



Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid

**Sellos vitrocerámicos del sistema
RO-BaO-SiO₂ (R=Mg, Zn)
para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)**

Memoria presentada para optar al grado de

**Doctor en Ciencias Químicas
por**

Carlos Javier Lara López

Directoras

Prof. Dr. Alicia Durán Carrera

Dr. M^a Jesús Pascual Francisco



Instituto de Cerámica y Vidrio

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid 2006

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Se enmarca en los proyectos financiados por la CICYT: “Diseño y desarrollo de recubrimientos y sellos vítreos resistentes a la corrosión” (CICYT MAT2000-0952-C02-01) y “Materiales y recubrimientos vítreos y vitrocerámicos con elevada resistencia a la corrosión” (CICYT MAT 2003-05902-C02-01).

El autor agradece a la financiación otorgada por el Ministerio de Educación y Ciencia con la beca de Formación de Personal Investigador FP5889, en el marco del proyecto CICYT MAT2000-0952-C02-01.

Parte de los resultados de esta tesis se enmarcan dentro de la Red de Pilas de Combustible, Baterías Avanzadas e Hidrógeno CSIC-Universidad.

A mis padres
y hermano

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se ha llevado a cabo con la ayuda inestimable de numerosas personas a las que quiero agradecer su colaboración. Gracias a todos por su ayuda, aunque no figuren con nombre y apellidos.

Quiero expresar a las Dras. Alicia Durán y María Jesús Pascual, directoras de este trabajo mi más sincero agradecimiento por su dedicación, apoyo y sus constantes sugerencias e ideas durante el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. M^a José Camazón del Dpto. de Química Inorgánica de la UAM, por aceptar la tutoría de este trabajo.

Al Prof. Dr. C. Rüssell y al Dr. Ralf Keding del Otto-Schott Institut de la Universidad de Jena (Alemania) por su acogida y por su colaboración en la medida de las propiedades eléctricas. También quiero agradecer, al Prof. Dr. R. Conradt del Institut für Gesteinshütttenkunde de la RWTH de Aachen (Alemania) por su apoyo en la discusión en los estudios de compatibilidad química.

Quisiera agradecer al laboratorio de materiales vítreos de la UFSCar (Brasil) dirigido por el profesor E.D. Zanotto, y en particular a Luciana Souza por su ayuda en la realización de los experimentos de DSC.

Al grupo de investigación del profesor J.R. Frade, del departamento de Ingeniería de Materiales Cerámicos y Vítreos (CICECO) de la Universidad de Aveiro (Portugal) por su colaboración en las medidas de permeación de oxígeno.

Al Prof. Rodrigo Moreno por su inestimable ayuda en el conformado de cintas de polvo de vidrio por colaje en cinta.

A todo el personal técnico del ICV por su acogida y ayuda durante este tiempo, sobre todo a Soco Benito por su impagable dedicación en la realización de las medidas por microscopía de calefacción, y muy especialmente a Marisa por su amistad y por haber compartido tantos buenos momentos y risas en pulido. Muchas gracias.

No puedo dejar de mencionar al Dr. M.A. Rodríguez, por su apoyo tanto profesional como personal siempre que lo he necesitado. Para mí ha supuesto un verdadero privilegio haberte conocido. Espero que sigamos manteniendo nuestras charletas de vez en cuando.

Asimismo, he de agradecer a todos los compañeros del departamento de vidrios: Fernando, Vargas, Jadra, Berta, Yolanda, Miriam, Rosi..... etc, el que me haya sentido como en casa durante estos últimos años de mi vida. Sois los mejores. Seguid así. Y como no, a todos mis compañeros, muy especialmente a: Javi, Gildita, Benito, Salvita, Maribelita, Fran, Miguel Angel, Pedro e Irene (dónde quiera que estéis), Belmonte y Sara, y como no, no me perdonaría olvidarme del nuevo y flamante Dr Picó, al que ya me sabe mal ganarle tantas veces al tenis. Gracias por todos los buenos momentos compartidos.

Quisiera también expresar mi agradecimiento a Ángela, una de las personas más importantes de mi vida en los últimos años. Sin tu apoyo, probablemente nunca hubiera acabado esta tesis. Este trabajo va dedicado a tí.

Por último, no tengo palabras para agradecer a mi familia más cercana y a mi hermano el apoyo moral prestado, y por encima de todos a mis padres, por todo lo que me han dado. Jamás podré compensaros.

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1. 1. PILAS DE COMBUSTIBLE	3
1.1.1. DEFINICIÓN Y FUNCIONAMIENTO.....	5
1.1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE.....	11
1.1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE.	17
1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	19
1.2.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA SOFC	20
1.2.2. MATERIALES QUE CONFORMAN LAS SOFC.....	23
1.2.2.1. Electrolitos	24
1.2.2.2. Ánodos	27
1.2.2.3. Cátodos	30
1.2.2.4. Interconectores	32
1.2.2.5. Sellos	35
1.2.3. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).	35
1.2.3.1. SOFC con células segmentadas dispuestas en serie o en forma de espiga	36
1.2.3.2. SOFC con diseño monolítico	37
1.2.3.3. SOFC con estructura tubular no sellada	38
1.2.3.4. SOFC de configuración plana	40
<i>1.2.3.4.1. Diseño Hexis de Sulzer</i>	43
<i>1.2.3.4.2. Diseño plano de Forschungszentrum Jülich (FZJ)</i>	44
1.3. VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS PARA EL SELLADO DE SOFC	46
1.3.1. SELLOS VÍTREOS	49
1.3.1.1. Sellos vítreos con P_2O_5 y B_2O_5 como óxidos formadores	50
1.3.1.2. Sellos vítreos basados en SiO_2	51
1.3.2. SELLOS VITROCERÁMICOS	54
1.3.2.1. Sellos vitrocerámicos basados en boroaluminosilicato	56
1.3.2.2. Sellos vitrocerámicos de mica	61
1.3.2.3. Sellos vitrocerámicos de aluminosilicato	63
1.4. CONCEPTOS ALTERNATIVOS DE SELLADO	66
1.4.1 SOLDADURA CON METALES	66
1.4.2. SELLOS METÁLICOS Y DE MICA A COMPRESIÓN	67

Capítulo 2. OBJETIVO Y METODOLOGÍA DE TRABAJO

2.1. OBJETIVO GENERAL	75
2.2. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE COMPOSICIONES	77
2.2.1. COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (CTE)	77
2.2.2. ESTABILIDAD TÉRMICA.	77
2.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	80

Capítulo 3. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. DENSIDAD APARENTE	85
3.2. DILATOMETRÍA	85
3.3. VISCOSIMETRÍA	86
3.3.1. ECUACIÓN DE VOGEL-FULCHER-TAMMAN (VFT)	86
3.3.2. MEDIDA DE LA VISCOSIDAD	87
3.4. MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN (MC)	90
3.5. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	94
3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA TEMPERATURA (DRXAT)	98
3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON EDX (MEB-EDX)	100
3.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EIC)	102

Capítulo 4. EXPERIMENTAL

4.1. VIDRIOS DE ALUMINOSILICATO (RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂; R = Ca, Mg, Zn) (ESTUDIO PRELIMINAR)	107
4.1.1. FUSIÓN DE LOS VIDRIOS	107
4.1.2. PROCESO DE MOLIENDA Y PENSADO ISOSTÁTICO.	107
4.1.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	108
4.1.4. SINTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN.....	109
4.2. VIDRIOS DE LOS SISTEMAS RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn)	110
4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA REGIÓN DE FORMACIÓN DE VIDRIO.	110
4.2.2. FUSIÓN DE LOS VIDRIOS	114
4.2.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS VIDRIOS.	114
4.2.3.1. Dilatometría	114
4.2.3.2. Microscopía de calefacción (MC) y ATD	114
4.2.3.3. Viscosidad	114

4.2.3.3.1. Microscopía de calefacción (MC)	115
4.2.3.3.2. Viscosímetro de rotación	115
4.2.3.3.3. Ajuste de las curvas viscosidad-temperatura	116
4.2.4. PROPIEDADES DE TRANSPORTE	116
4.2.4.1. Medida de la conductividad eléctrica	116
4.2.4.2. Medida de la permeabilidad	118
4.2.5. SINTERIZACIÓN	121
4.2.5.1. Molienda y caracterización de los polvos	121
4.2.5.2. Microscopía de calefacción (MC)	121
4.2.6. CRISTALIZACIÓN	122
4.2.6.1. Eficiencia de nucleación y temperatura de máxima nucleación	122
4.2.6.2. Mecanismo y cinética de cristalización	123
4.2.6.3. Caracterización de fases cristalinas	123
4.2.7. SELLADO	125
4.2.7.1. Limpieza de los sustratos	125
4.2.7.2. Aplicación de los sellos	126
4.2.7.2.1. Tecnología de pasta	126
4.2.7.2.2. Colaje en cinta	126
4.2.7.3. Tratamientos térmicos de sellado	128
4.2.8. ESTUDIOS DE COMPATIBILIDAD QUÍMICA	128
4.2.8.1. Tratamientos térmicos	128
4.2.8.2. Caracterización de la interfase y perfiles de concentración	128
4.2.8.3. Estabilidad frente al ciclado térmico	129

Capítulo 5. SISTEMA RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ (R = Ca, Mg, Zn)

5.1. INTRODUCCIÓN	133
5.2. PROPIEDADES DILATOMÉTRICAS	134
5.3. SINTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN	138
5.4. CONCLUSIONES	143

Capítulo 6. SISTEMA RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn)

6.1. INTRODUCCIÓN	147
6.2. ZONAS DE FORMACIÓN DE VIDRIO	150
6.3. PROPIEDADES DILATOMÉTRICAS DE LOS VIDRIOS	153
6.4. CRITERIO DE SINTERABILIDAD. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES	159

6.5. CONCLUSIONES	165
--------------------------------	-----

Capítulo 7. SINTERIZACIÓN DE Zn_{1.5-55}, Zn_{1.5-50} Y Mg_{1.5-55}

7.1. INTRODUCCIÓN	169
7.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	171
7.3. SENSIBILIDAD DE LA TÉCNICA DE EIC FRENTE A TRANSICIONES D FASE.	177
7.4. PERMEABILIDAD AL OXÍGENO	179
7.5. CONCLUSIONES	180

Capítulo 8. SINTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS

8.1.INTRODUCCIÓN	184
8.2. MODELO DE SINTERIZACIÓN DE CLUSTERS	188
8.3. CURVAS VISCOSIDAD-TEMPERATURA	193
8.4. CINÉTICAS DE SINTERIZACIÓN	195
8.5. CONCLUSIONES	205

Capítulo 9. PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE Mg_{1.5-55} Y Zn_{1.5-50}

9.1. INTRODUCCIÓN	209
9.2. TEORÍA	211
9.2.1. EFICIENCIA DE NUCLEACIÓN	211
9.2.2. TEMPERATURA ÓPTIMA DE NUCLEACIÓN.....	213
9.2.3. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN.....	215
9.3.RESULTADOS	221
9.3.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS.....	221
9.3.2. NUCLEACIÓN.....	224
9.3.3. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA CRISTALIZACIÓN.....	226
9.3.4. EVOLUCIÓN DE LAS FASES CON EL TIEMPO E INFLUENCIA DE LA CRISTALIZACIÓN EN EL CTE	232
9.4. DISCUSIÓN	237
9.5. CONCLUSIONES	242

**Capítulo 10. COMPATIBILIDAD QUÍMICA INTERCONECTOR/
VITROCERÁMICO Y ELECTROLITO (8YSZ) / VITROCERÁMICO**

10.1.INTRODUCCIÓN	247
10.2. SELLADO	249
10.3. COMPATIBILIDAD QUÍMICA DE LOS SELLOS	253
10.3.1. SELLOS ELECTROLITO / VITROCERÁMICO	253
10.3.2. SELLOS FECRALLOY / VITROCERÁMICO.	255
10.3.2.1. Caracterización del FeCralloy	255
10.3.2.2. Compatibilidad química del sello FeCralloy / Mg1.5-55	258
10.3.2.3. Compatibilidad química del sello FeCralloy / Zn1.5-55	265
10.3.2.4. Estabilidad de la unión frente al ciclado térmico	270
10.3.3. SELLO CROFER 22 / VITROCERÁMICO.....	272
10.3.3.1. Caracterización del Crofer 22	272
10.3.3.2. Compatibilidad química del sello Crofer 22 / Mg1.5-55 y Crofer 22/Zn1.5-55	276
10.3.3.3. Estabilidad de la unión frente al ciclado térmico	282
10.4. CONCLUSIONES	283

Capítulo 11. CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES	287
BIBLIOGRAFÍA	293

Capítulo 1

Introducción

1. 1. PILAS DE COMBUSTIBLE

El siglo XX ha estado marcado por un continuo desarrollo tecnológico, propiciando una evolución socio-económica que ha cambiado las costumbres en las sociedades desarrolladas. El uso intensivo de la energía ha sido el elemento clave de tal evolución, pero ha generado una serie de problemas críticos, entre ellos, la contaminación atmosférica, el exceso de producción de gases de efecto invernadero y grandes cantidades de residuos.

La demanda mundial de energía sigue creciendo a un ritmo alarmante. La “Perspectiva mundial sobre política climática y tecnología energética” (WETO) europea, predice un crecimiento medio del 1.8% anual para la energía primaria en el mundo durante el período 2000-2030. Esta demanda se satisface fundamentalmente utilizando combustibles fósiles, cuyas reservas son limitadas. El crecimiento continuado del consumo energético como consecuencia del modelo de consumo y del aumento demográfico, conduce no sólo al agotamiento de las reservas de las fuentes energéticas, sino también a un crecimiento de la producción de CO₂, principal responsable del efecto invernadero y por tanto, del calentamiento global que experimenta el planeta. El consumo de carbón, petróleo, gas natural y todos sus derivados produce efectos adversos al ecosistema, no sólo por los gases y partículas liberadas en las chimeneas y tubos de escape, sino también mediante contaminantes secundarios formados por interacciones químicas complejas entre los gases emitidos y los constituyentes atmosféricos a lo largo del tiempo.

Los datos son claros. Si en siglos anteriores la temperatura media global de la tierra aumentaba a un ritmo de 0.6°C/siglo ⁽¹⁾, en los últimos 25 años esta tendencia ha experimentado un incremento de entre 1.3 y 2.3°C según los informes del IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). Asimismo, según informes de la US National Oceanic and Atmospheric Administration y del Scripps Institute of Oceanography en San Francisco, la temperatura media de los océanos Atlántico, Pacífico e Índico ha aumentado 0.06°C desde 1995; y el Departamento de Energía de los Estados Unidos espera que las emisiones de CO₂ para el año 2015 supongan un 54% más que los niveles emitidos en 1990, generando un aumento de la temperatura de la Tierra de entre 1.7-4.9 °C para el periodo 1990-2100, figura 1.1. ⁽²⁾

Actualmente, el nivel de emisiones de CO₂ per cápita en los países en desarrollo asciende al 20% del correspondiente a las grandes naciones industriales. Para 2030, las

emisiones de CO₂ de estos países podrían representar más de la mitad de las emisiones mundiales de CO₂. Así, los países industrializados deberían liderar el desarrollo de nuevos sistemas energéticos capaces de contrarrestar esta tendencia.

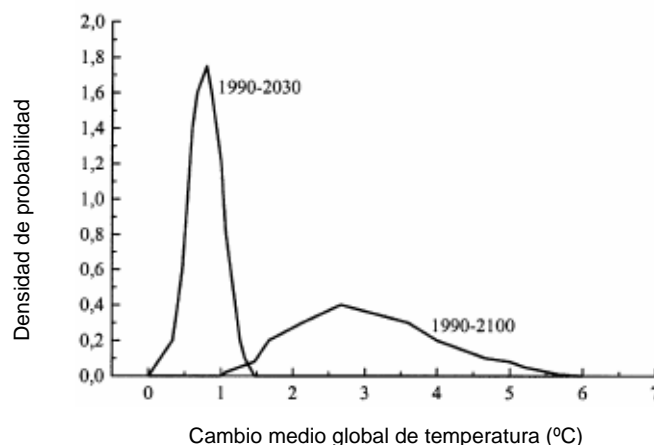


Figura 1.1. Cambio medio de temperatura entre 1990-2030 y 1990-2100 ⁽³⁾

Se inicia, por tanto, el siglo XXI con la necesidad de un cambio estratégico en la generación y uso de la energía. Las energías renovables pueden ayudar, pero no solucionan de forma integral los problemas. Por otra parte, la energía nuclear arrastra una percepción social negativa ligada a la seguridad y sigue sin solucionar el problema de sus residuos, y la generación a partir de los combustibles fósiles- gas natural, petróleo y carbón-, deberá superar su problema de eficiencia energética, además del de la escasez de reservas. Las recomendaciones de la cumbre de Kioto de reducción de la producción de CO₂ en los países desarrollados sólo podrán cumplirse con desarrollos tecnológicos que aceleren la introducción de las energías renovables y aumenten la eficiencia de los sistemas actuales de generación energética a partir de combustibles fósiles.

Hasta el momento, se ha utilizado el ciclo natural del carbono con fines energéticos, pero no se ha hecho uso del ciclo del hidrógeno, uno de los elementos químicos más abundantes en la naturaleza, siendo las pilas de combustible o generadores electroquímicos, los sistemas más eficientes para aprovechar el alto contenido energético del hidrógeno.

Las pilas de combustible se conocen desde hace más de 160 años, habiéndose centrado importantes esfuerzos científicos en su desarrollo, especialmente desde la

Segunda Guerra Mundial. En 1802 Sir Humphrey Davy creó una célula de combustible sencilla basada en un componente (C/H_2O , $NH_3/O_2/C$) generando una débil corriente eléctrica. El descubrimiento del principio de funcionamiento de las células de combustible se debió a Christian Friedrich Schönbein (1829-1868), aunque fue Sir William Grove (1811-1896) quién contribuyó de manera más destacada al desarrollo de las células basadas en la inversión de la electrolisis del agua⁽⁴⁾. Las células de combustible cerámicas aparecieron mucho más tarde con el descubrimiento que Nernst realizó de los electrolitos de óxidos sólidos en 1889⁽⁵⁾. Desde entonces han sido continuos los avances en este campo, mereciendo especial atención los trabajos llevados a cabo en la NASA en la década de los 60 cuando encontraron su más importante aplicación como fuente auxiliar de energía en el proyecto espacial Géminis. No fue, sin embargo, hasta la década de los 80, inicialmente en los Estados Unidos, Japón y Canadá, y posteriormente en Europa, y como consecuencia de la crisis energética de 1973, cuando comenzó a realizarse un gran esfuerzo institucional para el desarrollo de pilas de combustible como sistemas comerciales de generación de electricidad a gran escala frente a otras tecnologías.

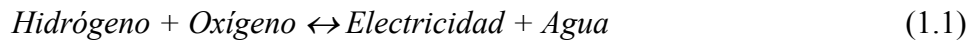
1.1.1. DEFINICIÓN Y FUNCIONAMIENTO

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una pila de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la pila. Una celda de combustible consiste básicamente en un ánodo en el que se inyecta el combustible y un cátodo en el que se introduce un oxidante, separados ambos por un electrolito conductor iónico.

El combustible comúnmente suministrado al ánodo es el hidrógeno, que puede obtenerse a través de la electrolisis del agua, o a partir de cualquier hidrocarburo o alcohol mediante un proceso de reformado. No obstante, algunos tipos de pilas de combustible admiten combustibles distintos al hidrógeno, como hidracina o metanol, lo que resulta muy interesante para aplicaciones en automoción. El oxidante suministrado al cátodo es normalmente aire u oxígeno.

El principio de funcionamiento de una pila es inverso al de la electrolisis. En la electrolisis, el agua se separa en sus dos componentes, hidrógeno y oxígeno, mientras

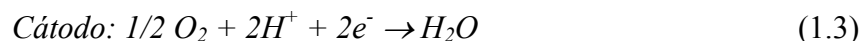
que en una pila de combustible se obtiene una corriente eléctrica por medio de la reacción entre estos dos gases:



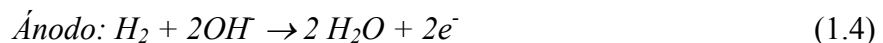
El sistema opera con dos tipos de gases, combustible y oxidante, que pasan a través de las superficies del ánodo y cátodo respectivamente, separadas por el electrolito, generándose la energía eléctrica por oxidación electroquímica del combustible y reducción electroquímica del oxidante. La energía química almacenada en el enlace H-H de la molécula de H_2 se transforma en energía eléctrica y vapor de agua. Este concepto ofrece ventajas sustanciales sobre la tecnología clásica de combustión porque aumenta la eficiencia de conversión eléctrica hasta niveles de 60-70% y porque el único producto generado es vapor de agua.

Las pilas de combustible están constituidas por un conjunto de celdas apiladas, cada una de las cuales posee un ánodo o electrodo negativo y un cátodo o electrodo positivo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica entre los electrodos, figura 1.2. El combustible se inyecta de forma continua en el ánodo, y el oxidante en el cátodo. Allí los reactivos se transforman electroquímicamente de acuerdo con dos semirreacciones diferentes, en función del tipo de electrolito:

- 1) electrolito ácido (conductor de cationes)



- 2) electrolito básico (conductor de aniones)



En ambos casos, la reacción total corresponde a la combustión del hidrógeno: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$, liberando energía. Se genera de esta forma una corriente eléctrica entre

ambos electrodos que, a diferencia de lo que ocurre en una batería convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos.

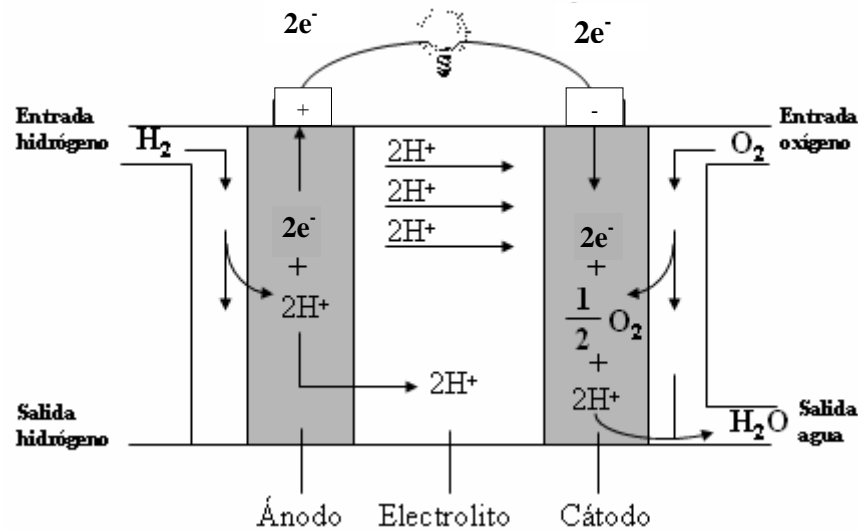


Figura 1.2. Principio de funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno y oxígeno

En la reacción total, la energía química liberada se ha transformado en energía eléctrica, resultante del producto de la intensidad que circula por el circuito externo multiplicada por la diferencia de tensión que aparece entre los dos electrodos.

El rendimiento teórico de la reacción viene determinado por la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P[H_2]P^{1/2}[O_2]}{P[H_2O]} \right) \quad (1.6)$$

donde E_0 (1.229 V) es el potencial estándar, R la constante de los gases (8.31 J/kmol), T la temperatura absoluta y F la constante de Faraday (96.480 J/Vmol). No obstante, el rendimiento real de la pila debería calcularse considerando las pérdidas de polarización por concentración, polarización por activación y polarización óhmica. Así, dependiendo del tipo de pilas de combustible, se obtienen eficiencias desde un 35% hasta un 60%.

Una planta basada en una pila de combustible se compone de las celdas electroquímicas y de una serie de equipos auxiliares. La corriente continua proporcionada por la pila debe ser transformada en corriente alterna apta para el

consumo, respetando los parámetros eléctricos (voltaje, frecuencia, armónicos, etc.) de la red. La parte eléctrica encargada de esta transformación recibe el nombre de sistema de acondicionamiento de energía, y su componente más importante es el inversor, que transforma la corriente continua producida por la pila en corriente alterna.

Por otra parte, dado que el combustible utilizado por las pilas de combustible es el hidrógeno, gas que no se encuentra libre en la naturaleza, se requiere una etapa química previa para su obtención a partir de sustancias orgánicas. Uno de los procesos adecuados es el reformado catalítico con vapor de agua, siendo su rendimiento tanto mayor, cuanto más alta sea la relación hidrógeno/carbono de la materia prima empleada. El metano contenido en el gas natural es, entre los combustibles disponibles, el que posee una relación hidrógeno/carbono más elevada, lo que convierte a este combustible en el idóneo para el funcionamiento de estos equipos.

Con el objeto de hacer más versátil el funcionamiento de las pilas de combustible, se añaden sistemas informáticos de gestión y control, condensadores de vapor, sistemas de suministro de gases, calderines, ventiladores, etc. El esquema general de una planta basada en una pila de combustible aparece representado en la figura 1.3.

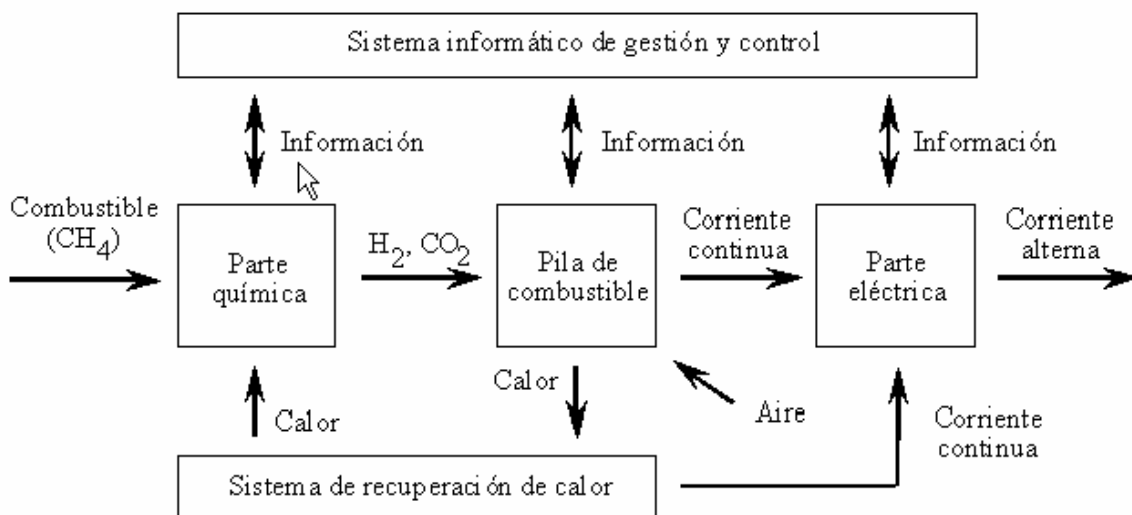


Figura 1.3. Esquema general de una planta basada en una pila de combustible

Los elementos principales que componen las pilas de combustible son el electrolito, los electrodos y los distribuidores de gases.

a) Electrolito

El electrolito de una pila de combustible es el responsable del transporte de los iones para que se completen las dos semirreacciones en los electrodos.

Existen distintos tipos de electrolitos que, dependiendo de la carga del ión que transportan, se clasifican en ácidos y alcalinos o básicos. Los electrolitos pueden ser disoluciones acuosas ácidas o alcalinas, sales fundidas o sólidos poliméricos o cerámicos con alta permeabilidad iónica. Cada electrolito presenta una temperatura a la que su conductividad iónica es máxima, que determina la temperatura de operación óptima de la pila de combustible.

b) Electroodos

Los electrodos son conductores eléctricos porosos que actúan como soporte físico de la reacción. Deben permitir el contacto de las tres fases implicadas en la reacción electroquímica: el gas que reacciona, el electrolito (que aporta o recibe los iones necesarios o producidos por la reacción) y el propio electrodo (que aporta o recibe los electrones necesarios o producidos por la reacción).

La estructura de los electrodos varía dependiendo del estado físico del electrolito. En el caso de un electrolito sólido, el electrodo es un medio poroso en íntimo contacto con él, de forma que el gas combustible atraviesa los poros hasta llegar al electrolito, produciéndose la reacción electroquímica en las paredes del mismo. Si el electrolito es un líquido, el tamaño de poro del electrodo juega un papel determinante: un poro demasiado pequeño permite que la fuerza de capilaridad del líquido sea mayor que la presión del gas, por lo cual el electrolito desplazaría al gas; un poro demasiado grande consigue, por el contrario, que el gas desplace al líquido. En general, se suelen utilizar electrodos que presenten un tamaño de poro mayor en la superficie en contacto con el electrolito que en la superficie en contacto con el gas, de forma que en la zona donde se produce el cambio de tamaño de poro es donde realmente existe contacto de las tres fases y se produce la reacción. En el caso de electrolito líquido, el electrodo debe tener buena resistencia mecánica para soportar las presiones del electrolito y del gas, mientras que en el caso de electrolito sólido es el propio electrolito el que soporta la presión del gas.

Generalmente un electrodo cumple también una acción catalítica. Suelen estar recubiertos de un catalizador que favorece la reacción (el platino o níquel son elementos muy utilizados), consiguiendo una mejora en las prestaciones de la pila de combustible.

Un electrodo debe ser un buen conductor eléctrico, buen catalizador y tener una estructura que permita un buen contacto entre las fases. El electrodo en el que se producen la reacción de oxidación del hidrógeno se llama ánodo, mientras que en el cátodo se produce la reducción del oxígeno.

c) Distribuidores de gases

El suministro de gas a los electrodos se produce a través de cámaras distribuidoras de gases. Dichas cámaras tienen una entrada de gases y una salida para el gas que no ha reaccionado y para los productos de la reacción. Pueden ser desde un simple espacio abierto, hasta complejos circuitos de canalización, diseñados para mantener condiciones de presión parcial de dichos gases uniforme en toda la superficie del electrodo.

En la figura 1.4 a-b, se presentan dos configuraciones diferentes del distribuidor de gases: una distribución interna y una distribución externa.

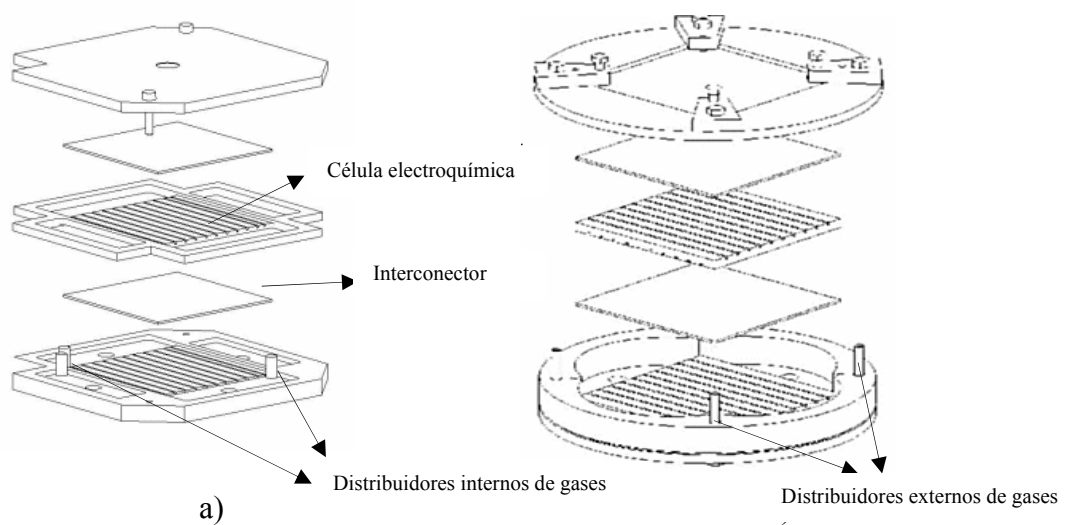


Figura 1.4. a) Distribución interna, b) distribución externa de gases

Una célula de combustible puede generar una potencia del orden de medio watio por centímetro cuadrado de área. Por lo tanto, el diseño de la pila debe tener en cuenta la potencia deseada para calcular el área total necesaria, un cálculo que generalmente conduce a un área de celda demasiado grande. La solución es construir un número de células superpuestas conectadas formando lo que se conoce como apilamiento de

células de combustible. Todas las células de la pila comparten el sistema de alimentación de gases, de refrigeración y todos los sistemas auxiliares.

Las distintas células de combustible se pueden conectar en serie o en paralelo. Cuando n células se conectan en paralelo la corriente de la pila es n veces la de la célula, mientras que cuando m células se conectan en serie el potencial de la pila es m veces el de cada célula. En cualquier caso, la potencia de la pila es siempre la potencia de una célula multiplicada por el número de células.

Para la mayoría de las aplicaciones se elige una conexión en serie de las células de la pila. Así, se consigue trabajar con corrientes más pequeñas y que las conexiones entre células sean internas, a través de placas bipolares. La placa bipolar (figura 1.5) es un medio conductor de electrones que pone en contacto eléctrico el ánodo de una de las células con el cátodo de la siguiente al mismo tiempo que separa sus cámaras de gases. Las pérdidas de rendimiento por caída de potencial en las placas son menores que las que se tendrían en un cableado externo, aparte de facilitar la compactación del apilamiento de celdas. Normalmente, los canales de distribución del combustible son perpendiculares a los del oxidante para facilitar el suministro desde el exterior.

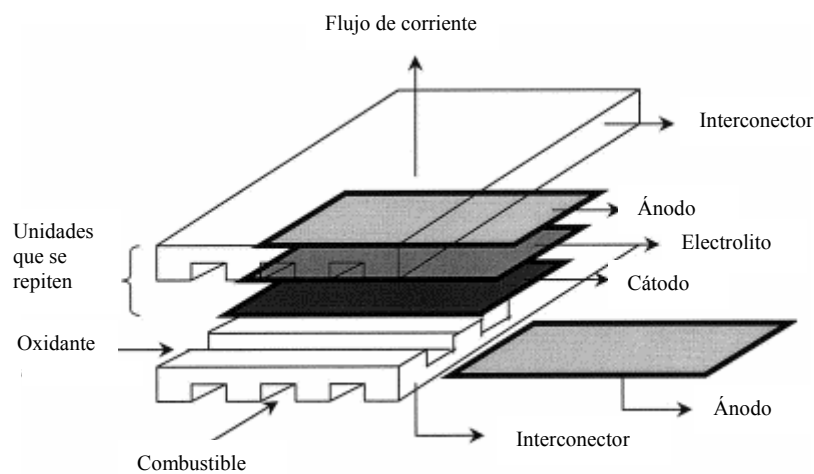


Figura 1.5. Esquema de la placa bipolar o interconector

1.1.2. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible pueden clasificarse atendiendo a muy diversos parámetros: temperatura de trabajo, tipo de electrolito, tipo de combustible y de oxidante, etc. El parámetro que ha predominado es el electrolito utilizado, que a su vez

condiciona la temperatura de operación. De acuerdo con este criterio, las pilas de combustible se clasifican en:

a) Pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones, figura 1.6, proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras pilas. Estas pilas usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Necesitan hidrógeno, oxígeno y agua, y no requieren del uso de fluidos corrosivos. Normalmente usan hidrógeno puro como combustible, almacenado en depósitos o convertidores incorporados.

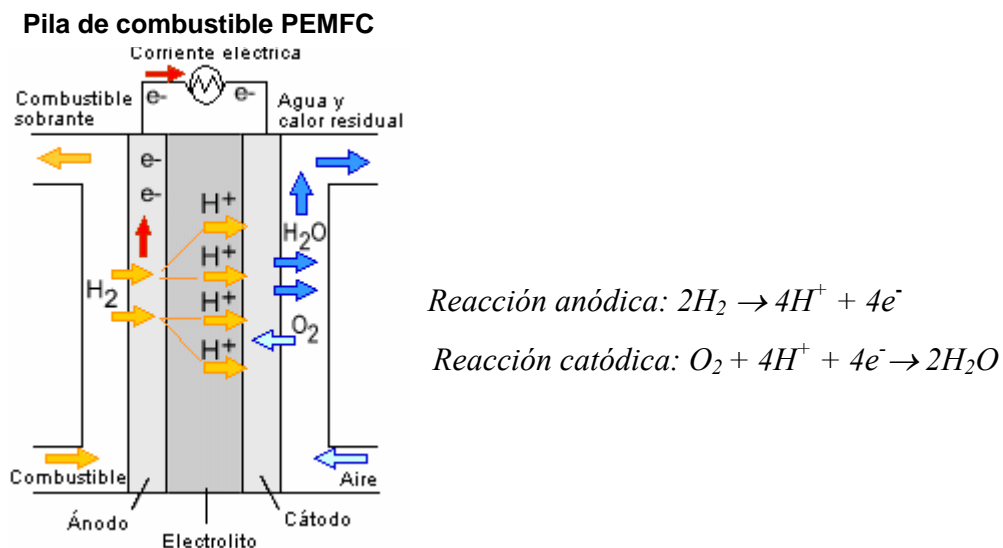


Figura 1.6. Esquema de una pila de combustible PEMFC

Las pilas PEMFC operan a temperaturas relativamente bajas (80°C), lo que permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento. Esto representa una ventaja, ya que supone menor desgaste de los componentes del sistema, y por tanto aumenta la duración del mismo. Estas pilas operan con un catalizador de platino, lo que encarece mucho el sistema. Este catalizador es muy sensible a la contaminación por CO, por lo que es necesario utilizar un reactor adicional para reducir el nivel de CO en el gas combustible. El problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un alcohol o hidrocarburo. Actualmente, se está estudiando

reemplazar estos catalizadores por los de platino/rutenio, que presentan más resistencia a la contaminación por CO.

La otra vía de actuación consiste en el aumento de la temperatura de funcionamiento hasta $\sim 150^{\circ}\text{C}$ lo que permitiría usar H_2 reformado y otros combustibles como metanol, así como reducir el consumo de Pt. El aumento de temperatura implica el desarrollo de nuevas membranas poliméricas híbridas orgánico-inorgánico más estables térmicamente ⁽⁶⁾.

Debido a su rapidez para el arranque y su relación favorable entre peso y energía producida, estas pilas son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como por ejemplo, coches y autobuses. Un obstáculo importante es el almacenamiento del hidrógeno en el propio vehículo en forma de gas comprimido dentro de depósitos presurizados. Debido a la baja densidad energética del hidrógeno, es difícil almacenar suficiente hidrógeno a bordo para conseguir que los vehículos tengan la misma autonomía que los que usan gasolina (entre 200 y 250 km). Otros combustibles líquidos de alta densidad tales como metanol, etanol, gas natural, gas de petróleo licuado y gasolina, pueden usarse como combustible, pero entonces los vehículos deben de contar con un procesador de combustible para convertir el metanol en hidrógeno, incrementando los costes y las necesidades de mantenimiento.

b) Pilas de ácido fosfórico (PAFC)

En este tipo de pilas se emplea ácido fosfórico concentrado como electrolito. Los electrodos se componen de grafito fibroso con platino dispersado en su interior que actúa como catalizador. La temperatura de trabajo se sitúa entre 160°C y 220°C .

Las PAFC se consideran la primera generación de pilas de combustible, siendo las más desarrolladas y usadas en la actualidad. Se utilizan en la generación de energía estacionaria, pero también en vehículos pesados, como autobuses urbanos.

Las pilas PAFC son menos sensibles a la contaminación del CO que las PEMFC. Presentan una eficiencia del 85% cuando se utilizan como generadores de energía eléctrica y calórica, que se reduce al 37-42% cuando generan sólo energía eléctrica. La diferencia con las plantas energéticas de combustión (33 a 35%) es, por tanto, pequeña. Las pilas PAFC también producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen y por tanto, suelen ser de gran tamaño y peso, y su precio se sitúa entre 3.500 y 4.000 € por kilovatio. El esquema de funcionamiento es análogo al mostrado en la figura 1.6.

c) Pilas alcalinas (AFC)

Las pilas de combustible alcalinas (AFC) fueron las primeras pilas desarrolladas, y el primer tipo usado de forma extensiva en el programa espacial de Estados Unidos para producir energía eléctrica y agua a bordo de las naves espaciales ⁽⁷⁾. Estas pilas utilizan una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y el cátodo. Las pilas AFC de alta temperatura pueden funcionar entre 100°C y 250°C. No obstante, los diseños más modernos funcionan a temperaturas más bajas, entre 23°C y 70°C.

Las pilas AFC son de alto rendimiento, debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones, y también muy eficientes, alcanzando un 60% de rendimiento en aplicaciones espaciales. Su desventaja reside en su sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono (CO₂). De hecho, incluso una pequeña cantidad de CO₂ en el aire puede afectar el funcionamiento de la pila, haciendo necesario purificar tanto el hidrógeno como el oxígeno utilizados, lo que incrementa el coste de la pila y reduce su vida media. Las pilas AFC han demostrado su estabilidad durante más de 8000 horas de funcionamiento, pero para ser viables desde el punto de vista económico en aplicaciones útiles a gran escala, tienen que superar las 40000 horas. En este caso, al ser el electrolito básico, las reacciones en los electrodos son distintas que en el caso anterior, figura 1.7.

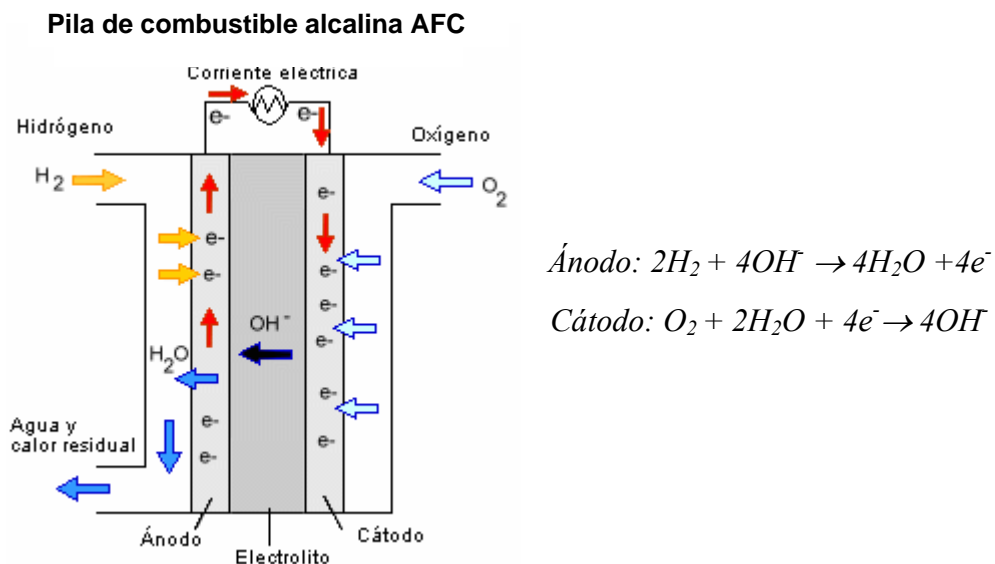


Figura 1.7. Esquema de una pila alcalina AFC

d) Pilas de carbonatos fundidos (MCFC)

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC), figura 1.8, son pilas de alta temperatura que utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de carbonatos

de litio y de potasio fundidos, dispersos en una matriz cerámica porosa y químicamente inerte de aluminato de litio. Dado que operan a temperaturas entre 600 y 650°C, en el ánodo y el cátodo se pueden utilizar metales que no sean nobles como catalizadores, lo que reduce los costes.

Las MCFC son más eficientes y cuestan menos que las de ácido fosfórico, pueden tener un rendimiento de aproximadamente el 60% y cuando el calor se reutiliza, el rendimiento total del combustible puede llegar a un 85%.

Pila de combustible de carbonatos fundidos MCFC

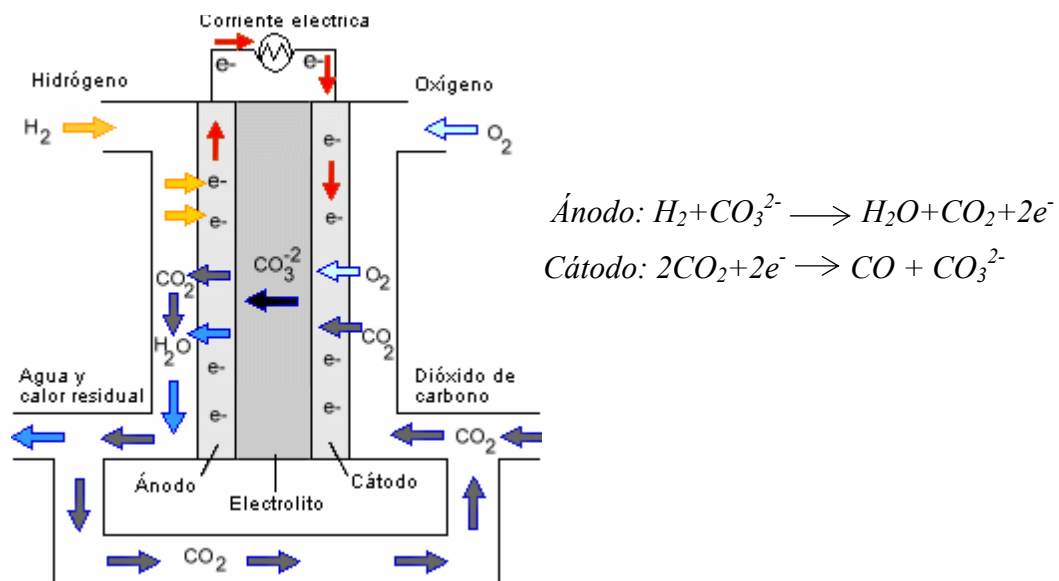


Figura 1.8. Esquema de una pila de carbonatos fundidos MCFC

Al contrario que las pilas alcalinas, de ácido fosfórico y de membranas de intercambio protónico, las pilas MCFC no necesitan un reformador externo para la conversión de combustible en hidrógeno. Debido a las altas temperaturas a las que operan, el combustible se convierte en hidrógeno dentro de la propia pila mediante un proceso que se denomina reformado interno, lo que también reduce costes.

Las pilas de carbonatos fundidos no son sensibles a la contaminación por monóxido o dióxido de carbono (pueden incluso usar óxidos de carbono como combustible), permitiendo la utilización como combustible de gases obtenidos a partir del carbón. Aunque son más resistentes a las impurezas que otros tipos de pilas, son sensibles a las impurezas procedentes del carbón, como sulfuros, y a las partículas.

La desventaja más importante de la tecnología actual de MCFC es su duración. Las altas temperaturas de operación y el electrolito altamente corrosivo provocan el deterioro de sus componentes, reduciendo la vida media de la pila. Se están buscando materiales resistentes a la corrosión para fabricar los componentes, así como diseños que aumenten la duración de la pila sin disminuir su rendimiento.

e) Pilas de óxido sólido (SOFC)

Las pilas de óxido sólido emplean circonita estabilizada con itria (8YSZ) como electrolito, que muestran conductividad iónica a temperaturas alrededor de 1000°C. El ánodo más utilizado es el cermet Ni/8YSZ y el cátodo, es generalmente, una manganita de lantano dopada con estroncio (LSM).

Al igual que en el caso de las pilas de carbonatos fundidos, se puede utilizar el CO residual como combustible, pero en este caso no es necesario el aporte de CO₂ en el cátodo. Por otro lado, el sistema tolera la llegada hasta el ánodo del combustible sin reformar, por lo que no se requieren catalizadores de reformado de altas prestaciones.

Puesto que el electrolito es sólido, se eliminan problemas derivados de la corrosión, se mejora la estabilidad dimensional del sistema y se evitan inundaciones en los electrodos.

Las pilas de óxido sólido operan a temperaturas alrededor de los 900-1000° C, lo que evita el uso de metales nobles como catalizadores y permite convertir los combustibles internamente, pudiéndose utilizar diferentes combustibles y reducir los costes.

Estas pilas son las más resistentes a los sulfuros y no se contaminan con CO. El rendimiento en la generación de energía eléctrica alcanza entre 60-65%, sobre todo si se acopla la salida de los gases con una turbina de gas, obteniéndose al mismo tiempo densidades de corriente muy elevadas. Por ello se considera a este tipo de pilas de combustible, junto con las PEMFC, como las de mayor interés potencial. En la actualidad han encontrado una aplicación en la cogeneración industrial de electricidad y calor, sustituyendo ventajosamente a las centrales térmicas basadas en turbinas de gas.

Las elevadas temperaturas tienen ciertas desventajas: su arranque es lento y necesitan abundante protección para evitar las fugas de calor, lo que puede ser aceptable para algún tipo de aplicaciones, pero no para el transporte o para aparatos portátiles. Además, las altas temperaturas de trabajo pueden ocasionar problemas termomecánicos en los materiales de la celda. En la actualidad se desarrollan pilas SOFC que funcionen

a 850°C o menos, con menos problemas de duración y de menor precio, a partir de nuevos electrolitos o de cambios en el diseño.

El principio de funcionamiento, las reacciones que tienen lugar y el diagrama de las SOFC se describe con más detalle en el apartado 1.2.

