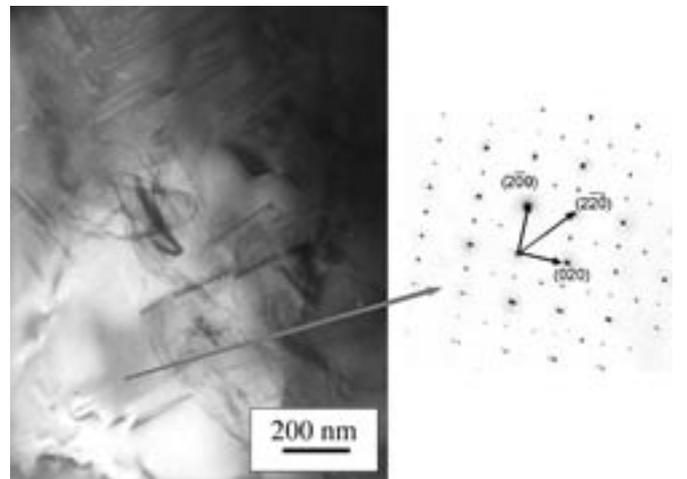


Figura 13: Imagen MET de $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ deformada a 1300 °C.

8. G. Ma, H. Matsumoto, H. Iwahara, "Ionic Conduction and Nonstoichiometry in Non-doped $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **122** 237-247 (1999).
9. B. C. Steele, S., "Survey of Materials Selection for Ceramics Fuel Cells", *Solid State Ionics* **86-88** 1223-1234 (1996).
10. T. Hagawa, K. Moe, T. Hiramatsu, S. Goto, "Design of Electrode for Solid Oxide Fuel Cells Reactor", *Solid State Ionics* **106** 227-235 (1998).
11. C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeeste, R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof, A. J. Burggraaf, "Oxygen Permeation of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **98** 7-13 (1997).
12. J. Guan, S. E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, "Transport Properties of $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Mixed Conductors for Hydrogen Separation", *Solid State Ionics* **100** 45-52 (1997).
13. F. H. Holcomb, M. J. Binder, W. R. Taylor, "Cogeneration Case Studies of the DOD Fuel Cell Demonstration Program", Presentado en IQPC F-Cell Stationary Conference, London, UK - February 29, 2000. (<http://www.dodfuelcell.com>).
14. S. D. Flint, M. Hartmanova, J. S. Jones, R. C. T. Slade, "Microstructure of Ca-doped Barium Cerate Electrodes", *Solid State Ionics* **86-88** 679-683 (1996).
15. J.L. Routbort, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-López, J. Wolfenstine, "Creep of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ", *Scripta Mater.* **38** (2) 315-320 (1998).
16. E.T. Park, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-López, J. Guan, U. Balachandran, S.E. Dorris, J.L. Routbort, "High-Temperature Deformation of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (0.05 $\leq x \leq 0.20$)", *Solid State Ionic* **117** 323-330 (1999).
17. R.E. Cook, K.C. Goretta, J. Wolfenstine, P. Nash, J.L. Routbort, "High-Temperature and Defect Chemistry of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ ", *Acta mater.* **47** (10) 2969-2980 (1999).
18. H. Sayir, S. C. Farmer, P. Lagerlof, A. Sayir Advances in Ceramic-Matrix Composites II, editado por L.P. Singh y N. P. Bansal, American Ceramic Soc., 53-63 (1994).
19. A.Sayir, S.C. Farmer, P.O. Dickerson, H.M. Yun. "High Temperature Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Fibres", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **365** 21-27 (1995).
20. A Sayir, S. C. Farmer, "The Effect of Microstructure on Mechanical Properties of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Eutectic", *Acta Mater.* **48** 4691-4697 (2000).
21. R. González, R. Pareja, C. Ballesteros "Microscopía Electrónica", Eudema Universidad, (1991).