1.1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las más importantes se pueden señalar las siguientes:

- *Alta eficiencia energética:* las pilas de combustible no son máquinas térmicas, por lo que su rendimiento no está limitado por el ciclo de Carnot, pudiendo acercarse teóricamente al 100%. Sólo las limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en su construcción impiden alcanzar este valor.
- *Bajo nivel de contaminación medioambiental:* al sustituirse la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles por una reacción electroquímica catalizada entre el hidrógeno y el oxígeno, no existe emisión de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos insaturados, etc.), con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo.
- *Carácter modular:* la disponibilidad de las pilas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.
- *Flexibilidad de operación:* una pila de combustible puede funcionar a alto rendimiento y sin interrupción en un amplio intervalo de potencias. Pueden realizarse variaciones rápidas de potencia; por ejemplo, es posible aumentar la potencia de una pila de combustible en un 10% en tan sólo un segundo. En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, debiéndose mantener la carga de combustible siempre por encima del 80% para garantizar una correcta operación.

- *Admisión de diversos combustibles*: cualquier combustible es apto para ser reformado, con tal de que incluya hidrógeno en su composición. Se han empleado con éxito combustibles como el gas natural, el gasóleo, el carbón gasificado o el metanol.
- *Funcionamiento silencioso*: se ha estimado que el nivel de ruido a 30 metros de una pila de combustible de tamaño medio es de 55 decibelios, lo que sugiere el uso de estos dispositivos para la generación de energía en recintos urbanos.
- *Bajo impacto estético*: al no existir tubos de emisión de gases ni torres de refrigeración, el impacto visual de una planta de producción de energía basada en pilas de combustible es mínimo. Se ha llegado a proponer su integración en edificios residenciales.
- *Fiabilidad*: los sistemas informáticos de control permiten automatizar el funcionamiento de una pila de combustible, siendo mínima la intervención manual requerida.
- *Sencillez de instalación*: las obras de infraestructura son mínimas.

Todas las ventajas anteriormente descritas convierten a las pilas de combustible en generadores de electricidad muy eficientes que pueden situarse en las ciudades sin molestias para la población. La proximidad del centro de producción de energía al lugar de consumo permitiría eliminar los tendidos eléctricos de alta tensión, tan caros de mantener y en los que se producen pérdidas de energía demasiado elevadas⁽⁸⁾.

Frente a estas ventajas, el empleo de pilas de combustible como fuente de energía eléctrica presenta algunas desventajas:

- *Tecnología emergente*: determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento de estas pilas, especialmente en lo que respecta a su vida útil, lo que repercute en los plazos de comercialización.

- *Alto coste:* al tratarse de una tecnología en desarrollo y con una baja demanda de unidades, su precio no puede competir con las tecnologías convencionales. Se espera que conforme la demanda se incrementa, los precios se reduzcan
- *Sensibilidad hacia los venenos catalíticos:* los electrodos incorporan catalizadores para favorecer el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El contacto de estas sustancias con los llamados venenos catalíticos, como el monóxido de carbono o los compuestos de azufre, provoca su inactivación irreversible. En la actualidad se trabaja en la sustitución de estos catalizadores por materiales más resistentes.

1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), utilizan un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados a la gestión de los electrolitos líquidos. Sin embargo, para que el electrolito pueda alcanzar una conductividad iónica aceptable se necesitan temperaturas cercanas a los 1000 °C. A estas temperaturas, es posible el reformado interno y se puede utilizar el calor residual para cogeneración, aumentando así la eficiencia del sistema global.

Nernst ⁽⁵⁾ investigó la conductividad de los sólidos a alta temperatura para utilizarlos en lámparas incandescentes a finales del siglo XIX. Descubrió que las sales fundidas se comportaban de forma contraria a los metales, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900 Nerst y Wild prepararon electrolitos con óxidos de circonio, torio e itrio capaces de emitir luz blanca casi pura. Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis ⁽⁹⁾ desarrollaron una pila de combustible de óxidos sólidos para compararla con otros electrolitos fundidos, utilizando un compuesto sólido desarrollado por Nerst años antes.

Sin embargo, es a partir de 1960 cuando la tecnología de SOFC entra en un periodo de intensa actividad investigadora para satisfacer las nuevas necesidades energéticas, demandadas principalmente en sectores como el aeroespacial y la industria militar. En 1962 Weissbart y Rucka⁽¹⁰⁾ investigadores de la Westinghouse Electric Corporation, construyeron una pila de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de ZrO_2 y 15% de CaO y electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno/aire puro a presión atmosférica y el ánodo con hidrógeno o metano. En

aqueños años, la investigación se centraba en el aumento de la conductividad del electrolito. Sin embargo, y a partir de los 80, el desarrollo de materiales se ha basado en la mejora de las propiedades de los electrodos.

Actualmente, se trabaja en la optimización de la tecnología. En EE.UU, el Departamento de Energía (DOE), el Instituto de Investigación de la Energía Eléctrica (EPRI) y el Instituto de Investigación del Gas (GRI) están implicados activamente en el desarrollo de las SOFC, financiando y estableciendo contratos con Westinghouse Electrical Corporation, Allied Signal, Argonne National Laboratory, Pacific NorthWest Laboratory y la Universidad de Missouri-Rolla ⁽¹¹⁾. En Japón se lleva a cabo I+D en multitud de universidades, laboratorios públicos y privados y en empresas del sector cerámico, eléctrico y petrolífero, apoyados por la Organización para el Desarrollo de la Nueva Energía (NEDO). En Europa también se apuesta por esta tecnología destacando países como Alemania, Holanda, Suiza, Dinamarca y Noruega. Siemens y Dornier en Alemania, ECN en Holanda y Sulzer en Suiza son algunas de las empresas punteras en esta tecnología. También hay muchos institutos y universidades implicados en este tipo de proyectos ⁽¹²⁾. Asimismo, en Rusia se desarrollan programas de investigación en el Instituto de Electroquímica en Sverdlovsk ⁽¹³⁾.

1.2.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA SOFC

Existen distintos tipos de SOFC pero en todos ellos el principio de funcionamiento es el mismo. Se requiere la reacción entre el gas oxidante O_2 y el gas combustible a través de una membrana cerámica, según la figura 1.9.

Las SOFC consisten en dos electrodos porosos, el ánodo formado generalmente por el cermet Ni/8YSZ y el cátodo normalmente de $LaSrMnO_3$, que se depositan a cada lado de un electrolito cerámico denso, que generalmente es ZrO_2 dopado con un 8% de Y_2O_3 (8YSZ), aunque se están desarrollando otros materiales con el objetivo de disminuir la temperatura de trabajo y aumentar la vida útil de la pila.

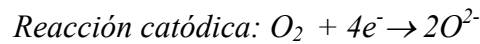
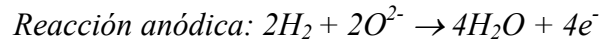
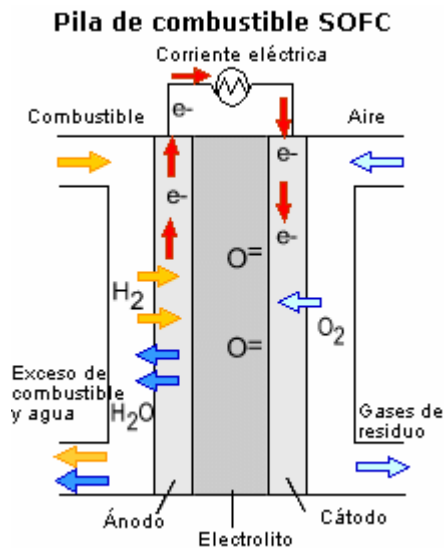


Figura 1.9. Esquema de una pila de óxido sólido SOFC

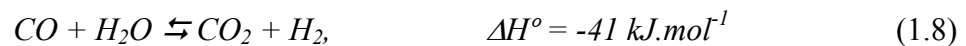
El hidrógeno es generalmente el combustible que se suministra al ánodo mientras que el oxígeno proveniente del aire se inyecta en el cátodo. En el ánodo tiene lugar la oxidación del combustible y por tanto, la liberación de electrones que pasan a un circuito externo. Por otra parte, en el cátodo tiene lugar la reducción del O_2 al captar los electrones provenientes del circuito externo. La función del electrolito es la de permitir el paso de los aniones desde el cátodo al ánodo para mantener el equilibrio eléctrico. Esto sucede como consecuencia de la diferencia de presión parcial de oxígeno que aparece entre el cátodo y el ánodo.

No obstante, también existen electrolitos conductores protónicos que permiten el paso de protones (H^+) desde el ánodo al cátodo, aunque los valores de conductividad iónica de este tipo de electrolitos es baja comparada con la de los electrolitos conductores aniónicos. El flujo continuo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo genera la corriente eléctrica. La diferencia entre ambos tipos de mecanismo es el lado de la pila en la que se genera el agua: el cátodo en los electrolitos conductores protónicos y el ánodo en los electrolitos conductores aniónicos. Como se muestra en la figura 1.9, los únicos subproductos que se obtienen en este proceso son moléculas de agua (H_2O) y calor.

Pero con estas células operando individualmente no se consiguen potencias que las hagan funcionales industrialmente (0.8 V), por lo que es necesario conectarlas en serie o en paralelo, constituyendo lo que se denomina apilamiento de celdas (*stack*).

Separando unas células de otras se encuentran las láminas del separador bipolar o interconector, que tiene la doble función de separar el ánodo de una célula con el cátodo de la siguiente, y de recoger la corriente eléctrica que se genera en las mismas.

Las SOFC permiten que el proceso de reformado a partir de gas natural u otros combustibles hidrocarbonados tenga lugar dentro de la propia célula, a diferencia de otro tipo de pilas, donde se necesita un reformador externo. Las reacciones que pueden tener lugar durante el proceso de reformado son las siguientes:



El interés económico y la potencial competitividad de las SOFC en el mercado surgen debido a las ventajas que presentan sobre el resto de tipos de pilas ^(14,15) entre las que cabe citar las siguientes:

- Actualmente son los sistemas de generación energética más eficientes, entre un 60% y un 65% en producción de electricidad, y superior al 70% en combinación con turbinas de gas.
- Presentan una gran flexibilidad en cuanto a combustibles, presentando una buena actuación incluso para altos contenidos de CO.
- Su alta temperatura de funcionamiento (600-1000°C) genera calor como subproducto, que puede ser aprovechado en cogeneración o en aplicaciones de ciclo combinado. Las altas temperaturas de trabajo permiten procesos de reformado interno para la obtención de hidrógeno a partir de ciertos combustibles fósiles.
- No necesitan metales nobles como catalizadores.
- El carácter sólido del electrolito evita la corrosión.
- La contaminación generada es muy baja, reduciéndose sensiblemente la emisión de CO₂, y con emisiones despreciables de NO_x.
- Se pretende que el tiempo de vida media para esta tecnología alcance las 40000-80000 horas.

No obstante, las SOFC también presentan problemas:

- La resistencia del electrolito y la polarización de los electrodos son demasiado elevadas a la temperatura de trabajo.
- La formación de fases con baja conductividad producidas por reacción en estado sólido en la interfase cátodo/electrolito deben reducirse o eliminarse.
- La baja tenacidad de los componentes cerámicos dificulta la fabricación de células mayores de 0.2 m^2 , mientras el tamaño estándar para las PAFC y MCFC varía entre 0.5 y 1 m^2 . Este hecho dificulta la fabricación de plantas capaces de generar potencias del orden de megavatios.
- El problema del sellado es importante. La mayoría de los diseños necesitan sellos que eviten la fuga de gases.

1.2.2. MATERIALES QUE CONFORMAN LAS SOFC

Las pilas de combustible SOFC presentan una alta eficiencia en la conversión energética y son capaces de producir elevadas potencias por unidad de volumen. Sin embargo, presentan ciertos inconvenientes debido precisamente a esas altas temperaturas: alto coste de los materiales utilizados como interconector (LaCrO_3), alto coste de los equipos auxiliares que acompañan a las pilas (bombas, inversor de corriente, etc.), formación de carbón debido a la oxidación de hidrocarburos, y problemas relacionados con la estabilidad de los materiales que componen el electrolito. La disminución de la temperatura de funcionamiento ($700\text{-}850^\circ\text{C}$) es el objetivo principal para las SOFC, aunque esto suponga un drástico aumento de la resistencia interna de la célula y de las pérdidas por polarización, especialmente en el cátodo. Por consiguiente, es necesaria la búsqueda de nuevos materiales o nuevos métodos de preparación, con el objetivo de disminuir espesores (especialmente para el electrolito) y aumentar su conductividad iónica. Así, en los nuevos diseños de SOFC (especialmente en configuración plana) se ha propuesto el uso del ánodo como soporte, lo que ha permitido disminuir el espesor del electrolito hasta valores tan bajos como $10 \mu\text{m}$, y por tanto, también la temperatura de operación hasta $\sim 800^\circ\text{C}$. El objetivo prioritario es alcanzar una vida útil de $40000\text{-}80000$ horas operando a menores temperaturas, con un funcionamiento óptimo y una disminución de los costes de material.

1.2.2.1. Electrolitos

La principal función del electrolito es la de transportar los iones O^{2-} desde el cátodo hasta el ánodo, por lo que debe comportarse como un conductor iónico puro y debe ser estable mecánica, térmica y químicamente, tanto en atmósferas reductoras como oxidantes, en un amplio intervalo de temperaturas y presiones parciales de oxígeno. La naturaleza porosa de los electrodos hace que el electrolito esté expuesto tanto a atmósferas reductoras como oxidantes durante el funcionamiento de la pila.

a) Circona estabilizada con itria

El único material que cumple todos estos requisitos es la circona estabilizada, generalmente con un 8% de itria (8YSZ) ⁽¹⁵⁾. Este compuesto no sólo cumple los requerimientos eléctricos⁽¹⁶⁾ sino que posee buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, ampliamente estudiadas y recogidas en la literatura⁽¹⁷⁾. Es un material conductor iónico puro con alta estabilidad térmica, mecánica y química frente a las atmósferas típicas de una SOFC (reductora en el lado del ánodo y oxidante en el lado del cátodo). Presenta una conductividad iónica elevada a temperaturas superiores a 800°C, $\sim 5.2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, que se reduce drásticamente a temperaturas inferiores. Su número de transporte iónico se aproxima a 1 para $p(O_2)$ comprendidas entre 1 y 10^{-20} atm a 1000°C ⁽¹⁸⁾.

Los primeros diseños de SOFC requerían temperaturas de funcionamiento de alrededor de 1000°C para obtener conductividades suficientemente elevadas en el electrolito. En estos modelos, el electrolito actúa como soporte de la célula presentando espesores en torno a 150 μm . Los nuevos modelos de SOFC se basan en una reducción drástica del espesor del electrolito hasta valores entre 10-50 μm , lo que permite alcanzar conductividades iónicas similares a menores temperaturas (750-850°C). Con el desarrollo de electrolitos de menor espesor, la configuración de las SOFC cambia, convirtiéndose el ánodo en el soporte de la pila. Sin embargo, existe un límite en la disminución del espesor del electrolito, por debajo del cual la velocidad de intercambio de carga en la superficie del mismo es más lenta que la velocidad de difusión de los iones O^{2-} . Además, desde un punto de vista práctico, no resulta fácil fabricar láminas de 8YSZ de espesor por debajo de 1 μm originándose grietas y agujeros. Por tanto, es improbable conseguir SOFC que funcionen a temperaturas inferiores a 750°C con 8YSZ como electrolito ⁽¹⁹⁾.

La circona dopada con escandio (ScSZ) presenta conductividades sensiblemente más altas a menores temperaturas, convirtiéndose en uno de los mejores sustitutos de la 8YSZ para temperaturas de funcionamiento intermedias (700-850°C) o incluso menores⁽²⁰⁾. Recientemente, el precio del escandio ha disminuido notablemente debido al aumento de la cantidad puesta en el mercado por Rusia, aunque su disponibilidad y coste siguen siendo una incógnita que puede limitar el uso de este material en el futuro.

b) Electrolitos alternativos

Además de reducir el espesor del electrolito, la otra solución para disminuir la temperatura de funcionamiento de la pila es el desarrollo de nuevos materiales.

Los óxidos de cerio (CeO_2) con estructura tipo fluorita dopados con óxidos de tierras raras (especialmente con óxido de gadolinio, Ga_2O_3), son los candidatos con más garantías para reemplazar a la 8YSZ a temperaturas de operación más bajas ($< 700^\circ\text{C}$). Estos materiales ofrecen una conductividad iónica significativamente más alta ($\sim 0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 700°C)⁽²¹⁾ y una excelente compatibilidad química con las manganitas de lantano normalmente utilizadas como cátodos. Su problema principal es que se convierten en conductores electrónicos en atmósfera reductora, como la que aparece en el ánodo, provocando cortocircuitos internos en la pila y, por tanto, la disminución de la eficiencia de transformación. El intervalo de presiones parciales de oxígeno en el que este compuesto es predominantemente iónico se amplía conforme la temperatura se reduce. Por debajo de 700°C la conductividad electrónica es suficientemente baja para permitir un buen funcionamiento. Por otro lado, el Ce^{4+} se reduce más fácilmente cuanto mayor es la concentración del agente dopante a una determinada presión parcial de oxígeno; así, el $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ presenta un dominio iónico mayor que $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$, convirtiéndose por tanto, en uno de los candidatos más prometedores para sustituir a la tradicional 8YSZ⁽²²⁾.

Los electrolitos basados en galatos de lantano con estructura tipo perovskita (LaGaO_3) dopados con estroncio y magnesio (LSMG) exhiben, hasta el momento, las conductividades más altas entre todos los materiales propuestos como electrolitos para SOFC^(23,24). Los LSMG muestran también una alta compatibilidad química con los materiales que componen el cátodo, pero presentan algunos problemas. Los más importantes están relacionados, por un lado, con la estabilidad del galio en atmósfera reductora debido a su evaporación, y a la incompatibilidad de tipo química a altas

temperaturas con el Ni que forma parte del ánodo ⁽²⁵⁾; por otro, a la baja estabilidad mecánica y alto coste del galio. Con el objetivo de aumentar la estabilidad mecánica se ha propuesto la adición de compuestos de aluminio ⁽²⁶⁾. El empleo de este tipo de material como electrolitos en SOFC sería interesante para temperaturas de funcionamiento inferiores a 600°C.

Los compuestos de δ -Bi₂O₃ dopados con óxidos de tierras raras, como Y₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃ y Er₂O₃ presentan también valores altos de conductividad iónica, $\sim 85 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 700°C ⁽²⁷⁾, pero su estabilidad en atmósfera reductora es muy baja. Se ha comprobado que los óxidos de bismuto se reducen fácilmente a bismuto metálico para $p(\text{O}_2) \cong 10^{-13} \text{ atm}$ ⁽²⁸⁾. Su utilización requeriría la protección con una capa intermedia estable en presencia de agentes reductores, por ejemplo, compuestos basados en circonita ⁽²⁹⁾. Otros materiales con propiedades potenciales para electrolitos de SOFC son la familia de los BiMeVO_x, donde Me es un metal de transición con la estructura tipo fluorita del Bi₂O₃ ^(30,31). Uno de los compuestos más importantes es el BiCuVO_x, con conductividades del orden de $3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 700°C ⁽³²⁾.

Los compuestos LAMOX están basados en La₂Mo₂O₉ y su peculiaridad reside en que a temperaturas mayores de 600°C la conductividad iónica del anión O²⁻ experimenta un fuerte aumento, alcanzando valores del orden de $3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ alrededor de los 720°C, debido, según Lacorre y col. ^(33,34), a la transición de fase α - β que genera vacantes de oxígeno en su estructura. Su principal desventaja es la tendencia de los compuestos con Mo a reducirse en ambientes reductores, apareciendo así una indeseable conductividad electrónica.

Por último, es importante mencionar a los electrolitos conductores protónicos, que aunque menos estudiados que los anteriores, presentan propiedades interesantes, como conductividades iónicas relativamente altas a temperaturas incluso menores de 500°C. El transporte de protones en circonatos de bario, ceratos de bario, ceratos de estroncio y materiales relacionados con estructura tipo perovskita ABO₃ se consigue, en un primer paso, dopando el material con especies trivalentes (como por ejemplo el samario) en la posición B para introducir vacantes de oxígeno. Posteriormente, los protones resultantes de la oxidación del combustible no se quedan unidos a los aniones óxido sino que se encuentran libres para migrar desde un ión hasta el siguiente, dando lugar a conductividades protónicas de hasta $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 500°C. Para estos electrolitos, el transporte protónico domina el transporte eléctrico hasta temperaturas de

aproximadamente 600°C; así, el número de transferencia protónico del $\text{BaCe}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_3$ a 600°C es ~ 0.85 ⁽³⁵⁾. A temperaturas mayores el transporte de iones óxido se vuelve significativo disminuyendo el transporte protónico. En comparación con los ceratos, el circonato de bario ofrece mayores conductividades y una excelente estabilidad química; sin embargo, la fabricación de electrolitos densos no resulta fácil, debido a su naturaleza refractaria. Así, compuestos del tipo RCeO_3 , R = Ba, Sr o Ca con conductividades protónicas también significativas en atmósferas con hidrógeno, se convierten en materiales interesantes para formar el electrolito conductor protónico en SOFC, especialmente el BaCeO_3 ⁽³⁶⁾ y el SrCeO_3 ⁽³⁷⁾.

La figura 1.10 recoge la variación de la conductividad iónica de O^{2-} de los principales materiales candidatos para formar el electrolito en SOFC.

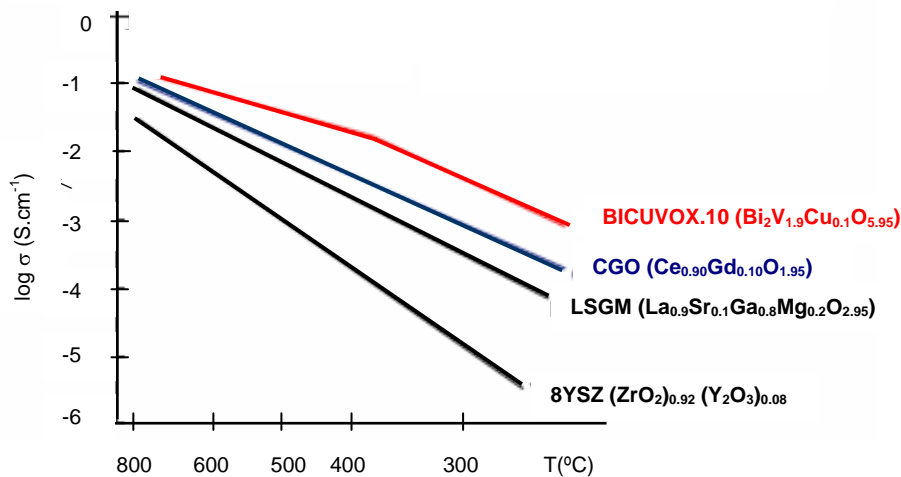


Figura 1.10. Conductividad iónica de algunos materiales usados como electrolito en SOFC en función de la temperatura ⁽³⁰⁾

1.2.2.2. Ánodos

El ánodo poroso de una SOFC proporciona los lugares de reacción donde tiene lugar la oxidación electroquímica del combustible. Asimismo, permite la eliminación de los productos de reacción y del propio combustible que no ha reaccionado, y el transporte de los electrones desde la interfase ánodo/electrolito hasta el interconector.

El ánodo debe presentar conductividad mixta, con predominio de conductividad electrónica para permitir el paso de los electrones. Debe tener una alta estabilidad térmica y química frente al resto de componentes de la pila, fundamentalmente frente a aquellos con los que permanece en contacto directo (electrolito e interconector), y frente

a atmósferas reductoras, y su coeficiente de expansión térmica debe ser muy semejante al de dichos materiales.

Uno de los requisitos más importantes es una alta actividad electrocatalítica para la oxidación del combustible y preferiblemente, una buena actividad catalítica para el proceso de reformado. Además, el ánodo debe presentar porosidad continua para facilitar el rápido transporte del combustible y de los productos de reacción y disminuir las pérdidas por polarización, así como una alta resistencia frente a la deposición de carbón y azufre. Desde el punto de vista comercial el ánodo debe ser fácil de fabricar, con materiales económicos y que permita la utilización de distintos combustibles.

a) Cermet Ni-ZrO₂(Y₂O₃)

El material más usado como ánodo en los distintos prototipos de SOFC es el cermet Ni/YSZ (YSZ: Circona estabilizada con itria). Este cermet poroso fue desarrollado por Westinghouse con el objetivo de proporcionar una conducción electrónica elevada y acercar su coeficiente de expansión térmica al del electrolito (YSZ) ⁽³⁸⁾. Actualmente, es el material más utilizado debido a su alta estabilidad química en atmósferas reductoras a temperaturas elevadas, y una resistencia intrínseca muy pequeña a la transferencia de carga asociada a su actividad electrocatalítica. El Ni es un excelente catalizador para la oxidación electroquímica del hidrógeno, proporcionando una conductividad predominantemente electrónica, a la vez que posee una alta actividad catalítica para la reacción de reformado. La conductividad eléctrica depende de la cantidad de Ni, con un contenido óptimo en torno al 30% vol.

Para facilitar el transporte de los reactantes y de los productos de reacción se requiere más del 30% en volumen de porosidad continua. La YSZ es un buen soporte para la dispersión de las partículas de Ni puesto que actúa como inhibidor de la aglomeración de los polvos de Ni durante la consolidación y operación de la pila. Otra de sus ventajas es que su coeficiente de expansión térmica es muy similar al del electrolito (YSZ) pudiendo ser optimizado en función de la proporción de mezcla entre YSZ y Ni ⁽³⁹⁾. El Ni y la YSZ no forman solución sólida y no reaccionan en un amplio intervalo de temperaturas, lo que permite la preparación del material compuesto NiO + YSZ por la vía convencional de sinterización seguido de la reducción del NiO en presencia de los gases combustibles. Otra ventaja de este material es su bajo coste.

Sin embargo, tiene una tolerancia baja frente a la carburización y la deposición de azufre ⁽⁴⁰⁾. El Ni es un excelente catalizador para la reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno, pero esta actividad se reduce sensiblemente cuando se emplea gas natural o metano como combustible, debido a la deposición de carbón y/o azufre. La formación de depósitos de carbón sobre las partículas de Ni produce un aumento de la polarización por activación, que da lugar a un importante deterioro en el funcionamiento de la célula. Por este motivo, se recomienda que el combustible utilizado sea hidrógeno. Si se usa metano, éste debe convertirse a hidrógeno por medio de un reformado externo o interno, o por vía oxidación parcial catalítica.

Para minimizar este problema, se ha observado que la adición de molibdeno y oro como dopantes al cermet Ni/YSZ produce un aumento de la resistencia a la deposición de carbono, un aumento en la conversión de metano y mayor durabilidad del cermet ⁽⁴¹⁾.

Otro problema asociado al cermet Ni/YSZ surge al emplear interconectores metálicos con cromo como principal formador. Las partículas de NiO, que se reducen a Ni cuando se suministra el combustible, reaccionan con el Cr₂O₃ generando espinelas de Ni-Cr produciendo problemas de contacto en la interfase interconector/ánodo.

b) CeO₂ dopado con tierras raras

Se han desarrollado ánodos de CeO₂ dopados con tierras raras para la oxidación electroquímica del CH₄ en SOFC de temperatura intermedia (< 800°C), aprovechando que el CeO₂ es un buen catalizador para la oxidación electroquímica directa de este combustible ⁽⁴²⁾. Los ánodos basados en ceria inhiben la deposición de carbón, permitiendo la utilización de combustibles ricos en CH₄.

El inconveniente más importante que presentan estos ánodos es su baja resistencia mecánica debido a la expansión que sufre la red en atmósferas con baja presión parcial de oxígeno como consecuencia de la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ ⁽⁴³⁾. Este hecho puede generar fracturas en la interfase electrodo-electrolito con la consiguiente separación del electrodo del electrolito, especialmente si es de 8YSZ. Para evitar este problema se añaden como dopantes cationes de menor valencia como Gd³⁺, Sm³⁺ o Y³⁺.

Uchida y col. ⁽⁴⁴⁾ estudiaron la aplicación de óxidos de cerio dopados con samario (CSO), itrio (CYO) y gadolinio (CGO), llegando a la conclusión de que el compuesto Ce_{0.6}Gd_{0.4}O_{1.8} (CGO) con pequeñas adiciones de metales como Ni o Ru para mejorar la acción catalítica propia del ánodo, es el que ofrece un mejor compromiso entre

conductividad y estabilidad dimensional. Los cermetos basados en CGO resultan especialmente atractivos para SOFC en las que el electrolito es CGO para minimizar los problemas de fractura en la interfase con el electrolito.

c) Otros materiales

En la búsqueda de materiales resistentes a la deposición de carbón y a la contaminación por azufre, se han investigado otros muchos materiales para desempeñar la función de ánodo en SOFC. Se ha prestado especial atención a los óxidos con estructura tipo perovskita, como por ejemplo las cromitas de lantano, que no presentan buenas propiedades mecánicas en atmósferas reductoras pero sí una estabilidad térmica y química interesante. Se han ensayado materiales del tipo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ en los que se ha sustituido La por Sr y Ti por Cr, pero el comportamiento electroquímico de estos compuestos resulta muy inferior a la del cermeto Ni/YSZ ⁽⁴⁵⁾.

Por el contrario, el material compuesto $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$ (LSCV)-YSZ ofrece buenos resultados en cuanto a sus propiedades electroquímicas y su resistencia a la deposición de carbón. Una exhaustiva revisión de materiales usados como ánodo en SOFC y sus correspondientes propiedades puede encontrarse en ^(45,46,47).

1.2.2.3. Cátodos

Uno de los mayores problemas de las SOFC reside en las altas pérdidas óhmicas y por polarización en el cátodo, debido principalmente a las altas temperaturas de funcionamiento. Las características más importantes que deben poseer los materiales para desempeñar la función de cátodo en SOFC son las siguientes:

- Conductividad electrónica alta ($>100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Conductividad iónica (O^{2-}) importante ($\sim 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Actividad catalítica alta para la reacción de disociación de la molécula de oxígeno y la reacción de reducción del oxígeno.
- Estabilidad química alta respecto al electrolito y al interconector.
- Semejanza del coeficiente de expansión térmica respecto al del resto de componentes de la célula.
- Fácil fabricación en láminas con la microestructura deseada y buena adherencia frente a los componentes adyacentes.

Debido a las altas temperaturas de trabajo, los únicos materiales susceptibles de ser utilizados como cátodos en SOFC son metales nobles u óxidos conductores mixtos con estructura tipo perovskita. Los primeros no son aplicables debido a su coste prohibitivo y a una estabilidad térmica insuficiente a largo plazo ⁽¹⁵⁾. Por este motivo, se ha profundizado en el campo de los óxidos conductores mixtos con estructura tipo perovskita (ABO₃), donde A es un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras y B un metal de transición (Fe, Ni, Co, Mn) ^(48,49). Su elección se basa fundamentalmente en el tipo de electrolito seleccionado, el intervalo de temperaturas de funcionamiento, el diseño de la célula electroquímica y la facilidad de fabricación.

Los sistemas basados en LaMnO₃ son los más estudiados y los que ofrecen mejores propiedades. En la mayoría de los casos el La³⁺ es parcialmente sustituido por cationes alcalinotérreos (Sr²⁺, Ca²⁺). El estroncio es el elemento dopante más común debido a su tamaño, muy similar al del lantano. La introducción de estroncio como dopante no aumenta la concentración de vacantes de oxígeno, sino que actúa oxidando al manganeso según 1.10,



Esta reacción aumenta la concentración de pares hueco-electrón y por tanto, la conductividad eléctrica. La ausencia de vacantes de oxígeno en LSM hace que la conductividad del material sea casi exclusivamente electrónica.

La manganita de lantano dopada con Ca (LCM) con fórmula general La_{1-x}Ca_xMnO₃, y especialmente la manganita de lantano dopada con estroncio (LSM), La_{1-x}Sr_xMnO₃, son los dos materiales que ofrecen un mayor rendimiento a temperaturas mayores de 800°C, utilizando circona como electrolito. No obstante, la manganita de lantano dopada con estroncio presenta algunos problemas como su baja conductividad iónica ⁽⁵⁰⁾. Dentro de la tendencia a disminuir la temperatura de funcionamiento se siguen investigando otros candidatos, entre los que destacan las manganitas de fórmula YMe_xMn_{1-x}O₃ (Me = Cu, Ni, Co) ⁽⁵¹⁾, cobaltitas de lantano dopadas con estroncio (LSC) de fórmula La_{1-x}Sr_xCoO₃, cobaltitas de samario dopadas con estroncio (SSC), Sm_{1-x}Sr_xCoO₃ ^(47, 52), ferritas de lantano dopadas con estroncio como La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} ⁽⁵³⁾, o materiales como el La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}M_yO_{4+δ}, donde M es un metal de transición ^(54,55). Una

revisión amplia de materiales con propiedades potenciales para formar el cátodo en SOFC aparece en ⁽⁴⁷⁾.

1.2.2.4. Interconectores

El interconector es el elemento que conecta eléctricamente las células del apilamiento. Al conectar el ánodo de una célula con el cátodo de la siguiente, el interconector está en contacto con atmósferas reductoras y oxidantes. Las características más importantes que deben presentar son las siguientes:

- Conductividad electrónica alta ($>1 \text{ S.cm}^{-1}$) y conductividad iónica despreciable con independencia de la presión parcial de oxígeno del oxidante y del combustible.
- Estabilidad química alta, tanto en atmósfera oxidante como reductora.
- Coeficiente de expansión térmica cercano al del resto de componentes de la pila, especialmente al del electrolito (8YSZ).
- Resistencia al choque térmico elevada.
- Densidad elevada. No debe existir porosidad abierta.
- Alta conductividad térmica.
- Resistencia a la deposición de sulfuros, carbonización y oxidación.
- Costes asequibles.

Los interconectores cerámicos jugaron un papel predominante en las primeras SOFC, y son todavía esenciales en las SOFC de configuración tubular, pero los interconectores metálicos han ido ganando terreno en los últimos tiempos. Ambos materiales tienen ventajas e inconvenientes. La elección final depende del diseño de la pila, de la temperatura de funcionamiento, del tiempo de vida de la pila y de su coste.

a) Interconectores cerámicos

El interconector cerámico más utilizado es la cromita de lantano LaCrO_3 , con estructura tipo perovskita. Mediante modificaciones estequiométricas es posible adaptar este material a los requisitos antes mencionados, especialmente el coeficiente de expansión térmica y su comportamiento en presencia de los gases de reacción ^(56,57). Las cromitas de lantano dopadas con calcio, y especialmente con estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$), presentan alta conductividad electrónica y alta estabilidad en ambientes reductores, así como buena compatibilidad con el resto de componentes. Sin embargo, el coste de estos

materiales es elevado y su utilización sólo es rentable en diseños de configuración tubular, descritos en el apartado 1.2.3.3. Además, las cromitas de lantano presentan ciertos problemas de sinterabilidad, lo cual impide que sean totalmente estancas a los gases. Las temperaturas de sinterización varían entre 1450 y 1600°C. Hasta la fecha, ningún otro sistema cerámico ha sido estudiado para reemplazar la cromita de lantano.

b) Interconectores metálicos

La optimización de los materiales que componen las SOFC, así como la evolución de los diseños iniciales a otros más sofisticados y perfeccionados, han permitido disminuir drásticamente las temperaturas de funcionamiento de estas pilas. Esto ha permitido la sustitución paulatina de los interconectores cerámicos por metales altamente resistentes a la corrosión ⁽²¹⁾.

Los interconectores metálicos, además de presentar alta resistencia mecánica, cumplen la mayor parte de los requisitos exigidos: el ajuste de su coeficiente de expansión térmica con el del resto de materiales que forman la pila es satisfactorio, presentan una conductividad eléctrica alta, son estancos a los gases, tienen una buena estabilidad tanto en ambientes oxidantes como reductores, pueden ser procesados de manera más fácil y son relativamente baratos. Además, tienen una conductividad térmica elevada, que ayuda a disipar el calor producido durante el funcionamiento y a evitar gradientes de temperatura que podrían generar tensiones en las celdas electroquímicas.

Si se considera la resistencia a la corrosión a alta temperatura como la característica más importante a cumplir por los interconectores metálicos, los materiales más adecuados serían aleaciones del tipo Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al y Fe-Cr-Al. La resistencia de estas aleaciones a la corrosión se debe al crecimiento extremadamente lento de una capa de óxido de aluminio en la superficie a altas temperaturas en atmósferas oxidantes. Sin embargo, las excelentes propiedades protectoras de la capa superficial de alúmina contrastan con su baja conductividad eléctrica ⁽⁵⁸⁾.

Por esta razón, la mayoría de los estudios sobre interconectores en SOFC se refieren a aleaciones basadas en cromo. La capa superficial de óxido de cromo (III) proporciona una menor resistencia a la oxidación que la capa de alúmina, pero su conductividad electrónica a temperaturas de funcionamiento intermedias (750-850°C) es varios órdenes de magnitud mayor ⁽⁵⁸⁾. La mayoría de las aleaciones comerciales basadas en los sistemas Co-Cr, Ni-Cr, Ni-Fe-Cr o Fe-Cr presentan un coeficiente de

expansión térmica demasiado alto, aunque se han ensayado aleaciones basadas en Ni, como el INCONEL 600 como interconector en SOFC ⁽⁵⁹⁾.

Los materiales más estudiados son las aleaciones del sistema binario Fe-Cr, en las que el CTE disminuye con el aumento de Cr ⁽⁶⁰⁾. Sin embargo, en SOFC soportadas por el ánodo, constituido por el cermet Ni/8YSZ, o que usen electrolitos basados en óxidos de cerio, con un coeficiente de expansión térmica ligeramente mayor que el 8YSZ, las aleaciones ricas en hierro, como los aceros inoxidable ferríticos con alto contenido en cromo, aparecen como mejores candidatos que las aleaciones basadas en cromo. La tabla 1.1 presenta algunas composiciones típicas de aceros inoxidable ferríticos de potencial aplicación en SOFC, junto con sus respectivos CTE.

Tabla 1.1. Aceros inoxidable ferríticos candidatos a interconectores de SOFC ⁽⁶¹⁾

Designación DIN	Nombre comercial	Número DIN	CTE ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 20-800°C	Composición en % en peso				
				Cr	Al	Si	Mn	Fe
X10CrAl7	Ferrotherm 4713	1.4713	13.0	6-8	0.5-1	0.5-1	-	Balance
X10Cr 13	Nitrosta 4006	1.4006	12.0	11.9	<0.02	0.49	0.30	Balance
X10CrAl 13	Ferrotherm 4724	1.4724	13.5	13	1.0	1.08	0.34	Balance
		1.4509	13.2	15-16	<1.25	<0.5	<1	Balance
X8Cr17		1.4016	13.0	16.8	-	1.05	0.4	Balance
X10CrAl 18	Ferrotherm 4742	1.4742	12.5	17-18	0.9-1.0	0.8-0.9	0.3-0.7	Balance
	Crofer 22		12.0	23.3	<0.01	<0.01	0.4	Balance
X10CrAl 24	Ferrotherm 4762	1.4762	12.0	23.5	1.82	1.01	0.38	Balance
Fe-25-Mn	446RA	1.4763	11.8	24.2	-	0.43	0.67	Balance
Fe-26Cr-1Mo	E Brite		11.7	25.8	-	0.24	0.02	Balance
X18CrN289	Sándwich 4C54	1.4749	11.5	26.5	<0.01	0.47	0.70	Balance
	Al29-4C		11.5	27.3	-	0.26	0.28	Balance

La capa de óxido formada presenta una conductividad mucho menor que la del acero, con propensión al deslaminado durante el funcionamiento de la pila. La solución para evitar la oxidación se centra en dos estrategias. Por un lado, se intenta modificar estas aleaciones con elementos como Ni o Co, que aumentan la conductividad eléctrica de la capa de óxido superficial, y por otro, se plantea el recubrimiento de dichas aleaciones con óxidos altamente conductores como el óxido de cerio ⁽⁶²⁾. Otro problema

derivado del uso de estas aleaciones como interconectores es la posible contaminación del cátodo por evaporación de óxidos y/o oxohidróxidos de cromo, que se reducen electroquímicamente en el cátodo disminuyendo sensiblemente la actividad electrocatalítica del mismo ⁽⁶³⁾.

1.2.2.5. Sellos

Uno de los problemas pendientes en la tecnología de las SOFC (especialmente en las SOFC de configuración plana que se describen a continuación), es el desarrollo de un material de sellado estanco a alta temperatura para ensamblar la pila y evitar la fuga de gases que provocan una disminución sensible en la eficiencia de transformación eléctrica. Los requisitos que deben satisfacer estos sellos son muy exigentes debido principalmente a las altas temperaturas de funcionamiento (700-1000°C). Además de la estanqueidad a los gases, el sello debe poseer buena estabilidad química y mecánica frente a los gases y al resto de componentes del sistema con los que está en contacto (especialmente el interconector), y resistir sin degradarse los ciclos de arranque y parada durante el funcionamiento de la pila, cuyo tiempo de vida se estima entre 40000 y 80000 horas.

Los trabajos publicados sobre la problemática del sellado en SOFC son escasos. Básicamente existen dos estrategias de actuación: el empleo de sellos rígidos y el empleo de sellos a compresión. Dentro de la primera vía, la actuación se basa en el uso de soldaduras metálicas y de materiales vítreos y vitrocerámicos. En la segunda estrategia sobresale el empleo de juntas metálicas y sellos de mica a compresión. También, y de manera muy minoritaria, se han estudiado otros materiales, como distintos tipos de cementos y materiales cerámicos. La mayoría de las propuestas actuales se encaminan al empleo de materiales basados en mica para sellos a compresión, y materiales vítreos y/o vitrocerámicos, cuya tecnología, características y propiedades más importantes se revisan ampliamente en el apartado 1.4 de este capítulo.

1.2.3. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Para minimizar las pérdidas entre las células se han fabricado hasta el momento cuatro configuraciones de pilas SOFC ^(64,15):

- SOFC con células segmentadas dispuestas en serie o en forma de espiga (Mitsubishi),

- SOFC de diseño monolítico (ANL),
- SOFC de diseño tubular no selladas (Siemens-Westinghouse), y
- SOFC de configuración plana (Sulzer, Siemens-Dornier, y FZJ)

1.2.3.1. SOFC con células segmentadas dispuestas en serie o en forma de espiga

Este diseño consiste en células segmentadas conectadas a través del separador y apoyadas sobre un tubo poroso de ZrO_2 o Al_2O_3 ⁽⁶⁵⁾, como se muestra en la figura 1.11a, o autosoportadas en forma de espiga como se observa en la figura 1.11b.

El ánodo está formado por el cermet Ni/YSZ con un espesor que varía entre 10-110 μm . El electrolito es de YSZ (100-150 μm), el cátodo de $LaCoO_3$ (150-200 μm) y el interconector de NiAl (200-250 μm). El interconector o separador proporciona el sello y el contacto eléctrico entre el ánodo de una célula y el cátodo de la siguiente.

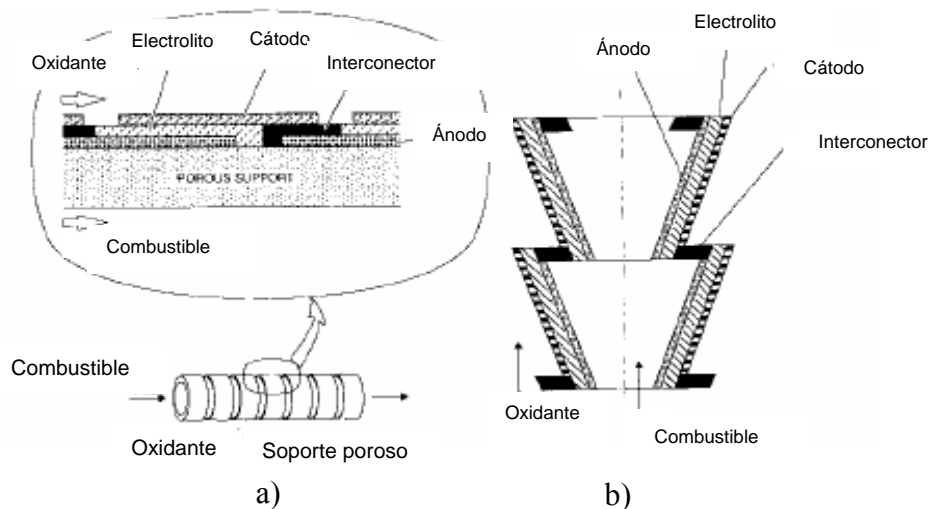


Figura 1.11. Esquema de una SOFC de células segmentadas a) dispuestas en serie y b) en forma de espiga

En este diseño el combustible fluye desde una célula a la siguiente por dentro del tubo poroso y el oxidante fluye por su exterior. El espesor total de estas células varía entre 200 y 350 μm . Son capaces de generar una densidad de corriente de 260 mA/cm^2 a 0.65 V a temperaturas comprendidas entre 900-1000°C.

Las principales ventajas de este diseño son unas bajas pérdidas óhmicas debido al mayor potencial de salida y un coste no excesivo de los procesos de fabricación de los

materiales que las conforman (plasma, pulverización por llama, etc). El principal inconveniente radica en la dificultad de difusión del combustible a través del tubo poroso.

1.2.3.2. SOFC con diseño monolítico

Este concepto de SOFC fue diseñado por el Argonne National Laboratory (ANL) en Estados Unidos ⁽⁶⁶⁾, y consiste en finos componentes que se disponen en una estructura compacta ondulada, en la que los flujos de gases pueden ser paralelos o perpendiculares ^(67, 68), figura 1.12.

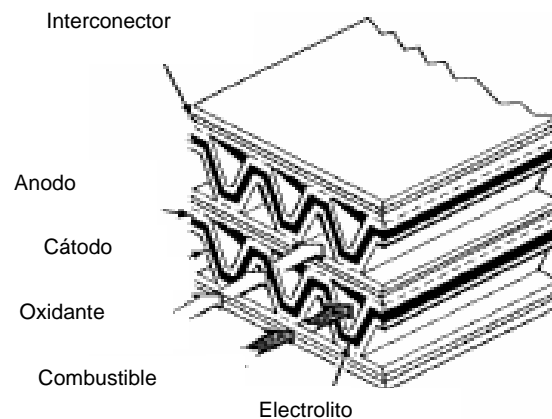


Figura 1.12. Esquema de una SOFC de diseño monolítico con flujos de gases en paralelo

El ánodo está formado por el cermet Ni/YSZ, el electrolito es de 8YSZ, el cátodo de LaMnO₃ y el interconector La(Sr,Ca)CrO₃. Estas pilas están compuestas por dos tipos de multicapas cerámicas, cada una formada por tres componentes: ánodo/electrolito/cátodo y ánodo/interconector/cátodo. El espesor típico de estas multicapas es de 100 μm y la distancia célula-célula es de 1 a 2 mm. La característica diferencial de este diseño estriba en su pequeño tamaño y su alta potencia por unidad de volumen, que resulta de su elevada superficie activa (10 cm²/cm³), su alta densidad de corriente y su bajo peso. Este último factor es consecuencia de la eliminación del soporte, del que sí hace uso el resto de SOFC. Potencialmente pueden producir una densidad media de corriente cuatro veces mayor (2.2 A/cm²) y unos voltajes por célula 50 mV mayores que las SOFC con diseño tubular. La temperatura de funcionamiento es de 1000°C.

El principal inconveniente de este diseño monolítico está asociado a la dificultad de fabricación de su estructura ondulada, debido principalmente a las interacciones entre los distintos materiales durante el proceso de cosinterización; y por otro, al escaso nivel de sinterización que presentan los materiales basados en cromita de lantano en su forma laminada. Para evitar la fuga de gases debe de aplicarse un sello entre el electrolito y el interconector.

1.2.3.3. SOFC con estructura tubular no sellada

Este diseño se encuentra muy avanzado y próximo a comercializarse. Muchas han sido las configuraciones propuestas por diversas compañías⁽²⁹⁾, pero la que más ha impulsado el desarrollo y comercialización de este tipo de SOFC ha sido Siemens Westinghouse Power Corporation (SWPC)⁽⁶⁹⁾. La pila fabricada por esta empresa utiliza un cátodo tubular poroso de 1.5 m de $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSM), interconectores de $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$, ánodos de Ni/YSZ y electrolitos de YSZ. En este tipo de pilas los componentes se disponen en capas finas alrededor del tubo poroso, figura 1.13.

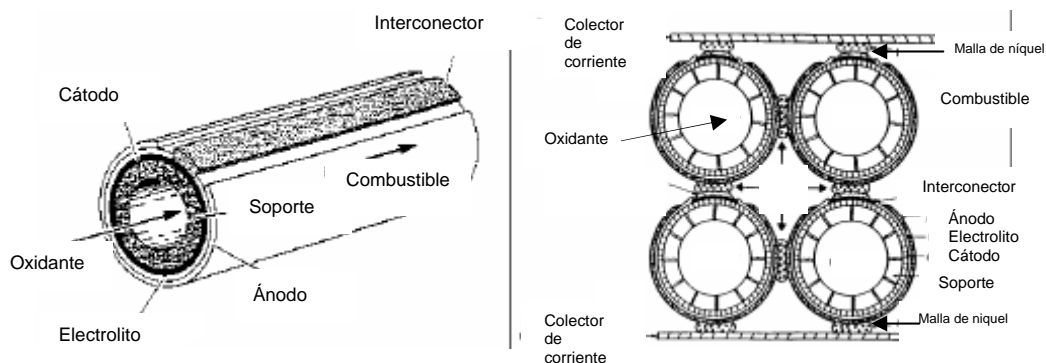


Figura 1.13. Esquema de la SOFC de configuración tubular de Siemens/Westinghouse

La porosidad del tubo está en torno al 35%, su diámetro interno puede variar entre 12 y 13 mm, con un espesor de pared variable entre 1 y 1.5 mm, y una longitud que oscila entre 36 cm y 1 m. El tubo está envuelto por una capa de LaMnO_3 dopada con un 10 mol% de estroncio, de espesor en torno a 1 mm, que actúa como cátodo, una segunda capa impermeable al gas de 40 μm de espesor, compuesta de circona estabilizada con un 10 mol% de itria que actúa como electrolito, y una última capa de 100 μm del cermet compuesto Ni/YSZ que actúa como ánodo. Las SOFC con diseño

tubular de Siemens-Westinghouse alcanzan potencias entre 25 y 200 kW, con densidades de corriente de 250 mA/cm² a 0.68 V, a temperaturas alrededor de 1000°C.

La característica más importante de este diseño es que no necesita sellos. Además, tiene la ventaja de que cada célula se construye como una unidad estructural, lo que permite cierta libertad en el comportamiento térmico y minimiza los problemas de rotura provocados por las tensiones introducidas durante el tratamiento térmico. En este diseño el gas oxidante fluye por el interior del tubo poroso y el combustible por el exterior. Su mayor limitación estriba en la dificultad de la difusión del gas oxidante a través del tubo poroso. Además, la relación superficie activa/volumen resulta demasiado baja (1cm²/cm³) para obtener elevadas densidades de potencia (0.25-0.30 W/cm²), por lo que sólo son útiles para generación de energía estacionaria.

La Tabla 1.2. recoge los materiales y sus procesos de fabricación para el diseño tubular llevado a cabo por Westinghouse y otras empresas.

Tabla 1.2. Empresas fabricantes de SOFC de configuración tubular y detalles del diseño y procesos de fabricación ⁽⁷⁰⁾

Compañía	País	Componentes	Material	Proceso de producción	Espesor
SWPC	EE.UU	Cátodo	LaMnO ₃ dopada	Extrusión y sinterización	2200 µm
		Electrolito	YSZ	Deposición electroquímica en fase vapor (EVD)	40 µm
Rolls-Royce	Reino Unido	Ánodo	ne*	Impresión	ne
		Interconector	NiAl/Al ₂ O ₃	APS	80-100 µm
		Tubo soporte	ne	ne	ne
		Electrolito	ne	Impresión	< 20 µm
		Cátodo	ne	Impresión	ne
Toto+KEPC	Japón	Ánodo	Ni/YSZ	EVD	100 µm
		Interconector	LaCrO ₃ dopada	Proyección con plasma	85 µm
		Cátodo	(La, Sr)MnO ₃	Extrusión y sinterización	ne
		Electrolito	YSZ	Recubrimiento a partir de suspensiones	40 µm
MHI+EPDC	Japón	Ánodo	Ni/YSZ	Recubrimientos a partir de suspensiones	Lámina densa
		Interconector	(La,Ca)CrO ₃	Recubrimientos a partir de suspensiones	ne
		Tubo soporte	Ca-SZ	Extrusión	21 mm
		Cátodo	LaCoO ₃	APS	150-200 µm
		Electrolito	YSZ	Pulverización de plasma a baja presión	100-150 µm

*ne = no especificado

1.2.3.4. SOFC de configuración plana

En este diseño, en su versión más genérica, figura 1.14, los componentes de las células (ánodo/electrolito/cátodo) se apilan en serie en forma de láminas planas finas. El interconector, que actúa como separador bipolar, forma canales por donde fluyen los gases. Las células se fabrican por técnicas de procesamiento cerámico de bajo coste, como colaje en cinta, impresión por serigrafía o pulverización por plasma.

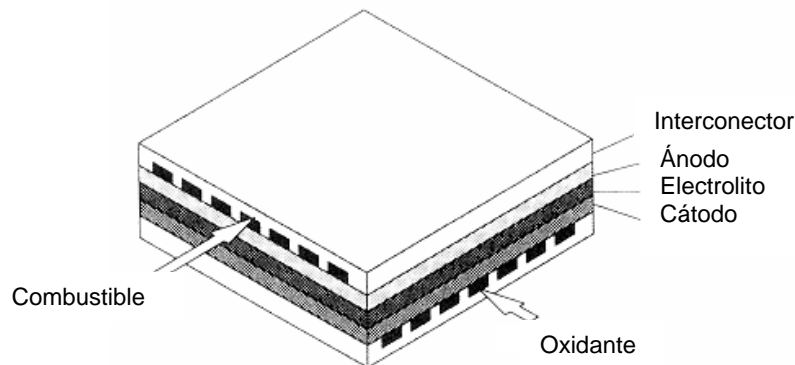


Figura.1.14. Esquema de una SOFC de configuración plana

Actualmente, existen dos tipos básicos de SOFC de configuración plana: soportadas por el electrolito y soportadas por el ánodo. En las primeras, el espesor del electrolito (generalmente YSZ) ronda los 150 μm y actúa como soporte de la célula. En este tipo de pilas, la resistencia óhmica del electrolito es elevada y sólo son aconsejables para temperaturas de trabajo en torno a 900-1000°C. En el segundo caso, el espesor del electrolito disminuye sensiblemente, hasta valores tan bajos como 10 μm , permitiendo disminuir la temperatura de trabajo hasta los 700-900°C. Son las llamadas pilas de combustible de óxido sólido de configuración plana de temperatura intermedia (IT-SOFC). En estas pilas, el ánodo (Ni/YSZ), con un espesor de más de 1500 μm , actúa como soporte, proporcionando una conductividad térmica y eléctrica mayor, una mayor rigidez mecánica y una mínima interacción química con el electrolito, figura 1.15.

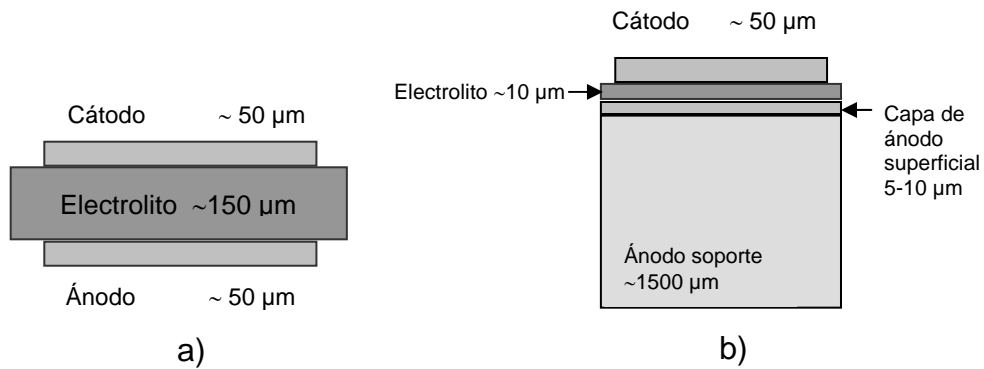


Figura 1.15. Esquema de una SOFC de configuración plana: a) soportada por el electrolito b) soportada por el ánodo

La mayoría de los diseños incluyen distribuidores de gases de tipo externo o interno que sirven como entrada y salida de los gases. El interconector forma canales por donde fluyen los gases de forma perpendicular, aunque existen diseños en los que este flujo se produce de forma paralela ⁽⁷¹⁾, axial, o radial ⁽⁷²⁾. Asimismo, actúa como lámina bipolar que sirve de contacto entre el ánodo de una célula y el cátodo de la siguiente.

El diseño plano ofrece notables ventajas respecto a los anteriores. Una de las más importantes es que los componentes pueden fabricarse en láminas delgadas, lo que permite disminuir la resistencia eléctrica y por tanto, trabajar a menor temperatura. Los beneficios de una menor temperatura de trabajo incluyen un mayor abanico de posibilidades para la elección de los materiales que conforman la pila, mayor tiempo de operación, reducción de las tensiones térmicas, mayor fiabilidad y menor coste de operación. Igualmente, este diseño permite una fabricación más simple. Los dos componentes más densos que constituyen la pila, el electrolito y el separador, pueden fabricarse de manera independiente. Esto evita las dificultades que se presentan en la cosinterización del LaCrO_3 que en algunos casos actúa como interconector, y proporciona al mismo tiempo múltiples opciones de procesamiento, y una mejor calidad en el control. Las tablas 1.3 a-b recogen los materiales y los métodos de producción empleados por algunas de las compañías líderes en la tecnología de SOFC de configuración plana.

Capítulo 1

Tabla 1.3 a. Empresas fabricantes de SOFC de configuración plana soportadas por el ánodo y detalles del diseño y procesos de fabricación ⁽⁷⁰⁾

Compañía	País	Componente	Material	Proceso de producción	Espesor
Sulzer Hexis	Suiza	Ánodo soporte Electrolito	Ni/YSZ YSZ/(Ce,Y)O ₂	Colaje en cinta Proyección reactiva por magnetrón (RMS)	250-500 µm 10 µm
ECN/InDec	Holanda	Electrolito Cátodo Ánodo Ánodo soporte	YSZ La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃ Ni/YSZ Ni/YSZ	Serigrafía Serigrafía Serigrafía Colaje en cinta	7-10 µm ne 3-7 µm 500-800 µm
FZJ	Alemania	Electrolito Cátodo Ánodo Ánodo soporte	YSZ (La,Sr)MnO ₃ +YSZ Ni/YSZ Ni/YSZ	RMS Serigrafía Colaje en vacío Prensado en caliente	2-10 µm ne 5-15 µm 1500 µm
Global Thermoelectric	Canadá	Electrolito Cátodo Ánodo Ánodo soporte	YSZ (La, Sr)MnO ₃ Ni/YSZ Ni/YSZ	Colaje en vacío Serigrafía Colaje en cinta Colaje en cinta	10 µm 40 µm 100 µm 1000 µm

*ne = no especificado

Tabla 1.3 b. Empresas fabricantes de SOFC de configuración plana soportadas por el electrolito y detalles del diseño y procesos de fabricación ⁽⁷⁰⁾

Compañía	País	Componente	Material	Proceso de producción	Espesor
Sulzer Hexis	Suiza	Electrolito Cátodo Ánodo	YSZ (La,Sr)MnO ₃ Ni/YSZ	Colaje en cinta Serigrafía Serigrafía	*ne ne ne
ECN/InDec	Holanda	Electrolito Cátodo Ánodo	YSZ (La,Sr)MnO ₃ Ni/YSZ	Colaje en cinta Serigrafía Serigrafía	ne 50 µm 50 µm
Tokyo Gas	Japón	Electrolito Cátodo Ánodo	3YSZ (La,Sr)MnO ₃ Ni/(Ce,Y)SZ	Colaje en cinta Serigrafía Serigrafía	50-100 µm 150 µm 30 µm
SOFCo	EE.UU.	Electrolito Cátodo Ánodo	YSZ, (Ce,Sm)O ₂ (La, Sr)CoO ₃ Ni/YSZ	Prensado y sinterización Serigrafía Serigrafía	180, 300 µm ne ne
Fraunhofer Ges., IKTS	Alemania	Electrolito Cátodo Ánodo	YSZ (La,Sr)MnO ₃ Ni/YSZ	Prensado y sinterización Serigrafía Serigrafía	150 µm ne ne
CFCL	Australia	Electrolito Cátodo Ánodo	8YSZ, 3YSZ (La,Sr)MnO ₃ Ni/YSZ	Prensado y sinterización Serigrafía Serigrafía	100 µm 50-60 µm 50 µm

*ne = no especificado

A diferencia de los diseños anteriores, las SOFC de configuración plana, y en especial las soportadas por el ánodo, presentan una alta relación superficie activa/volumen lo que les permite alcanzar altas densidades de potencia ($\sim 1.8 \text{ W/cm}^2$) y altas densidades de corriente eléctrica ($\sim 500 \text{ mA/cm}^2$) a 800°C , por lo que, además de ser útiles para la generación de energía estacionaria, pueden también utilizarse como generadores auxiliares de energía eléctrica en automoción.

El principal inconveniente de estos diseños de SOFC de configuración plana es que requieren sellos estancos de alta temperatura en los bordes de las células, entre el electrolito y el interconector si son soportadas por el electrolito, y entre el ánodo y el interconector si son soportadas por el ánodo. En aquellas en las que existan distribuidores de gases también es necesario el uso de sellos para su unión a la pila ya sinterizada. Además de la falta de estanqueidad, los sellos pueden generar distribuciones de tensiones no uniformes que provocan roturas en las interfases. Asimismo, la resistencia por contacto entre el ánodo de una célula con el cátodo de la siguiente puede resultar excesiva⁽⁷³⁾ y por último, las dimensiones de las células están limitadas por la estabilidad mecánica. Actualmente, las unidades alcanzan unas dimensiones máximas de $250 \times 250 \text{ mm}^2$ ⁽⁷⁴⁾.

Los diseños más importantes fabricados en SOFC de configuración plana son los siguientes:

1.2.3.4.1. Diseño Hexis de Sulzer

Para minimizar el problema del sellado, la compañía Sulzer ha desarrollado una pila pequeña (1-5 kW) con aplicaciones residenciales o para automóviles, denominada Hexis, figura 1.16. La pila consiste en un interconector de acero, ánodo, electrolito (que actúa como soporte) y cátodo, configurados en forma circular. El combustible y el oxidante se introducen mediante un distribuidor de gases por el centro de la estructura. En este modelo se necesita la aplicación de un sello entre el interconector y el electrolito. También es necesario un control preciso de la combustión para evitar un excesivo aumento de la temperatura debido a combustión incompleta del combustible.

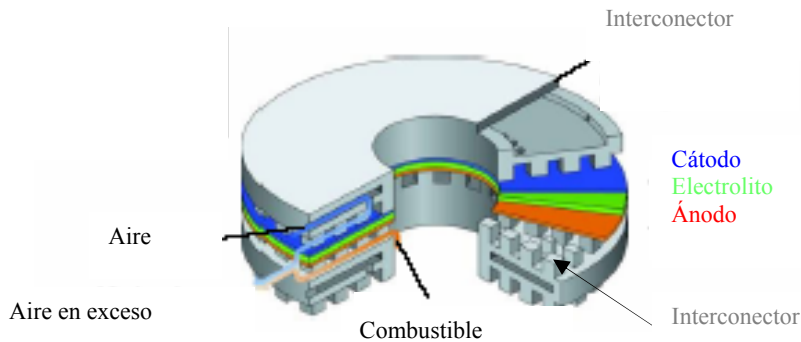


Figura 1.16. Diseño Hexis de Sulzer de SOFC de configuración plana

1.2.3.4.2. Diseño plano de Forschungszentrum Jülich (FZJ)

El primer modelo desarrollado en FZJ en el año 1995 usaba un distribuidor externo de gases en una pila constituida por 10 células soportadas en el electrolito, utilizando como interconector el acero $\text{Cr5Fe1Y}_2\text{O}_3$, figura 1.17. Sin embargo, este modelo presentaba numerosos inconvenientes en su realización física debido a problemas de unión del ánodo. La temperatura de trabajo era de 900°C .

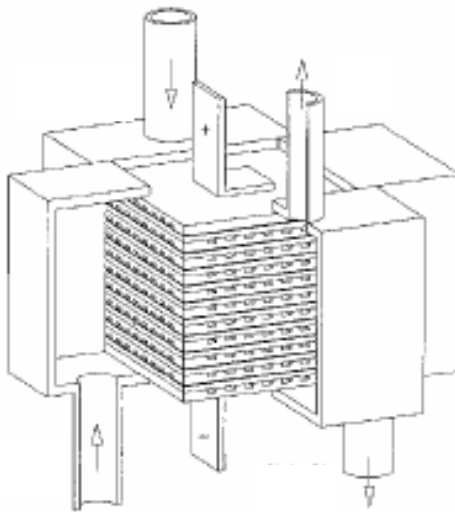


Figura 1.17. Primera SOFC de diseño plano propuesta por FZJ en 1995

Posteriormente, se desarrollaron SOFC soportadas por el ánodo, reduciéndose la temperatura de trabajo a 800°C , lo que permitió cambiar el interconector, sustituyendo

el $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ por el acero resistente a altas temperaturas X10CrAl18 (Ferrotherm 4742). Este modelo presentaba también numerosos problemas puesto que existían muchas áreas a sellar, lo que originaba un funcionamiento de la pila deficiente por problemas de estanqueidad, figura 1.18.

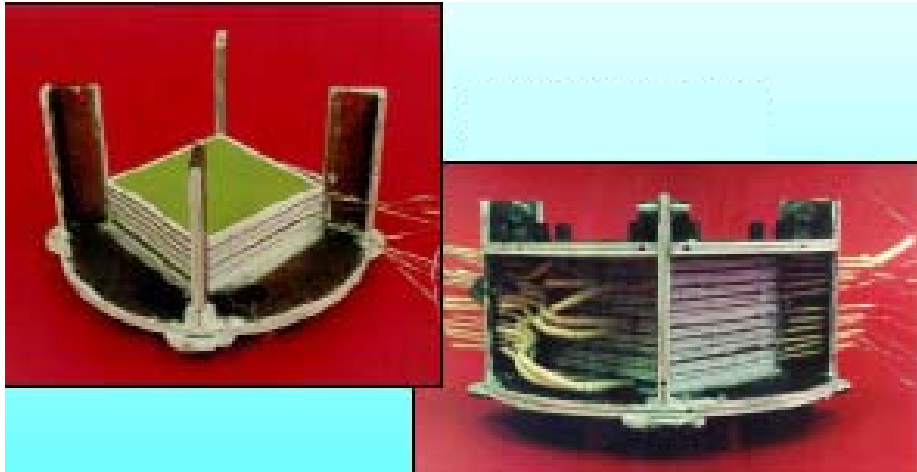


Figura 1.18. SOFC de diseño plano propuestos por FZJ en el año 2000

Para solucionar este problema se han desarrollado nuevos modelos, en donde sólo es necesaria la aplicación de sellos planos en los bordes de las células entre el interconector y el electrolito, figura 1.19 a. En este caso se muestra una SOFC con distribuidores internos de gases y flujo de gases en paralelo. Con este modelo se ha fabricado una SOFC compuesta por 60 células electroquímicas capaz de proporcionar una potencia máxima de 13.3 y 11.9 kW utilizando hidrógeno y metano como combustible, respectivamente, figura 1.19 b ⁽⁷⁵⁾.

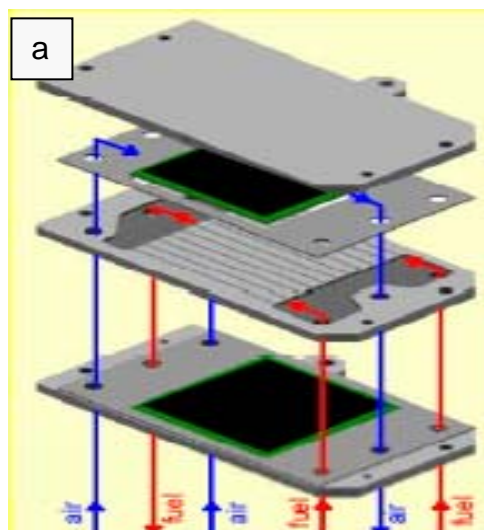
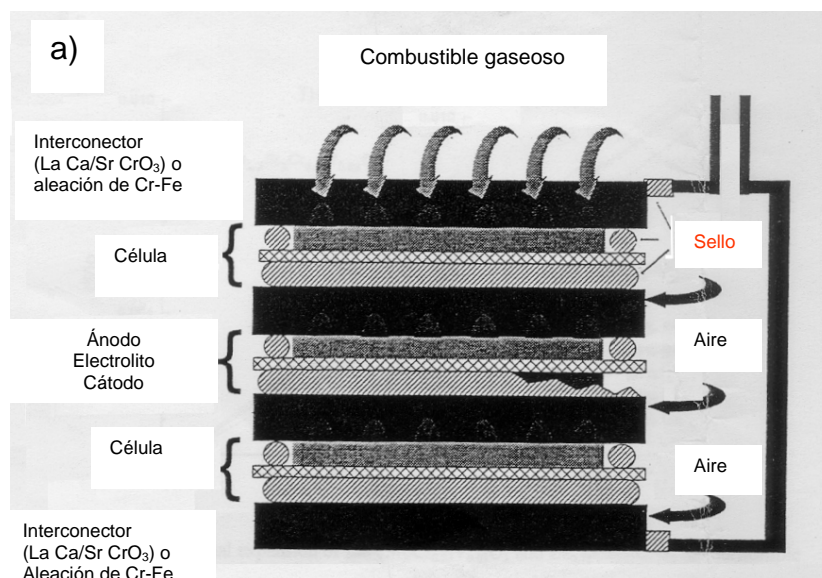




Figura 1.19. SOFC de configuración plana soportada en el ánodo de FZJ. a) Configuración con distribuidores internos de gases y flujo de gases en paralelo, b) SOFC de 60 celdas y 13.3 kW de potencia con H_2 como combustible

1.3. VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS PARA EL SELLADO DE SOFC

Uno de los problemas pendientes en la tecnología de SOFC es la obtención de sellos estancos a alta temperatura, con buena estabilidad térmica, mecánica y química frente al ciclado térmico. Para evitar las fugas y mezclas de los gases reactantes es necesario aplicar un sello en los bordes de cada célula como se muestra en la figura 1.20.



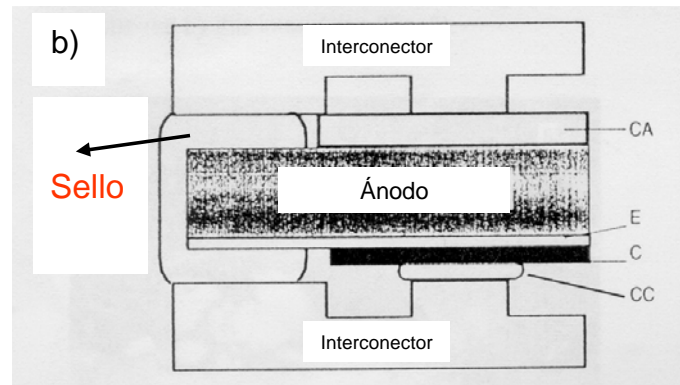


Figura 1.20. Posición del sello en una SOFC de configuración plana: a) soportada por el electrolito; b) soportada por el ánodo

Los principales requisitos que debe satisfacer el material para ser utilizado como sello en SOFC son los siguientes:

- Estanqueidad frente a los gases que intervienen en el funcionamiento de la pila durante su calentamiento y operación. Las fugas, además de una disminución en la eficiencia de conversión eléctrica, provocarían sobrecalentamientos locales indeseables produciendo la degradación estructural y de funcionamiento de la pila.
- Coeficiente de expansión térmica (CTE) compatible con el de los materiales a sellar, preferentemente con el interconector, para evitar tensiones que conducirían a la rotura del sello. En general, se admiten como tolerables las tensiones que surgen de una diferencia entre los CTE de $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, aunque este valor varía con el espesor del sello. Dado que los vidrios trabajan bien a compresión, cuanto menor es el espesor, mayor puede ser la diferencia entre los CTE sin superar la tensión crítica. El CTE del vidrio o del vitrocerámico debería ser menor que el del acero. El CTE adecuado para estos sellos debe estar comprendido entre $\sim 9.5\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, puesto que los materiales a sellar, interconector y electrolito en unos casos, e interconector y ánodo en otros tienen CTE $\sim 12\text{-}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el interconector y $\sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el electrolito y el ánodo. Una de las vías para disminuir la temperatura de funcionamiento de las pilas de configuración plana soportadas por el electrolito es la sustitución del 8YSZ por CeO_2 dopado con Gd (CGO) y galato de lantano dopado con Sr y Mg (LSMG). Los coeficientes de expansión térmica aumentan en el sentido $8\text{YSZ} < \text{LSGM} < \text{CGO}$, por lo que el sello

deberá tener un coeficiente de dilatación cada vez mayor conforme se desarrolle este tipo de electrolitos.

- Viscosidad adecuada durante el proceso de sellado y funcionamiento de la pila. El material de sellado debe ser lo suficientemente fluido para sellar y relajar las tensiones producidas por la incompatibilidad entre los CTE de los materiales a sellar. Aunque para sellar se pueden utilizar viscosidades de 10^4 dPa.s, si se desea evitar la reactividad con los componentes de la pila se deben utilizar viscosidades entre 10^6 - 10^{10} dPa.s, en el intervalo viscoplástico del vidrio. Por otro lado, el sello debe ser lo bastante viscoso a la temperatura de trabajo como para resistir las sobrepresiones que se generan durante el funcionamiento de la pila, es decir, la viscosidad debe ser mayor de 10^9 dPa.s⁽⁷⁶⁾.
- Baja reactividad química frente a los otros componentes de la pila, en concreto, con YSZ y con el acero del interconector.
- Alta estabilidad química a la temperatura de trabajo, tanto en atmósfera reductora con presiones parciales de oxígeno en torno a 10^{-22} bar, como oxidante.
- Elevada resistencia eléctrica para evitar corrientes parásitas que disminuirían el rendimiento de estas pilas ($\rho \geq 10^4 \Omega.m$).
- Vida útil mínima de 40000 horas (5 años) para ser rentable.

Dadas las condiciones que debe cumplir el material de sellado, es aconsejable el uso de materiales vítreos o vitrocerámicos por los siguientes motivos:

- Los materiales vítreos son fáciles de aplicar, reblandecen a elevadas temperaturas, y tienen buena capacidad de mojado.
- A diferencia de los materiales cristalinos, los vidrios no tienen estequiometría fija. Por tanto, su composición se puede modificar para obtener un cambio continuo de las propiedades, en particular del coeficiente de expansión térmica, CTE.
- Las tensiones introducidas durante la fabricación de la pila, debidas a los gradientes de temperatura o a las diferencias en el CTE, pueden relajarse a la temperatura de operación si el sello vítreo o vitrocerámico presenta una viscosidad de 10^{12} dPa.s o inferior. El material utilizado debe tener una temperatura de transformación, T_g , por debajo de la temperatura de operación, ya que las

tensiones debidas a la incompatibilidad en los valores de CTE aparecen por debajo de esa temperatura, que corresponde a una viscosidad de aproximadamente 10^{13} dPa.s.

- En el caso de los vidrios, las posibles roturas de los sellos durante los ciclos térmicos pueden subsanarse por un tratamiento térmico posterior.
- En el caso de sellos vitrocerámicos, durante su proceso de preparación y como consecuencia de la aparición de determinadas fases cristalinas, se produce un brusco aumento en la viscosidad del material. Esta característica puede utilizarse ventajosamente durante el proceso de sellado: la baja viscosidad del vidrio inicial permite el sellado a temperaturas bajas (dentro del intervalo viscoplástico), mientras que el tratamiento a temperaturas superiores cercanas a la temperatura de trabajo de la pila provoca la precipitación de una o varias fases cristalinas que producen un incremento de la rigidez del sello, así como de su resistencia térmica, química y mecánica.

Por tanto, un control de la microestructura del material durante todo el proceso de arranque y de mantenimiento de la pila permitiría obtener las propiedades finales deseadas. Resulta de gran importancia que las fases cristalinas presentes cumplan las mismas condiciones requeridas para el sello, y que no sufran transformaciones de fase que provoquen importantes cambios de volumen en el material.

1.3.1. SELLOS VÍTREOS

La expresión *vidrio para soldadura*, más que una composición o una propiedad específica, describe el uso del vidrio para crear un sello hermético. Los materiales vítreos o vitrocerámicos se han utilizado ampliamente para el sellado de distintos materiales tales como vidrio, cerámica y metal ⁽⁷⁷⁾. Entre las principales razones destacan su facilidad para formar sellos herméticos con distintas geometrías, su carácter de aislante eléctrico, su alta estabilidad química en ambientes corrosivos u oxidantes, y la facilidad de aplicación mediante técnicas de bajo coste, como por ejemplo extrusión o impresión por serigrafía.

El inicio del desarrollo de los vidrios para soldadura puede situarse en las investigaciones de Owens Illinois y Corning Glass Work sobre vidrios con buenas

propiedades de fluencia a temperaturas en torno a 500°C y con coeficientes de dilatación adecuados para el sellado de la placa frontal de los tubos de televisión. Como resultado de estas investigaciones se desarrollaron los vidrios del sistema ZnO-PbO-B₂O₃ ⁽⁷⁸⁾.

Los circuitos integrados de silicio demandaron nuevos vidrios para soldadura con temperaturas de sellado cada vez más bajas (<450°C) y el intento de satisfacerlas condujo al desarrollo de vidrios con elevados coeficientes de dilatación y temperaturas de reblandecimiento cada vez menores ^(79,80,81).

Una aplicación más reciente es el sellado de pilas de combustible. En particular, destaca el trabajo desarrollado por Pascual y col. en vidrios de borosilicato alcalino reforzados con fibra de circona para el sellado de los distribuidores de gases de pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) ^(82,83,84,85). Los vidrios seleccionados del sistema Na₂O-B₂O₃-SiO₂, que presentan CTE ~ 8x10⁻⁶ K⁻¹ a 650°C, se reforzaron con fibra de circona para aumentar la resistencia a la corrosión producida por los carbonatos que constituyen el electrolito.

Paralelamente al desarrollo de nuevas composiciones de vidrios para soldadura, se ha realizado un considerable avance en nuevos procedimientos de sellado, y en la comprensión de los mecanismos de las reacciones que tienen lugar en la interfase vidrio/cerámica o vidrio/metal. La extensión de la bibliografía sobre estos temas, más de tres mil citas en las últimas décadas, es indicativo de la importancia tecnológica y científica de los vidrios y vitrocerámicos para soldadura.

A continuación, se presenta una revisión de los vidrios y vitrocerámicos utilizados como sellos en SOFC.

1.3.1.1. Sellos vítreos con P₂O₅ y B₂O₅ como óxidos formadores

Se han estudiado vidrios de fosfato para su aplicación como material de sellado en SOFC en las que el electrolito es YSZ y el interconector La_{0,8}Ca_{0,22}CrO₃ (LCC) ⁽⁸⁶⁾. En concreto, se han estudiado las propiedades térmicas, la tendencia a la formación de vidrio, la estabilidad frente a los gases y la estabilidad química frente al interconector.

Las composiciones pertenecen al sistema Al₂O₃-Cr₂O₃-CaO-MgO-B₂O₃-P₂O₅ con intervalos de composición (12.6-15.6) Al₂O₃+Cr₂O₃, 25.6 CaO+MgO y (53.8-61) B₂O₃+P₂O₅ en % molar.

Como resultados más destacables, las composiciones con alto contenido de CaO y poco MgO presentan una buena unión con el LCC incluso a 1000°C y no se observan

reacciones perjudiciales en la interfase sello-interconector. Presentan un coeficiente de dilatación en torno a $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (25-500°C), muy similar al del interconector ($8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), una menor tendencia a las pérdidas por volatilización del P_2O_5 y la mayor tendencia a la formación de vidrio. No obstante, las pérdidas por volatilización del P_2O_5 a las temperaturas de operación de las SOFC son muy elevadas, hasta un 34% en algunas composiciones⁽⁸⁷⁾, dando lugar a materiales porosos que no permiten mantener la estanqueidad de la pila. También se observó que el fósforo reacciona con el Ni del ánodo produciendo NiP que envenena el ánodo y provoca un cambio en su estructura.

Los vidrios basados en B_2O_3 muestran importantes reacciones con el interconector (LCC), tanto en atmósfera oxidante como reductora. Como resultado, se produce hasta un 20% de pérdida en peso de B_2O_3 . Se ha propuesto la adición de óxidos alcalinotérreos y de pequeñas cantidades de P_2O_5 , observándose un aumento de la capacidad de mojado con el interconector (LCC), aunque no de su estabilidad⁽⁸⁸⁾.

La mayor parte de estos vidrios poseen temperaturas de reblandecimiento inferiores a 500°C y coeficientes de dilatación térmica que varían entre 5 y $15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Al igual que con los sellos de fosfato, los vidrios de B_2O_3 como óxido formador presentan serios inconvenientes para su uso como material de sellado en SOFC. Existen graves problemas relacionados con la volatilidad a temperaturas mayores de 500°C, sus temperaturas de transformación vítrea (T_g) y de reblandecimiento dilatométrico (T_R) resultan demasiado bajas, y sus coeficientes de expansión térmica excesivamente elevados. Por otra parte, la estabilidad química de estos sellos frente al resto de componentes, especialmente el interconector, es muy baja.

Debido a estos factores, se puede afirmar que este tipo de sellos no reúnen las características necesarias para su aplicación como material de sellado de SOFC.

1.3.1.2. Sellos vítreos basados en SiO_2

La presencia de SiO_2 en los límites de grano de la YSZ que compone el electrolito provoca una disminución de la conductividad iónica del mismo. De igual manera, la presencia de SiO_2 en ánodos basados en níquel produce una disminución de su capacidad de funcionamiento. Larsen, Primfahl y Mogensen⁽⁸⁷⁾ han estudiado la reactividad química de sellos vítreos basados en SiO_2 como óxido formador frente a los materiales que conforman el ánodo (Ni/YSZ), no observándose reacciones perjudiciales en la interfase para ninguno de los sistemas estudiados. Por otra parte, la pérdida de peso observada a 1000°C está por debajo del 1%. Los sistemas utilizados por estos

autores son un vidrio de sílice pura (vidrio Hiralzil) y dos vidrios basados en SiO₂, sin especificación de composiciones, uno de baja viscosidad y otro de alta viscosidad. La idoneidad de estos sistemas para sellar SOFC de configuración plana queda en entredicho por la falta de datos.

Y. Harufuji ⁽⁸⁹⁾ ha caracterizado dos vidrios sodocálcicos, uno sólido y otro líquido a 1000°C, utilizados para una SOFC de configuración plana con distribuidores de gases internos con resultados contraproducentes. Si el sello es sólido a alta temperatura no puede tolerar las tensiones generadas como consecuencia de la diferencia en los valores del CTE de los materiales a sellar, interconector y electrolito, y si el sello es líquido puede introducirse en los poros de los electrodos, disminuyendo la eficacia de los mismos. Además, ambos sellos poseen iones sodio, que tienen gran movilidad y migran fácilmente produciendo reacciones perjudiciales con el resto de componentes de la pila.

El vidrio sodocálcico Corning 0080, con $\alpha = 9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, presenta buena adherencia con la YSZ pero es inaceptable por su reacción química tanto con LSC como con el Ni/YSZ.

Otro sistema vítreo estudiado es el formado por SiO₂ y Al₂O₃ como principales componentes, óxidos del grupo I o II y partículas de carga dispersadas homogéneamente en la matriz vítrea. La carga consiste en partículas de uno o más compuestos refractarios del grupo: MgO-MgAl₂O₄, circona estabilizada, óxidos de tierras raras, (Mg,Ca)SiO₃, Mg₂SiO₄, CaSiO₃, CaZrO₃, GhO₂, TiO₂, MAISi₂O₈ donde M = Ca, Sr o Ba, para pilas que operen hasta 1000°C ⁽⁹⁰⁾. Algunas composiciones se reflejan en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Vidrios de aluminosilicato para SOFC ⁽⁹⁰⁾

Composición (% molar)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	YSZ	T _g (°C)	T _R (°C)
A	11.8	19.4	68.7	-	786	910
B	17.1	14.9	68	-	515	607
C	11.8	19.4	68.7	0.1	814	929

La ventaja de estos sellos se basa en la elevada viscosidad del sistema álcali-alúmina-silicato, que dificulta la cristalización a altas temperaturas. Los óxidos alcalinos o alcalinotérreos se añaden para controlar la viscosidad y las temperaturas de

transformación vítrea (T_g) y de reblandecimiento (T_R), aunque la cantidad añadida debe ser pequeña para evitar la reacción con los otros componentes de la pila. También es posible adicionar pequeñas cantidades de B_2O_3 (< 5% en peso) para mejorar la adherencia. Los materiales refractarios se utilizan para adecuar el coeficiente de expansión térmica de estos sellos con el de los materiales de la pila.

Los trabajos sobre este sistema son escasos y no realizan una caracterización exhaustiva de los vidrios de partida, limitándose a la selección de composiciones y medición de algunas propiedades térmicas.

Por otra parte, se ha desarrollado una familia de materiales de sellado basados en el sistema $SrO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ para su uso en SOFC y en otras aplicaciones en el intervalo de temperaturas entre 800 y 1000°C ^(91,92). Los coeficientes de dilatación para estos sistemas varían entre 3 y $13 \times 10^{-6} K^{-1}$, adecuados para sellar el interconector (LSC o aleaciones de Cr-Fe), y el electrolito (YSZ). A la temperatura de funcionamiento de la pila estos sellos tienen una viscosidad entre 10^5-10^7 dPa.s, que les permite tolerar diferencias de aproximadamente un 20% en los valores del coeficiente de expansión de los materiales a sellar.

Entre las composiciones estudiadas, las que ofrecen mejores resultados se presentan en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Composiciones seleccionadas del sistema $SrO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ ⁽⁹²⁾

Composición (% molar)	SrO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	T _g (°C)	$\alpha \times 10^{-6} K^{-1}$
1	26.80	3.75	17.59	46.04	5.72	560	9.69 (50-500°C)
2	41.76	3.74	16.27	27.01	11.23	700	9.20 (25-600°C)
3	35.31	3.65	14.26	18.50	28.29	740-750	8.08 (100-500°C)
4	36.31	0.06	19.25	10.88	33.20	730	8.08 (50-500°C)

La temperatura de transformación vítrea (T_g) varía entre 500-750°C y las composiciones presentan buena estabilidad química, tanto en atmósfera oxidante como reductora a la temperatura normal de operación de la pila. Se ha estudiado la adherencia frente al electrolito (YSZ), ánodo (Ni/YSZ), cátodo (LSM) y separador (LC),

observándose buena adherencia en todos ellos. En todos los casos se observa la migración de especies químicas desde los compuestos cerámicos de la SOFC hasta el sello, que aumentan la fortaleza de la unión. En la interfase con el separador, se observa una migración del cromo hacia la fase vítrea.

La estabilidad química de estos sellos frente a los gases y al resto de materiales que componen las SOFC y las propiedades térmicas son aceptables. Sin embargo, la viscosidad de estos materiales a la temperatura de operación de las pilas es demasiado baja, en torno a 10^7 dPa.s, por lo que escurrirán por presión provocando el adelgazamiento del sello y su degradación funcional.

1.3.2. SELLOS VITROCERÁMICOS

Los materiales vitrocerámicos, definidos como materiales preparados por cristalización controlada de vidrios, fueron desarrollados por Corning Glass Works en los años 50 ^(93,94,95). En la actualidad, los materiales vitrocerámicos están adquiriendo cada vez mayor importancia dentro del campo de la soldadura vidrio/metal. Estos materiales son procesados y conformados como vidrio, sufriendo posteriormente un proceso de cristalización controlada a través de un tratamiento térmico. La cristalinidad de los materiales vitrocerámicos puede exceder el 90%, mientras que el tamaño de los cristales no suele superar $1\mu\text{m}$. Las fases cristalinas presentes, su proporción y su microestructura dependen de la composición del vidrio, del tratamiento térmico y de la presencia o ausencia de agentes nucleantes y de su naturaleza. La adición de nucleantes provoca que la cristalización comience en muchos sitios en todo el volumen del vidrio dando lugar a una microestructura fina.

Los materiales vitrocerámicos pueden ser obtenidos a partir del procesamiento de vidrio en masa o en polvo. En general, se requieren dos tratamientos térmicos, uno para la nucleación (a temperaturas comprendidas entre T_g y T_R ; temperatura de reblandecimiento) y otro para el crecimiento (generalmente, a la temperatura de máximo crecimiento T_c).

En la figura 1.21 se reflejan dos tratamientos térmicos típicos empleados en la producción de sellos vitrocerámicos herméticos a partir de vidrio en polvo para la unión de materiales.

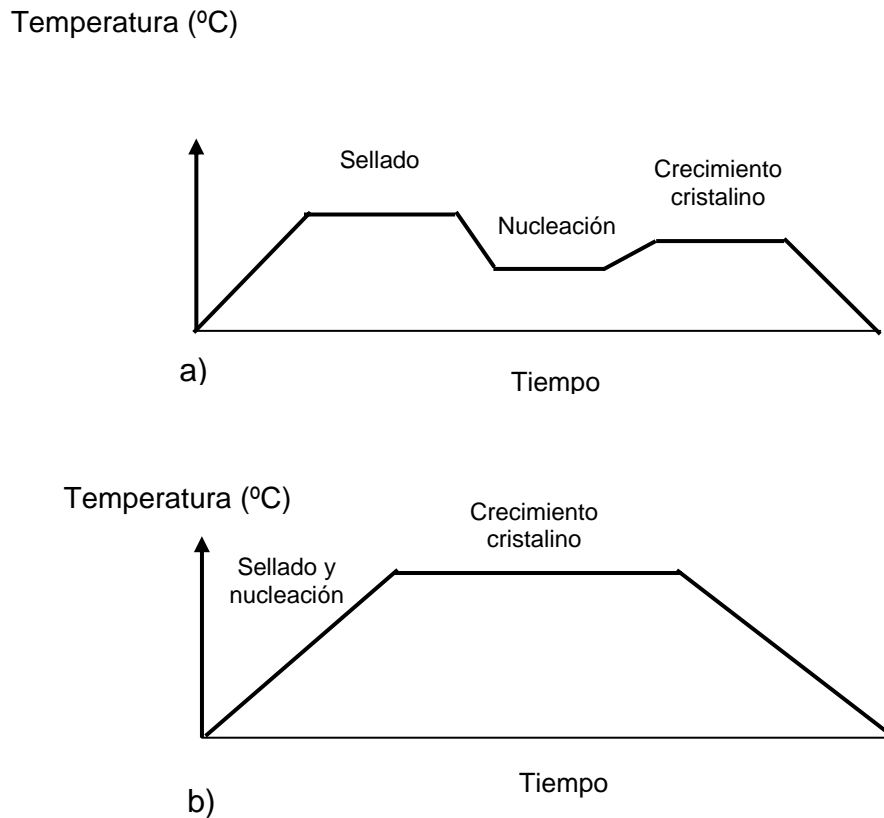


Figura 1.21. Tratamientos térmicos para producir sellos vitrocerámico/metal: a) proceso convencional; b) proceso en una sola etapa

El sellado a partir de vidrio en polvo en una única etapa implica la sinterización por flujo viscoso que coincide con la formación de núcleos en la superficie y volumen de los granos de vidrio para obtener la microestructura cristalina final. La mayoría de los materiales vitrocerámicos se aplican como vidrio y cristalizan durante la unión.

Entre las ventajas que presentan los materiales vitrocerámicos puede destacarse el amplio intervalo de coeficientes de dilatación térmica, incluso valores negativos, una resistencia mecánica mayor que la de los vidrios de partida, mayor refractariedad y, en muchos casos, una notable resistencia química.

La estabilidad química, tanto frente a los materiales que componen la pila como a los gases que intervienen en ella, junto con un adecuado comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura son dos de los requisitos más importantes que debe

cumplir cualquier material vitrocerámico para ser utilizado como material de sellado en SOFC. Por esta razón, es fundamental el estudio de las fases cristalinas que aparecen durante el proceso de cristalización, ya que influirán en la viscosidad y en las propiedades finales del sello.

Los sistemas vitrocerámicos más estudiados pertenecen a los sistemas de boroaluminosilicato, mica y aluminosilicato.

1.3.2.1. Sellos vitrocerámicos basados en boroaluminosilicato

Eicher y col. han estudiado el proceso de cristalización del sistema BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ con adición de óxidos como el As₂O₃ o el MgO, agregado para controlar la velocidad de cristalización ^(76,96). Según los autores, la viscosidad del sello debe ser ~ 10⁶ dPa.s a la temperatura de unión (1000°C) y mayor de 10¹⁰ dPa.s a la temperatura de operación (~850°C). El sistema se ha desarrollado para un interconector basado en la aleación comercial CrFe5Y₂O₃, y por tanto el CTE del sello debe estar cerca de 11x10⁻⁶K⁻¹.

La composición de los materiales estudiados aparece en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Composición de vitrocerámicos de aluminosilicato ⁽⁹⁶⁾

Composición (% molar)	Al ₂ O ₃	BaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	MgO
AF45	11	24	50	14	0.5	-
AF45 (Sin As)	11.1	24.1	50.2	14.4	-	-
AF45+5MgO	10.4	22.8	47.5	13.3	0.5	5
AF45+10MgO	9.8	21.6	45	12.6	0.5	10

Los sellos se trataron térmicamente según las condiciones de operación y fabricación de las SOFC, observándose que la cristalización del AF45 comienza en la superficie en torno a 850°C. Las fases identificadas por DRX en la superficie, en el seno de la capa vítrea y en la interfase vidrio/sustrato, fueron las siguientes:

- BaAl₂Si₂O₈ en las formas polimórficas:
 - Hexacelsiana $\alpha_{20-1000^{\circ}\text{C}} = 7.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
 - Celsiana $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}} = 2.29 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$

- SiO₂ en las formas polimórficas:
 - Cristobalita $\alpha_{20-300^{\circ}\text{C}} = 50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
 - Cuarzo $\alpha_{20-600^{\circ}\text{C}} = 23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- MgSiO₃ (sólo a $T \geq 1000^{\circ}\text{C}$) en la forma polimórfica:
 - Protoenstatita $\alpha_{20-800^{\circ}\text{C}} = 11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$

Se ha estudiado la estabilidad de estos sistemas tanto en atmósfera oxidante como reductora a la temperatura de operación, observándose pérdidas importantes de B₂O₃ y de As₂O₃ que originan materiales porosos.

Puede concluirse que estos vitrocerámicos no resultan adecuados para sellar SOFC debido fundamentalmente a la porosidad de los materiales resultantes y a las fases cristalinas formadas. Durante el funcionamiento de la pila, se produciría una transformación de la estructura cristalina de la cristobalita en torno a los 200°C, dando lugar a una variación de volumen de aproximadamente un 8% originando por tanto, importantes tensiones mecánicas que conducirían a la rotura del sello.

También se han estudiado vitrocerámicos en el sistema SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ ⁽⁹²⁾. Las composiciones que ofrecen más posibilidades para su aplicación en SOFC aparecen en la tabla 1.7.

Tabla 1.7. Composiciones del sistema SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ ⁽⁹²⁾

Composición (%molar)	SrO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	T _g (°C)	$\alpha \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
1	24.56	20.13	6.92	40.29	8.11	740-780	11.5 (25-600°C)
2	27.14	22.12	7.22	41.72	1.76	-	12.6 (50-570°C)
3	30.89	22.17	7.51	35.18	4.98	-	13.1 (50-570°C)

La principal fase cristalina es LaBO₃ con estroncio y la cristalización se produce a la temperatura de trabajo (1000°C). En la figura 1.22 se observa la buena correspondencia entre los comportamientos térmicos del sello de composición 1 y el YSZ. La diferencia entre CTE es muy pequeña a temperaturas menores de T_g.

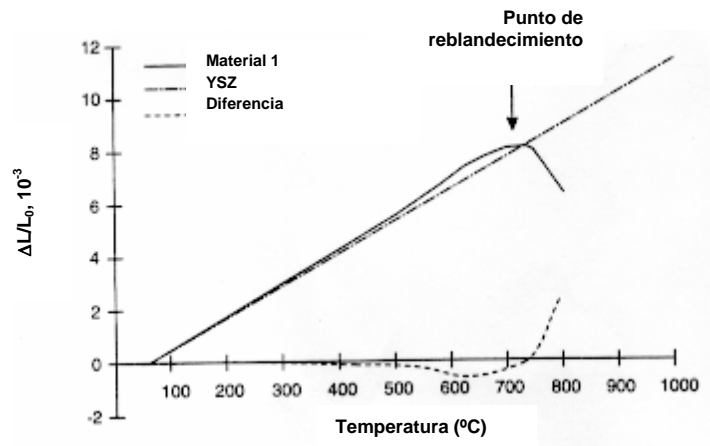


Figura 1.22. Comparación del comportamiento de dilatación con la temperatura de la composición 1 y YSZ⁽⁹²⁾

Los sellos con composición 2 y 3 podrían utilizarse para unir los distribuidores de gases de acero cuyo $\alpha = 13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. El sello 1 es el que presenta la mejor adherencia al YSZ, LSM y Ni/YSZ. Las uniones fueron tratadas térmicamente desde temperaturas ambiente hasta 1000°C en distintas atmósferas (aire y helio con un 6% de hidrógeno) presentando buena estabilidad mecánica. No se han observado deslaminaciones ni roturas en el sello. La viscosidad de este sello a la temperatura de funcionamiento es de $\sim 10^7 \text{dPa}\cdot\text{s}$.

Para este mismo sello se llevaron a cabo medidas de conductividad y permeabilidad entre 800°C y 1000°C a diferentes presiones parciales de oxígeno, presentando bajas conductividades ($10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1000°C) y valores de permeabilidad despreciables ($\sim 4 \times 10^{-21} \text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Aparte de posibles problemas de volatilización relacionados con la presencia de B_2O_3 , el principal inconveniente que plantean estas composiciones es su baja viscosidad a la temperatura de funcionamiento.

Por otra parte, Choi y col. han estudiado varios materiales vitrocerámicos del sistema $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ con pequeñas adiciones de La_2O_3 , ZrO_2 y NiO en un intento de desarrollar materiales adecuados para sellar SOFC de configuración plana, especialmente aquellas que operan a 800°C ^(97,98). La tabla 1.8. recoge las composiciones ensayadas por estos autores.

Tabla 1.8. Composición de los vidrios originales del sistema $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ ⁽⁹⁷⁾

Composición (% molar)	BaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	ZrO ₂	NiO	B ₂ O ₃ /SiO ₂
L1	36.1	10.3	17.2	34.4	2.0	-	-	0.50
L2	35.0	10.0	16.7	33.3	5.0	-	-	0.50
Z1	36.1	10.3	17.2	34.4	-	2.0	-	0.50
Z2	35.0	10.0	16.7	35.3	-	5.0	-	0.50
SZ1	36.1	10.3	21.5	30.1	-	2.0	-	0.71
SZ2	35.0	10.0	20.8	29.2	-	5.0	-	0.71
N1	36.1	10.3	17.2	34.4	-	-	2.0	0.50
N2	35.0	10.0	16.7	33.3	-	-	5.0	0.50

En concreto, se han estudiado las propiedades térmicas de los vidrios originales, la capacidad de mojado, el comportamiento frente a la cristalización y la compatibilidad química con el electrolito (YSZ) tras un tratamiento térmico de 1000 horas a 800°C.

Asimismo, se ha determinado la estabilidad termomecánica del material vitrocerámico obtenido tras la cristalización de los vidrios originales mediante el estudio de la compatibilidad de los coeficientes de expansión térmica entre el sello y el electrolito YSZ. Las propiedades térmicas de los vidrios originales (T_g , T_R y α) así como las temperaturas de cristalización (T_c) obtenidas mediante análisis termomecánicos (ATM) y análisis térmico diferencial (ATD) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, se recogen en la tabla 1.9.

Tabla 1.9. Propiedades térmicas de los vidrios originales obtenidas por ATD y ATM ⁽⁹⁸⁾

Composición (% molar)	T_g (°C)		T_R (°C)	T_c (°C)	$\alpha_{20^\circ C - T_g}$ ($10^{-6}K^{-1}$) [*]	$\Delta\alpha$ ($10^{-7}K^{-1}$)
	ATM	ATD	ATM	ATD		
L1	627	626	690	827	10.1	-5
L2	656	655	710	862	11.1	5
Z1	630	623	684	825	9.7	-9
Z2	655	655	730	886	9.3	-13
SZ1	614	613	669	807	10.6	0
SZ2	630	628	691	835	9.9	-7
N1	620	613	670	813	11.5	9
N2	615	610	659	763	12.8	22

* $\alpha_{20-700^\circ C}$ YSZ = $10.6 \times 10^{-6}K^{-1}$

Las propiedades térmicas y la capacidad de mojado dependen de manera importante de la relación $B_2O_3:SiO_2$ (siendo la relación 1:2 la más apropiada) y no tanto de la cantidad de BaO. Los valores de T_g y T_R varían entre 610-650°C y 660-730°C, respectivamente. Los valores del CTE se encuentran entre 9.3 y $12.8 \times 10^{-6} K^{-1}$, observándose una clara dependencia en función del aditivo añadido. La adición de La_2O_3 y NiO produce un aumento significativo del coeficiente de expansión térmica, mientras que el ZrO_2 lo disminuye. La cristalización también se ve afectada por los aditivos empleados, obteniéndose como principales fases cristalinas la celsiana y su forma polimórfica hexacelsiana. Sin embargo, la fluidez parece depender más de la relación $B_2O_3:SiO_2$ que del tipo o cantidad de aditivos empleados. La composición SZ2 es la que presenta mejores propiedades de fluidez, lo que facilita la unión con el electrolito. En cuanto a la compatibilidad química de los vitrocerámicos con el electrolito se observa que L2, Z1 y SZ2 exhiben una interfase estable térmica y químicamente tras el tratamiento térmico a 800°C durante 1000 horas. Sin embargo, Z1 y SZ2 mostraron cambios importantes en su microestructura, que no se aprecian en L2. Por tanto, el vitrocerámico obtenido a partir de L2 es el que muestra mejores propiedades para su uso como material de sellado en SOFC de configuración plana con temperatura de funcionamiento de 800°C.

Por otra parte, Bahadur y col. han estudiado las propiedades de distintas composiciones dentro del sistema $RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Ba, Ca, Mg$) con pequeñas adiciones de agentes nucleantes como TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 o NiO, tabla 1.10.

Tabla 1.10. Composiciones del sistema $RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Ba, Ca, Mg$) ⁽⁹⁹⁾

Composición (% molar)	BaO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO
BAS	45	-	-	45	5	5	-	-	-	-
CAS	-	45	-	45	5	5	-	-	-	-
MAS	-	-	45	45	5	5	-	-	-	-
MAST10	-	-	38	45	10	5	2	-	-	-
MASZ10	-	-	38	45	10	5	-	2	-	-
MASC6	-	-	46.2	42.9	6.6	3.7	-	-	0.6	-
MASN10	-	-	38	45	10	5	-	-	-	2

En concreto, se ha determinado la influencia de los óxidos RO y de los agentes nucleantes tanto en el proceso de cristalización (velocidad y fases cristalinas estables obtenidas) como en la compatibilidad química con el interconector (Ferrotherm 4742) y el electrolito (8YSZ) en aire y en ambientes reductores^(99,100,101). Como resultados más importantes, destacar que los sellos con BaO y CaO presentan problemas de reactividad química con el interconector, debido principalmente a que su cristalización es demasiado rápida, siendo las composiciones con MgO las que, a priori, ofrecen mejores resultados. La formación de fases indeseables como la cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), con un $\alpha = 2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ puede evitarse mediante una correcta selección de la composición inicial y del agente nucleante; el Cr_2O_3 parece ser más efectivo que el resto de agentes nucleantes ensayados.

Aunque el estudio de estas composiciones es mucho más riguroso que para las anteriores, no queda resuelta la duda sobre la estabilidad química del sello frente a la volatilización de B_2O_3 , tanto en atmósferas oxidantes como reductoras. La presencia de B_2O_3 podría afectar a la estanqueidad del material tras su volatilización, originando materiales poco densos. Por otra parte, la formación de celsiana es un factor crítico dado su CTE excesivamente bajo, que pone en peligro la estabilidad mecánica del sello.

1.3.2.2. Sellos vitrocerámicos de mica

Los vitrocerámicos de mica son materiales mecanizables que contienen fases cristalinas de mica en una matriz vítrea compuesta por $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO-F}$.

T. Abe y col. realizaron distintos experimentos con este tipo de sistemas, en concreto con la flogopita ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), estudiando el comportamiento térmico, la adherencia y la estabilidad química del enlace con el electrolito (YSZ) y el separador ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$)⁽¹⁰²⁾. En particular, se analizaron tres vitrocerámicos de mica comerciales: Macor, Photoveel y Macerite (HSP). Algunas características de estos sistemas se especifican en la tabla 1.11.

Un mayor volumen de fase cristalina conduce a un aumento de los valores de T_R y T_g . Si se comparan los coeficientes de expansión de las muestras con el del YSZ se observa que la diferencia es inferior al 5% por debajo de T_g . Para la muestra B, la diferencia es inferior al 10% en todo el intervalo de temperaturas, lo que facilitará la estabilidad de los sellos.

Tabla 1.11. Propiedades de vitrocerámicos de mica comerciales ⁽¹⁰²⁾

Producción	Muestra A Macor ^a	Muestra B Photoveel ^b	Muestra C Macerite (HSP) ^c
Densidad (g/cm ³ a 4°C)	2.52	2.59	2.67
CTE (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	9.4 (400°C) 12.3 (800°C)	8.5 (400°C) 10.5 (800°C)	9.6 (400°C) 9.4 (600°C)
Refractariedad (°C)	1000	1000	700
Volumen de fracción cristalina (%)	40.3	47	70
T _g (°C)	450	643	650
T _R (°C)	979	1048	1212

^a. Corning Glass Work Co., Ltd.

^b. Sumimoto Photon Ceramics Co., Ltd.

^c. Mitsui Mining Material Co., Ltd.

Por otra parte, los resultados revelan que los sellos A y B pueden unirse tanto al interconector como al electrolito por encima de 1000°C, mientras que el C sella a 1200°C y reacciona con el separador a 1250°C. Los sellos A y B se unen a 1050°C con el electrolito sin roturas, pero el A no presenta productos de reacción en la interfase, mientras que el B forma una capa vítrea y dos tipos de precipitados identificados como forsterita cristalina (Mg₂SiO₄). Los mismos autores estudiaron la unión de los sellos A y B con el separador a 1050°C y 1150°C, respectivamente, observando que ambos se unen al separador sin roturas. En el sello B se observa la difusión de La, Ca y Cr del separador hacia la interfase, así como de Mg, Al y Si del sello hacia la interfase. La capa de la interfase más cercana al separador es una mezcla de Mg(Cr,Al)₂O₄ y Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂, sugiriendo que la unión entre los vitrocerámicos de mica y el separador es consecuencia de la fusión de la matriz vítrea residual y de las reacciones químicas entre sus componentes.

Por otra parte Boersma y col. ⁽¹⁰³⁾ estudiaron las interacciones entre el vitrocerámico de mica Macor, de composición 47.2SiO₂.8.5B₂O₃.16.7Al₂O₃.14.5MgO. 9.5K₂O. 6.3F⁻ en % molar, y un acero inoxidable ferrítico con un 26% de Cr ($\alpha_{20-800^{\circ}\text{C}} = 12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), y con el electrolito YSZ ($\alpha_{20-800^{\circ}\text{C}} \sim 11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). La unión de Macor con el acero se llevó a cabo a 1100°C. Los resultados de los análisis de microscopía electrónica de barrido y EDAX muestran

reacciones producidas en la interfase. Se observa una difusión importante de Cr y Fe hacia el interior del sello. En cambio, en la interfase entre Macor y el electrolito no se aprecian cambios importantes.

Para ensayar estos sellos se fabricó una célula de combustible con distribuidores de gases internos cuyas dimensiones son $16 \times 16 \text{ cm}^2$, con un área efectiva de generación de 100 cm^2 ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). La célula se componía de dos separadores ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$), el electrolito (YSZ), el cátodo ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) y el ánodo (Ni/YSZ). Estos componentes se unieron a la muestra B a 1150°C durante 3 horas. El voltaje de esta célula fue 0.95V a 1000°C . No se especifica el tiempo de operación de la pila.

1.3.2.3. Sellos vitrocerámicos de aluminosilicato

Ohara y col.⁽¹⁰⁴⁾ han estudiado la cristalización y el proceso de unión con el interconector (LSC) y el electrolito (YSZ) de diferentes composiciones basadas en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La composición de SiO_2 varía entre un 40 y 80 mol% y es necesario emplear hasta un 18% de TiO_2 para asegurar una cristalización con tamaño de grano muy fino. Durante el tratamiento térmico el material vítreo original reblandece aproximadamente a 800°C y moja los componentes de la pila a sellar, produciendo un sello impermeable a los gases. A mayor temperatura, entre 950 y 1000°C , se produce la cristalización y aumenta la viscosidad, impidiendo que el SiO_2 reaccione con el separador y el electrolito.

Para observar el fenómeno de unión y de cristalización durante el proceso de calentamiento, se trataron térmicamente diferentes muestras de este sistema a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1100°C durante 2h. La principal fase cristalina obtenida es la wollastonita (CaSiO_3) cuyo $\alpha_{20-500^\circ\text{C}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

En cuanto a la reactividad en la interfase, se produce una buena unión, con ausencia de porosidad entre el sello y el electrolito (YSZ). En el sello no se observan fugas ni deformaciones.

En principio, este sistema ofrece buenas perspectivas, aunque presenta ciertos inconvenientes. Entre ellos, que la principal fase cristalina, la wollastonita, tiene un coeficiente de expansión térmica demasiado bajo. Este factor puede dar lugar a que durante los arranques y paradas de la pila surjan importantes tensiones térmicas que destruyan el sello. Asimismo, no se especifican las composiciones estudiadas y tampoco si la unión con el interconector es buena, lo que resulta un factor determinante para el correcto sellado de las SOFC.

Gease y Conradt han estudiado vidrios de los sistemas BaO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ (B-C-A-S) y BaO-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (B-C-M-A-S), analizando los coeficientes de expansión térmica, la estabilidad frente a la evaporación en ambientes reductores (H₂+H₂O) a altas temperaturas, el proceso de cristalización, las propiedades de mojado y el proceso de unión del sello al interconector, que en este caso está compuesto por el acero inoxidable ferrítico Fe18CrAl (Ferrotherm 4742) con $\alpha = 11-12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (105,106).

Se ha investigado la región de formación de vidrio a partir del diagrama de fases ternario BaO-CaO-SiO₂ (B-C-S), incluyendo la adición de un 5% de Al₂O₃, que favorece la formación de vidrio. El coeficiente de expansión térmica de los vidrios seleccionados varía entre $9-12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

No todos los vidrios del sistema poseen buenas propiedades de sellado con el acero. Las composiciones más cercanas al compuesto CS tienen CTE demasiado bajos, y las localizadas cerca de los compuestos B₂S₃ y C₂BS₃ presentan una cristalización demasiado rápida y no se adhieren bien al acero. El área más interesante para el sellado se señala con trama en el diagrama de la figura 1.23. Dentro de esta área, las muestras presentan un buen sellado con el acero y un elevado coeficiente de expansión térmica. El C₂BS₃ tiene un $\alpha = 11.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ con lo cual las composiciones seleccionadas deberían estar comprendidas en el triángulo BS₂-B₂S₃-C₂BS₃ reflejado en la figura 1.23 en rojo.

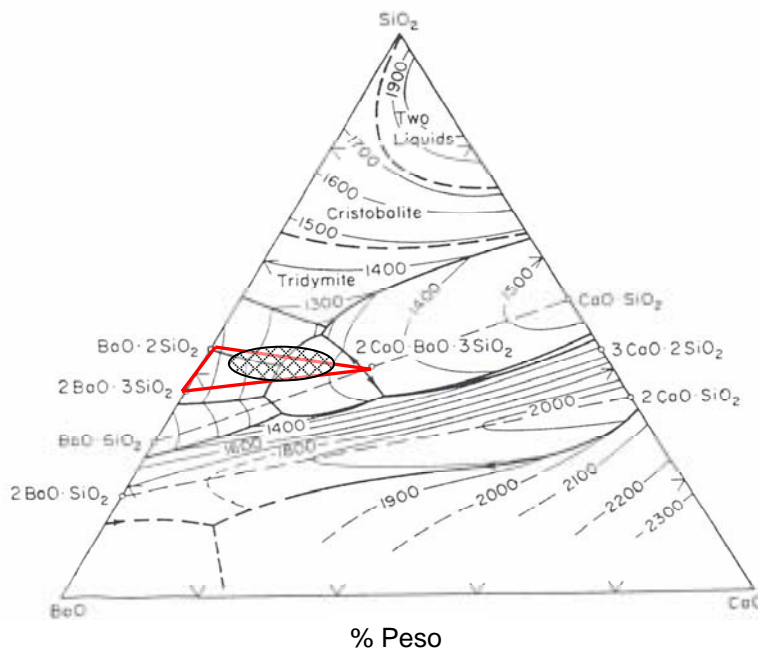


Figura 1.23. Región del sistema BaO-CaO-SiO₂ con mejores propiedades para el sellado de SOFC (105)

Para caracterizar el proceso de unión del sello al interconector se estudiaron las reacciones en la interfase a 1100°C. Para ello formularon distintas composiciones dentro de la zona seleccionada con adiciones de NiO, CoO, V₂O₅ y CuO (<8% en peso), observándose que los primeros tres óxidos aumentan la velocidad de cristalización y dan lugar a materiales porosos que no permiten mantener la estanqueidad de las pilas. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de CuO favorece el transporte de Cr desde la superficie del acero hasta la matriz vítrea impidiendo la formación de fases de cromato, perjudiciales en la interfase, y fortaleciendo la unión entre el interconector y el sello. Así, la composición que mejor cumple con todos los requisitos tiene la siguiente composición (% peso): 1 CuO. 2 PbO. 3 ZnO. 6 CaO. 3 Al₂O₃. 8 B₂O₃. 49 BaO. 28 SiO₂. El T_g, T_R y el CTE de este vidrio, son 611°C, 669°C y 11x10⁻⁶K⁻¹ respectivamente ⁽¹⁰⁶⁾.

Por su parte Meinhardt y col.⁽¹⁰⁷⁾ han evaluado la estabilidad química de un sello basado en aluminosilicato de calcio y bario (sin especificar la composición), con tres aleaciones metálicas resistentes a la oxidación y candidatas a formar el interconector: un acero austenítico basado en cromo (Nicrofer 6025), un acero ferrítico basado en cromo (AISI 446) y un acero ferrítico basado en aluminio (FeCralloy).

El sello se depositó entre dos láminas pulidas de acero formando un sándwich. La unión se llevó a cabo en aire calentando a 850°C durante una hora, manteniéndolo a 750°C durante cuatro horas, y enfriando a continuación hasta temperatura ambiente. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 2 y 1°C/min, respectivamente.

El sello muestra reactividad química con los tres aceros ensayados, aunque tanto la extensión como la naturaleza de las reacciones químicas y los productos finales dependen de la composición del acero y de las condiciones de exposición al aire de las zonas de sellado. Cuando el vidrio se une al acero AISI 446 se observa la formación de BaCrO₄ ($\alpha=16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) cerca de los bordes del sándwich, donde el acceso de aire es más fácil. La formación de este compuesto origina no sólo un importante cambio en la concentración de Ba en el vitrocerámico final, sino que es el principal responsable de la separación del vitrocerámico del acero debido a su elevado CTE. En el caso del Nicrofer, no se observa la formación de BaCrO₄ puesto que este acero es más resistente a la corrosión. En las zonas del interior del sándwich, donde el acceso del aire está bloqueado, el Cr³⁺ difunde hacia el vitrocerámico y se disuelve formando una solución sólida rica en cromo. No obstante, se observa la formación de poros a lo largo de la interfase acero/vitrocéramico, debidos probablemente a la reacción entre los

componentes del acero, especialmente el cromo, con trazas de agua disuelta en el vidrio. Una amplia revisión sobre sellos vítreos y vitrocerámicos viene recogida en ⁽¹⁰⁸⁾.

Analizando la bibliografía sobre sellos de SOFC, se concluye que los materiales vitrocerámicos ofrecen buenas perspectivas, siendo los vitrocerámicos de mica y los aluminosilicatos los sistemas que presentan una mayor potencialidad en sus características.

1.4. CONCEPTOS ALTERNATIVOS DE SELLADO

Además de los sellos vítreos y vitrocerámicos para el sellado de SOFC, en la actualidad existen otras vías alternativas para el sellado de SOFC: sellado por soldadura y sellado a compresión. A continuación se describe brevemente las características y los aspectos más importantes de estas tecnologías.

1.4.1 SOLDADURA CON METALES

Los materiales metálicos poseen una rigidez menor que los materiales cerámicos y pueden sufrir deformación plástica, lo que les permite relajar las tensiones termomecánicas producidas por una diferencia en los CTE. Durante el funcionamiento de una SOFC, el sello está expuesto a ambientes oxidantes (aire) por lo que generalmente las soldaduras se basan en metales estables en aire, como la plata o el oro. ⁽¹⁰⁹⁾

El mayor inconveniente de esta tecnología es que los metales presentan una conductividad eléctrica elevada y la plata no es estable en ambientes duales oxidante y reductor ⁽¹¹⁰⁾. Otro inconveniente es que la soldadura de Ag o Au no moje bien el componente cerámico, es decir, el electrolito. Para solucionar este problema, se pueden añadir metales reactivos como el titanio, que aumentan la mojabilidad de la soldadura metálica, o bien una mezcla formada por un metal más un óxido metálico que sufre una reacción eutéctica en aire, mejorando así la mojabilidad de la soldadura. El sistema Ag-CuO, que presenta un eutéctico ⁽¹¹¹⁾, se ha utilizado para soldar alúmina y cerámicas con estructura perovskita. Asimismo, se han utilizado mezclas de Ag-CuO con hasta un 69% de CuO (% molar) para el sellado del electrolito 5YSZ, el interconector FeCrAlY (Fe-

22Cr-5Al-0.2Y) y el cátodo LSCF-6428 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)^(112,113). Las adiciones de CuO son efectivas para reducir el ángulo de contacto con los materiales a sellar, habiéndose estimado la cantidad óptima entre un 10-20% molar. Esta técnica ha sido empleada más recientemente para el sellado de aceros inoxidable ferríticos, incluyendo los aceros basados en aluminio⁽¹¹⁴⁾ y en cromo⁽¹¹⁵⁾. En este último caso, una unión entre el acero inoxidable ferrítico basado en cromo y el electrolito de 8YSZ se sometió a una temperatura de 750°C durante 800 horas sin presentar la soldadura signos de degradación. Asimismo, la unión se sometió a 50 ciclos térmicos desde temperatura ambiente hasta 750°C sin producirse una disminución en la resistencia a la rotura, aunque se observó cierta deslaminación entre la soldadura de Ag-CuO y el 8YSZ. También se han observado evidencias de disolución de hidrógeno en la mezcla Ag-CuO y la reducción del óxido de cobre (II), aunque no se ha demostrado que este hecho produzca algún efecto adverso en la fortaleza de la unión.

1.4.2. SELLOS METÁLICOS Y DE MICA A COMPRESIÓN

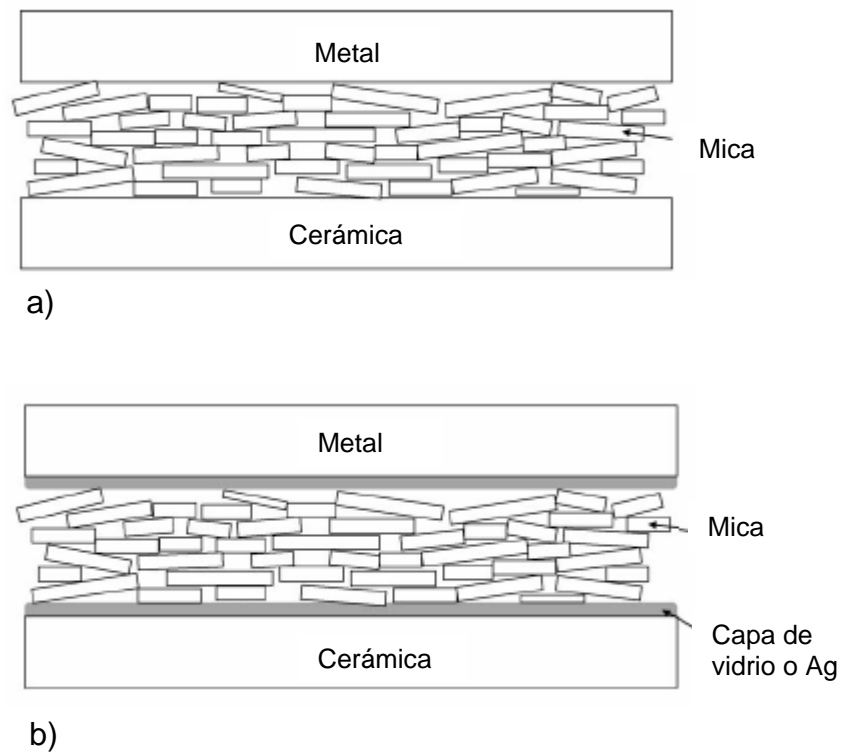
El uso de sistemas de sellado a compresión minimiza la importancia de la diferencia de los coeficientes de expansión de los materiales a sellar, ayuda a cerrar pequeños huecos en la unión y por tanto a evitar las fugas de los gases. Para que el sistema de sellado a compresión sea efectivo, el sello debe deformar en respuesta a la presión aplicada por lo que una solución apunta al uso de metales dúctiles. Con el fin de evitar la degradación del sello por la formación de la capa superficial de óxido en ambientes oxidantes, los principales candidatos a formar sellos en forma de juntas metálicas a compresión son el oro^(116,117) y la plata^(118,119). Duquette y Petric⁽¹¹⁸⁾ encontraron que la plata con un 7.5% de cobre no tiene deformabilidad suficiente para proporcionar un sello adecuado, mientras que Chou y Stevenson⁽¹¹⁹⁾ hallaron, mediante medidas de velocidad de fuga de gases, que las juntas de plata se degradaban con el ciclado térmico por la rotura en los bordes de grano. Asimismo, Singh y col.⁽¹²⁰⁾, expusieron plata a atmósferas duales reductoras y oxidantes, con hidrógeno en un lado y aire en el otro, apreciando una disolución significativa tanto de oxígeno como de hidrógeno en la plata, que reaccionan hasta ocasionar fallos por degradación.

Otra posibilidad consiste en el uso de juntas deformables fabricadas a partir de superaleaciones, que presentan una elevada resistencia a la oxidación a alta temperatura y que se mantienen en la interfase debido a su deformación plástica al aplicarse presión.

Los sellos realizados a partir de estas juntas deformables se pueden mejorar recubriendo su superficie con un metal dúctil que mejore la estanqueidad en la interfase. Las juntas deformables también se pueden combinar con sellos rígidos que se unen al electrolito y al interconector. En este caso, el sello rígido conformaría el sello primario y la junta podría relajar ciertas tensiones, disminuyendo así las tensiones en el sello rígido.

Dentro de los sellos a compresión, una vía alternativa es la utilización de materiales basados en mica ^(117,119,121,122,123,124). Las micas pertenecen a una clase de minerales conocida como filosilicatos y están compuestas de láminas de tetraedros de silicato. Generalmente presentan una alta resistividad eléctrica y una estabilidad de la constante dieléctrica por lo que se utilizan mucho en equipos electrónicos. La fórmula general para las micas es $AB_3(X,Si)_4O_{10}(O,F,OH)_2$. En la mayoría de las micas, el ión A es potasio, el ión B puede ser aluminio, litio, hierro, cinc, cromo, vanadio, titanio, manganeso y/o magnesio, el ión X es generalmente aluminio, aunque en algunos casos puede ser berilio, boro y/o hierro.

La aplicación de presión a los cristales superpuestos de mica puede crear un sello estanco según se muestra en la figura 1.24 a.



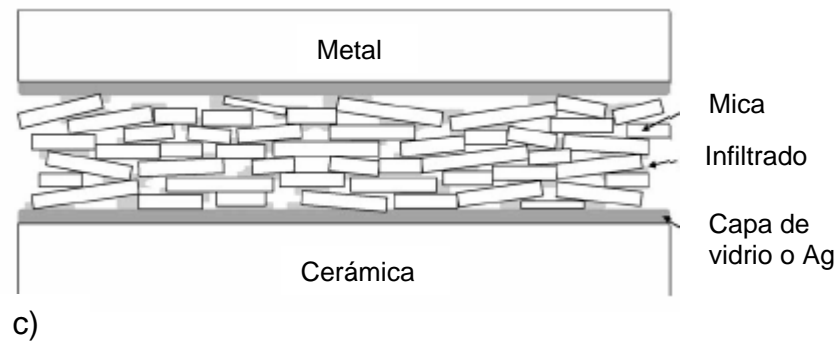


Figura 1.24. a) Sello de mica, b) sello híbrido de mica y c) sello híbrido de mica infiltrado ⁽¹²⁷⁾

Chou y Stenvenson ^(122,125) han estudiado las propiedades de sellado midiendo velocidades de fuga de helio aplicando distintas presiones, según el montaje experimental representado en la figura 1.25a, para dos tipos de mica laminadas en forma de papel de espesor 0.1mm: moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$) y flogopita ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). La diferencia física más importante entre estas dos fases es que el CTE de la flogopita es más alto que el de la moscovita ⁽¹²⁶⁾. Estos materiales tienen la peculiaridad de que se aplican a compresión y no se unen a los materiales a sellar mediante enlace químico sino que actúan como juntas y el cierre se consigue aplicando una fuerza a compresión (figura 1.24a). Así, los componentes individuales de la célula estarían más libres para expandir y contraer durante los ciclos térmicos, minimizándose la importancia de la compatibilidad del coeficiente de expansión térmica. La moscovita proporciona mejores resultados aunque las velocidades de fuga son elevadas ($0.33\text{-}0.65\text{cm}^3\cdot\text{min}/\text{cm}$), sobre todo en las zonas de contacto de estos compuestos con el interconector (que hace de tubo compresor), en este caso, el acero Inconel #600 ($\alpha\sim 19 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) y el acero SS430 ($\alpha\sim 12.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), este último con un coeficiente de dilatación térmica más cercano al del ánodo de Ni/YSZ, y el electrolito (8YSZ) que actúa como sustrato. Las fugas resultan mayores al utilizar Inconel #600, probablemente debido a una mayor diferencia entre los CTE de este acero y la moscovita ($\alpha\sim 8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$).

Como consecuencia de los altos niveles de fugas, Chou y Stevenson ^(126,127) desarrollaron nuevos sellos de moscovita a compresión “híbridos”, en los que entre la mica y el interconector se intercalan capas de otros materiales, en concreto, un vidrio de borosilicato de bajo punto de fusión ($\sim 58\%\text{SiO}_2$, $\sim 9\%\text{B}_2\text{O}_3$, $\sim 11\%\text{Na}_2\text{O}$, $\sim 6\%\text{Al}_2\text{O}_3$, y

ZnO, CaO y K₂O en % en peso), un material vitrocerámico (B-Al-Si) y un material metálico (láminas de plata), figura 1.24b. Durante la realización de 20-30 ciclos de calentamiento y enfriamiento desde 100°C hasta 800°C/1h a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 25°C/min, se midieron las fugas según el esquema mostrado en la figura 1.25b, observándose una estabilidad elevada del sistema, especialmente cuando se usa el vitrocerámico como intercapa entre el compuesto de mica y el interconector, y entre el compuesto de mica y el electrolito.

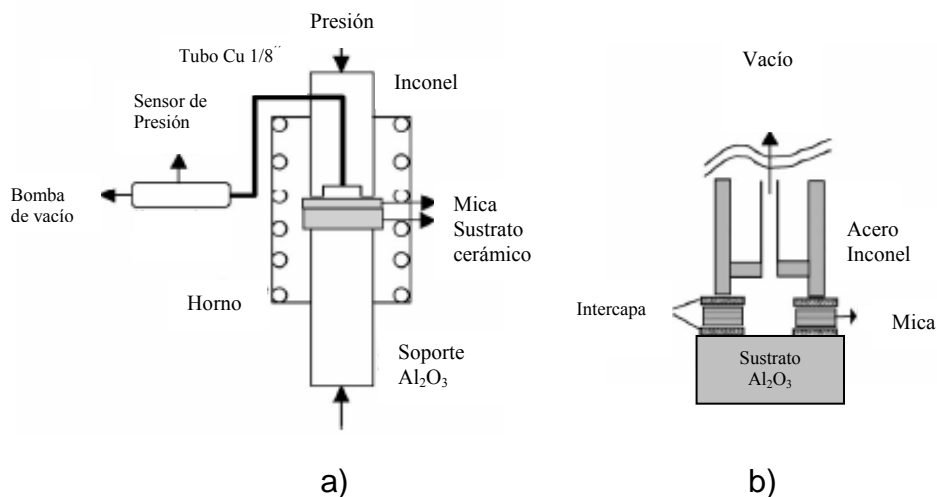


Figura 1.25. a) Montaje experimental para la medida de las fugas con los vitrocerámicos de mica y b) detalle del ensayo con los sellos "híbridos" ⁽¹²⁴⁾

Los ensayos se realizaron en aire y con presiones de $\sim 6.9 \times 10^5$ Pa, con velocidades de fuga menores de $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}/\text{cm}$. La caracterización estructural de la interfase con el electrolito mostró escasa reacción o difusión de los componentes del vidrio. Tampoco se observó degradación excesiva del compuesto de mica en presencia de estas intercapas.

Una mejora posterior del sello para reducir las fugas se realiza infiltrando en la fase de mica H₃BO₃ para mejorar el sellado entre las partículas de mica, figura 1.24c. Con este sistema Chou y col. ⁽¹²⁴⁾ han conseguido una disminución importante de velocidad de fuga de gas helio.

Aunque estos resultados revelan bajas velocidades de fuga y una buena compatibilidad química del compuesto de mica con las diferentes intercapas a

temperaturas altas y bajo fuerzas de compresión, que abre una nueva vía de investigación en estos sistemas, queda por demostrar la estabilidad en condiciones húmedas y reductoras como las que se dan en el ánodo. Tampoco se ha demostrado la compatibilidad química con el acero ni en condiciones oxidantes ni reductoras. Por otra parte, el uso de sellos a compresión implica introducir un sistema de carga para mantener el nivel deseado de compresión durante el funcionamiento, y al mismo tiempo lograr que el resto de materiales que componen la pila resistan dichas presiones.

Capítulo 2

Objetivos y Metodología de Trabajo

2.1. OBJETIVO GENERAL

La creciente demanda de energía, el agotamiento progresivo de las reservas petrolíferas, el aumento de la sensibilidad de la población en contra de la energía nuclear y la necesidad de disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera, entre otros, han convertido a las pilas de combustible en general, y a las de óxido sólido (SOFC) en particular, en uno de los sistemas alternativos más atractivos y prometedores para la generación de energía eléctrica.

Aunque su desarrollo está muy avanzado y existen unidades en estado precomercial sometidas a prueba – por ejemplo, en Estados Unidos se están utilizando SOFC de alta temperatura en el suministro de energía a bases militares-, tienen todavía muchos problemas, relacionados principalmente con la optimización de las propiedades de los materiales que las conforman. Por tanto, sigue siendo necesaria la investigación, el desarrollo y la demostración, combinados con la mejora de los procesos de fabricación, para mejorar la duración, fiabilidad y coste de estos sistemas.

Las SOFC de configuración plana, son en general superiores a las tubulares, debido a que generan una mayor potencia por unidad de volumen y a que su proceso de fabricación es más sencillo, lo que repercute en un menor coste final. Sin embargo, para alcanzar un funcionamiento aceptable, la consecución de un sello estanco resulta un factor clave. En efecto, un problema fundamental en la fabricación de pilas de combustible de óxido sólido de configuración plana de temperatura intermedia (IT-SOFC) es sellar el electrolito o el ánodo cerámico - dependiendo del diseño-, con el interconector metálico, para crear una pila hermética y estable frente a la fuga de gases (128).

El material de sellado debe proporcionar estanqueidad para evitar la fuga de los gases reaccionantes, lo que implica el cumplimiento de una serie de requisitos térmicos, mecánicos y químicos, y además debe reunir características referidas a la conductividad eléctrica, a la fabricación, al diseño y a la aplicación.

La aplicación de materiales vitrocerámicos como sellos de SOFC implica satisfacer una serie de requerimientos específicos que se citan a continuación:

- Alta estanqueidad a los gases reaccionantes para evitar fugas y evitar la disminución de la eficiencia de conversión eléctrica de la pila.

- Diferencias mínimas del coeficiente de expansión térmica (CTE) del vitrocerámico final respecto al de los materiales a sellar, para evitar tensiones termomecánicas durante el enfriamiento; y diferencias mínimas entre los CTE de las fases cristalinas precipitadas y de la matriz vítrea, para obtener una buena estabilidad mecánica. El valor apropiado de CTE se encuentra en el intervalo $9.5-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- La viscosidad del vidrio original a la temperatura de sellado debe estar comprendida entre 10^6-10^{10} dPa.s y a la temperatura de trabajo debe ser mayor de 10^9 dPa.s para soportar las sobrepresiones que se generan en la pila durante su funcionamiento.
- Buena adherencia, y nula o escasa reactividad química con el resto de materiales a sellar (interconector y ánodo o electrolito) durante la vida útil de la pila a la temperatura de trabajo ($750^\circ\text{C}-850^\circ\text{C}$), lo que implica la formación de enlaces fuertes en la interfase que impidan la degradación del funcionamiento de la pila.
- Elevada inercia química frente a los gases que intervienen en su funcionamiento. Buena estabilidad térmica en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras.
- Alta resistencia eléctrica ($\rho \geq 10^4 \text{ } \Omega/\text{cm}$) para evitar la aparición de corrientes parásitas.
- Estabilidad durante al menos 40000 horas, sin pérdida o modificación significativa de sus propiedades, para hacer a la pila viable desde el punto de vista económico.

Los vidrios son materiales no porosos, capaces de reblandecer a temperaturas elevadas y de ajustarse a los elementos a sellar asegurando un sellado hermético. A la temperatura de sellado la viscosidad del vidrio puede ser lo suficientemente baja para permitir la unión de los materiales a sellar, y a la temperatura de trabajo puede producirse el proceso de cristalización, aumentando así de manera sustancial la viscosidad y permitiendo mantener la integridad del sistema. Por otra parte, mediante una adecuada selección de la composición es posible ajustar el coeficiente de dilatación térmica del vitrocerámico final al de los materiales a sellar, consiguiéndose una buena estabilidad mecánica del sellado. Además, la inercia química de los materiales

vitrocerámicos frente a los materiales a sellar a la temperatura de trabajo de la pila, es mucho mayor que la de los vidrios de los que proceden, y su coste y aplicación suele ser asequible y sencilla. Todos estos argumentos, sumados a los trabajos existentes descritos en la introducción convierten a los materiales vitrocerámicos en los materiales con mejores perspectivas para satisfacer los requerimientos exigidos y lograr un sellado estable y estanco.

En este contexto, el principal objetivo de esta tesis es el diseño, obtención y caracterización de materiales vitrocerámicos para el sellado de pilas de combustible de óxido sólido de configuración plana de temperatura intermedia (IT-SOFC).

2.2. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE COMPOSICIONES

La selección inicial de composiciones se basó en una serie de criterios acordes a los requisitos exigidos, tanto en propiedades térmicas como eléctricas.

2.2.1. COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (CTE)

Para su aplicación en IT-SOFC se necesitan materiales con valores relativamente altos de α ($9.5-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). En la figura 2.1. se representa la correlación entre el coeficiente de expansión térmica (CTE) y la temperatura de transformación vítrea (T_g) para algunos vidrios comerciales utilizados como sellos. Ninguno cumple con los requisitos térmicos que imponen las SOFC. Por tanto, es necesaria la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales cuyos coeficientes de expansión térmica estén en el intervalo buscado.

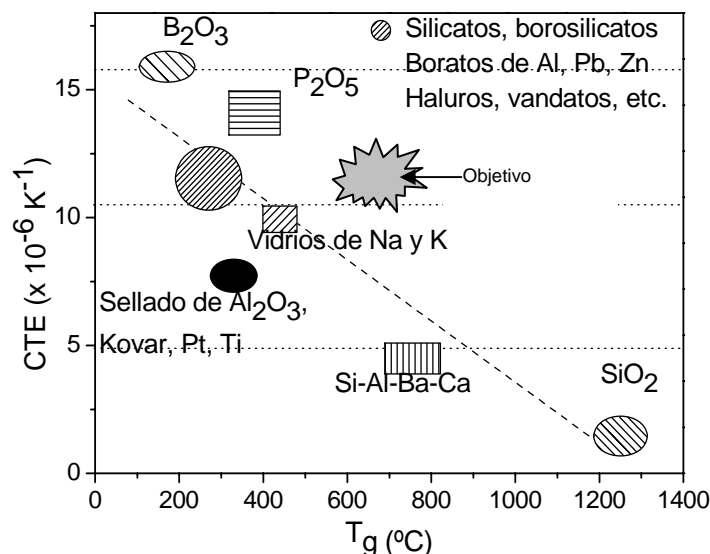


Figura 2.1. Representación del CTE vs T_g de algunos sellos vítreos comerciales

Otro factor a tener en cuenta es la estabilidad del CTE a largo plazo. Puesto que el sello vítreo va a cristalizar durante el funcionamiento de la pila es necesario que el CTE de las fases cristalinas sea muy semejante al de los materiales a unir y al del vidrio original. Tras una búsqueda bibliográfica de los coeficientes de dilatación de las fases cristalinas individuales, se identificaron distintas fases cristalinas con CTE mayores de $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$: silicatos de magnesio (M_2S , MS), tridimita y cristobalita (SiO_2), silicatos de bario (B_2S_3 , B_5S_8 , BS_2) y silicatos de calcio y magnesio (CMS , C_3MS_2), figura 2.2.

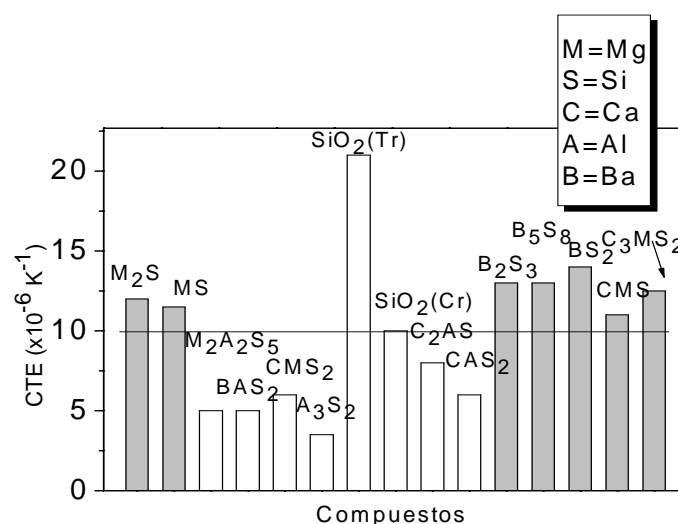


Figura 2.2. CTE de compuestos alcalinotérreos

En esta selección se excluyen desde el principio los compuestos alcalinos dado su influencia negativa en los valores de la conductividad eléctrica, en la estabilidad frente a la evaporación en atmósferas reductoras, y en la reactividad química del sello con el acero que forma el interconector. Se ha comprobado que la presencia de óxidos alcalinos en forma de vapor promueve la evaporación del cromo del interconector ⁽¹²⁹⁾, lo que origina la contaminación y degradación del cátodo y por tanto, limita el tiempo de operación de la pila ⁽¹³⁰⁾. Por otro lado, generan conductividad iónica lo que es un factor adicional de exclusión.

La tridimita y cristobalita poseen coeficientes de dilatación muy altos en el intervalo de temperaturas de 25-300°C, por lo que no son aptas. El grupo de los silicatos de bario presentan CTE entre $13-15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, mientras que los silicatos de magnesio, y los silicatos de calcio y magnesio tienen CTE entre $10.5-12.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

2.2.2. ESTABILIDAD TÉRMICA

La estabilidad térmica de los sellos frente a la evaporación en atmósferas reductoras húmedas (H_2/H_2O) es uno de los factores a considerar en la selección de las composiciones iniciales. La reacción de los distintos óxidos, tanto con H_2 como con H_2O puede determinarse a partir de datos termodinámicos. La constante de reacción K puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (2.1)$$

donde ΔG es la variación de energía libre de Gibbs de la reacción de evaporación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Los valores de K representan la estabilidad de cada óxido frente a la evaporación. La figura 2.3 representa la variación de la presión parcial de evaporación de algunos óxidos puros en función de la presión parcial de agua, obtenida mediante el programa termodinámico HSC (Outkumpu) para una relación $H_2O:H_2$ 5:1.

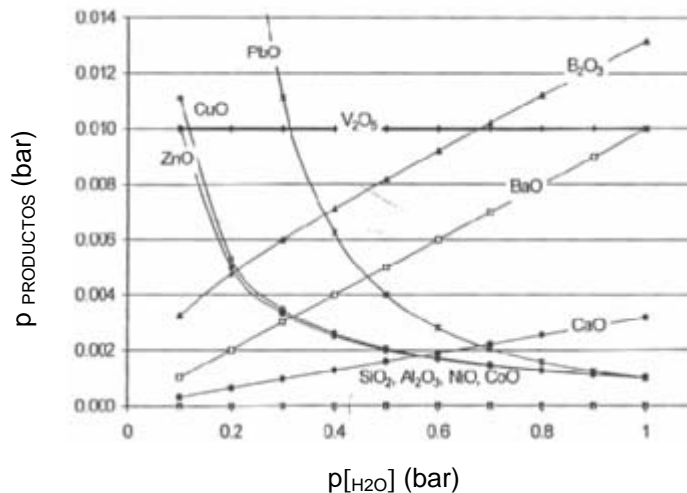


Figura 2.3. Variación de la presión de evaporación de algunos óxidos puros en función de la presión de vapor de agua ⁽¹⁰⁶⁾

Se observa que los óxidos como V_2O_5 , B_2O_3 y PbO son menos estables que los óxidos alcalinotérreos y por tanto, su utilización debe evitarse o minimizarse.

Nuevamente, los óxidos alcalinos deben evitarse puesto que su presencia disminuye la estabilidad de los sistemas frente a la evaporación en atmósferas reductoras⁽¹³¹⁾.

Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo de la pila y los materiales a sellar, y tras la revisión bibliográfica descrita en 1.3. se realizó un estudio preliminar en el sistema cuaternario RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ (R = Ca, Mg, Zn). A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron los sistemas ternarios RO-BaO-SiO₂ (R = Mg o Zn) para el desarrollo de los sellos. Aunque no se han estudiado los diagramas de equilibrio de estos sistemas, las fases que cristalizan serán silicatos de bario, cuyo CTE es similar al de los materiales a sellar.

La ausencia de iones alcalinos y de iones metálicos asegura una alta resistencia eléctrica. Asimismo, se ha evitado la adición de óxidos volátiles como el P₂O₅ o B₂O₃.

2.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

La metodología seguida en este trabajo ha sido la siguiente:

1. ESTUDIO PRELIMINAR

- 1.1.** Selección de composiciones del sistema RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ (R = Ca, Mg, Zn).
- 1.2.** Determinación de las propiedades dilatómicas.
- 1.3.** Estudio de la sinterización y cristalización.
- 1.4.** Selección de los sistemas finales de trabajo: RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn).

2. SISTEMAS RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn)

2.1. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES

- 2.1.1.** Determinación de la zona de formación de vidrio para el sistema MgO-BaO-SiO₂ y ampliación de la ya existente para el sistema ZnO-BaO-SiO₂.
- 2.1.2.** Determinación de las propiedades dilatómicas (CTE, T_g y T_R) de composiciones dentro de la zona de formación de vidrio.
- 2.1.3.** Estudio de la interacción entre los fenómenos de sinterización y cristalización para la obtención de materiales finales densos.

2.1.4. Selección de las composiciones con mejores propiedades dilatométricas y un mejor comportamiento sinterización/cristalización.

2.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE

2.2.1. Caracterización de las propiedades eléctricas por espectroscopia de impedancia compleja (EIC).

2.2.2. Idoneidad de la EIC como técnica de análisis de procesos activados térmicamente.

2.2.3. Evaluación de la estanqueidad. Medida de la permeabilidad al oxígeno como estimación de la estanqueidad del vitrocerámico final.

2.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS VIDRIOS SELECCIONADOS EN EL PUNTO ANTERIOR

2.3.1. Determinación de las curvas viscosidad-temperatura.

2.3.2. Caracterización y modelización del proceso de densificación. Estudio de la influencia de la velocidad de calentamiento y del tamaño de partícula en el proceso de sinterización.

2.3.3. Estudio del proceso de cristalización: influencia del tamaño de partícula, temperatura de máxima nucleación, mecanismo y cinética de cristalización, caracterización cualitativa de las fases cristalinas y microestructura.

2.4. SELLADO Y COMPATIBILIDAD QUÍMICA SELLO/SUSTRATO

2.4.1. Estudio y caracterización del proceso de sellado sobre aceros y aleaciones y sobre el electrolito de 8YSZ.

2.4.2. Estudio de la interacción química entre el electrolito de 8YSZ y los vitrocerámicos, y entre los aceros del interconector y los vitrocerámicos a la temperatura de trabajo, durante largos periodos de tiempo, en ambiente oxidante y reductor y con ciclado térmico.

2.4.3. Selección del vitrocerámico con mejores propiedades.

2.5. EVALUACIÓN DEL SISTEMA FINAL Y PROPUESTA DE POSIBLES MODIFICACIONES PARA OPTIMIZAR LA FUNCIONALIDAD EN SOFC

Capítulo 3

Métodos y Técnicas Experimentales

3.1. DENSIDAD APARENTE

La determinación de la densidad aparente de los materiales compactados en verde, se realizó sobre muestras prensadas isostáticamente, y después de los tratamientos térmicos, empleando el principio de Arquímedes. La muestra se sumerge en un recipiente de ~ 300 mL relleno de mercurio por medio de un sistema que está acoplado a una balanza de precisión, marca METTLER PM 600, con una sensibilidad de 0.01 g, en la cual se registra el empuje sufrido por la muestra. La densidad aparente se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{P_1}{P_1 + E} \rho_{Hg} \quad (3.1)$$

donde P_1 es el peso de la muestra en aire, ρ_{Hg} es la densidad del mercurio a la temperatura del ensayo y E es el empuje de la muestra sumergida en el mercurio.

3.2. DILATOMETRÍA

La técnica de dilatometría permite estudiar variaciones dimensionales como la expansión y la contracción ($\Delta L/L_0$) que un material sólido experimenta en función de la temperatura. La dilatación que experimentan la mayoría de los materiales por acción del calor es una consecuencia del incremento de la energía interna, que determina una mayor amplitud de las vibraciones térmicas moleculares y un mayor distanciamiento entre los constituyentes estructurales ⁽¹³²⁾. Este aumento dimensional viene dado para cada material por un factor característico, dependiente de la temperatura, denominado coeficiente de dilatación térmica, α ó CTE:

$$CTE = \alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (3.2)$$

donde L_0 es la longitud inicial de la probeta. Normalmente, se toma un valor medio del coeficiente de dilatación entre dos temperaturas, que deben indicarse junto con el valor del coeficiente, α_{T1-T2} .

Entre los diferentes métodos de determinación del coeficiente de dilatación de un material vítreo, el más utilizado es el método diferencial ^(132,133). Un dilatómetro diferencial consta de un tubo de sílice en el cual se aloja la probeta de ensayo, cuyos cambios de longitud se transmiten a un transductor por medio de una varilla palpadora, también de sílice. El transductor es un núcleo de material ferromagnético que se desplaza dentro de una bobina transformando las variaciones de longitud en variaciones de inducción electromagnética.

La curva dilatométrica, tanto de los vidrios base como de los sometidos a tratamientos térmicos, se registró con un dilatómetro diferencial Netzsch Gerätebau modelo 402 EP, provisto de un programador Netzsch modelo 410 que controla un horno de baja inercia con un par de Pt-Rh 6/30, situado en contacto con la muestra, y soporte de sílice vítrea.

La calibración del dilatómetro se realiza con una muestra de Pt patrón según la norma DIN 51045 y se comprueba registrando la curva de expansión térmica de un vidrio Pyrex[®] ($\alpha_{25-400^{\circ}\text{C}} = 3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y de un vidrio sodocálcico flotado ($\alpha_{25-400^{\circ}\text{C}} = 9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) utilizados como patrones secundarios.

3.3. VISCOSIMETRÍA

Las curvas viscosidad-temperatura se obtuvieron mediante la aplicación de la ecuación de viscosidad de Vogel-Fulcher-Tamman ^(134,135,136) a partir de los datos experimentales obtenidos por dos técnicas: viscosimetría de alta temperatura y microscopía de calefacción.

3.3.1. ECUACIÓN DE VOGEL-FULCHER-TAMMAN (VFT)

La ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman, conocida como ecuación VFT, se introdujo como una expresión empírica de la dependencia funcional $\eta = f(1/T)$

$$\eta = A' \exp\left(\frac{E}{R} \frac{1}{T - T_0}\right) \quad (3.3)$$

o en su forma logarítmica más familiar,

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3.4)$$

donde A, B y T_0 son constantes.

La ecuación VFT es de carácter universal, ya que permite la descripción de la dependencia de la viscosidad con la temperatura no sólo para vidrio fundido, sino también para sustancias orgánicas (por ejemplo, n-heptano, benceno), aceites minerales, agua, mercurio, ácido sulfúrico, metales fundidos, así como compuestos orgánicos e inorgánicos ⁽¹³⁷⁾.

La constante A puede ser positiva o negativa; B siempre es positiva y T_0 , normalmente positiva.

Gráficamente, la ecuación VFT puede ser representada por una línea recta, $\log \eta = f(1/(T-T_0))$ sobre la abscisa x y $\log \eta$ en la ordenada y. La constante A es la ordenada en el origen de la recta, la constante B es su pendiente y T_0 es una medida de la desviación de la línea recta ideal de líquidos no asociados. Cuanto mayor es la pendiente (pendiente de la línea recta de la representación $\log \eta$ frente a $1/(T-T_0)$), más “corto” es el vidrio, es decir, menor es el intervalo en el que se produce el cambio de viscosidad desde T_g a la temperatura de fluidez. La constante T_0 fue introducida por Fulcher ⁽¹³⁵⁾ con el propósito de linealizar el curso hiperbólico de la curva de viscosidad.

Las constantes A, B y T_0 se determinan por varios procedimientos, siendo los más frecuentes los siguientes:

- 1) A partir de tres medidas de pares $\log \eta$ y T, utilizando el procedimiento de Scholze ⁽¹³⁸⁾, Macenauer ⁽¹³⁹⁾ o Pascual ⁽¹⁴⁰⁾.
- 2) A partir de un número mayor de medidas (Lakatos ⁽¹⁴¹⁾, Skriván ⁽¹⁴²⁾, Gutmann y Simmons ⁽¹³⁷⁾).

3.3.2. MEDIDA DE LA VISCOSIDAD

La variación que experimenta la viscosidad a lo largo del intervalo térmico desde la fusión del vidrio hasta su estado sólido, alcanza de 16 a 18 órdenes de magnitud. Es comprensible, por tanto, que para medir la curva viscosidad-temperatura sea preciso recurrir a diferentes técnicas de determinación ⁽¹³²⁾ como el viscosímetro de rotación y la microscopía de calefacción.

Viscosímetro de rotación

Existen numerosos tipos de viscosímetros para la determinación de la viscosidad por debajo de 10^7 dPa.s, destacando los viscosímetros de caída de bola, de extracción, oscilatorios y los viscosímetros de rotación, siendo este último el que se ha utilizado en este trabajo. El viscosímetro de rotación se basa en la medida de la fuerza de cizalla que genera el vidrio fundido, contenido entre dos piezas coaxiales de la misma simetría, cuando una de ellas gira con una determinada velocidad angular.

Los elementos fundamentales del viscosímetro se indican en la figura 3.1. Consta de un horno de alta temperatura y su unidad de control, unidad transmisora y un sensor de par de fuerzas, un crisol y un rotor de medida, y las correspondientes interfases y software para la adquisición y tratamiento de datos. El crisol es cilíndrico y el rotor es un cilindro de base cónica, ambos de Pt Rh (80/20). El equipo consta de dos termopares, uno situado en el interior de la unidad calefactora y el otro en contacto con la base del crisol, ambos de Pt Rh 6/30 como especifica la norma DIN IEC 584. El sistema de control permite determinar la temperatura con un error de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Los viscosímetros más empleados son los de simetría cilíndrica, en los que se hace girar el cilindro exterior que actúa de recipiente. Por efecto de su rotación, el cilindro suspendido que se halla sumergido en el fundido experimenta una desviación angular. En este principio se basa el viscosímetro de Lille⁽¹⁴³⁾. El valor de la viscosidad se calcula en función del momento de giro, M , del cilindro interior de acuerdo a la expresión:

$$\eta = K \frac{M}{\omega} \quad (3.5)$$

donde ω representa la velocidad angular del cilindro exterior y K la constante propia del aparato, que viene dada por:

$$K = k \frac{r_2^2 - r_1^2}{4\pi h r_1^2 r_2^2} \quad (3.6)$$

siendo k el factor de calibración; r_2 y r_1 , los radios de los cilindros exterior e interior respectivamente y h , la altura del cilindro interior cubierta por el fundido.

La calibración del viscosímetro se efectúa empleando líquidos de diferente viscosidad conocida.

El ángulo de giro puede determinarse mediante un espejo que refleje sobre un dispositivo el ángulo de giro de una fibra, como en el sistema desarrollado por Hartman (144).

Una variante del método anterior, consiste en mantener inmóvil el crisol que contiene el fundido y hacer girar el cilindro sumergido en él, midiendo la fuerza necesaria para imprimirle una rotación determinada. En este método se basa el viscosímetro de Washburn (145).

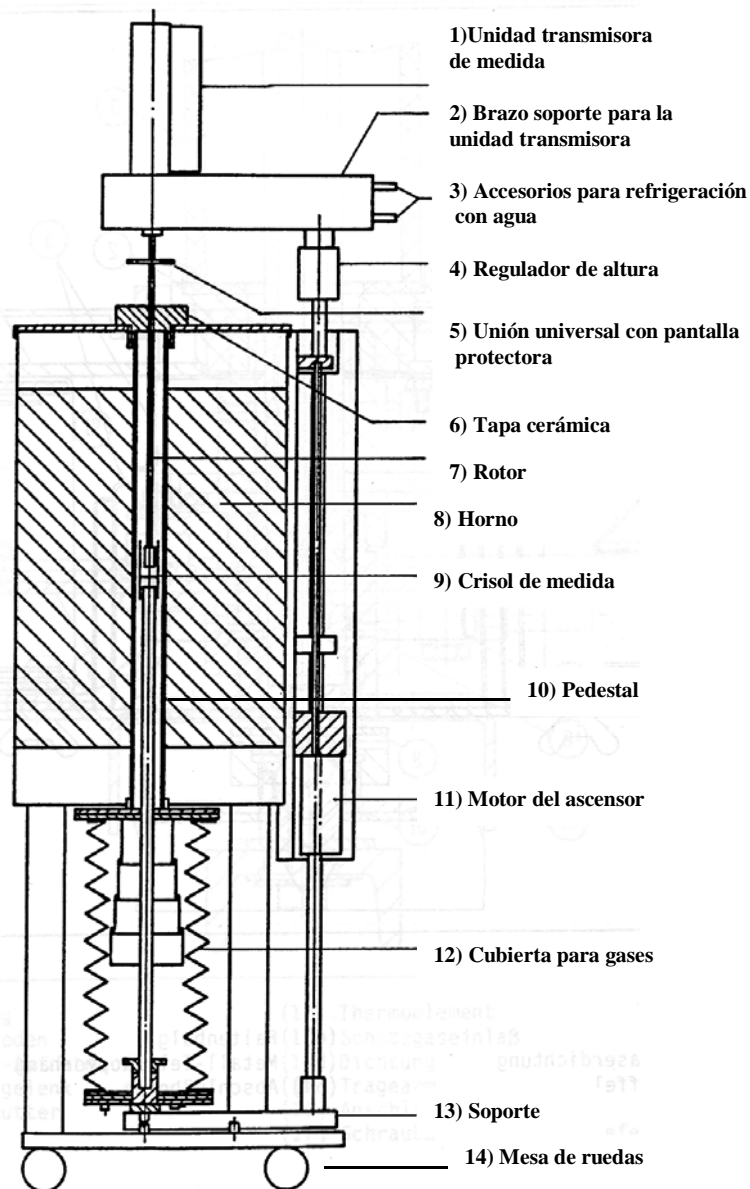


Figura 3.1. Viscosímetro de rotación

En este trabajo se ha utilizado un viscosímetro de rotación del tipo Searle cilíndrico de la casa Haake en combinación con un sistema Sensor ME 1700.

La técnica de microscopía de calefacción se describe ampliamente en el apartado 3.4.

3.4. MICROSCOPIA DE CALEFACCION (MC)

Los microscopios de calefacción son equipos conocidos en laboratorios de cerámica y vidrio en instituciones de investigación e industria, incluyendo, estaciones de transformación de carbón, suministro de gas, investigación de minerales, etc. Junto al uso clásico de la técnica para el estudio del comportamiento de fusión y reblandecimiento de vidrios, esmaltes, escorias, cenizas, así como de otros materiales cerámicos y silicatos, en los últimos tiempos sobresale el uso del microscopio de calefacción como dilatómetro óptico para investigar la cinética de sinterización de compactos en polvo, ya que permite la observación directa de la muestra dentro del horno. Además, a diferencia de dilatometría, en la microscopía de calefacción no se ejerce presión sobre la muestra, lo que proporciona información más real sobre los cambios térmicos.

En el microscopio de calefacción, la muestra se sitúa dentro de un horno y mediante un sistema óptico sencillo se observan los cambios en su forma en función de la temperatura. Por tanto, el proceso simula la situación real de sinterización o fusión de los materiales. Los parámetros de interés se relacionan el cambio en las dimensiones y en la forma de las muestras, y se sitúan en el intervalo desde cientos de micras a milímetros, lo cual permite utilizar microscopios de baja magnificación (del orden de 10 aumentos).

El aparato consiste de tres unidades principales montadas sobre un banco óptico de aproximadamente 1.5 m de longitud: la fuente de luz, el horno eléctrico horizontal (de aproximadamente 200 mm de longitud y 20 mm de diámetro) con un soporte para la muestra, la unidad de observación del microscopio, y un equipo de registro de imagen que puede ser una cámara fotográfica o una videocámara. La fuente de luz es un filamento de bajo voltaje o una lámpara halógena. Las muestras se obtienen por prensado manual a partir de polvo y tienen forma cilíndrica (aproximadamente 3 mm de

diámetro y 3 mm de altura) o cúbica (27 mm^3) y se sitúan sobre una placa cerámica, generalmente alúmina.

En las figuras 3.2 y 3.3 se muestra un esquema de los componentes de un microscopio de calefacción y una foto del utilizado en esta tesis. El microscopio proyecta la imagen de la muestra a través de una ventana de cuarzo sobre la grabadora de imágenes. El sistema de análisis de imágenes, computerizadas automáticamente, graba y analiza los cambios en la geometría de la muestra durante el calentamiento. El software calcula el cambio en altura, anchura y área en porcentaje con respecto a las dimensiones originales de la muestra, permitiendo el seguimiento de la densificación en función del tiempo y/o temperatura. El analizador de imágenes tiene en consideración la expansión térmica del sustrato de alúmina a la vez que mide el cambio de altura de la muestra tomando la base del sustrato como referencia.

El horno permite el uso de gases para estudios de procesos de oxidación y reducción. La temperatura se controla con una unidad de control programable. Los equipos actuales ofrecen temperaturas de trabajo de hasta 1750°C .

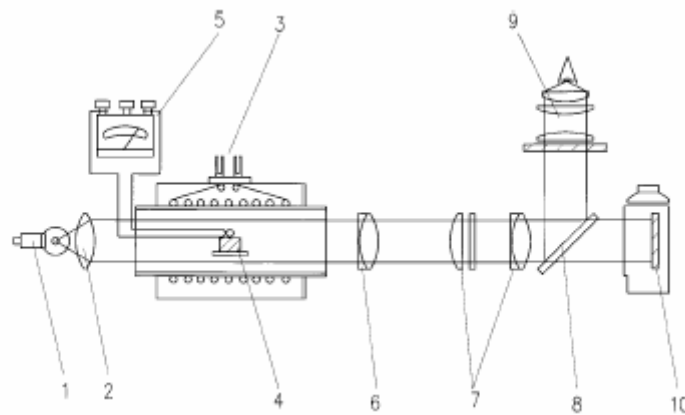


Figura 3.2. Esquema de un microscopio de calefacción: 1) Fuente de luz, 2) lentes condensadoras, 3) horno eléctrico, 4) muestra y termopar, 5) controlador de temperatura, 6) objetivo, 7) ocular, 8) espejo que permite la observación visual y la grabación e imágenes, 9) ensamblado óptico para inspección visual, 10) sistema de grabación de imágenes (cámara fotográfica o videocámara).

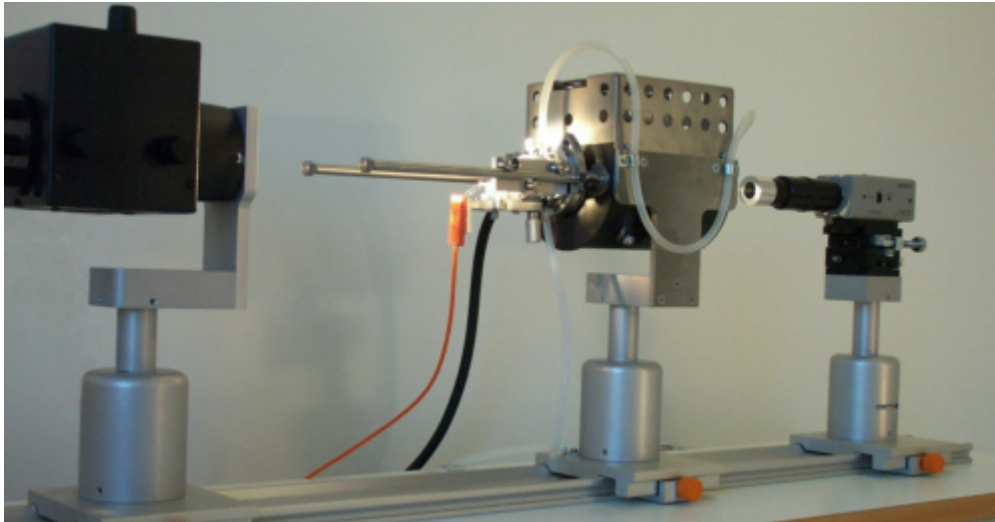


Figura 3.3. Imagen de un microscopio de calefacción

En el presente trabajo se utilizó un microscopio de calefacción modelo EM201 con análisis de imagen y horno 1750/15 de la casa Leica para el estudio y caracterización de los procesos y cinéticas de sinterización de los vidrios originales, así como para la determinación de la zona de baja temperatura de las curvas viscosidad-temperatura a partir de los puntos característicos de viscosidad.

Pascual y col. ⁽¹⁴⁰⁾ establecieron un método para la obtención de las curvas viscosidad-temperatura de vidrios de silicato en base a puntos característicos de viscosidad obtenidos por microscopía de calefacción. Estos puntos, que se asignan a valores fijos de viscosidad, son: inicio de la densificación (FS), máxima densificación (MS), reblandecimiento (R), media bola (HB) y fluencia (F).

La tabla 3.1 muestra los valores de viscosidad característicos de estos puntos.

Tabla 3.1. Puntos característicos de viscosidad

Puntos carcerísticos de viscosidad	Pascual y col. ^(140, 146) log η (dPa.s)
Inicio de la contracción (FS)	9.1±0.1
Máxima contracción (MS)	7.8±0.1
Reblandecimiento (R)	6.3±0.1
Media bola (HB)	4.1±0.1
Fluencia (F)	3.4±0.1

Para determinar el inicio de la contracción, se considera el intervalo de temperaturas correspondiente a una contracción inferior al 10%, y para la máxima densificación, el intervalo por debajo de la máxima contracción alcanzada, para cambios en la densificación menores del 10%, en el intervalo de densificación entre el 85% y 95%. Las temperaturas correspondientes al *comienzo de sinterización* (T_{FS}) y *máxima sinterización* (T_{MS}) son la temperatura promedio de estos intervalos.

El *punto de reblandecimiento o deformación* es la temperatura a la cual el factor de forma ha cambiado en un 1.5% con respecto a la primera imagen. El factor de forma es una medida de la diferencia entre la sombra de la muestra y un semicírculo ideal. A partir de este punto, la forma de la probeta sufre variaciones controladas por la tensión superficial de las fases líquidas, reflejadas en el redondeamiento de los ángulos superiores y la atenuación de la rugosidad en la parte superior y en las paredes de la probeta. La determinación del punto de reblandecimiento no resulta fácil ya que existen criterios subjetivos de evaluación.

La *temperatura de media bola* es la temperatura a la cual el factor de forma es al menos 0.985 y la altura de la muestra es igual a la mitad de la anchura de la base.

La *temperatura de fluencia* es la temperatura a la cual la probeta fluye y alcanza un tercio de su altura original (DIN 51730 1984), o un tercio de la altura del punto de media bola (DIN 51730 1998-04) e ISO 540 1995-03-15. Se ha considerado este último criterio.

La figura 3.4 muestra una curva típica de densificación de un vidrio en polvo y la forma que adoptan las probetas en los puntos característicos obtenidos por microscopía de calefacción, siendo A_0 el área inicial de la probeta y A el área de la probeta a una temperatura determinada.

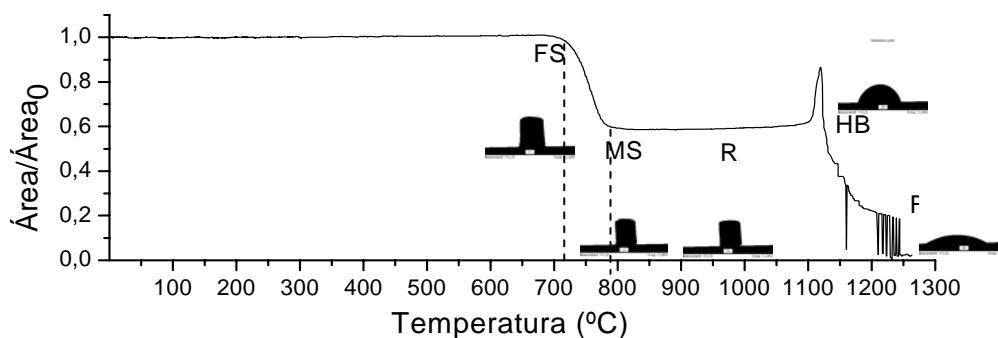


Figura 3.4. Curva de densificación obtenida por microscopía de calefacción

La curva viscosidad-temperatura se ha obtenido a partir de los dos primeros puntos, FS y MS, y de los valores de viscosidad obtenidos a través del viscosímetro de rotación, realizando un ajuste por medio de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman.

3.5. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El análisis térmico de un material incluye la medida de sus propiedades físicoquímicas en función de la temperatura: entalpía, capacidad calorífica, pérdida de masa, etc, en función de la temperatura. Los usos que se da en ciencia de materiales a los distintos tipos de análisis térmicos son muchos y variados, incluyendo el estudio de las reacciones en estado sólido.

Las técnicas utilizadas en este trabajo han sido el análisis térmico diferencial (ATD) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis térmico diferencial (ATD) es una técnica dinámica que consiste en medir la diferencia de temperatura entre el material en estudio y una muestra de referencia, generalmente α -alúmina, cuando ambas se someten conjuntamente a un tratamiento térmico. El ATD detecta los cambios físicos o químicos producidos en una sustancia cuando se altera la temperatura y que van acompañados de una ganancia o pérdida de calor. Dichos cambios se deben a reacciones exotérmicas o endotérmicas, que tienen lugar en el seno del material y que están asociados a procesos de fusión, ebullición, vaporización, deshidratación, combustión, oxidación, reducción, descomposición, etc.⁽¹⁴⁷⁾.

Los datos obtenidos de este análisis proporcionan una curva denominada termograma diferencial, en la que se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, frente a la temperatura del sistema.

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, mide la diferencia de energía entre el material a estudiar y la muestra de referencia cuando ambas se someten conjuntamente a un programa de temperatura. La DSC da información cuantitativa sobre cualquier cambio de calor producido, incluida la velocidad de transferencia de calor. Cuando ocurre una transición térmica en la muestra, se suministra calor bien a la propia muestra o bien a la referencia con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Como la energía transferida es equivalente en magnitud a la energía

absorbida o desprendida en la transición, el balance de energía da una medida calorimétrica precisa de la energía de la transición a la temperatura de transición.

Dado que la magnitud medida en ambas técnicas es distinta, temperatura en el ATD y calor en el DSC, los equipos empleados para cada una de ellas son diferentes.

En general, los equipos están compuestos de un horno donde se alojan los portamuestras. En el equipo de ATD, cada uno de los dos portamuestras, el que contiene la muestra y el de referencia, están en contacto directo con un termopar cada uno. Cuando el horno se calienta, se va registrando continuamente la diferencia de temperatura entre ambos termopares, mientras que el horno se regula por un tercer termopar independiente. Cualquier transición energética que ocurra en la muestra, procesos de fusión, ebullición, vaporización, deshidratación, combustión, oxidación, reducción, descomposición, cristalización etc.⁽¹⁴⁸⁾, producirá una liberación o una absorción de energía, que se traducirá en una desviación de su temperatura en relación con la temperatura de referencia. En la representación de la diferencia de temperaturas entre la referencia y la muestra frente a la temperatura programada, se ve si la transición producida es endotérmica o exotérmica y se tiene idea de su magnitud.

En los estudios de alta temperatura (1200 a 1600°C) los portamuestras empleados son de platino o platino/iridio, mientras que para temperaturas más bajas se suelen emplear portamuestras de alúmina.

El aparato de DSC se compone de una celda donde se calientan, o enfrían, uniformemente dos portamuestras separados y cerrados, uno conteniendo la muestra de interés y el otro una referencia adecuada. La diferencia de entalpías por unidad de tiempo dH/dt entre las dos muestras se monitoriza bien a una temperatura determinada (isoterma) o bien calentando, o enfriando, a una velocidad constante. Esta dH/dt puede ser positiva si el proceso es endotérmico o negativa si es exotérmico.

Los datos obtenidos de este análisis proporcionan una curva (con máximos y mínimos), en la que se registra la diferencia de entalpías -de temperatura, en el caso de ATD- entre la muestra y la referencia (α -alúmina calcinada), durante un cambio programado de temperatura. En la figura 3.5 se presenta un ejemplo típico de curva obtenida por DSC.

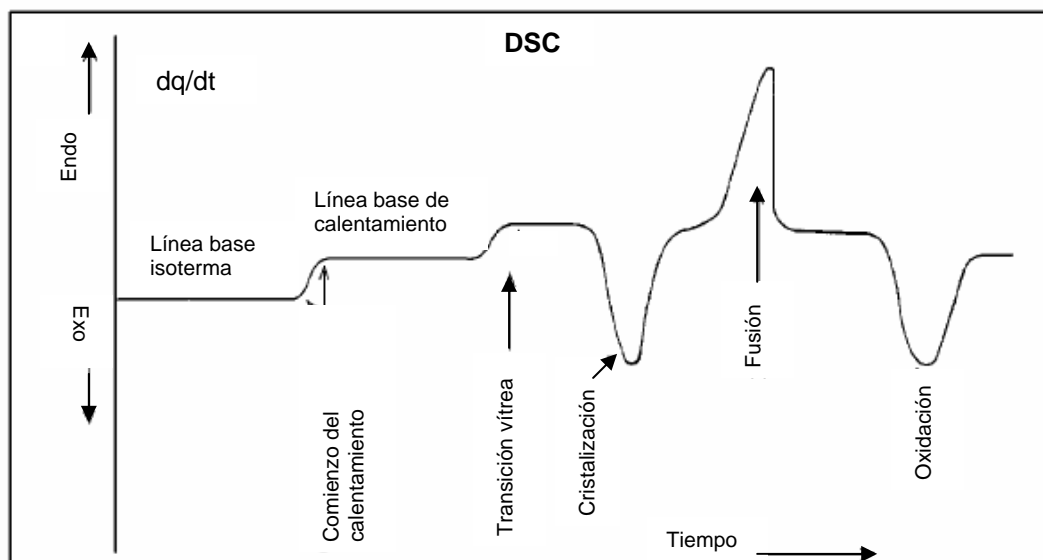


Figura 3.5. Ejemplo de una curva de DSC

La figura 3.5 muestra una primera parte donde se observa la línea base obtenida a temperatura constante. La curva prosigue con un desplazamiento producido por el inicio del calentamiento. En el caso de materiales vítreos, el siguiente desplazamiento vertical puede ser atribuido al proceso de transición vítrea, que transcurre con una entalpía de transformación nula, pero con un cambio en la capacidad calorífica. Las tres transformaciones posteriores de la muestra son sucesivamente exotérmica, endotérmica y exotérmica pudiendo corresponder a fenómenos de cristalización, fusión y oxidación, respectivamente.

En la figura 3.6 se muestra la terminología adoptada por la ICTA III (3rd Internacional Conference on Thermal Analysis) para la interpretación de una curva obtenida por DSC y/o ATD. La señal registrada corresponde a la potencia de calentamiento diferencial en función de la temperatura o el tiempo.

- *Línea base*: Corresponde a la parte o partes de la curva de DSC en que dq/dt es aproximadamente cero (tramos AB y DE).
- *Pico*: Es la parte de la curva que tras desplazarse de la línea base, vuelve a ella (tramo BCD). El pico es endotérmico (exotérmico) cuando la temperatura de la muestra disminuye (aumenta) respecto a la de la sustancia patrón, por lo que dq/dt es negativo (positivo) y la muestra absorbe (desprende) calor.
- *Anchura del pico*: Es el intervalo de temperaturas entre los puntos en que la curva de DSC no coincide con la línea base y el vértice del pico (CF).

- *Altura del pico*: Es la distancia perpendicular al eje de temperaturas, entre la interpolación de la línea base y el vértice del pico (CF).
- *Área del pico*: Es el área encerrada por el pico y la interpolación de la línea base (BCDB). El área es directamente proporcional a la entalpía de reacción.
- *Temperatura de inicio de transformación*: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente trazada desde el punto de mayor pendiente al principio del pico y la interpolación de la línea base (punto G).
- *Temperatura final de transformación*: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente trazada desde el punto de mayor pendiente al final del pico y la interpolación de la línea base (punto H).

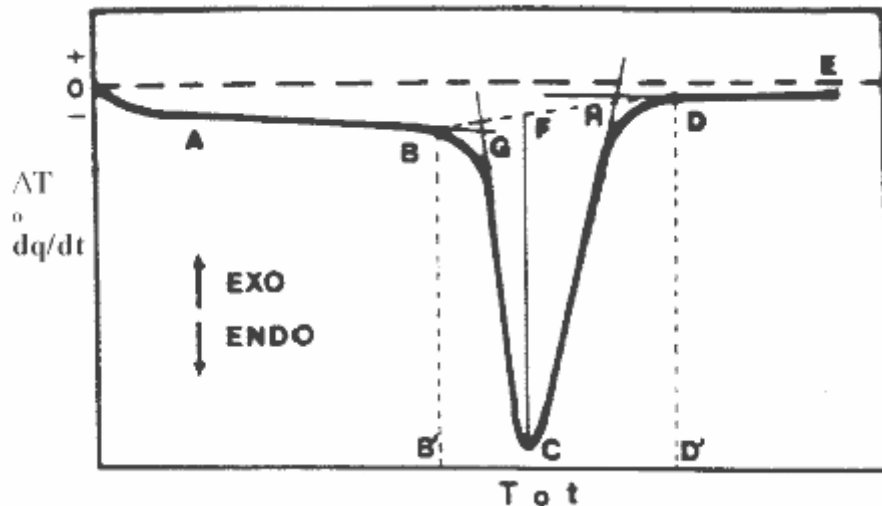


Figura 3.6. Interpretación de un termograma según normas de la ICTA III

En este trabajo se han utilizado un calorímetro diferencial de barrido de la casa Netzsch DSC 404 y un analizador térmico (ATD-TG) de la casa Netzsch modelo STA 409 que incorpora un controlador de temperatura Netzsch TASC 414/2 controlado por un programa de ordenador. El material de referencia empleado fue α -Al₂O₃ calcinada contenida en crisol de platino.

La calibración de temperaturas para el ATD se llevó a cabo en el intervalo de temperaturas de trabajo empleando materiales de alta pureza, como In, Zn y Al aprobados por el Committee on Standardization of the Internacional Confederation for Thermal Analysis (ICTA). La precisión en la medida de la temperatura es de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Para el calorímetro diferencial de barrido, la calibración de temperaturas se llevó a cabo utilizando los puntos de fusión del Ba₂CO₃ ultrapuro (Ventron) y KBr (Aldrich), y la temperatura de transición del cuarzo puro. La precisión en la medida de temperaturas es de ±1°C.

3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA TEMPERATURA (DRXAT)

Esta técnica también recibe el nombre de método de Hull-Debye-Scherrer, ya que fue simultáneamente desarrollado por Hull ⁽¹⁴⁹⁾ en Estados Unidos, y por Debye y Scherrer ⁽¹⁵⁰⁾ en Alemania entre 1915 y 1917.

La estructura cristalina de la materia está formada por una red regular y ordenada de átomos que se repite en tres dimensiones (red cristalina). Cuando un haz monocromático de radiación de carácter ondulatorio entra en contacto con una familia de planos separados por una distancia d , figura 3.7, dependiendo del ángulo Θ con que incida, puede dar lugar a un fenómeno de interferencia constructiva denominado difracción. Para que esto ocurra, la diferencia de caminos ópticos tiene que ser múltiplo de la longitud de onda, cumpliendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\Theta \quad (3.7)$$

donde d , es la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de la difracción y λ la longitud de onda de la radiación.

En el caso particular de un material policristalino en polvo, con todos sus cristalitos orientados al azar, la radiación que incide se difracta en todos los ángulos posibles que cumplen la relación de Bragg. Registrando la radiación difractada en función del ángulo Θ se obtiene un difractograma constituido por un conjunto de picos o líneas de difracción, cada uno con distinta intensidad y posición (espaciado d o ángulo de Bragg Θ) ^(151,152).

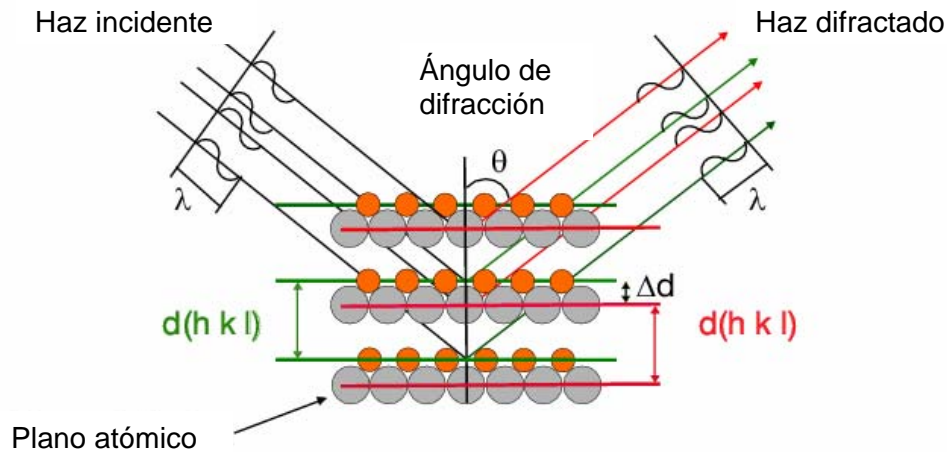


Figura 3.7. Difracción de rayos X por un cristal

El ancho de las líneas de difracción suministra información sobre el tamaño de la celdilla unidad, mientras que su posición y su intensidad están relacionadas con la posición y naturaleza de los átomos dentro de esa celdilla. Cada sustancia cristalina lleva asociada un conjunto de picos con posiciones e intensidades características, aunque el método de preparación de las muestras, las posibles orientaciones preferenciales y las condiciones instrumentales pueden modificar la posición e intensidad de los picos.

La información obtenida de un difractograma permite identificar la estructura cristalina y las fases mineralógicas presentes en el material, determinar defectos y desorden en el cristal, identificar la existencia de soluciones sólidas a través de la medida de los parámetros de red, medir el tamaño del cristal, y realizar un análisis mineralógico (cualitativo) y cuantitativo de fases.

En este trabajo, la técnica ha sido empleada en la identificación cualitativa de fases cristalinas. Se ha empleado el método de análisis de polvo cristalino, mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), en modo de reflexión plana con geometría Bragg-Bentrano⁽¹⁵³⁾. El difractómetro utilizado es de la casa Siemens modelo D5000, con un generador Kristallofrefx 710. Este equipo lleva acoplado un ordenador con el programa Diffract Plus/AT (V.6.0)), que incorpora el sistema de control del instrumento, y una base de datos ICCD, que incluye patrones experimentales y las fichas ASTM.

Los difractogramas se registraron empleando una longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$) con un monocromador de grafito secundario, en condiciones de registro de voltaje de 50 kV y 30 mA de intensidad de corriente. El programa de barrido empleado fue 0.03° de tamaño de paso y un tiempo de conteo por paso de 2.0 s, en el intervalo angular (2Θ) de 10° - 70° o 15° - 60° , en la modalidad de registro continuo, con rotación del portamuestras de 30 rpm, rendija de divergencia (DS) de 2.0 mm, colimador (AS) de 2 mm, con filtro (microrendija) de 0.2 mm y rendija en el detector de 0.6 mm.

Para el estudio del proceso de cristalización in-situ se registraron los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas, desde 600°C hasta 850°C a intervalos de 50 o 30°C utilizando un difractor dinámico de alta temperatura Siemens PW1710 acoplado con una cámara de control de temperatura Anton PAAR HTK. La radiación utilizada fue $\text{CuK}\alpha$ en condiciones de registro de voltaje de 40 kV y 40 mA de intensidad de corriente. Los difractogramas se obtuvieron en un barrido por pasos, con un tamaño de paso de 0.02° y 1s de tiempo de conteo en el intervalo angular (2Θ) de 15° - 60° .

3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON EDAX (MEB-EDAX)

La MEB es una técnica que permite la obtención de información local de la muestra en el intervalo de resolución entre la microscopía óptica y la microscopía electrónica de transmisión ($\sim 1\mu\text{m}$ a $0.1\mu\text{m}$), figura 3.8.

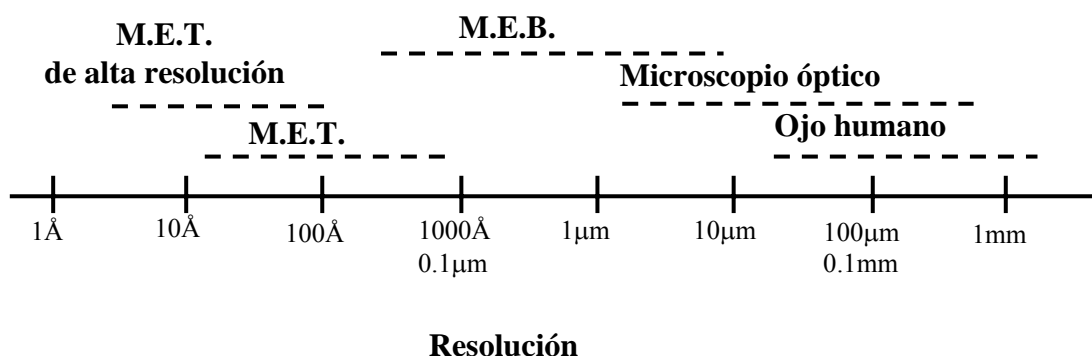


Figura 3.8. Resolución de diversas técnicas de microscopía

La versatilidad de esta técnica en el estudio de sólidos se basa en la variedad de fenómenos físicos que resultan de la interacción de un haz de electrones de alta energía (20-1500 keV) con los átomos de un material conductor.

Durante el choque del haz de electrones con la muestra (previamente metalizada) tienen lugar fenómenos elásticos e inelásticos. Los fenómenos elásticos afectan la trayectoria del haz de electrones en el interior de la muestra sin alterar su energía, mientras que los fenómenos inelásticos resultan de la transferencia de energía del haz electrónico al sólido analizado, dando lugar a la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos y continuos (Bremsstrahlung), radiación electromagnética de longitud de onda dentro del espectro visible, ultravioleta e infrarrojo, que son utilizadas para generar informaciones sobre la naturaleza de la muestra, tales como su estructura cristalina, estructura electrónica, composición, etc.⁽¹⁵⁴⁾. La figura 3.9 representa esquemáticamente el proceso de interacción del haz de electrones con la muestra.

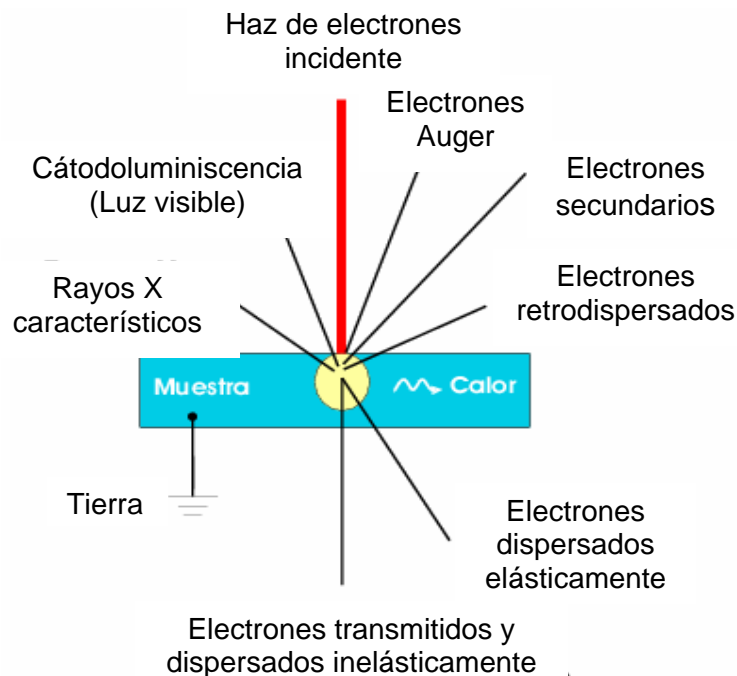


Figura 3.9. Emisiones de que tienen lugar cuando haz de electrones interacciona con la muestra

Los electrones secundarios (o retrodispersados) de baja intensidad (hasta 50 eV) emitidos son captados por un detector de electrones secundarios y se emplean en la producción de la imagen superficial de la muestra.

Los electrones retrodispersados que poseen energía menor 50 eV son utilizados para generar imágenes en las que las fases con mayor número atómico promedio ($\langle Z \rangle$) aparecerán más brillantes que las de menor $\langle Z \rangle$.

Otra emisión importante que resulta de la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra, son los rayos X, con energía y longitud de onda característicos de los elementos que constituyen la muestra. Esta radiación es utilizada por una microsonda para obtener el microanálisis del material. En el microanálisis se emplean dos tipos de microsondas:

- Espectrómetros (secuenciales o simultáneos) de dispersión de longitudes de onda (WDS), que permiten observar de forma secuencial o simultánea las longitudes de onda que se desee medir.
- Espectrómetros simultáneos de dispersión de energía, denominados EDAX, que analizan de forma simultánea las energías dispersadas de todo el espectro.

En este trabajo se ha realizado la caracterización microestructural de las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB), en un microscopio con una profundidad de campo de 500 Å de la casa Zeiss modelo DSM-950, con microsonda para microanálisis por dispersión de energía de rayos X, EDS TRACOR NORTHEM ZX-II, que permite realizar microanálisis para determinar composiciones químicas elementales en escalas micrométricas. Para la realización del microanálisis se ha utilizado el programa SQ, semicuantitativo con patrones internos.

Previamente a su estudio, las muestras se cubrieron con una capa de oro (<100 Å) depositada en la superficie en vacío con un equipo EMSCOPE.

3.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EIC)

La espectroscopía de impedancia compleja (EIC) es una técnica electroquímica que ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años. La técnica está basada en el análisis de la respuesta del sistema electroquímico a una perturbación provocada por una función conocida de voltaje, corriente o carga en corriente continua.

En el método de la impedancia electroquímica, la señal que se aplica es una función de tipo sinusoidal. Así por ejemplo, se puede aplicar sobre el sistema una señal de potencial alterno:

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (3.8)$$

Variando la frecuencia, ω , del potencial E , desde cero a infinito se obtiene la respuesta del sistema, esta vez en corriente, i . La respuesta en régimen estacionario de un sistema lineal a una señal de excitación de tipo sinusoidal es otra señal sinusoidal, de la misma frecuencia que la primera, pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y ángulo de fase:

$$i = i_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (3.9)$$

siendo E_0 y i_0 las amplitudes máximas de la señal de entrada y de su respuesta en corriente, respectivamente, mientras que ϕ es la diferencia de fase de dichas señales. Por lo general, para conseguir respuestas lineales y no alterar el sistema con la medida, la señal de entrada, E , se sitúa alrededor del potencial de equilibrio estacionario del electrodo y su amplitud, E_0 , que suele ser muy baja, del orden de 10 mV.

La relación entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta se conoce como impedancia del sistema, igual que en corriente continua la relación entre el voltaje y el flujo de corriente define la resistencia, en virtud de la ley de Ohm. La impedancia, a diferencia de la resistencia, es una magnitud vectorial, con una dirección o argumento, ϕ :

$$\phi = \arctan(Z''/Z') \quad (3.10)$$

y un módulo, $|Z|$, que viene definido por el cociente de las amplitudes de la señal de voltaje y la señal de corriente:

$$|Z| = E_0 / i_0 \quad (3.11)$$

siendo:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (3.12)$$

y Z' y Z'' las componentes real e imaginaria del vector impedancia.

Los espectros de impedancias son susceptibles de ser representados de diversas formas y la elección del sistema de representación es función de la información que se

deseo obtener. Las dos formas más utilizadas son los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode.

En los diagramas de Nyquist se representa la componente imaginaria de la impedancia frente a su parte real, para cada valor de la frecuencia empleado. En este tipo de representación la zona negativa del eje imaginario, ordenadas, se sitúa por encima del eje real, abscisas.

Por su parte, los diagramas de Bode establecen una doble representación: el módulo de la impedancia y la fase en función de la frecuencia en escala logarítmica. En este trabajo se ha utilizado un analizador de impedancias de la casa Zahner IM5d.

Capítulo 4

Experimental

4.1. VIDRIOS DE ALUMINOSILICATO (RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂; R = Ca, Mg, Zn) (ESTUDIO PRELIMINAR)

4.1.1. FUSIÓN DE LOS VIDRIOS

La composición de los vidrios seleccionados se recoge en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición de los vidrios

Vidrio	Composición (% molar)					
	CaO	MgO	ZnO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
V1-Ca	15	0	0	30	50	5
V2-Mg	0	15	0	30	50	5
V3-Zn	0	0	15	30	50	5
V4	0	0	0	45	50	5

Los vidrios de aluminosilicato se prepararon a partir de arena de sílice (99.5% en peso de SiO₂, y Fe₂O₃ y TiO₂, como principales impurezas), Al₂O₃, ZnO, y, CaCO₃ y MgCO₃, de calidad reactivos, como materias primas para aportar los óxidos alcalinotérreos.

La mezcla vitrificable se homogenizó en un agitador (Turbula, WAB) y se fundió en aire en crisol de porcelana descubierto en un horno de gas a 1550°C durante dos horas. Posteriormente, los vidrios se colaron sobre placas de latón previamente calentadas para atenuar el choque térmico, obteniéndose vidrios homogéneos, transparentes y sin burbujas.

Los vidrios se recocieron a temperaturas próximas a su temperatura de transformación vítrea (T_g) durante aproximadamente media hora, enfriándose lentamente desde la temperatura de recocido hasta temperatura ambiente. Todos los vidrios recibieron el mismo tratamiento térmico con el fin de asegurar la misma historia térmica en todos los casos.

4.1.2. PROCESO DE MOLIENDA Y PRENSADO ISOSTÁTICO

Puesto que el vidrio se aplica en forma de polvo entre los materiales a sellar, la medición de las propiedades térmicas se realizó sobre probetas de vidrio en polvo tratadas en condiciones térmicas similares a las de funcionamiento de las SOFC. Para la

obtención de dichas probetas, los vidrios recocidos se sometieron a un proceso de molienda. El vidrio se molió previamente en un mortero de tungsteno hasta obtener fragmentos de 2-3 mm de tamaño. Las posibles esquilas metálicas se extrajeron con un imán. La molienda se llevó a cabo en un molino de bolas, utilizando un recipiente de ágata de 290 cm³, en seco y utilizando fracciones de 75 gramos de vidrio en cada molienda durante un tiempo inicial de cuatro horas, al cabo del cual, se separó la fracción menor de 20 μm. La fracción restante se molió durante otra hora, a cuyo término se separó nuevamente la fracción menor de 20 μm. Este proceso se repitió hasta obtener una sola fracción menor de 20 μm, siendo el tamaño medio de partícula de 13 μm. El tamizado se realizó de forma manual, con ayuda de agua desionizada.

Las probetas se prepararon mediante prensado isostático. El vidrio en polvo con tamaño de partícula $\phi < 20 \mu\text{m}$ se coloca en el interior de moldes elásticos (Rüsch Silkolatex, Alemania), que se cierran con un hilo resistente por ambos extremos. La presión aplicada fue de 200 MPa durante 1 minuto en frío. Las dimensiones finales de las probetas fueron de ~ 1 cm de altura y ~ 0.6 cm de diámetro.

4.1.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Las probetas se sometieron a un tratamiento térmico a 900°C durante 10 horas con el propósito de determinar posteriormente la expansión térmica de los vitrocerámicos resultantes. La velocidad de calentamiento en todos los casos fue de 5°C/min.

La temperatura de transformación vítrea (T_g), temperatura de reblandecimiento dilatométrico (T_R) y el coeficiente de expansión térmica (α) de los vidrios en masa y de los vitrocerámicos finales se midieron en aire por dilatometría. La curva dilatométrica de los vidrios base y de los vidrios tratados térmicamente a 900°C durante 10 horas se obtuvieron con un dilatómetro diferencial Netzsch Gerätebau modelo 402 EP provisto de un programador Netzsch modelo 410 y soporte de sílice.

El programa de calentamiento en todos los casos se llevó a cabo a una velocidad de 5°C/min hasta temperaturas algo superiores a T_R para los vidrios originales y hasta 900°C para las muestras tratadas térmicamente.

Las propiedades dilatométricas de los vidrios originales se midieron sobre probetas prismáticas de longitud $8.00-12.00 \pm 0.01\text{mm}$ (a 25°C) con dos caras planoparalelas y pulidas. La longitud de las muestras se mantuvo en dicho intervalo con

el fin de que la expansión en función de la temperatura, $dL = L_0 \cdot \alpha \cdot dT$ (donde α es el coeficiente de dilatación lineal o de expansión térmica), sea lo más próxima posible a la dilatación, dL , de las muestras patrón utilizadas en la calibración del dilatómetro. En estas condiciones se minimiza el error experimental de la medida.

Paralelamente, y para la caracterización de las temperaturas de inicio y máxima cristalización, se llevaron a cabo análisis térmicos TG-ATD, utilizando el equipo EXTAR 6300 (Seiko) a partir de muestras en polvo, $\phi < 20 \mu\text{m}$, a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1200°C . Como material de referencia se utilizó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 1200°C .

4.1.4. SINTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN

Las curvas de densificación se obtuvieron por microscopía de calefacción (MC). Si se consideran muestras cilíndricas, la densidad relativa de las muestras (ρ_r), referida a la densidad del vidrio en masa, durante el tratamiento de sinterización puede obtenerse según:

$$\rho_r = \frac{h_r}{A_r^2} \cdot \rho_0 \quad (4.1)$$

donde h_r es la altura de la muestra relativa a la altura inicial ($\frac{h}{h_0}$) a una temperatura o tiempo determinado, A_r el área de la muestra respecto del área inicial ($\frac{A}{A_0}$) también a una temperatura o tiempo determinado, y ρ_0 la densidad en verde.

Las medidas de MC se realizaron en aire sobre muestras cilíndricas de vidrio en polvo, $\phi < 20 \mu\text{m}$, prensadas manualmente de $\sim 3\text{mm}$ de altura. Las muestras se depositan en un soporte de alúmina (99.5% en peso de Al_2O_3) de $10 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$. La velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura final de 1400°C .

El estudio de la sinterización también se llevó a cabo de forma secuencial, es decir, a partir de la medida de la densidad aparente de distintas probetas, preparadas según 4.1.2., tratadas y extraídas a diferentes temperaturas y tiempos según se muestra en la figura 4.1. El tratamiento térmico consistió en un calentamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 900°C seguido de una estabilización a dicha temperatura de hasta 24 horas.

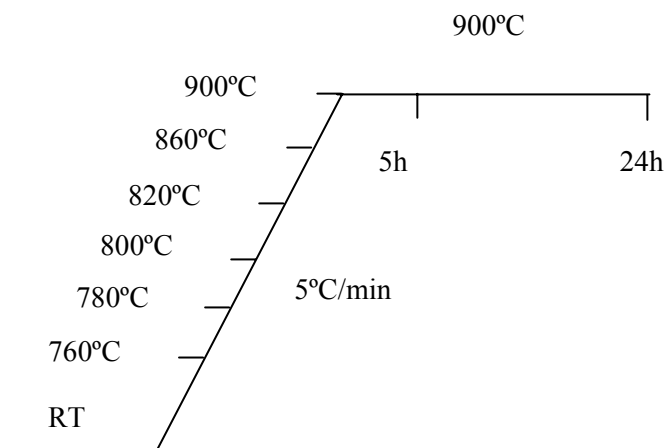


Figura 4.1. Tratamiento térmico de sinterización y cristalización

Todas las muestras fueron tratadas simultáneamente para asegurar la homogeneidad del tratamiento. La densidad aparente se midió por el método de Arquímedes de inmersión en mercurio para los vidrios tratados térmicamente según la figura 4.1.

La aparición de fases cristalinas se siguió por análisis de difracción de rayos X (DRX) sobre muestras en polvo obtenidas a partir de las probetas tratadas térmicamente según la figura 4.1.

4.2. VIDRIOS DE LOS SISTEMAS RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn)

4.2.1. DETERMINACIÓN DE LA REGIÓN DE FORMACIÓN DE VIDRIO

La región de formación de vidrio se determinó siguiendo cuatro líneas de composición en las cuales la relación BaO/RO (R = Mg ó Zn) se mantiene constante e igual a 4, 1.5, 0.67 y 0.25, mientras se varía la cantidad de sílice.

En la figura 4.2 se muestran las líneas composicionales y la posición de las composiciones fundidas en el diagrama ternario y en los correspondientes binarios.

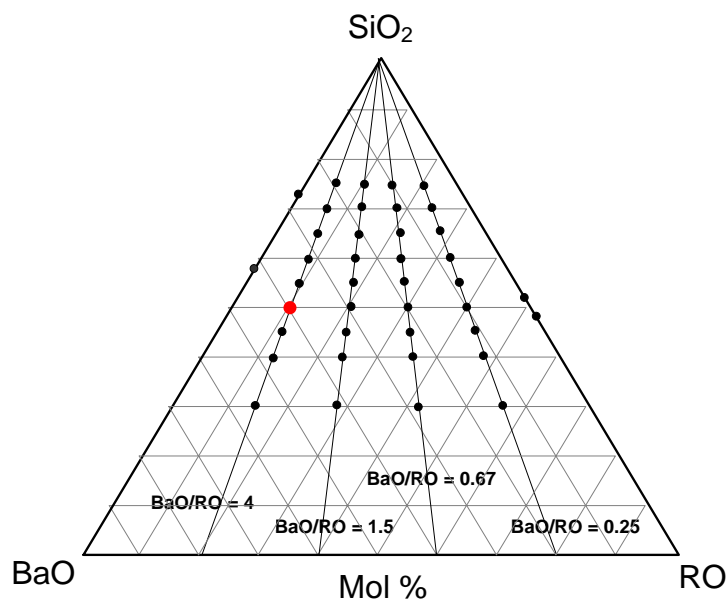


Figura 4.2. Líneas composicionales y composiciones fundidas en el diagrama ternario RO-BaO-SiO₂ (R = Mg ó Zn)

La designación de los vidrios sigue la nomenclatura RN-% SiO₂, en la que R = Mg ó Zn, N indica la relación BaO/RO y el % SiO₂ corresponde al % molar de sílice. Así, la composición señalada en rojo en la figura 4.2 se denomina R4-50 siendo R = Mg ó Zn, 4 es la relación BaO/RO y 50 es el % de SiO₂. Las tablas 4.2 y 4.3 muestran las composiciones fundidas para la determinación de la región de formación de vidrio.

A partir de la arena de sílice y de los reactivos comerciales mencionados en el apartado 4.1.1. se pesaron las cantidades correspondientes para la obtención de 5 g de vidrio. Éstos se mezclaron con acetona y se homogeneizaron con una varilla de vidrio. Tras la eliminación de la acetona en una estufa a 60°C, se pesaron 0.75 g a partir de los 5 g anteriores, obteniéndose pequeñas pastillas mediante la aplicación de prensado uniaxial de 1MPa. Estas pastillas se fundieron en un horno eléctrico a 1650°C durante 2 horas utilizando como soporte láminas de platino. El enfriamiento se realizó mediante chorro de aire frío. Dicho procedimiento se realizó para cada composición simultáneamente por triplicado. El estado final de las muestras se determinó de manera visual distinguiendo entre vítreo, parcialmente vítreo y cristalino. El estado vítreo se utilizó para establecer la región de formación de vidrio de ambos sistemas.

Tabla 4.2. Composiciones fundidas en el sistema ternario MgO-BaO-SiO₂ (% molar)

Vidrio	Composición (% molar)		
	SiO ₂	BaO	MgO
Mg4-75	75	20	5
Mg4-70	70	24	6
Mg4-65	65	28	7
Mg4-60	60	32	8
Mg4-55	55	36	9
Mg4-50	50	40	10
Mg4-45	45	44	11
Mg4-35	35	52	13
Mg4-30	30	56	14
Mg1.5-70	70	18	12
Mg1.5-65	65	21	14
Mg1.5-60	60	24	16
Mg1.5-55	55	27	18
Mg1.5-50	50	30	20
Mg1.5-45	45	33	22
Mg1.5-35	35	39	26
Mg1.5-30	30	42	28
Mg1.5-25	25	45	30
Mg0.67-70	70	12	18
Mg0.67-65	65	14	21
Mg0.67-60	60	16	24
Mg0.67-55	55	18	26
Mg0.67-50	50	20	30
Mg0.67-45	45	22	33
Mg0.67-35	35	26	39
Mg0.67-30	30	28	42
Mg0.25-65	65	7	28
Mg0.25-60	60	8	32
Mg0.25-55	55	9	36
Mg0.25-50	50	10	40
Mg0.25-40	40	12	48
Mg0.25-35	35	14	52

Tabla 4.3. Composiciones fundidas en el sistema ternario ZnO-BaO-SiO₂ (% molar)

Vidrio	Composición (% molar)		
	SiO ₂	BaO	ZnO
Zn4-75	75	20	5
Zn4-70	70	24	6
Zn4-65	65	28	7
Zn4-60	60	32	8
Zn4-55	55	36	9
Zn4-50	50	40	10
Zn4-45	45	44	11
Zn4-40	40	48	12
Zn4-35	35	52	13
Zn4-30	30	56	14
Zn1.5-70	70	18	12
Zn1.5-65	65	21	14
Zn1.5-60	60	24	16
Zn1.5-55	55	27	18
Zn1.5-50	50	30	20
Zn1.5-45	45	33	22
Zn1.5-35	35	39	26
Zn1.5-25	25	45	30
Zn0.67-75	70	12	18
Zn0.67-65	65	14	21
Zn0.67-60	60	16	24
Zn0.67-55	55	18	27
Zn0.67-50	50	20	30
Zn0.67-45	45	22	33
Zn0.67-40	40	24	36
Zn0.67-30	30	28	42
Zn0.25-65	65	7	28
Zn0.25-60	60	8	32
Zn0.25-55	55	9	36
Zn0.25-50	50	10	40
Zn0.25-45	45	11	44
Zn0.25-40	40	12	48
Zn0.25-30	30	14	56
Zn0.25-25	25	16	60

4.2.2. FUSIÓN DE LOS VIDRIOS

Con el objetivo de medir las propiedades térmicas de las composiciones vítreas resultantes, se pesaron las cantidades correspondientes de los reactivos comerciales mencionados con anterioridad para la obtención de 75 g de vidrio. Las materias primas se homogenizaron y fundieron en crisol de platino en las mismas condiciones térmicas en las que se llevó a cabo la determinación de la región de formación de vidrio. Los vidrios se recocieron en torno a T_g para la eliminación de las tensiones residuales. Todos los vidrios resultaron transparentes y exentos de burbujas.

4.2.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS VIDRIOS

4.2.3.1. Dilatometría

Las propiedades dilatométricas (coeficiente de expansión térmico α , temperatura de transformación vítrea T_g y temperatura de reblandecimiento dilatométrica T_R) de los vidrios obtenidos en 4.2.2. se determinaron siguiendo el procedimiento descrito en 4.1.3.

4.2.3.2. Microscopía de calefacción (MC) y ATD

El proceso de densificación ha incluido el estudio de la interacción de los procesos de sinterización/cristalización por microscopía de calefacción (MC) y ATD, respectivamente, con vidrio en polvo de tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$. A partir de las medidas por MC y ATD, se han obtenido las temperaturas características de ambos procesos. En ambos ensayos, la velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura final de 1400°C para MC y 1200°C para ATD.

4.2.3.3. Viscosidad

En función de los ensayos dilatométricos y de densificación, se seleccionaron tres composiciones, Zn1.5-50, Zn1.5-55 y Mg1.5-55, y se determinaron sus curvas viscosidad-temperatura. La viscosidad se determinó a partir de la combinación de las medidas realizadas por microscopía de calefacción (MC), para la determinación de la zona de baja temperatura de la curva (viscosidades comprendidas entre 10^8 - 10^{13} dPa.s), y con el viscosímetro de rotación, para la determinación de la zona de alta temperatura (viscosidades comprendidas entre 10 - 10^5 dPa.s).

4.2.3.3.1. Microscopía de calefacción (MC)

La determinación de la zona de baja temperatura por microscopía de calefacción se ha llevado a cabo considerando los puntos característicos de viscosidad obtenidos por esta técnica. Concretamente, los dos primeros pares de valores viscosidad-temperatura correspondientes a los puntos característicos inicio de la contracción y máxima contracción, tabla 3.1. Esto es debido a que a temperaturas más elevadas el vidrio desvitrifica, por lo que los valores de viscosidad de los vidrios para los siguientes puntos (reblandecimiento, media bola y fluencia) obtenidos por esta técnica serían erróneos.

El procedimiento experimental es el descrito en 4.1.4.

4.2.3.3.2. Viscosímetro de rotación

La determinación de la zona de alta temperatura (viscosidad en el intervalo $\log \eta = 1-5$), se ha realizado utilizando un viscosímetro de rotación del tipo Searle cilíndrico de la casa Haake en combinación con un sistema Sensor ME 1700. El método empleado está descrito dentro de la norma ISO 7884-2. Para la medida de viscosidad por el método de rotación, la muestra de vidrio de densidad conocida, se tritura y se introduce en el crisol de platino en la cantidad necesaria para que el vidrio fundido ocupe aproximadamente tres cuartas partes del volumen del crisol (20 ml).

El ascensor se lleva hasta su posición superior y se coloca el crisol con la muestra (ver figura 3.1 en 3.3.2.1). El brazo soporte con el rotor se sitúa encima del crisol y el sistema se baja hasta el interior del horno. Cuando se observa que el vidrio está fundido, el rotor se baja hasta su posición final y el compartimento de operación se cierra con tapas de cerámica para evitar la pérdida de calor.

Antes de medir, se deja estabilizar la temperatura del fundido entre 15 y 20 min, para evitar gradientes térmicos que falseen los resultados. Hay que tener en cuenta que tiempos de estabilización muy prolongados a temperaturas elevadas pueden facilitar la volatilización de algunos componentes del vidrio, mientras que a bajas temperaturas, pueden provocar la desvitrificación. Una secuencia apropiada de temperaturas de medida para evitar estos fenómenos es la siguiente: 1450°C, 1400°C, 1350°C, 1300°C, 1250°C, 1200°C, 1150°C, 1100°C y 1050°C.

A cada temperatura se mide el par de rozamiento a tres velocidades de rotación diferentes, durante un tiempo de 10 minutos cada una. Las velocidades se eligen de modo que se aprovecha adecuadamente la escala de medida del par de rozamiento, y

puesto que éste es proporcional a la velocidad, se usan velocidades bajas a viscosidades altas (bajas temperaturas) y viceversa. El intervalo de velocidades de rotación utilizado está entre 1 y 30 rpm. Las pérdidas mecánicas por fricción se consideran despreciables ya que el cociente par/velocidad no varía con la velocidad.

Los viscosímetros de rotación del tipo Searle permiten determinar la viscosidad de acuerdo a la ecuación básica:

$$\eta = f \frac{\tau}{n} \quad (4.2)$$

donde η es la viscosidad, f es el coeficiente del campo de flujo, que depende de la geometría y dimensiones relativas del crisol y el rotor, (el campo de flujo es la distribución espacial de las velocidades de flujo dentro del vidrio fundido), τ es el par de fuerzas aplicado al rotor y n es la frecuencia rotacional del rotor.

El software del equipo permite el cálculo directo de la viscosidad en cada medida. El valor de la viscosidad a cada temperatura se da como el valor medio de tres medidas realizadas a diferentes velocidades de rotación.

Tras completar la medida, el rotor, moviéndose a una velocidad baja, se extrae del crisol de medida. Cuando el crisol y la muestra están fríos se extraen del horno y se procede a la limpieza del crisol para la medida de un nuevo vidrio.

4.2.3.3.3. Ajuste de las curvas viscosidad-temperatura

Los datos de viscosidad obtenidos por ambos métodos se ajustaron empleando la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman, VFT, a través de un cálculo regresivo utilizando todos los valores experimentales de la viscosidad en el intervalo de temperatura estudiado. A partir de este ajuste se obtienen los valores de las constantes de la ecuación VFT, A, B y T_0 , ecuación 4.3.

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (4.3)$$

4.2.4. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

4.2.4.1. Medida de la conductividad eléctrica

Las medidas eléctricas se han realizado por espectroscopía de impedancia compleja (EIC). Las muestras en forma de pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro y

1-3 mm de espesor se obtuvieron por prensado uniaxial de vidrio en polvo ($\phi < 20\mu\text{m}$). La densidad relativa inicial de estas pastillas, medida por el método de Arquímedes con mercurio, oscila entre 0.55 y 0.60.

Las medidas de impedancia se realizaron con un analizador de impedancias modelo Zahner IM5d en un intervalo de frecuencias comprendido entre 0.1Hz y 1MHz según el montaje experimental mostrado en la figura 4.3.

Las muestras se insertan entre dos discos de platino de 12 mm de diámetro y de espesor 1.6 mm. Cada disco se conecta a dos alambres de platino de diámetro 0.35 mm. Para mantener el contacto de los electrodos de platino con la muestra es necesario aplicar durante todo el experimento una pequeña presión que se ejerce con dos tubos de alúmina.

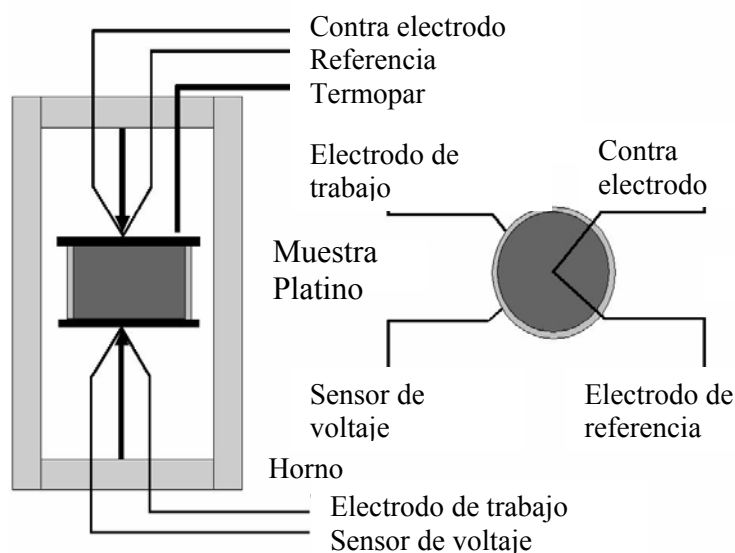


Figura 4.3. Esquema de la célula eléctrica utilizada para las medidas de EIC

Para establecer el contacto con los electrodos las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y se enfriaron a la misma velocidad. Se midió con potencial alterno utilizando una amplitud de 50mV . Todas las medidas se realizaron en un horno eléctrico con un controlador de temperatura EUROTHERM con un error absoluto de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Los valores de impedancia menores de $100\text{M}\Omega$ presentan un error de $\pm 0.5\%$.

Una vez realizado el contacto, las muestras se sometieron a diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento desde 400°C hasta temperaturas próximas a la temperatura de transformación vítrea (T_g) a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, tomándose

un espectro de impedancia cada 40 o 50°C. Los espectros así obtenidos se simularon usando el circuito equivalente más apropiado con el software de simulación Thales, Zhaner Elektrik, Kronach, figura 4.4.

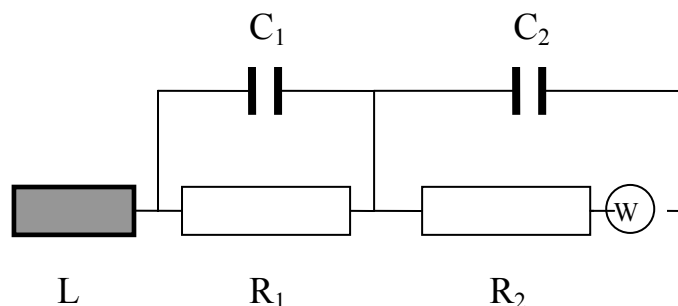


Figura 4.4. Circuito equivalente usado para simular el espectro de impedancia. R_1 : resistencia volumétrica de la muestra, C_1 : capacitancia volumétrica, R_2 : resistencia a la transferencia de electrones, C_2 : capacitancia de la doble capa electroquímica, W : impedancia de Warburg, L : inductancia (debida a la conexión)

En otra serie de experimentos, se midió la impedancia a frecuencia constante calentando las muestras desde $\sim 500^\circ\text{C}$ hasta 850°C a velocidades de calentamiento de 2 y $5^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo la temperatura a 850°C durante 15 horas y enfriando a las mismas velocidades (2 y $5^\circ\text{C}/\text{min}$). La frecuencia constante a la que se llevaron a cabo estos experimentos se obtuvo a partir de los diagramas de impedancia (diagramas de Bode) registrados con anterioridad a temperaturas próximas a T_g . A partir de una cierta frecuencia, el ángulo de fase es $\sim 0^\circ$ y la impedancia es máxima y constante. Se puede afirmar que a partir de esta frecuencia, la muestra se comporta como un resistor puro sin componente capacitiva apreciable.

4.2.4.2. Medida de la permeabilidad

Para la medida de la permeabilidad al oxígeno se prepararon pastillas cilíndricas de ~ 18 mm de diámetro y 2 mm de espesor por prensado uniaxial aplicando una presión de 100 MPa a partir de vidrio en polvo $<20 \mu\text{m}$ ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$). La densidad en verde se sitúa en torno al 64%.

El vitrocerámico final se obtuvo tras un calentamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 900°C , una estabilización a esta temperatura durante 30 minutos y un enfriamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 850°C , manteniéndose esta temperatura durante una hora y enfriándose finalmente a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente.

La densidad relativa de los vitrocerámicos sinterizados fue del 95%. Las muestras se pulieron hasta un espesor de 0.65 mm, comprobándose su estanqueidad tras someter a las mismas a un gradiente de presión de 2-3 atm a temperatura ambiente y confirmar la ausencia de fugas.

La técnica utilizada para la determinación de la permeabilidad al oxígeno del vitrocerámico Mg1.5-55, con gradientes de aire/H₂-H₂O similares a los que se producen en el funcionamiento de las SOFC, está basada en la medida de la actividad del oxígeno en el flujo de gas sobre el lado de permeación de la muestra. El montaje experimental utilizado se muestra en la figura 4.5.

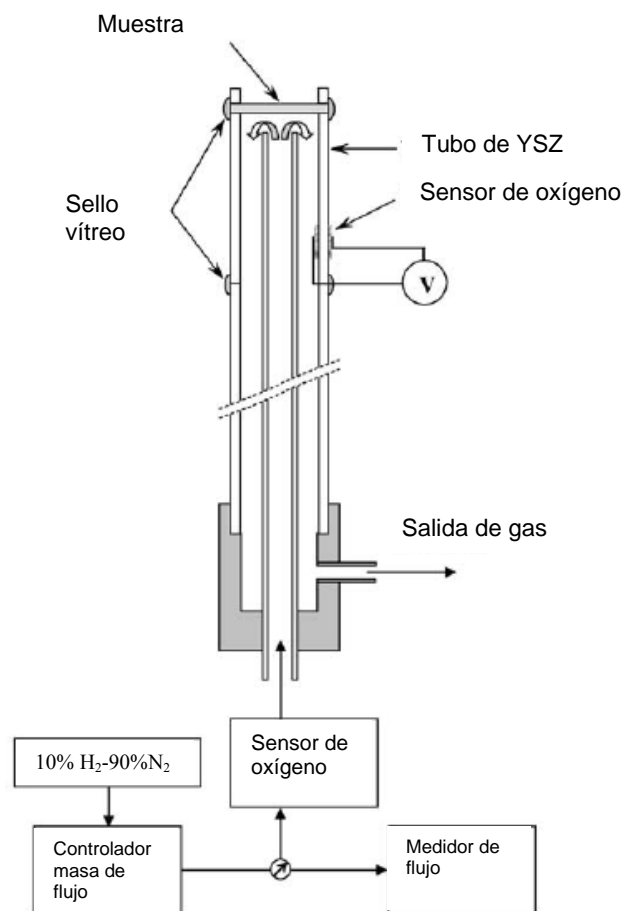


Figura 4.5. Montaje experimental para la medida de la permeabilidad al oxígeno

El equipo se compone un tubo cilíndrico de YSZ; en uno de cuyos extremos se coloca la muestra de vitrocerámico herméticamente sellada y dos sensores de oxígeno, uno en el extremo del tubo de YSZ opuesto a la muestra, y otro interno, cercano a la muestra. Por uno de los extremos del tubo se hace pasar un flujo de 10.3 cm³/min de gas, compuesto por una mezcla de aire/10%H₂-N₂-H₂O. La velocidad de flujo del gas

(V) se controla por medio de un controlador de masa de flujo Bronkhorst a la entrada del tubo y también por un medidor de flujo de película de jabón.

Para medir la fuerza electromotriz (f.e.m.), se expone la parte exterior de la muestra al aire atmosférico ($p_{O_2} = 21$ kPa). La densidad de flujo de permeación del oxígeno (j) a través del vitrocerámico en condiciones estacionarias se calcula según la ecuación 4.4.

$$j = \frac{V}{RT_v S} \frac{p(H_2)_{int} - p(H_2)_{ext}}{2} \quad (4.4)$$

donde T_v es la temperatura que marca el medidor de flujo, S el área de la muestra y, $p(H_2)_{int}$ y $p(H_2)_{ext}$ las presiones parciales de hidrógeno en el interior y en el exterior de la célula de medida, respectivamente.

Por otra parte la presión de hidrógeno se calcula según la ecuación 4.5.

$$p(H_2) = \frac{CP_{total}}{1 + K \times p(O_2)^{1/2}} \quad (4.5)$$

donde C es la fracción volumétrica de las especies que contienen H_2 en el gas inicial (H_2+H_2O) determinada por su composición inicial, P_{total} es la presión total, K es la constante de equilibrio de la reacción de oxidación del H_2 obtenida a partir de cálculos termodinámicos ⁽¹⁵⁵⁾ y $p(O_2)$ la presión parcial de oxígeno en el flujo de gas determinada por el sensor de oxígeno.

La precisión de la técnica de medida se verificó sellando un disco de YSZ, de espesor comprendido entre 3-4 mm, a electrodos de platino poroso en lugar del vitrocerámico y bombeando distintas cantidades de oxígeno en el flujo de gas. Los errores en la determinación del flujo de oxígeno variaron entre 0.1-5%, disminuyendo con el aumento del flujo. Estos errores están causados principalmente por fugas físicas y electrolíticas en el sistema de los sensores de oxígeno. Si se compara con los flujos de permeación de oxígeno descritos anteriormente, las pérdidas globales, bajo condiciones en las que no se bombea dentro del sistema, fueron menores del 3%.

4.2.5. SINTERIZACIÓN

4.2.5.1. Molienda y caracterización de los polvos

Para los ensayos de sinterización de los vidrios seleccionados, se ha utilizado polvo de vidrio con dos distribuciones de tamaño de partícula diferente, con el objetivo de comprobar su influencia en el proceso de sinterización. En este caso, las fracciones de tamaño de partícula fueron $< 20 \mu\text{m}$ y $< 63 \mu\text{m}$. El proceso de molienda, como en el caso de los vidrios de aluminosilicato, se llevó a cabo mediante un molino de bolas utilizando un tarro y bolas de ágata. El tiempo de molienda fue de aproximadamente 4 horas para la obtención del primer tamaño y de aproximadamente media hora para la obtención del segundo. El tamizado se realizó de manera manual utilizando tamices con pasos de luz de 20 y 63 μm , respectivamente. En el primer caso, el tamizado se realizó con la ayuda de agua desionizada para favorecer el proceso. Tras la sedimentación del vidrio en polvo, el agua se eliminó por tratamiento térmico en una estufa a 140°C.

La distribución de tamaño de partícula correspondiente a estas fracciones se determinó por el método de dispersión de luz láser con un Mastersizer S, Malver Instruments Ltd.

4.2.5.2. Microscopía de calefacción (MC)

El proceso de sinterización se ha estudiado utilizando microscopía de calefacción. Se prepararon probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro y $\sim 3\text{mm}$ de altura por prensado manual a partir de vidrio en polvo con tamaño de partícula $< 20 \mu\text{m}$ y $< 63 \mu\text{m}$. Las muestras se depositaron sobre soportes de alúmina ($> 99.5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) y se calentaron hasta 1450°C a velocidades de calentamiento de 2 y 5 °C/min en atmósfera de aire. La temperatura se midió con un termopar Pt/Rh (6/30) en contacto con el soporte de alúmina.

Por otro lado, se han modelizado las cinéticas de sinterización aplicando el modelo de Clusters que permite prever el comportamiento de los vidrios estudiados en aquellos casos en los que los procesos de sinterización y cristalización no son concurrentes. El modelo de *formación de cluster* tiene en cuenta la distribución de tamaño de partícula, la tensión superficial de los componentes de partida y la viscosidad de los vidrios. Dicho modelo se describe detalladamente en el capítulo 7.

4.2.6. CRISTALIZACIÓN

4.2.6.1. Eficiencia de nucleación y temperatura de máxima nucleación

El estudio del mecanismo de cristalización se ha llevado a cabo por ATD y DSC con dos de las composiciones seleccionadas, Zn1.5-50 y Mg1.5-55. Cada composición se estudió con sólo una técnica ya que se pueden obtener resultados comparables con las dos. Además, se utilizaron ambas técnicas para Mg1.5-55 en algunos casos particulares para mostrar la compatibilidad y reproducibilidad de los resultados. A partir de los vidrios en masa obtenidos por fusión, se preparó vidrio en polvo con diferentes tamaños de partícula obtenidos tras un tratamiento de molienda y tamizado: <20 μm , 20-100 μm , 100-500 μm y 500-850 μm . Se eligieron estas fracciones para separar los efectos de cristalización superficial y en volumen. Las fracciones seleccionadas se introdujeron en un desecador hasta su utilización. Cada una de estas fracciones se calentó a una velocidad de 10°C/min hasta la obtención de un pico completo de cristalización. Las cantidades de muestra empleadas fueron de 50 \pm 1 y 30 \pm 1 mg para los experimentos llevados a cabo por ATD y DSC, respectivamente. El estudio del tipo de nucleación se realizó representando la altura del pico (δT)_c frente al tamaño medio de partícula de cada fracción.

Asimismo, se han determinado las temperaturas óptimas de nucleación, definidas como las temperaturas de máxima nucleación, para las dos composiciones mencionadas con tamaño de partícula comprendido entre 500-850 μm . Para la determinación de la doble dependencia tiempo-temperatura del proceso de nucleación, las muestras con tamaño de partícula 500-850 μm se nuclearon *in situ* en el instrumento de ATD o DSC durante 1 hora en el intervalo de temperaturas $T_g + 25^\circ\text{C}$ hasta $T_g + 150^\circ\text{C}$. Las temperaturas de los picos de cristalización se obtuvieron a partir del calentamiento de las muestras en el intervalo de cristalización a 10°C/min. A esta relativamente alta velocidad de calentamiento, se puede considerar que se excluye la posibilidad de crear nuevos núcleos durante el barrido tras el tratamiento isotérmico de nucleación. Las temperaturas de nucleación para la composición Zn1.5-50 oscilan entre 695 y 795°C, mientras que para la composición Mg1.5-55 están en el intervalo entre 750 y 850°C.

Las temperaturas de máxima nucleación se han obtenido representando la evolución de la inversa de la temperatura de máxima cristalización ($1000/T_c$) frente a la

temperatura de nucleación, puesto que Ray y col.⁽¹⁵⁶⁾ demostraron que $1/T_c$ es proporcional a la concentración de núcleos formados.

4.2.6.2. Mecanismo y cinética de cristalización

El estudio del mecanismo y de la cinética de cristalización se ha realizado seleccionando tres tamaños de partícula diferentes, $< 20 \mu\text{m}$, $< 63 \mu\text{m}$ y $500-850 \mu\text{m}$, obtenidos tras el pertinente tratamiento de molienda y tamizado de los vidrios en masa para dos de las composiciones seleccionadas, Zn1.5-50 y Mg1.5-55. Las composiciones se sometieron a un calentamiento a velocidades de 2, 5, 10, 15, 20, 25 y $30^\circ\text{C}/\text{min}$ obteniéndose los correspondientes termogramas.

Kissinger⁽¹⁵⁷⁾, Matusita y Sakka⁽¹⁵⁸⁾ y Marseglia⁽¹⁵⁹⁾ pusieron de manifiesto la relación existente entre la velocidad de calentamiento y la temperatura de máxima cristalización (T_c), a partir de la cual es posible obtener la energía de activación del proceso de cristalización (E_a). Los valores de E_a son indicativos de la tendencia a la cristalización que presentan las muestras. Asimismo, a partir de las expresiones propuestas por estos autores es posible determinar el mecanismo de cristalización de los vidrios en régimen dinámico.

4.2.6.3. Caracterización de fases cristalinas

La determinación cualitativa de las fases cristalinas que aparecen durante la desvitricación de los vidrios se ha realizado por DRXAT. El vidrio en polvo con tamaño de partícula $< 63 \mu\text{m}$ se sometió a un calentamiento térmico simulando el programa térmico de arranque de la pila, figura 4.6. La velocidad de calentamiento fue de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 850°C donde se mantuvo durante 15 horas. La velocidad de enfriamiento fue también de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. A partir de 600°C se registró un difractograma cada 30 o 50°C permitiendo a la muestra estabilizarse térmicamente, tres más durante el tratamiento isotérmico a 850°C (1h, 5h y 15h) y un último difractograma a temperatura ambiente después del enfriamiento.

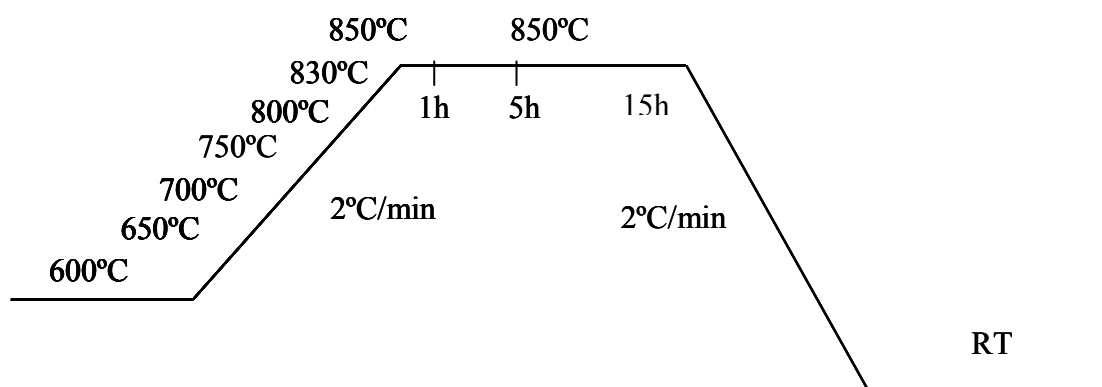


Figura 4.6. Tratamiento térmico para el estudio de la cristalización por DRXAT

El difractómetro utilizado fue un generador Philips 1710, vacío $3\text{-}5 \times 10^{-3}$ bar. Como soporte de las muestras se usaron láminas de platino.

El estudio de la evolución de las fases cristalinas con el tiempo a la temperatura de trabajo de la pila (850°C) se realizó con probetas de vidrio en polvo de tamaño de partícula $<63 \mu\text{m}$ obtenidas por prensado isostático a 200MPa durante un minuto. Al igual que en el caso anterior, las muestras se trataron a una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 850°C , temperatura a la que se fueron retirando a 1 h, 5 h, 100 h, 300 h y 1000 horas. El análisis cualitativo de las fases de los vitrocerámicos resultantes se realizó por DRX de muestras en polvo.

La caracterización microestructural de las fases se ha llevado a cabo por microscopía electrónica de barrido (MEB). Previo al análisis, las muestras fueron sometidas al correspondiente tratamiento de embutido, desbastado, pulido y limpieza. Finalmente, las muestras se recubrieron de una capa de oro para hacerlas conductoras de electrones.

La evolución de las propiedades dilatométricas con el tiempo a 850°C , en particular del coeficiente de expansión térmica (CTE) de las muestras cristalizadas hasta 1000 horas, se ha efectuado por medidas dilatométricas de las probetas resultantes utilizando un dilatómetro diferencial Netzsch Gerätebau modelo 402 EP. Los ensayos se realizaron a una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura máxima de 900°C en aire.

4.2.7. SELLADO

El estudio del proceso de sellado se llevó a cabo por microscopía de calefacción. Como soporte se emplearon distintos materiales, candidatos a utilizarse como interconectores en SOFC. En concreto, se ensayaron tres aleaciones resistentes a la corrosión a alta temperatura, FeCralloy, Crofer 22 y Nicrofer 6025 HT. Los dos primeros son aceros ferríticos basados en aluminio y en cromo, respectivamente, mientras que el Nicrofer 6025 HT es una superaleación de níquel. También se ensayó la circonita estabilizada con itria (8YSZ), material que constituye el electrolito en la gran mayoría de las SOFC de configuración plana.

A partir de los vidrios en polvo con $\phi < 63 \mu\text{m}$ se obtuvieron muestras cilíndricas por prensado manual de dimensiones $\sim 3 \text{ mm}$ de altura y $\sim 3 \text{ mm}$ de diámetro que se depositaron sobre los sustratos antes mencionados. El programa de calentamiento simula el programa térmico de arranque de la pila y consistió en un calentamiento en aire a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 850°C , donde se mantuvo una hora. El enfriamiento se realizó también a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. Tras el tratamiento térmico, la determinación de la calidad de la unión se realizó de manera visual.

A partir de estos ensayos preliminares se realizó la selección de las composiciones y sustratos que ofrecían buena adherencia, y con los cuales, se estudió la compatibilidad química, cuya experimentación se detalla más adelante.

4.2.7.1. Limpieza de los sustratos

Previo a la deposición de los sellos sobre los sustratos, éstos se pulieron con SiC 600 grit y se sometieron al correspondiente tratamiento de limpieza, que en el caso del 8YSZ consistió en un lavado con alcohol etílico y acetona en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Para las placas de acero el protocolo de limpieza fue el siguiente:

1. Cinco minutos en ultrasonidos en la mezcla comercial alcalina cuya composición es 50 P3Emalan0469: 1000 H₂O: 5 P3Emalan5668.
2. Un minuto en agua fría.
3. Un minuto en agua caliente a 60°C .

Una vez extraídas, se secan y se mantienen envueltas en papel de filtro hasta su utilización.

4.2.7.2. Aplicación de los sellos

La deposición de los sellos sobre los sustratos se realizó por dos métodos que se describen a continuación.

4.2.7.2.1. Tecnología de pasta

La pasta a aplicar se prepara mezclando el polvo de vidrio con un aglomerante en presencia de un disolvente orgánico, como por ejemplo etanol.

En este trabajo, a partir de vidrio en polvo con tamaño de partícula $<63 \mu\text{m}$ se preparó una pasta mediante la adición de polivinilbutiral y etanol. La deposición de la pasta sobre la superficie de los sustratos se realizó de forma manual con la ayuda de una espátula.

4.2.7.2.2. Colaje en cinta

El colaje en cinta es una técnica para la producción de láminas finas a partir de suspensiones de polvos con tamaño de grano muy fino. Las suspensiones precursoras son sistemas multicomponentes que contienen: polvo, dispersantes para estabilizar el polvo frente a las fuerzas coloidales, disolventes para disminuir la viscosidad de mezcla y permitir el colaje, aglomerantes que confieren una resistencia en verde suficiente como para que las láminas sean manipuladas sin sufrir daños importantes, y un plastificante para modificar las propiedades del aglomerante.

Estas sustancias interactúan y compiten entre ellas por los sitios de unión en la superficie del polvo. Por esta razón, el orden de adición de los componentes y el tiempo de mezcla resultan variables importantes en el diseño de la suspensión.

En este caso, se han preparado láminas de 0.8 mm de espesor a partir de los vidrios seleccionados ($\phi < 20 \mu\text{m}$), a partir de suspensiones orgánicas con un contenido de sólidos del 60% en peso siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Una disolución formada por 0.3 g de ácido cítrico (dispersante) (1% en peso referido al % en sólidos) y 20 g de disolvente orgánico, formado por la mezcla azeotrópica de metilisobutilcetona (MIBK), ciclohexanona (CHN) y metiletilcetona (MEK) se adiciona, bajo agitación, a 30 g de vidrio en polvo contenidos en un vaso de precipitados. La suspensión así formada se agita durante aproximadamente 1 minuto en ultrasonidos, añadiendo posteriormente una mezcla (10% en peso referido al % en sólidos) formada por 1.5 g de aglomerante (polivinilbutanal, PVB) y 1.5 g de plastificante, obtenido de la mezcla 1:1 de 0.75g de polietilenglicol (PEG) y 0.75g de

bencilbutilphtalato (BBT). La suspensión se agita en ultrasonidos hasta su homogeneización.

Las suspensiones se añaden al depósito del dispositivo de colaje en cinta, compuesto por dos cuchillas (Doctor Blade) y a partir del cual se obtienen las láminas de espesor variable según se muestra en la figura 4.7, desplazando el dispositivo sobre la mesa de trabajo cubierta por una lámina de polipropileno.

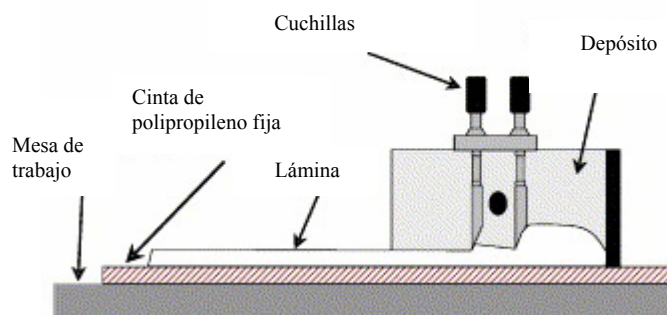


Figura 4.7. Esquema del equipo de colaje en cinta

Una vez obtenida la cinta, se deja secar al aire a temperatura ambiente eliminándose el disolvente orgánico. Las láminas resultantes poseen un espesor final en torno a $400\ \mu\text{m}$. La figura 4.8 muestra la cinta obtenida para la composición Mg1.5-55. La deposición de la cinta sobre la superficie de los sustratos seleccionados se realizó de forma manual tras el corte de las cintas al tamaño adecuado.



Figura 4.8. Cinta de vidrio para la composición Mg1.5-55

4.2.7.3. Tratamientos térmicos de sellado

Una vez realizados los correspondientes sándwiches 8YSZ/sello/8YSZ y acero/sello/acero se llevó a cabo el tratamiento térmico de sellado en un horno eléctrico, consistente en un calentamiento a una velocidad de 2°C/min hasta 850°C manteniéndose dicha temperatura durante una hora y aplicando al mismo tiempo una presión de ~ 3 g/cm² sobre los sándwiches.

4.2.8. ESTUDIOS DE COMPATIBILIDAD QUÍMICA

Se ha estudiado la reactividad química entre los materiales candidatos a formar el interconector y el electrolito con los vitrocerámicos seleccionados tanto en atmósfera oxidante como reductora, típicas del ánodo y cátodo respectivamente, y en las condiciones térmicas de funcionamiento de la pila. En concreto, se han seleccionado los aceros FeCralloy y Crofer 22, 8YSZ y las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-55.

4.2.8.1. Tratamientos térmicos

Para el seguimiento de la evolución del proceso de corrosión en atmósfera oxidante, los sándwiches obtenidos tras el sellado se trataron a 850°C en el mismo horno de sellado, durante distintos tiempos de tratamiento: 1 h, 100 h, 300 h y 1000 horas.

Los ensayos de compatibilidad química en atmósfera reductora (90N₂/H₂/H₂O), consistieron en un único tratamiento térmico a 850°C durante 300 h. El flujo de gases durante todo el ensayo fue de 4 L/h.

4.2.8.2. Caracterización de la interfase y perfiles de concentración

La caracterización de la superficie de los aceros, de las interfases de las secciones transversales sello/acero y sello/8YSZ, así como la determinación de los perfiles de concentración de los principales componentes de los aceros, de la 8YSZ y de los sellos hasta una distancia de 40 µm a cada lado de la interfase se han realizado por MEB y EDAX. Este estudio junto a una serie de cálculos teóricos realizados con el programa termodinámico HSC Chemistry 4.0 software (Outokumpu) y el SSVB3-SGTE Substance Database, (Version 3.1 2001/2002) han permitido establecer las reacciones termodinámicamente favorables que se producen en la interfase a la temperatura de trabajo de la pila (850°C).

4.2.8.3. Estabilidad frente al ciclado térmico

La estabilidad de la unión frente al ciclado térmico, simulando los ciclos de arranque y parada que experimentan las SOFC, se ha evaluado visualmente y por MEB a partir de sellos tratados a 850°C durante 300 h. Estos sellos se sometieron a 10 ciclos térmicos consistentes en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 850°C a una velocidad de 2°C/min, una estabilización a 850°C durante una hora y un enfriamiento hasta temperatura ambiente a 2°C/min. El ciclado térmico se llevó a cabo en un horno eléctrico.

Capítulo 5

Sistema RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ (R = Ca, Mg, Zn)

5.1. INTRODUCCIÓN

En la revisión bibliográfica realizada sobre los materiales vítreos y vitrocerámicos propuestos para el sellado de SOFC, destacan los trabajos de Conradt y col.^(105,160) sobre vitrocerámicos del sistema RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ (R= Ca, Mg). Estos vitrocerámicos, con pequeñas adiciones de otros componentes minoritarios, como V₂O₅ para disminuir la tensión superficial o CoO para mejorar la adhesión con los aceros, cubren gran parte de los requerimientos exigidos al material de sellado.

Teniendo en cuenta las buenas propiedades del sistema RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ y los criterios de selección de composiciones descritos en el capítulo 2, se llevó a cabo un estudio preliminar con el objeto de seleccionar el sistema definitivo. En particular, se eligieron tres vidrios pertenecientes a los sistemas RO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ siendo R = Ca, Mg, Zn y un cuarto vidrio del sistema BaO-Al₂O₃-SiO₂, procurando que las composiciones estuvieran dentro del campo primario de cristalización de las fases de silicato de bario, cuyos coeficientes de dilatación térmica están entre 12-14x10⁻⁶ K⁻¹. Las composiciones carecen de iones alcalinos que podrían afectar a la conductividad eléctrica, así como contaminar el cátodo por evaporación de cromo, que generalmente forma parte del interconector. La cantidad de Al₂O₃ no excedió del 5% molar, con el objetivo de no aumentar demasiado la viscosidad del vidrio.

El vidrio se aplica generalmente sobre las superficies a sellar en forma de polvo mezclado con un aglomerante. La formación del vitrocerámico implica la sinterización de los polvos de vidrio, seguido por la cristalización a mayor temperatura.

Una de las principales dificultades para el sellado es la consecución de materiales de alta densidad y baja porosidad, puesto que en muchos casos puede producirse una concurrencia entre los procesos de sinterización y cristalización originando materiales porosos y heterogéneos⁽¹⁶¹⁾. Durante la sinterización por flujo viscoso⁽¹⁶²⁾ la viscosidad del vidrio va disminuyendo conforme aumenta la temperatura, lo que facilita el transporte de materia entre los granos de vidrio a través de la fase líquida. Como consecuencia, el compacto poroso contrae hasta alcanzar una densidad final elevada. Sin embargo, si la cristalización comienza antes de que haya finalizado la sinterización, inhibe el desarrollo de la misma impidiendo que se alcancen densidades finales elevadas.

Los estudios preliminares se han centrado en la caracterización de las propiedades térmicas por dilatometría y en el estudio de los procesos de sinterización y

crystalización, y su influencia sobre las propiedades térmicas. El proceso de sinterización se caracterizó por microscopía de calefacción (MC) y a través de medidas de la densificación de las probetas tras los correspondientes tratamientos térmicos. El proceso de cristalización e identificación de las fases formadas se ha realizado mediante análisis térmico diferencial (ATD) y difracción de rayos X (DRX).

5.2. PROPIEDADES DILATOMÉTRICAS

En la tabla 5.1 se presentan los valores de T_g , T_R y α entre 50 y 700°C para los cuatro vidrios originales y los correspondientes vitrocerámicos obtenidos tras un tratamiento térmico a 900°C durante 10 horas.

Tabla 5.1. Propiedades dilatométricas de los vidrios originales y de los vitrocerámicos finales obtenidos tras un tratamiento térmico a 900°C durante 10 horas

Composición (% molar)	T_g (°C)	T_R (°C)	$\alpha_{50-700^\circ\text{C}}$ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Vidrio	$\alpha_{50-700^\circ\text{C}}$ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Vitrocerámico
V1-Ca 50SiO ₂ . 5Al ₂ O ₃ . 30BaO. 15 CaO	716±2	767±5	10.2±0.1	9.7±0.1
V2-Mg 50SiO ₂ . 5Al ₂ O ₃ . 30BaO.15 MgO	719±2	763±5	8.3±0.1	9.6±0.1
V3-Zn 50SiO ₂ . 5Al ₂ O ₃ . 30BaO. 15 ZnO	692±2	743±5	10.6±0.1	10.7±0.1
V4 50SiO ₂ . 5Al ₂ O ₃ . 45BaO	709±2	754±5	10.7±0.1	10.9±0.1

Las figuras 5.1 a-d representan las curvas dilatométricas de los vidrios originales y de los vitrocerámicos tras el tratamiento térmico a 900°C durante 10 horas.

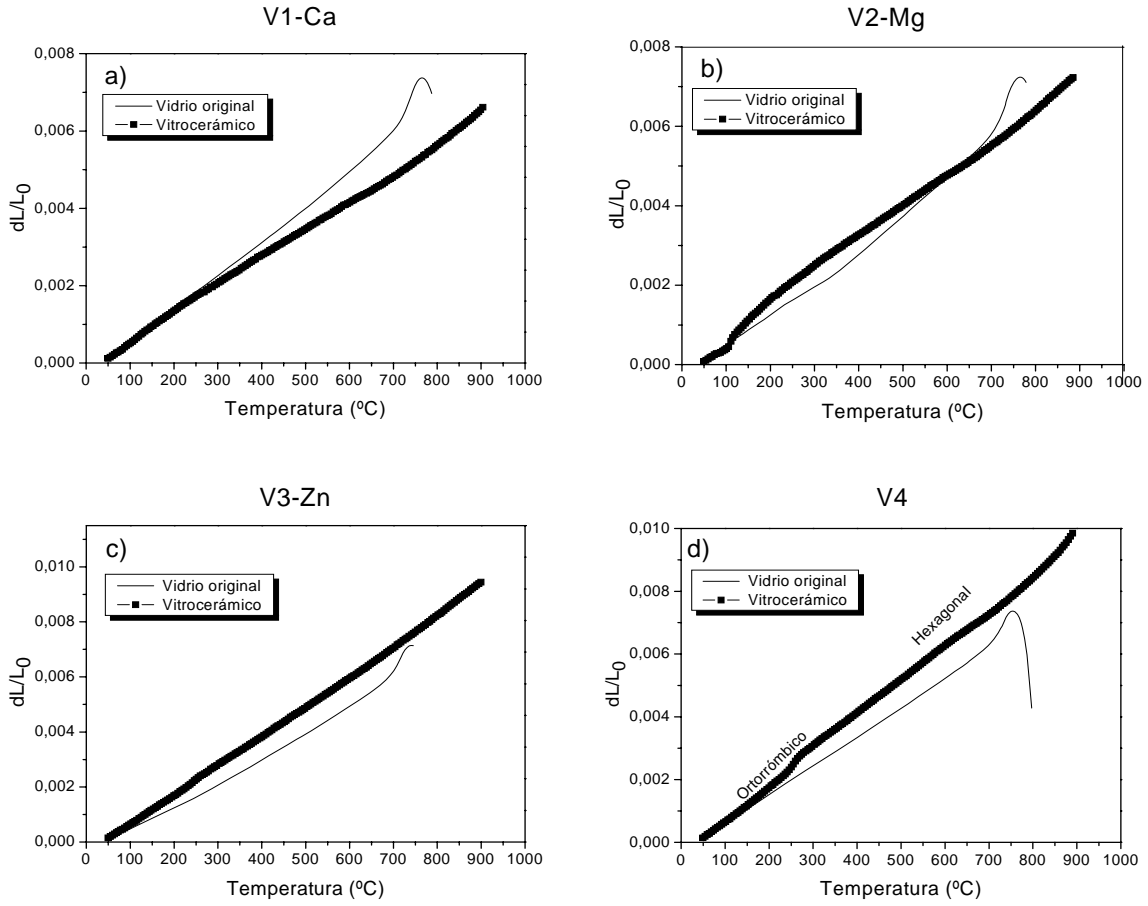


Figura 5.1. Expansión térmica de los vidrios originales y de los vitrocerámicos: a) V1-Ca, b) V2-Mg, c) V3-Zn y d) V4

Se aprecia que la sustitución de un 15% molar de BaO por CaO, MgO y ZnO (vidrios V1-Ca, V2-Mg y V3-Zn) no origina variaciones importantes en los valores de T_g ni en T_R con respecto a V4, observándose un ligero aumento de ambas temperaturas en V1-Ca y V2-Mg y un ligero descenso en V3-Zn. El valor de α apenas varía para V1-Ca y V3-Zn, mientras que para V2-Mg sí se observa una disminución del 20%.

Los valores de α de los vitrocerámicos son muy similares a los de los vidrios originales en las composiciones V3-Zn y V4, con diferencias entre el 5 y el 10% para V1-Ca y V2-Mg.

En la figura 5.2 se muestran los difractogramas de DRX de las muestras tratadas a 900°C durante 10 horas. Se observa un predominio de fases comunes en las muestras V1-Ca, V2-Mg y V4 como los silicatos de bario $Ba_5Si_8O_{21}$ y $BaSi_2O_5$, y la celsiana $BaAl_2Si_2O_8$. Sin embargo, en la muestra V3-Zn también aparece $BaSiO_3$.

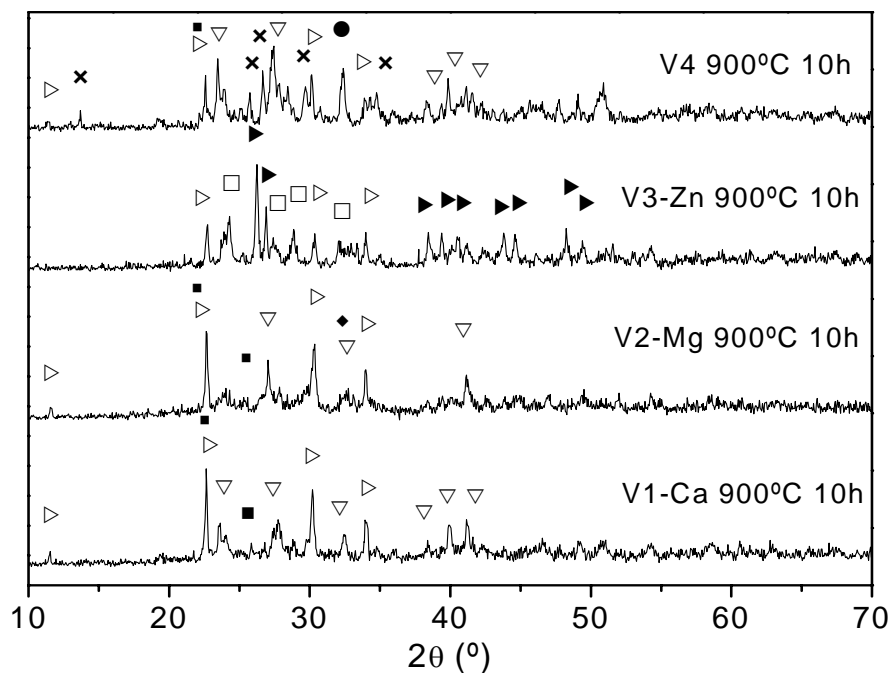


Figura 5.2. Difractogramas de los vitrocerámicos obtenidos tras el calentamiento a 900°C durante 10 horas. Velocidad de calentamiento 5°C/min. ▷ Celsiana ($BaAl_2Si_2O_8$); ✕ Hexacelsiana ($BaAl_2Si_2O_8$); ■ Silicato de Bario ($BaSi_2O_5$); ▽ Silicato de Bario ($Ba_5Si_8O_{21}$); □ Silicato de Bario ($Ba_2Si_3O_8$); ● Silicato de Bario y Aluminio ($Ba_3Al_2Si_3O_{12}$); ► Silicato de Bario ($BaSiO_3$)

La creación de puntos de discontinuidad reticular y la consiguiente disminución de la cohesión a que da lugar la entrada en el vidrio de óxidos modificadores, se traduce en un aumento del coeficiente de dilatación, que será tanto mayor cuanto más elevada sea la proporción de óxidos modificadores incorporados, y que va acompañado de una disminución de las temperaturas de transformación y reblandecimiento. Para una misma concentración molar, el valor del coeficiente aumenta al disminuir la atracción electrostática entre los cationes y los oxígenos reticulares o, lo que es lo mismo, a medida que decrece la intensidad de campo de los iones modificadores.

La explicación de las variaciones de las propiedades térmicas de los vidrios puede deducirse por tanto, a partir de las variaciones de la composición de los vidrios y de las modificaciones que éstas provocan en la estructura vítrea.

El BaO es un óxido cuyo catión posee un valor de intensidad de campo pequeño (0.23), definido como la relación entre la carga del catión Ba^{2+} y su radio iónico, Z/r^2 . La introducción de BaO en la red de sílice provoca la rotura de enlaces Si-O-Si, creando numerosos puntos de discontinuidad y disminuyendo la rigidez de la estructura vítrea, lo

cual se traduce en un aumento del coeficiente de dilatación. La sustitución de parte del BaO por óxidos con intensidades de campo similares, como CaO (0.27), no produce cambios importantes en las propiedades dilatométricas, como se observa en este caso. La intensidad de campo del Mg²⁺ es 0.45 por lo cual, la sustitución de BaO por MgO debería dar lugar a un fortalecimiento de la red vítrea, y a un aumento de T_g y T_R y a la disminución del CTE, como se verifica en los datos experimentales.

En cuanto a la sustitución parcial de BaO por ZnO (V3-Zn), las propiedades dilatométricas son similares a V4, aún cuando la intensidad de campo del catión Zn²⁺ es 0.39.

El coeficiente de dilatación de los materiales vitrocerámicos depende de las fases cristalinas formadas y de la composición y proporción de la fase vítrea remanente ⁽¹⁶³⁾. Los menores coeficientes de dilatación obtenidos para las muestras tratadas térmicamente V1-Ca y V2-Mg en comparación con V3-Zn y V4 pueden explicarse atendiendo a los difractogramas de la figura 5.2. Tanto en V1-Ca como en V2-Mg una de las fases predominantes es BaAl₂Si₂O₈, la cual, en su forma polimórfica celsiana presenta un $\alpha_{20-1000^{\circ}\text{C}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁶³⁾, mientras que en V3-Zn y V4 las fases principales son silicatos de bario con $\alpha_{20-800^{\circ}\text{C}} \sim 12-14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁰⁵⁾.

Un aspecto importante a considerar es la presencia de fase BaAl₂Si₂O₈ en su forma polimórfica hexacelsiana ($\alpha_{300-1000^{\circ}\text{C}} \sim 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Durante el tratamiento a 900°C durante 10 horas tanto la celsiana monoclinica como la hexacelsiana cristalizan en V4. La hexacelsiana es la fase de alta temperatura y es termodinámicamente estable por encima de 1590°C. No obstante, una vez formada, puede existir en estado metaestable en todo el intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente. Una característica importante de la hexacelsiana es la rápida y reversible transformación estructural que sufre desde la forma ortorrómbica, que prevalece por debajo de 300°C, a la forma hexagonal, que aparece en torno a 300°C ⁽¹⁶⁴⁾ y que va acompañada de una expansión en volumen de aproximadamente un 8%. Este fenómeno se pone de manifiesto en la figura 5.1 d, donde se observa en la muestra V4 en torno a 270°C, un brusco aumento de la expansión térmica. Este fenómeno provocaría microgrietas en el vitrocerámico durante los ciclos térmicos que se producen en el funcionamiento de una SOFC.

A partir de estos resultados, se comprueba que las fases de silicato de bario presentan coeficientes de dilatación apropiados descartándose los silicatos de bario y aluminio en sus formas polimórficas celsiana y hexacelsiana.

5.3. SINTERIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN

El estudio de la interacción de los procesos de sinterización y cristalización se ha realizado mediante un método fácil y sencillo que combina los datos obtenidos por microscopía de calefacción (MC) y ATD, lo que permite un importante ahorro de tiempo y muestra. Para confirmar los resultados también se ha seguido el proceso de densificación de las distintas probetas tratadas térmicamente según la figura 4.1 en 4.1.4, mediante la medida de la densidad por el método de Arquímedes en Hg

La figura 5.3 muestra la variación del área y de la altura de las muestras en función de la temperatura, medida por MC, y se señalan las temperaturas de comienzo de sinterización (T_{FS}) y de máxima sinterización (T_{MS}). La temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de cristalización, T_c , obtenidas por ATD, también se indican en la figura.

La tabla 5.2 recoge las temperaturas características determinadas por las dos técnicas. T_X es la temperatura de comienzo de cristalización también obtenida por ATD

Tabla 5.2. Temperaturas de los procesos de sinterización y cristalización ($^{\circ}C$)

Vidrio	T_{FS}	T_{MS}	T_X	T_c
V1-Ca	760	862	960	1010
V2-Mg	775	862	930	970
V3-Zn	755	838	905	940
V4	755	860	1 ^{er} pico	2 nd pico
			865	955
			880	990

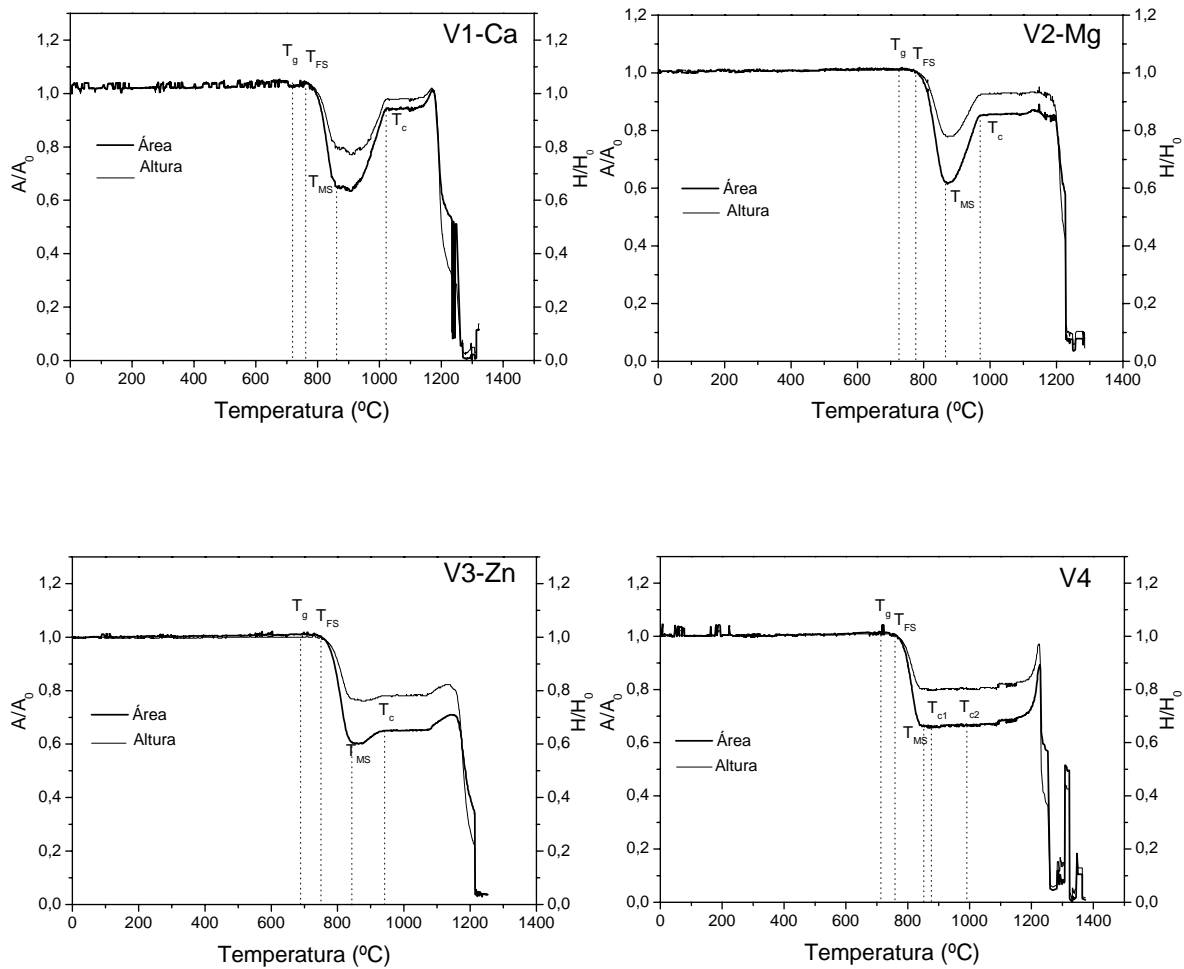


Figura 5.3. Variación del área y altura de las muestras V1-Ca, V2-Mg, V3-Zn y V4 en polvo obtenidas por MC. Velocidad de calentamiento 5°C/min

Las temperaturas de inicio del proceso de sinterización varían desde los 755°C para V3-Zn y V4 hasta los 775°C para V2-Mg, mientras que el final del mismo ocurre a 838°C para V3-Zn y en torno a 860°C para el resto de composiciones estudiadas.

Tras alcanzar la máxima densificación ($A/A_0 \sim 0.6$) las composiciones muestran dos comportamientos diferentes. Las muestras V1-Ca y V2-Mg sufren una importante expansión ($\sim 30\%$) desde 900°C hasta aproximadamente 1000°C y 970°C respectivamente, temperaturas coincidentes con la temperatura de cristalización, a partir de la cual la muestra deja de expandir, permaneciendo invariable con la temperatura. Sin embargo, las muestras V3-Zn y especialmente V4, apenas muestran signos de expansión tras alcanzar la máxima densificación. A temperaturas más elevadas, las muestras funden alcanzando el punto de fluencia en torno a 1245°C.

La figura 5.4 representa comparativamente los resultados de densidad obtenidos por MC y mediante el método de Arquímedes con probetas más grandes prensadas isostáticamente y tratadas térmicamente de forma secuencial en un horno eléctrico, figura 4.1. en 4.1.4.

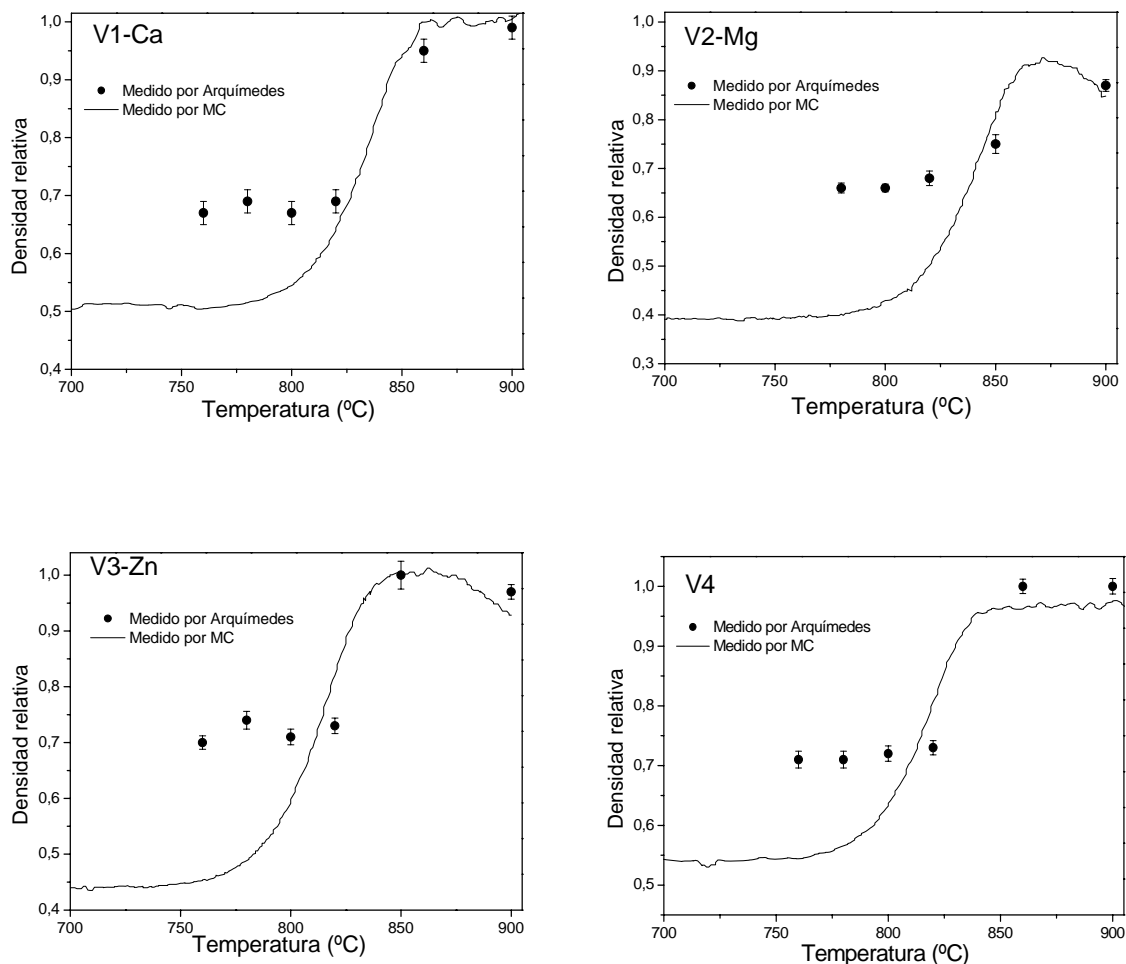


Figura 5.4. Densidad relativa en función de la temperatura de V1-Ca, V2-Mg, V3-Zn y V4 obtenida por MC y por medidas directas de densidad de muestras tratadas térmicamente

A pesar de la aparente diferencia inicial, causada por la mayor densidad en verde de la que parten las muestras prensadas isostáticamente, se observa una buena correspondencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos. Las densidades finales a 900°C son similares a las teóricas, a excepción de V2-Mg que presenta una $\rho_r \sim 0.89$. No obstante, la densidad relativa de las probetas tras el tratamiento isotérmico a 900°C 24 horas, medidas por el método de Arquímedes disminuye de manera importante para V1-Ca ($\rho_r=0.51$) y V2-Mg ($\rho_r=0.58$), mientras para V3-Zn ($\rho_r=0.9$) y

V4 ($\rho_f = 0.87$) el descenso resulta menos acusado. Este resultado corrobora los resultados obtenidos por MC (figura 5.3), en los que se aprecia una fuerte expansión a partir de $\sim 900^\circ\text{C}$ para V1-Ca y V2-Mg.

En la figura 5.5 se representa la evolución de la cristalización de las muestras tratadas térmicamente según el tratamiento térmico descrito. Se observa un predominio de silicatos de bario, de silicato de bario y aluminio en su forma polimórfica celsiana, y un silicato de bario y zinc ($BaZnSiO_4$) para V3-Zn.

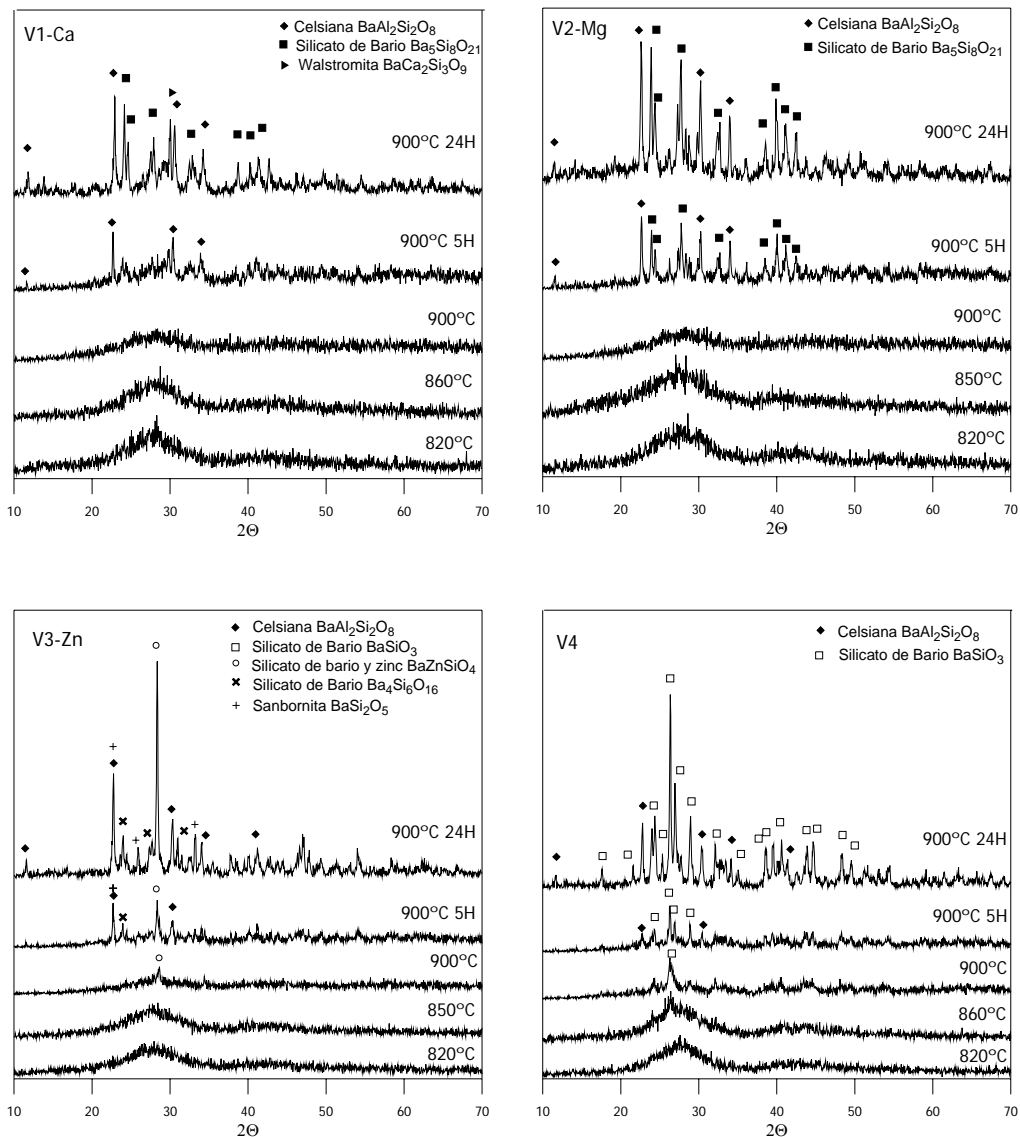


Figura 5.5. Difracción de rayos X de los vidrios estudiados en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico

El estudio de los procesos de sinterización y cristalización por MC y ATD muestra que para ninguna de las composiciones estudiadas se produce una concurrencia

de ambos fenómenos, lo que en principio posibilita que las muestras sintericen completamente hasta densidades relativas próximas a la unidad. El vidrio V4 ($d = 3.92 \text{ g/cm}^3$) no muestra una cristalización detectable por debajo de 860°C . El metasilicato de bario (BaSiO_3) ($d = 4.44 \text{ g/cm}^3$) es la principal fase cristalina, junto con $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d = 3.29 \text{ g/cm}^3$). Este vidrio alcanza la máxima densificación a 900°C (densidad relativa = 0.99), pero tras 24 horas a esta temperatura tiene lugar una expansión y su densidad relativa disminuye hasta 0.83. La cristalización de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ con menor densidad que el vidrio en masa y/o la evolución de gas durante la cristalización origina esta expansión.

La cristalización del vidrio V1-Ca ($d = 3.57 \text{ g/cm}^3$), aparece después de 5 horas a 900°C y los vidrios de Mg, V2-Mg ($d = 3.67 \text{ g/cm}^3$) y de Zn, V3-Zn ($d = 3.74 \text{ g/cm}^3$) dan resultados similares, aunque en el último caso se detecta la cristalización de BaZnSiO_4 a 900°C .

Los vidrios con Ca y Mg tratados a 900°C durante 24 horas presentan $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ ($d = 3.92 \text{ g/cm}^3$) y $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d = 3.29 \text{ g/cm}^3$) como fases principales. Nuevamente, la baja densidad de esta última junto con la evolución de gas durante la cristalización parecen responsables de la gran expansión observada por MC a temperaturas en torno a 900°C , figura 5.3 a-b. La máxima densidad relativa alcanzada para V1-Ca a 900°C es de 0.99, disminuyendo hasta 0.51 tras 24 horas a esta temperatura. El V2-Mg presenta un comportamiento similar.

El vidrio con Zn contiene BaZnSiO_4 ($d = 4.71 \text{ g/cm}^3$) como fase principal junto con $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. La máxima densidad relativa alcanzada por este vidrio a 900°C es de 0.97, con una ligera expansión tras 24 horas (densidad relativa = 0.90), lo que pone de manifiesto un buen comportamiento sinterización/cristalización.

El proceso de cristalización de los vidrios estudiados tiene lugar a temperaturas muy elevadas, bastante mayores que los 850°C de temperatura de trabajo de la SOFC. Idealmente, el proceso de cristalización debería comenzar en torno a esta temperatura para asegurar la rigidez del sello durante la operación de la pila.

Por otra parte, la aparición de fases cristalinas relacionadas con la presencia de Al_2O_3 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) da lugar a expansiones indeseables para el sellado.

5.4. CONCLUSIONES

Las propiedades dilatométricas de los vidrios iniciales satisfacen en general los requerimientos formulados, a excepción del V2-Mg cuyo coeficiente de dilatación térmica resulta demasiado bajo. Tras el tratamiento térmico del vidrio en polvo a 900°C durante 10 horas los vidrios desvitrifican, observándose la precipitación de distintas fases que corresponden a distintos silicatos de bario y silicatos de bario y aluminio en sus distintas formas polimórficas. La precipitación de celsiana y hexacelsiana resultan perjudiciales para la consecución de un sello mecánicamente estable, debido a dos factores. Por un lado, el coeficiente de expansión térmica excesivamente bajo de la celsiana ($\alpha_{20-1000^{\circ}\text{C}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), y por otro que la presencia de hexacelsiana en los vitrocerámicos finales genera una expansión volumétrica importante en torno a 300°C, como consecuencia de la transformación desde la forma ortorrómbica a la forma hexagonal. Puede afirmarse por tanto que, aunque el coeficiente de expansión térmica de los vitrocerámicos obtenidos tras el tratamiento térmico a 900°C durante 10 horas estén dentro del intervalo apropiado ($9.5-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), la precipitación de celsiana y hexacelsiana es indeseable ya que representa un peligro para la estabilidad mecánica del sistema.

Por otra parte, durante el proceso de cristalización de BaAl₂Si₂O₈, con menor densidad, tiene lugar un proceso de expansión que puede generar tensiones y producir la rotura del sello.

Otro inconveniente de la utilización de alúmina en la composición de los vidrios es su papel como inhibidor de la cristalización. Los vidrios estudiados, como se observa por ATD, comienzan a desvitrificar a temperaturas superiores a 900°C (excepto V4 donde se aprecia un primer pico de cristalización a 865°C). Asimismo, las temperaturas de final del proceso de sinterización exceden los 850°C para tres de los cuatro vidrios. Dado que la tendencia actual es reducir la temperatura de operación de las pilas SOFC utilizando la configuración plana soportada en el ánodo, las temperaturas de densificación hasta 800-850°C obtenidas son demasiado elevadas. Así, el resultado más relevante de este trabajo preliminar es que debe evitarse la utilización de alúmina como materia prima en los sistemas de sellado. Por otra parte, y teniendo en cuenta los estudios de Conradt (Institut für Gesteinshüttenkunde RWTH, Aachen) en el sistema RO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ (R = Ca), se ha seleccionado el sistema RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) como sistemas de partida para el diseño, obtención y caracterización de nuevos

materiales vitrocerámicos para el sellado de pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC).

Capítulo 6

El sistema RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn)

6.1. INTRODUCCIÓN

Se ha propuesto una nueva familia de vitrocerámicos en los sistemas ternarios RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn) como posibles candidatos para sellar SOFC, teniendo en cuenta los criterios de selección señalados en el capítulo 2 y los resultados del trabajo preliminar del capítulo 5. El primer paso para confirmar su idoneidad implica la determinación de la región de formación de vidrio de ambos sistemas, identificando las áreas composicionales con las mejores propiedades potenciales para satisfacer los requerimientos térmicos o dilatométricos. La aptitud para la formación de vidrio es la tendencia que poseen las sustancias a vitrificar desde el fundido durante el enfriamiento y ha sido objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales.

Apenas existen datos en la literatura sobre los límites de la región de formación de vidrio para el sistema ternario MgO-BaO-SiO₂ y solamente se han encontrado nueve composiciones que determinan el límite inferior de dicha región reflejada en figura 6.1 por la línea discontinua de color rojo. En la identificación de esta región, Imaoka y Yamazaki ⁽¹⁶⁵⁾ fundieron pequeñas cantidades de mezcla (1/80 mol) entre 1700 y 1800°C enfriando el fundido en aire.

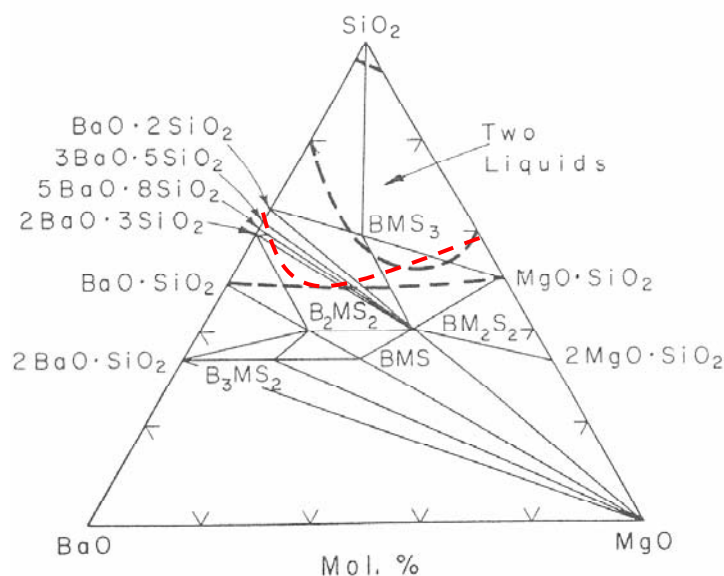


Figura 6.1. Límite inferior de la región de formación de vidrio en el sistema MgO-BaO-SiO₂ determinada por Imaoka y Yamazaki (línea discontinua en rojo) ⁽¹⁶⁵⁾

La figura 6.1 muestra los triángulos de compatibilidad y los campos primarios de cristalización contenidos en el diagrama ternario BaO-MgO-SiO₂ pero no proporciona información sobre las líneas y puntos eutécticos. Por el contrario, sí se han estudiado los diagramas binarios BaO-SiO₂ y Mg-SiO₂ ⁽¹⁶⁶⁾, figura 6.2.

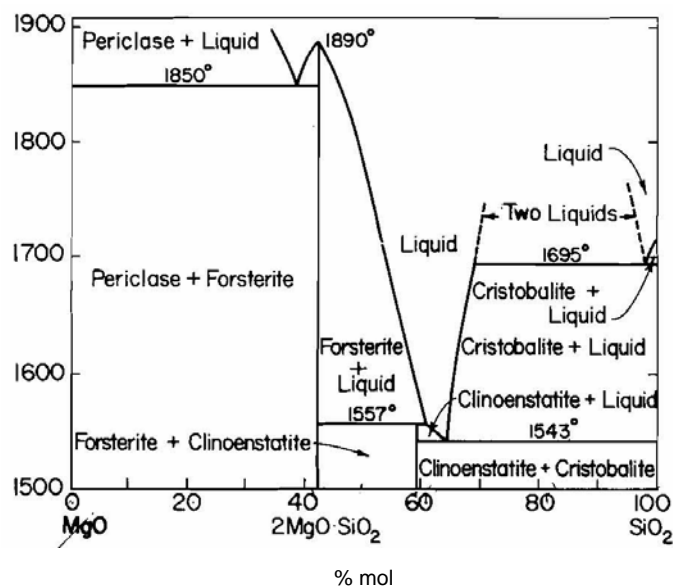
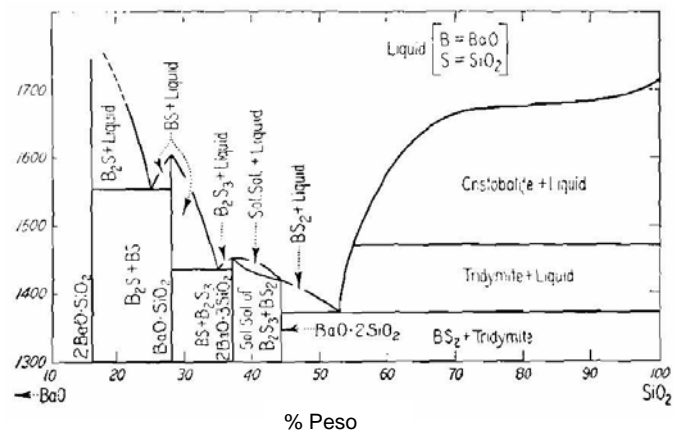


Figura 6.2. Diagramas de equilibrio de fases de los sistemas BaO-SiO₂ y MgO-SiO₂

Cleek y Babcock determinaron la región de formación de vidrio del sistema ZnO-BaO-SiO₂ fundiendo 500 g de mezcla por debajo de 1500°C ⁽¹⁶⁷⁾, figura 6.3. No se intentó modificar las condiciones experimentales, fundiendo a mayores temperaturas y/o enfriando a velocidades mayores para evitar desvitrificaciones.

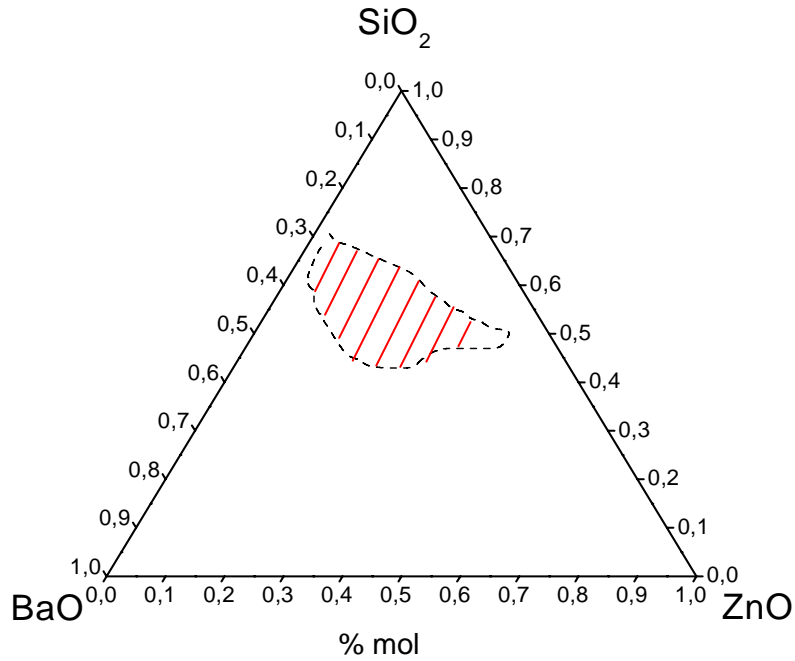


Figura 6.3. Región de formación de vidrio en el sistema ZnO-BaO-SiO₂ determinada por Cleek y Babcock⁽¹⁶⁷⁾

El diagrama de equilibrio de fases del sistema ZnO-BaO-SiO₂ no se ha estudiado, y por tanto no se dispone de información sobre los procesos de cristalización y separación de fases en este sistema, aunque se puede obtener información de los binarios BaO-SiO₂ y ZnO-SiO₂⁽¹⁶⁶⁾, figura 6.4.

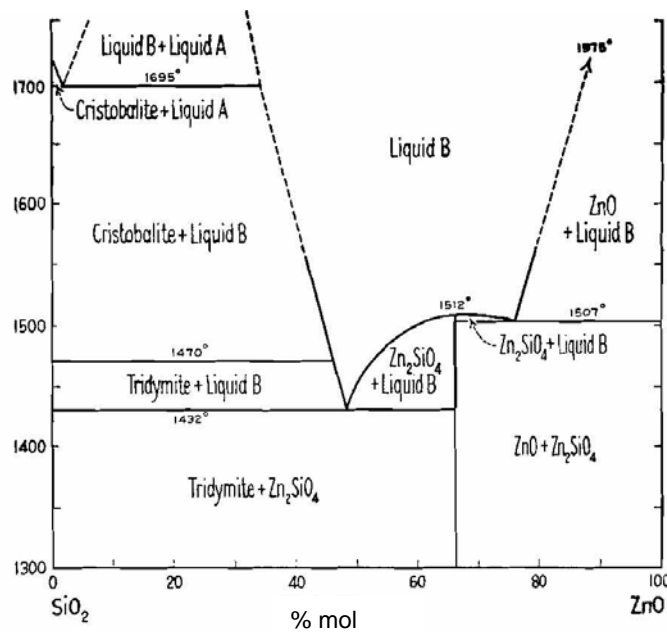


Figura 6.4. Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZnO-SiO₂

Los materiales vitrocerámicos se producen por cristalización controlada del material vítreo, o a través de la sinterización de polvo de vidrio. En este último caso, los procesos de sinterización y cristalización pueden afectarse mutuamente influyendo considerablemente en la densidad final del material. Por tanto, el estudio de las cinéticas de los procesos de sinterización y cristalización es necesario para la optimización de las condiciones de procesamiento para la obtención final de sellos densos y homogéneos.

En esta tesis doctoral, se ha aplicado un método rápido y sencillo para seguir el proceso de sinterización/cristalización de las distintas composiciones seleccionadas, consistente en la combinación de dos técnicas termoanalíticas como el análisis térmico diferencial (ATD) y la microscopía de calefacción (MC). El empleo conjunto de estas dos técnicas ha permitido establecer un criterio empírico útil para caracterizar la tendencia a sinterizar. La aplicación de este criterio junto con las propiedades dilatométricas han sido la base para la selección de las composiciones con mejores propiedades para el sellado de SOFC. Con estas composiciones se ha proseguido el estudio y verificación de los restantes requerimientos, como por ejemplo el carácter de aislante eléctrico y la compatibilidad y estabilidad química frente al electrolito y el interconector.

6.2. ZONAS DE FORMACIÓN DE VIDRIO

Un objetivo específico de este trabajo ha sido determinar las zonas de formación de vidrio de los sistemas MgO-BaO-SiO₂ y ZnO-BaO-SiO₂ con el objetivo de encontrar composiciones con propiedades adecuadas para el sellado de SOFC. Los factores que gobiernan la determinación experimental de la zona de formación de vidrio son la cantidad de muestra utilizada, la máxima temperatura alcanzada y la velocidad de enfriamiento. En este trabajo se han utilizado muestras de 0.75 g de mezcla vitrificable, prensadas uniaxialmente a 1MPa.cm⁻² y fundidas sobre láminas de platino a una temperatura de fusión de 1650°C durante 2 horas en un horno eléctrico, enfriándose durante el colado con chorro de aire frío. Cada composición se fundió por triplicado como se describe detalladamente en el capítulo 4, apartado 4.2.1.

La figura 6.5 muestra la localización de las composiciones fundidas y la región de formación de vidrio del sistema MgO-BaO-SiO₂. Tras el enfriamiento se distinguieron tres estados finales: vítreo, caracterizado por la obtención de vidrios transparentes y representado en la figura por círculos llenos, parcialmente cristalino,

caracterizado por la obtención de fundidos semiopacos o translúcidos, representado en la figura por cuadrados vacíos, y cristalino, cuando el fundido final era de color blanco opaco o se apreciaban fases no fundidas tras el enfriamiento, representado por círculos vacíos. Las líneas continuas delimitan la región de formación de vidrio, que amplía considerablemente los datos existentes

La línea discontinua de color rojo representa el límite inferior de la región hallada por Imaoka y Yamazaki ⁽¹⁶⁵⁾. Los eutécticos y el límite de la región de formación de vidrio en los sistemas binarios SiO₂-BaO y SiO₂-MgO ^(168,169) dentro del diagrama ternario se obtuvo fundiendo a 1650°C durante dos horas la mezcla vitrificable cuya composición se seleccionó a partir de la información que proporcionan los diagramas de fases binarios de la figura 6.2.

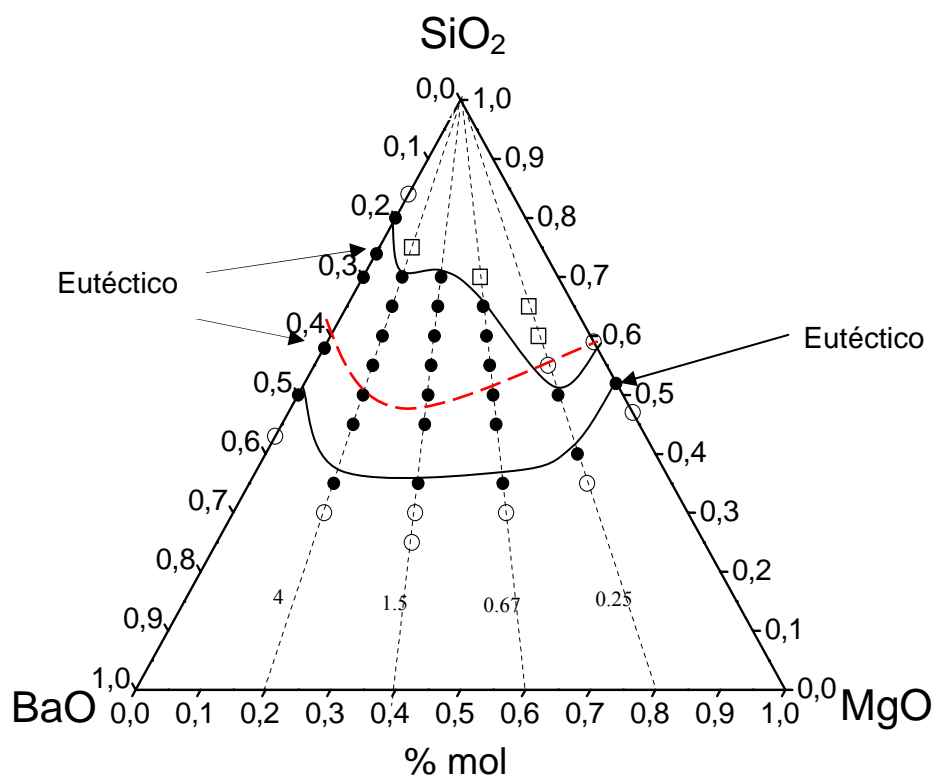


Figura 6.5. Región de formación de vidrio del sistema MgO-BaO-SiO₂ (● Vidrio, □ Parcialmente vítreo, ○ Cristalino)

Se ha conseguido determinar el límite superior de la zona de formación y se ha desplazado sensiblemente la definida en la parte inferior por Imaoka y Yamazaki en 1968, lo que permite el estudio de nuevas composiciones con propiedades potenciales para el sellado de SOFC.

Se observa que se forma el vidrio en el intervalo $\text{BaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ a $1:4$ en % molar, y que la progresiva adición de MgO reduce la zona de formación de vidrio, es decir, la aptitud para la formación de vidrio disminuye conforme disminuye la relación BaO/MgO . Así, para la línea de composición en la que la relación $\text{BaO}/\text{MgO} = 0.25$, sólo dos composiciones resultan vidrio. Como muestra la figura 6.5, en las condiciones experimentales en las que se determinó la zona de formación de vidrio del sistema $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, no es posible la obtención de vidrio para mezclas con un contenido de sílice menor del 35% y mayor del 70% molar.

La figura 6.6 presenta las composiciones fundidas y la región de formación de vidrio en el sistema ternario $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$. La determinación del estado final de los fundidos tras el enfriamiento se estableció aplicando los mismos criterios que en el sistema anterior, distinguiéndose entre vítreo, cristalino y parcialmente cristalino, representados por círculos llenos, círculos vacíos y cuadrados vacíos, respectivamente.

Las líneas continuas enmarcan la región de formación hallada en este trabajo mientras que la región que encierra la línea punteada representa la zona determinada por Cleek y Babcock⁽¹⁶⁷⁾. Como en el sistema anterior, los puntos eutécticos y los límites de la región de formación en los binarios SiO_2-BaO y SiO_2-ZnO ⁽¹⁷⁰⁾ se han obtenido fundiendo composiciones determinadas a partir de los sistemas binarios, figuras 6.2 y 6.4.

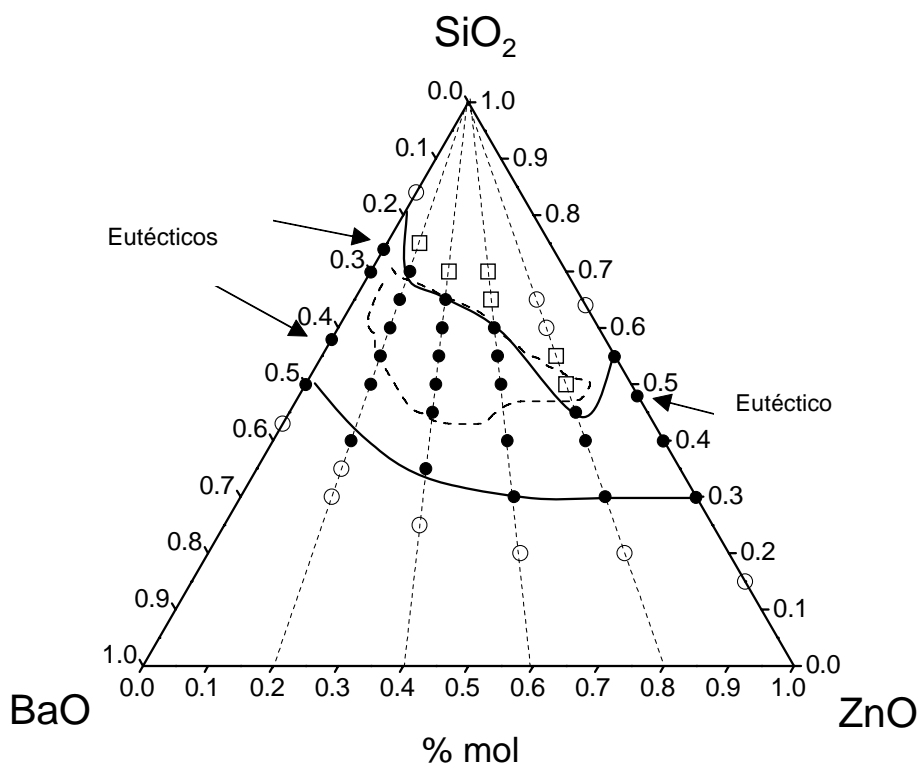


Figura 6.6. Región de formación de vidrio del sistema $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ (● Vidrio, □ Parcialmente vítreo, ○ Cristalino)

El límite superior de la región de formación de vidrio del sistema ZnO-BaO-SiO₂ es muy similar a la obtenida por Cleek y Babcock y prácticamente idéntica a la del sistema MgO-BaO-SiO₂. Sin embargo, se ha ampliado de manera importante el límite inferior debido a las diferentes condiciones experimentales utilizadas. En particular, temperaturas de fusión más elevadas, velocidad de enfriamiento más rápida y cantidades de mezclas más pequeñas.

La aptitud para la formación de vidrio en este sistema varía de manera distinta con la adición de ZnO. Mientras que por el límite superior, la formación de vidrio se inhibe conforme aumenta la cantidad de ZnO, es decir, según disminuye la relación BaO/ZnO, en el límite inferior, la formación de vidrio se favorece a medida que disminuye esta relación. Así, se comprueba que la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-BaO-SiO₂ es mayor que la del sistema MgO-BaO-SiO₂. Este hecho es consecuencia de la menor temperatura de liquidus en un intervalo de composiciones mayor y por tanto, de la mayor amplitud de la región de formación de vidrio del sistema binario ZnO-SiO₂ en comparación con la del sistema MgO-SiO₂ como se observa en las figuras 6.2 y 6.4. Dentro de las condiciones experimentales empleadas no es posible la obtención de vidrio para mezclas con un contenido de sílice menor del 30% y mayor del 70% molar.

A partir de estas zonas de formación de ambos sistemas, se fundieron las composiciones vítreas en cantidades de 75 gramos, en crisol de platino y en condiciones térmicas similares (1650°C, 2 horas) colándose posteriormente en moldes de latón. En estas condiciones, el límite de formación de vidrio se reduce de modo que las composiciones con menos del 45 % molar de sílice desvitrifican parcial o totalmente durante el enfriamiento.

6.3. PROPIEDADES DILATOMÉTRICAS DE LOS VIDRIOS

En la figura 6.7 se representa la variación del coeficiente de expansión térmica, CTE, de los vidrios con relación molar BaO/MgO= 4, 1.5 y 0.67 en función del contenido de sílice. El CTE disminuye a medida que aumenta el contenido de sílice, salvo para la composición con un 65% SiO₂ y relación molar BaO/MgO = 0.67. Los CTE de los vidrios con BaO/MgO = 4 varían entre 12 y $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; los vidrios con BaO/MgO = 1.5 presentan valores comprendidos entre 10.5 y $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y para los vidrios con relación molar BaO/MgO = 0.67, los CTE varían entre 9.5 y $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

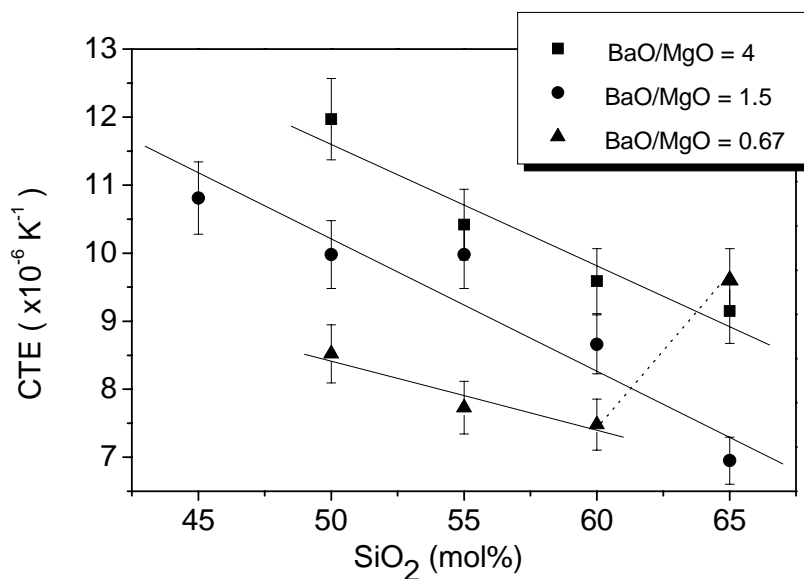


Figura 6.7. Coeficiente de expansión térmica (CTE) de los vidrios del sistema MgO-BaO-SiO₂

La figura 6.8 muestra la variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrica (T_R) y la temperatura de transformación vítrea (T_g) en función del contenido de sílice. Se aprecia que los valores de T_g y T_R aumentan en algunas series a medida que aumenta el contenido en SiO_2 distinguiéndose un máximo entre 55 y 60% molar.

Por otra parte, a medida que disminuye la relación BaO/MgO, o lo que es lo mismo, cuando aumenta el contenido de MgO para las distintas series, los valores de CTE disminuyen al tiempo que aumentan T_g y T_R .

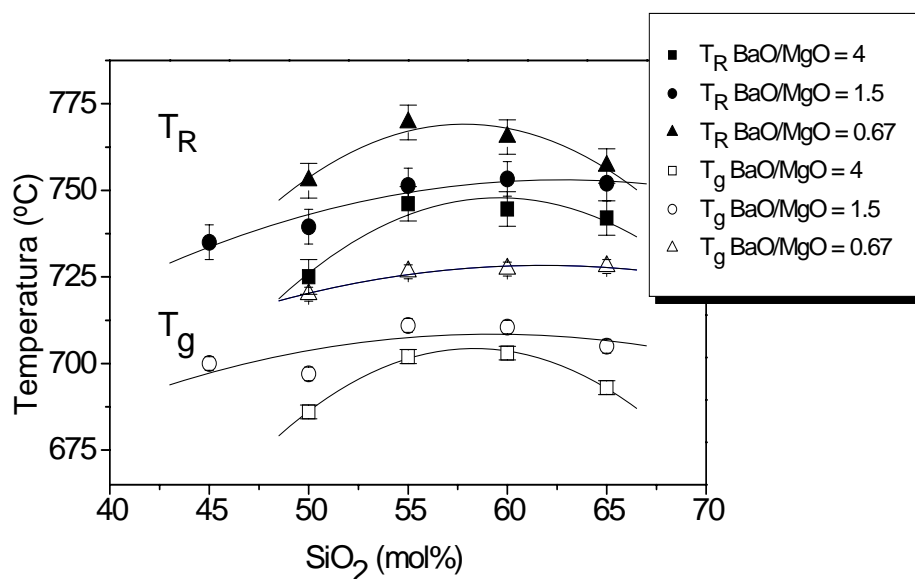


Figura 6.8. Temperatura de reblandecimiento dilatométrico (T_R) y temperatura de transformación vítrea (T_g) de los vidrios del sistema MgO-BaO-SiO₂

En la figura 6.9 se representa la variación del CTE en función del contenido de SiO₂ para los vidrios que contienen ZnO. El CTE disminuye al aumentar el contenido de sílice, con una pendiente mayor en los vidrios con relación BaO/ZnO = 1.5. Se observa asimismo una disminución de CTE a medida que disminuye la relación BaO/ZnO. El coeficiente de expansión térmica de los vidrios con BaO/ZnO =4 varía entre 11.5 y 7.5x10⁻⁶ K⁻¹. Los vidrios con BaO/ZnO = 1.5 presentan CTE entre 11 y 8.5x10⁻⁶ K⁻¹ y aquellos con BaO/ZnO = 0.67 CTE comprendidos entre 8.5 y 6x10⁻⁶ K⁻¹. Sólo la composición con BaO/ZnO = 1.5 y 65% molar de SiO₂ se aparta del comportamiento lineal. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Cleek y Babcock⁽¹⁶⁷⁾. Por ejemplo, la composición 50SiO₂. 20BaO.30ZnO (%mol) tiene un CTE de 8.2x10⁻⁶ K⁻¹, muy similar al obtenido por Cleek y Babcock, 7.9x10⁻⁶ K⁻¹.

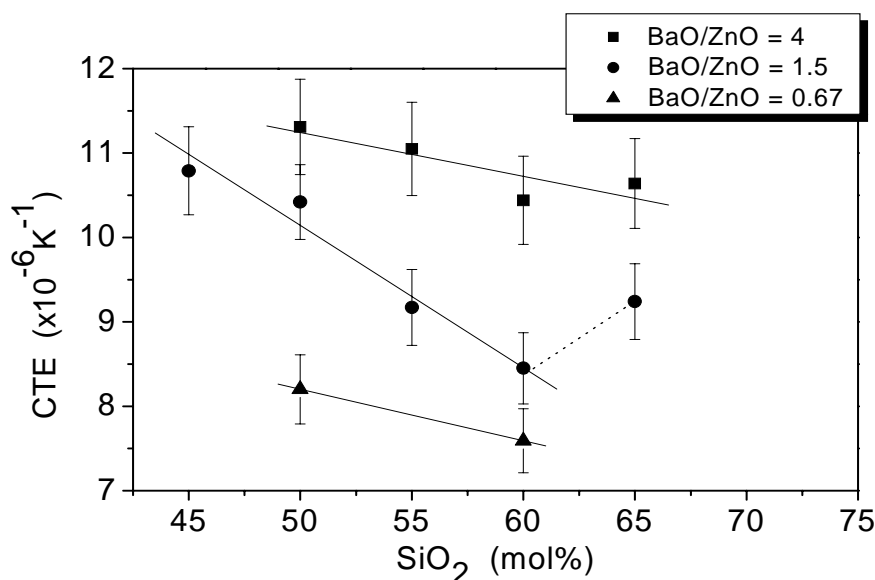


Figura 6.9. Coeficiente de expansión térmica (CTE) de los vidrios del sistema ZnO-BaO-SiO₂

La figura 6.10 muestra la variación de la temperatura de transformación vítrea, T_g, y la de reblandecimiento dilatométrico, T_R, de los vidrios con ZnO en función del contenido de sílice. Estos valores son menores que los correspondientes a las composiciones con MgO. T_g y T_R no cambian significativamente con el contenido de SiO₂, observándose valores bastante similares para las tres series estudiadas. T_g oscila entre 675 y 660°C mientras que los valores de T_R varían entre 725 y 690°C. Los valores son ligeramente superiores al aumentar la relación BaO/ZnO en todas las series.

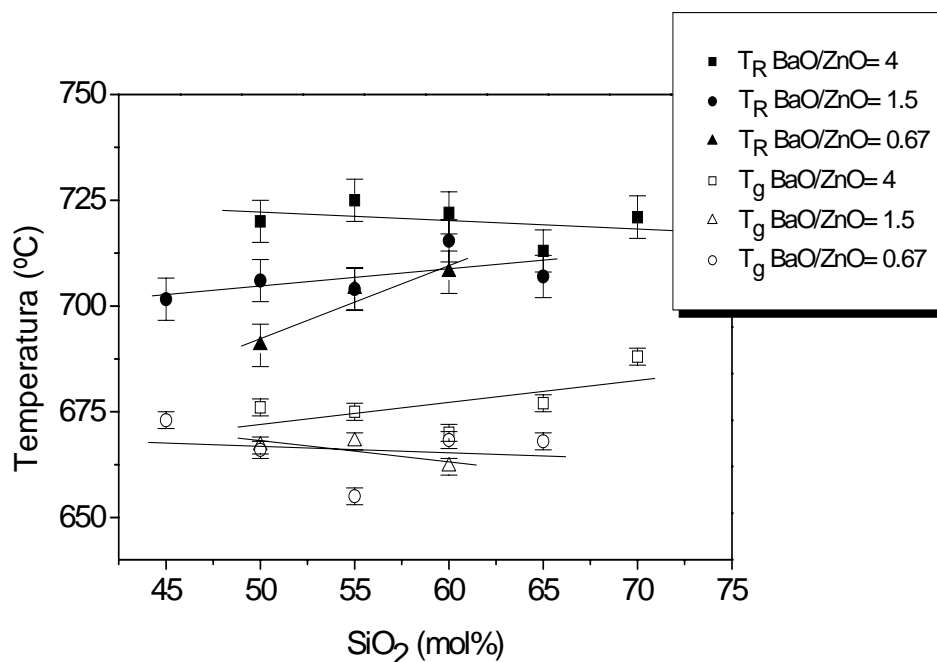


Figura 6.10. Temperatura de reblandecimiento dilatométrico (T_R) y temperatura de transformación (T_g) de los vidrios del sistema MgO-BaO-SiO₂

La dilatación térmica que experimenta un vidrio cuando se calienta depende de sus características reticulares. En los vidrios de óxidos la cohesión del retículo viene dada: a) por la configuración estructural que determina el índice de coordinación de sus iones formadores; b) por el número de oxígenos puente existentes en la estructura; c) por la intensidad de los enlaces entre el oxígeno y los iones formadores, y d) por la intensidad del enlace entre el oxígeno y los iones modificadores.

El vidrio de sílice pura, constituido por tetraedros [SiO₄] con sus cuatro vértices compartidos, tiene una cohesión reticular muy elevada. Por ello, su estabilidad dimensional se ve poco afectada por la temperatura y presenta un coeficiente de dilatación lineal cuyo valor medio es de $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (132).

La creación de puntos de discontinuidad reticular y la consiguiente disminución de la cohesión a que da lugar la entrada en el vidrio de óxidos modificadores, se traduce en un aumento del coeficiente de dilatación, que será tanto mayor cuanto más elevada sea la proporción de óxidos modificadores incorporados. Este aumento del CTE va generalmente acompañado de una disminución de las temperaturas de transformación y reblandecimiento. Para una misma concentración molar, el valor de CTE aumenta al disminuir la atracción electrostática entre los cationes y los oxígenos reticulares o, lo que es lo mismo, a medida que disminuye la intensidad de campo de los iones modificadores en el sentido $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

La explicación de las variaciones de las propiedades térmicas de los vidrios puede deducirse por tanto, a partir de las variaciones de la composición de los vidrios y de las modificaciones que éstas provocan en la estructura vítrea.

El Ba²⁺ tiene un valor de intensidad de campo pequeño (0.23). La introducción de BaO en la red de sílice provoca la rotura de enlaces Si-O-Si, disminuyendo la rigidez de la estructura vítrea, lo que se traduce generalmente en un acusado aumento del coeficiente de dilatación y en una disminución importante en la viscosidad ⁽¹⁷¹⁾.

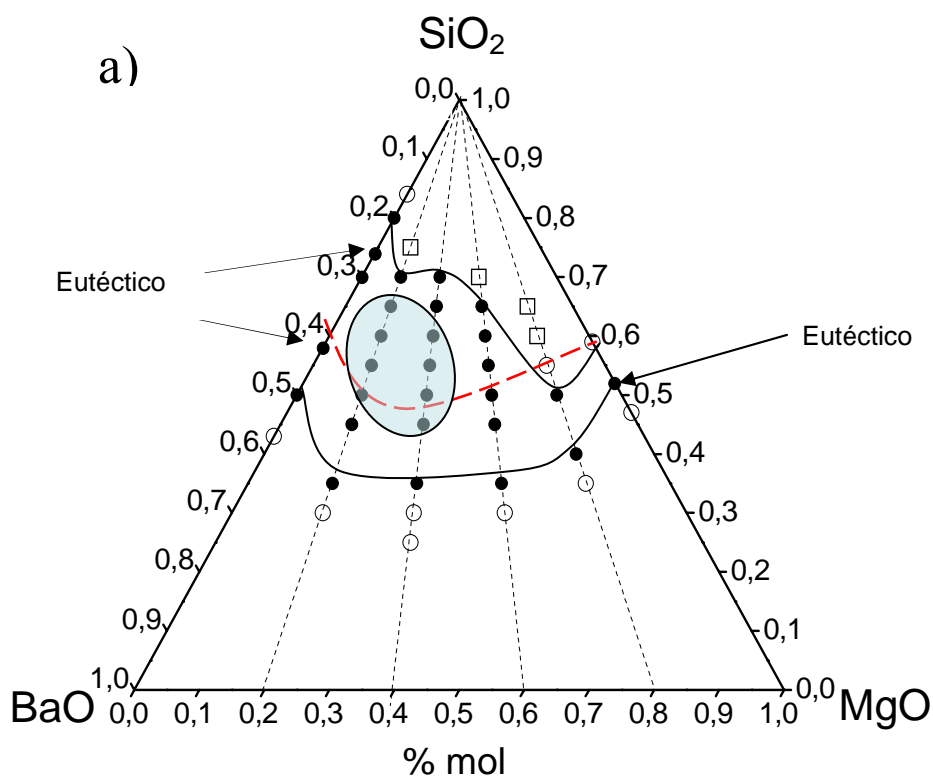
En el sistema que contiene MgO, como era previsible, el CTE disminuye a medida que aumenta el contenido de sílice y a medida que disminuye la relación BaO/MgO, figura 6.7. La sucesiva sustitución de BaO por MgO hace que la red vítrea se vuelva más rígida por efecto de la mayor intensidad de campo de los iones Mg²⁺ (0.45) frente a los iones Ba²⁺, originando una disminución progresiva del CTE y un aumento de T_g y T_R, figura 6.8. En consecuencia, la progresiva sustitución de BaO por MgO provocará un constante aumento de la viscosidad de los vidrios.

El máximo en T_g y T_R entre 55 y 60 % de SiO₂ en el sistema MgO-BaO-SiO₂ puede ser originado por fenómenos de separación de fases ⁽¹⁷²⁾, en cuyo caso es necesario tener en cuenta la composición y estructura de las mismas. En los vidrios separados en fases, T_g y T_R están afectadas por la composición y estructura de dichas fases. T_g está controlada por la fase de más bajo punto de fusión, mientras T_R dependerá en mayor medida de la fase matriz. El coeficiente de dilatación resulta de un promedio de los valores de ambas fases, que no es aditivo y que depende también de las interfases presentes. Así, una posible explicación para esta variación anómala es considerar la posible separación de una fase rica en SiO₂ en una matriz continua, lo que supondría una disminución simultánea de las temperaturas de reblandecimiento y de transformación vítrea, tal y como se observa en la figura 6.8 para las composiciones con un contenido de SiO₂ mayor del 60% molar. El coeficiente de dilatación dependería principalmente de la estructura y composición de la fase continua, con una ligera influencia de la fase discontinua enriquecida en sílice.

Al igual que para los vidrios con MgO, en los vidrios que contienen ZnO se observa una disminución de CTE conforme aumenta el contenido de SiO₂. La adición de ZnO a vidrios de silicato de bario ejerce un efecto similar al de la adición de MgO. Los cationes Mg²⁺ y Zn²⁺ poseen intensidades de campo similares por lo que los valores de CTE obtenidos son también similares.

Para estos vidrios, T_g y T_R no cambian significativamente con el contenido de SiO_2 , revelando que la sustitución simultánea de SiO_2 por BaO y ZnO no afecta a la estructura de la red vítrea. Asimismo, T_g y T_R apenas cambian con la relación BaO/ZnO , aunque se observa un ligero aumento conforme disminuye el contenido de ZnO . En este caso, al contrario que sucedía con los vidrios con MgO , el ZnO produce una disminución de la viscosidad. La sustitución de BaO por ZnO disminuye por tanto la viscosidad, y provoca una disminución en los valores de T_g y T_R . La variación anómala de las propiedades térmicas para altos contenidos de SiO_2 en el sistema $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ podría deberse, al igual que en el sistema anterior, a un fenómeno de separación de fases. Una explicación más detallada de la influencia de la estructura del vidrio y de la aparición de estos fenómenos de separación de fases en las propiedades dilatométricas implica un estudio más exhaustivo, que excede los objetivos de este trabajo.

Se puede concluir que los vidrios con relación $\text{BaO}/\text{RO} = 4$ y 1.5 son los que presentan en ambos sistemas las propiedades dilatométricas más adecuadas para su uso como material de sellado en SOFC. Los vidrios que mejor cumplen los requerimientos en los sistemas $\text{RO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Zn}$) se indican con un área sombreada en la figura 6.11, y con ellos se ha proseguido el estudio del comportamiento de sinterización para la obtención de materiales densos y estancos.



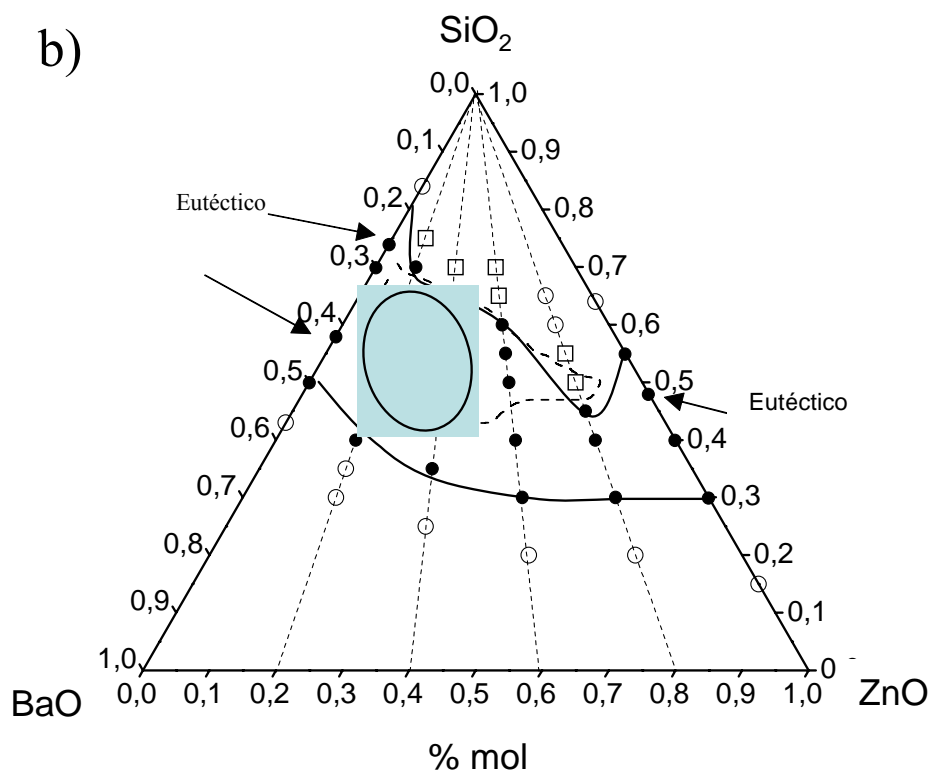


Figura 6.11. Área composicional con las mejores propiedades dilatométricas en los sistemas: a) MgO-BaO-SiO₂ y b) ZnO-BaO-SiO₂

6.4. CRITERIO DE SINTERABILIDAD. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES

La obtención de un sello denso y estanco a los gases a la temperatura de trabajo de la pila es uno de los requerimientos más importantes que han de satisfacer los materiales seleccionados. Esto implica, entre otros factores, un buen comportamiento simultáneo de los procesos de sinterización y cristalización. El proceso de sellado se lleva a cabo mediante la tecnología de pasta y se completa durante los programas de arranque y funcionamiento de la pila. Precisamente una de las principales dificultades que plantea esta tecnología es la consecución de materiales de alta densidad y baja porosidad, puesto que en muchos casos puede producirse una concurrencia entre los procesos de sinterización y cristalización, dando lugar a materiales porosos y heterogéneos ⁽¹⁶¹⁾. La sinterización se consigue por flujo viscoso a temperaturas ligeramente superiores a T_g ⁽⁸⁴⁾. Para conseguir materiales densos, con baja porosidad y homogéneos, resulta fundamental que el proceso de sinterización termine antes de que el proceso de cristalización comience.

Dependiendo de la composición del vidrio y de la velocidad de calentamiento empleada, el proceso de cristalización puede ocurrir antes o simultáneamente con la sinterización. Es necesario, por tanto, el estudio del comportamiento frente a los procesos de cristalización y sinterización de las composiciones seleccionadas.

Con este objetivo, se ha estudiado la sinterización y cristalización de las composiciones seleccionadas ($BaO/RO = 4$ y 1.5) a partir de la comparación de los resultados de ATD y MC obtenidos en las mismas condiciones experimentales. Los ensayos se realizaron con muestras con tamaño de partícula similar ($< 20 \mu m$) y a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}C/min$.

Se distinguen dos tipos de comportamiento. El primero se refleja en la figura 6.12. para la composición Zn1.5-45. Aquí, la cristalización (T_x) comienza después de la etapa final de sinterización o máxima contracción (MS). En este caso, puede considerarse que los procesos de sinterización y cristalización son independientes.

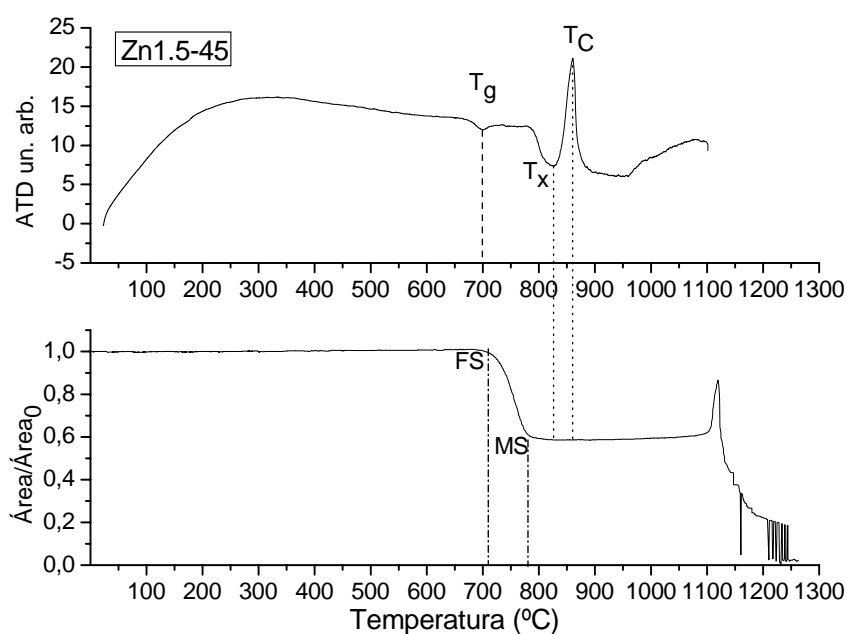


Figura 6.12. Comparación de las curvas de ATD y MC para la composición Zn1.5-45

En el otro tipo de comportamiento, el proceso de desvitrificación (T_x) comienza antes de que el compacto haya sinterizado completamente, lo que impide que la sinterización siga progresando y se alcancen densidades finales elevadas, como es el caso de la composición Mg4-55, figura 6.13. En efecto, la primera aparición de cristales en la muestra que está densificando provoca un aumento sustancial de la viscosidad que

frena el transporte de materia, originando materiales finales porosos con propiedades mecánicas y químicas muy pobres.

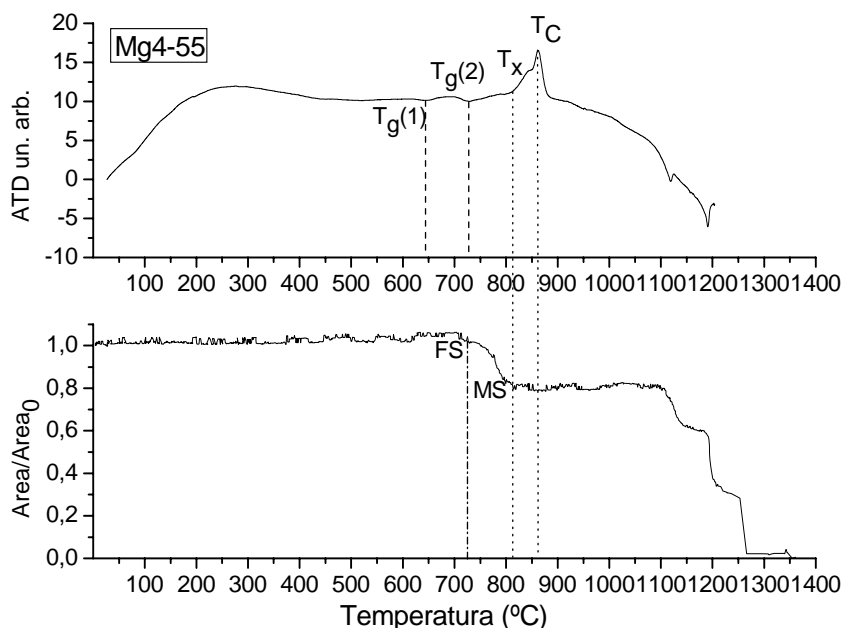


Figura 6.13. Comparación de las curvas de ATD y MC para la composición Mg4-55

Hrubý⁽¹⁷³⁾ propuso un parámetro, K_H , obtenido a partir de medidas de ATD o DSC, que caracteriza la estabilidad del vidrio frente a la cristalización durante el calentamiento, definido como:

$$K_H = \frac{T_X - T_g}{T_m - T_X} \quad (6.1)$$

donde T_X , T_g y T_m representan la temperatura de comienzo de la cristalización (durante el calentamiento), la temperatura de transformación vítrea y la temperatura de fusión obtenida por ATD, respectivamente. Según Hrubý, cuanto mayor es K_H en un vidrio, más alta es su estabilidad frente a la cristalización durante el calentamiento y por tanto, mayor será su tendencia a la formación de vidrio durante el enfriamiento.

En este capítulo, se propone un nuevo parámetro o criterio empírico, denominado criterio de sinterabilidad (S_C), que estima la competencia entre los procesos de sinterización y cristalización durante el calentamiento. Este parámetro se define en función de la diferencia entre las temperaturas de comienzo de cristalización (T_X) y máxima contracción, (T_{MS}) tomadas como medida de la tendencia a la sinterización

frente a la cristalización. Cuanto mayor sea este parámetro, más independientes serán las cinéticas de ambos procesos.

$$S_C = T_X - T_{MS} \quad (6.2)$$

Aparte de este criterio, la diferencia $T_X - T_g$ debe ser también tomada en cuenta puesto que es un indicador de la tendencia a la cristalización de la composición vítrea. Así, cuanto mayor sea esta diferencia mayor será la estabilidad vítrea de la composición y menor su tendencia a la desvitrificación. La tabla 6.3 muestra los resultados de las temperaturas características obtenidas por dilatometría, ATD y MC para todas las composiciones estudiadas, así como las diferencias $T_X - T_{MS}$, $T_X - T_g$ y el valor de la máxima disminución en el área de las muestras ($A_{\text{máx}}/A_0$) que representa la máxima densificación alcanzada.

Tabla 6.3. Parámetros térmicos obtenidos por dilatometría, ATD y MC

Vidrio	T _g (°C)	T _{FS} (°C)	T _{MS} (°C)	T _S (°C)	T de media bola (°C)	T de fluencia (°C)	T _X (°C)	T _C (°C)	Sc = T _X -T _{MS}	T _X -T _g	A _{máx} /A ₀
Mg4-60	703	730	813	1200	1246	1254	840	864	27	137	0.59
Mg4-55	702	736	805	1189	1195	1199	814	865	9	112	0.82
Mg4-50	686	725	790	1167	1200	1204	790	836	0	104	0.87
Mg1.5-60	710.5	757	838	869	1137	1156	890	914	52	179.5	0.60
Mg1.5-55	711	750	824	1154	1174	1202	852	877	28	122	0.60
Mg1.5-50	697	725	810		1146	1179	835	858	25	105	0.65
Zn4-60	670	738	797	1248	1272	1280	797	825	0	127	0.67
Zn4-55	675	747.5	792	1214	1231	1241	793	825	1	81	0.73
Zn4-50	676	731	765.5	1228	1256	1266	765.5	811	0	44.5	0.91
Zn1.5-60	668	728	808	831	1103	1115	860	888	52	158	0.59
Zn1.5-55	655	731	780	886	1116	1124	837	857	57	142	0.60
Zn1.5-50	666	717	785	1126	1154	1178	830	854	45	164	0.60
Zn1.5-45	673	709	783	1156	1158	1162	825	860	42	152	0.60

T_g: T de transformación vítrea (dilatometría), T_{FS}: T de comienzo de sinterización (MC), T_{MS}: T de máxima contracción (MC), T_S: T de reblandecimiento (MC), T_X: T de comienzo de cristalización (ATD), T_C: T de cristalización (ATD), A_{máx}/A₀: Máxima densificación alcanzada (MC)

La figura 6.14 representa la máxima contracción relativa ($\text{Área}_{\text{máx}}/\text{Área}_0$) obtenida para cada muestra por MC en función del parámetro T_X-T_{MS} , mostrando la interacción entre sinterización y cristalización.

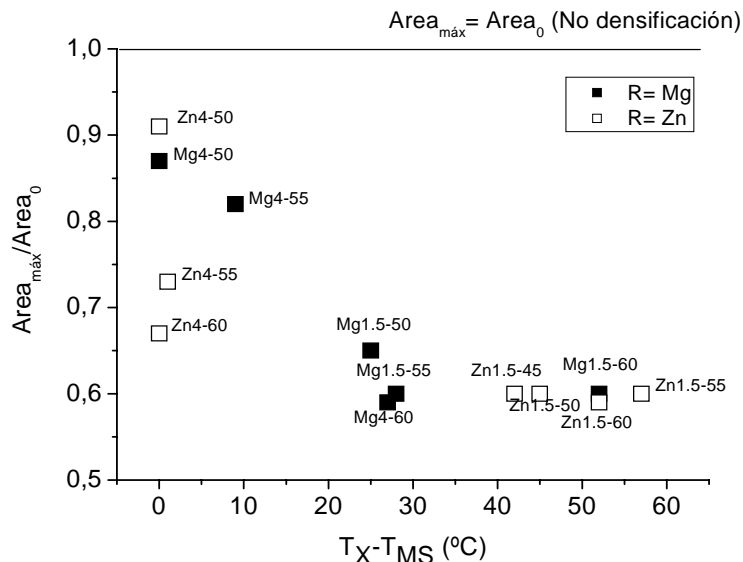


Figura 6.14. Máxima contracción relativa ($\text{Área}_{\text{máx}}/\text{Área}_0$) frente a $S_C = T_X-T_{MS}$ para las composiciones seleccionadas

Los vidrios con valores de T_X-T_{MS} altos (mayores de 25) presentan densificaciones más altas y por tanto, un mejor comportamiento de los procesos de sinterización y cristalización. Este es el caso de los vidrios con relación $\text{BaO}/\text{RO} = 1.5$ frente a aquellos con $\text{BaO}/\text{RO} = 4$ para ambos sistemas.

Los vidrios Mg4-55, Mg4-50 o Zn4-50, con valores pequeños de $T_X-T_{MS} \sim 0$, presentan una mínima contracción, sugiriendo que los procesos de sinterización y cristalización concurren simultáneamente siendo $T_{MS} \cong T_X$. En estos casos, la aparición de los primeros cristales inhibe el progreso de la densificación. También los vidrios de la serie Zn4 presentan valores de T_X-T_{MS} próximos a 0, aunque se obtienen densidades elevadas al aumentar el contenido de SiO_2 . En este caso, la diferencia T_X-T_g también disminuye al disminuir el contenido de SiO_2 , lo que aumenta la tendencia a la cristalización.

Una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento daría más información sobre el proceso. Una aproximación menos empírica para explicar el proceso completo debería asimismo incorporar datos como la distribución de tamaño de partícula, viscosidad, tensión superficial y velocidad de calentamiento.

Los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-45 son los que presentan las propiedades dilatométricas más adecuadas ($CTE = 9-11 \times 10^{-6} K^{-1}$) junto con el mejor comportamiento frente a los procesos de sinterización/cristalización, que conduce a materiales vitrocerámicos densos y homogéneos. Por tanto, pueden ser considerados como candidatos potenciales para el sellado de SOFC.

6.5. CONCLUSIONES

Como conclusiones más relevantes de este capítulo cabe citar las siguientes:

Se ha determinado la región de formación de vidrio de los sistemas RO-BaO-SiO₂ (R=Mg, Zn) ampliando de manera significativa los datos de la literatura.

Se han caracterizado las propiedades dilatométricas (T_g , T_R y CTE) de las composiciones vítreas resultantes, a partir de las cuales se han delimitado las zonas composicionales de los diagramas ternarios cuyas propiedades satisfacen los requerimientos dilatométricos, especialmente el referido al CTE.

Se ha estudiado la concurrencia entre las cinéticas de sinterización y cristalización que tiene lugar durante la preparación de un vitrocerámico a través de MC y ATD. Se ha definido el parámetro $S_C = T_X - T_M$, que tiene en cuenta las temperaturas de comienzo de cristalización y de máxima contracción, proponiéndose como método empírico para evaluar la tendencia a la sinterización de las composiciones estudiadas. Un S_C mayor que 25 y normalmente entre 40 y 60 indica materiales finales densos y homogéneos.

En ambos sistemas, los vidrios con $BaO/RO = 1.5$ presentan mejor comportamiento frente a los procesos de sinterización/cristalización que los de $BaO/RO = 4$. Por otra parte, bajos contenidos de SiO₂ favorecen la cristalización frente a la sinterización.

Los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-45 son los que mejor cumplen los requerimientos dilatométricos para sellar SOFC y presentan una densificación alta sin concurrencia simultánea de cristalización, permitiendo la obtención de materiales vitrocerámicos densos. No obstante, la composición Zn1.5-45 situada en el límite inferior de la zona de formación es más difícil de obtener que las restantes. Por este motivo, se han seleccionado las composiciones Mg1.5-55, Zn1.5-55 y Zn1.5-50 para continuar la caracterización y verificar el resto de requerimientos

exigidos al material vitrocerámico para lograr un óptimo sellado en SOFC de temperatura intermedia.

Capítulo 7

Propiedades de Transporte: Conductividad Eléctrica y Permeabilidad al Oxígeno

7.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los requerimientos más importantes de los sellos de SOFC es una elevada resistencia eléctrica ($\rho > 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$), equivalente a una conductividad eléctrica $\sigma < 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, para evitar la aparición de corrientes parásitas que disminuirían sensiblemente la eficiencia de transformación.

La técnica de espectroscopía de impedancia compleja (EIC) se ha utilizado ampliamente para la caracterización eléctrica de materiales vítreos con iones alcalinos en su composición^(174,175,176,177). Sin embargo, existen pocos trabajos en los que se haya empleado esta técnica para caracterizar el comportamiento eléctrico de vidrios exentos de alcalinos^(178,179,180,181,182).

En la mayoría de los vidrios de silicato, la conductividad eléctrica es de tipo iónico. El valor de la conductividad es proporcional a la concentración de iones portadores de carga, normalmente iones alcalinos, y a su movilidad (o coeficiente de difusión). Sin embargo, el mecanismo de conducción de vidrios de silicato carentes de alcalinos presenta algunas incógnitas. Evstrop'ev y Kharyuzov⁽¹⁷⁸⁾ encontraron que en vidrios del sistema binario BaO-SiO₂ con un contenido molar en BaO comprendido entre 30 y 50%, el coeficiente de difusión de los iones Ba²⁺ y la conductividad eléctrica obedecen la ecuación de Einstein (7.1),

$$\sigma = \frac{Z^2 F^2 D c}{RT} \quad (7.1)$$

donde Z es la carga iónica, F la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión, c la concentración, R la constante de los gases y T la temperatura.

Por el contrario, el coeficiente de difusión de los iones Ca²⁺ en vidrios de silicato cálcico resulta demasiado bajo para justificar el valor de la conductividad eléctrica obtenida experimentalmente⁽¹⁸⁰⁾. En estos casos, los coeficientes de difusión de los cationes monovalentes no pueden describirse considerando al vidrio como un líquido viscoso, sino más bien como un sólido rígido que contiene iones intersticiales móviles. Zarzycki señaló que los índices de coordinación de los cationes en los vidrios de silicato pueden variar mucho⁽¹⁷⁹⁾. Para contenidos altos de iones alcalinotérreos la parte aniónica de la estructura vítrea puede variar, originando una estructura en forma de anillos o cadenas dependiendo de los sistemas. Por tanto, el conocimiento detallado de

la estructura y no simplemente de la distribución aleatoria de los cationes, resulta de suma importancia para el mejor entendimiento del fenómeno de la conducción iónica.

La conducción electrónica en vidrios compuestos por óxidos se debe generalmente a iones metálicos de transición. Dada la pureza de las materias primas usadas en la obtención de los vidrios de este trabajo, se descarta este tipo de mecanismo para explicar la conductividad eléctrica. Igualmente, se considera improbable la difusión de O^{2-} , que podrían influir también en los valores de conductividad obtenidos.

La técnica de EIC no sólo permite conocer la impedancia, y por tanto, la conductividad eléctrica, sino que es útil para el seguimiento y caracterización de procesos y cambios de fase como la sinterización y/o cristalización que pueden tener lugar tanto en vidrios^(177,183,184) como en otros materiales⁽¹⁸⁵⁾.

El proceso de sellado de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) se lleva a cabo a partir de vidrio en polvo, normalmente mediante la “tecnología de pasta”, lo cual implica que para obtener un sello vitrocerámico final denso y estanco, el proceso de sinterización debe finalizar antes de que comience la cristalización. Resulta por tanto importante determinar las temperaturas críticas asociadas a ambos fenómenos. El flujo viscoso es el mecanismo que gobierna el proceso de sinterización de los materiales vítreos⁽⁸⁴⁾. Durante este proceso la conductividad evoluciona debido a varios factores. Por un lado, el aumento de la temperatura, y por otro, los cambios en la estructura y densidad del material. Un material en proceso de sinterización puede analizarse como dos fases, el vidrio y la porosidad, la cual tiene una conductividad varios órdenes de magnitud menor⁽¹⁷⁷⁾.

Si durante el proceso de calentamiento se producen cambios microestructurales, éstos se reflejarán en las medidas eléctricas, puesto que la conductividad depende de la composición y del volumen de las fases presentes. Si se producen cambios en la composición, por ejemplo al comienzo del proceso de cristalización en vidrios no estequiométricos, la conductividad debería experimentar también cambios. Por tanto, la temperatura crítica asociada a este proceso podría determinarse a través de los cambios en la conductividad. La aparición de una nueva fase o una transición de fase podrían detectarse a través del cambio en la pendiente de la curva de Arrhenius ($-\text{dlog}\sigma/\text{d}(1/T)$) si la energía de activación para la conductividad eléctrica de las fases inicial y final son diferentes. Así, la EIC podría ser útil para la determinación de la temperatura de transformación vítrea (T_g), sinterización, cristalización e incluso temperaturas de fusión⁽¹⁷⁶⁾.

En este capítulo se describe la utilización de la técnica de impedancia compleja (EIC) para el estudio del comportamiento eléctrico de dos de las composiciones seleccionadas, en concreto, los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 desde 500°C hasta 850°C. En este intervalo de temperaturas tienen lugar los procesos de sinterización y cristalización durante el tratamiento térmico que simula el arranque de una SOFC. Otro objetivo es verificar la validez y la reproducibilidad de la EIC como técnica de análisis térmico.

Por otra parte, también se ha llevado a cabo la determinación de la permeabilidad al oxígeno de la composición Mg1.5-55, la cual presenta una relación $A_{\text{máx}}/A_0 = 0.60$ y un valor de $S_C > 25$, para comprobar la alta estanqueidad de la misma.

7.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

En una primera serie de medidas, se midió la conductividad eléctrica desde 400°C hasta temperaturas próximas a T_g , registrándose la impedancia cada 40 o 50°C. La figura 7.1 presenta un espectro típico de impedancias obtenido en un amplio intervalo de frecuencias (0.1Hz-1MHz) para la muestra Mg1.5-55 a 640°C, expresado como Diagrama de Bode, donde se representa el logaritmo del valor absoluto de la impedancia $|Z|$ y el valor absoluto del ángulo de fase $|\varphi|$ en función del logaritmo de la frecuencia.

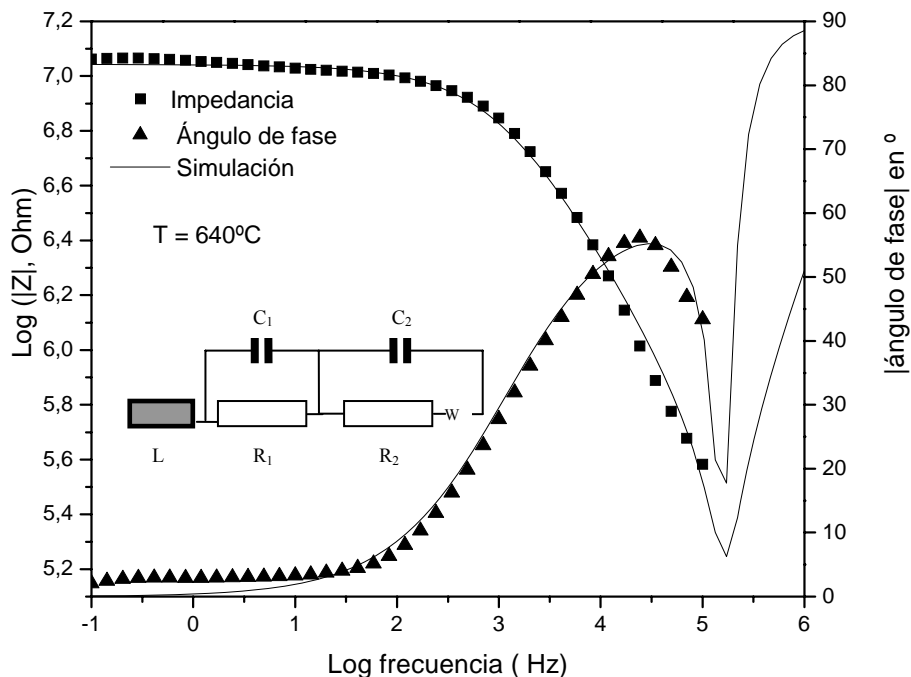


Figura 7.1. Diagrama de Bode obtenido a 640°C para el vidrio Mg1.5-55

El circuito equivalente utilizado para el análisis numérico del espectro experimental se muestra también en la figura 7.1. Se compone de una inductancia L , atribuida al cableado, una resistencia R_1 en paralelo a un capacitor C_1 , que representan las propiedades de la matriz (C_1 está afectado también por la capacidad dispersada del montaje experimental), más la componente resistiva R_2 , la capacidad C_2 y la impedancia de Warburg W . Éstas últimas explican los fenómenos que tienen lugar en la interfase electrodo/muestra, como las cinéticas de reacción de transferencia de electrones, la doble capa electroquímica formada, y la difusión de las especies redox activas hacia y/o desde la superficie de los electrodos. Estos parámetros no se han estudiado en detalle puesto que no se necesitan para el análisis posterior. En la figura 7.1, el valor simulado se representa por la línea llena. Todos los espectros de impedancia obtenidos se simularon con un error máximo de $\pm 5\%$. El procedimiento seguido fue el siguiente: a cada elemento del circuito equivalente se le atribuye un determinado valor, tras lo cual y mediante el uso de un método iterativo se obtienen los valores finales.

A frecuencias bajas, los ángulos fase se aproximan a 0° y las muestras se comportan como resistencias puras, mientras que a frecuencias altas el componente capacitivo resulta dominante. El ángulo de fase que corresponde a las frecuencias altas no es, sin embargo -90° como en un caso ideal, sino un poco más alto (-80°), lo cual se explica por las pérdidas dieléctricas, que se tienen en cuenta en los elementos capacitivos de impedancia usados en la simulación⁽¹⁸⁶⁾.

A modo de ejemplo, para la muestra Mg1.5-55, a una temperatura de 640°C y en el intervalo de frecuencias comprendido entre 100 y 0.1 Hz (ver figura 7.1), el valor de impedancia es máximo y constante, mientras el ángulo de fase es prácticamente cero. En todo este intervalo, puede afirmarse que las muestras se comportan como resistencias puras sin apenas componente capacitivo, por lo que el corte de la gráfica con el eje Y proporciona el valor de la impedancia R_1 de la muestra con un error máximo del 1%. Los valores de impedancia y de ángulo de fase se desplazan hacia frecuencias mayores a medida que aumenta la temperatura.

La conductividad específica de las muestras se calcula a partir de las resistencias R_1 obtenidas experimentalmente mediante la ecuación 7.2.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_1} \right) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (7.2)$$

donde l/A (espesor/área) es el factor geométrico de cada muestra obtenido a partir de su espesor y del área electrodata.

En la figura 7.2 se muestra la representación tipo Arrhenius ($\log \sigma = \log \sigma_0 - E/2.3KT$) desde 400°C hasta temperaturas próximas a T_g . La conductividad σ a 600°C es igual a $(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-9}$ S.cm⁻¹ para Zn1.5-50 y $(6.3 \pm 0.3) \times 10^{-9}$ S.cm⁻¹ para Mg1.5-55 con energías de activación de 0.86 ± 0.02 eV y 0.93 ± 0.02 eV, respectivamente.

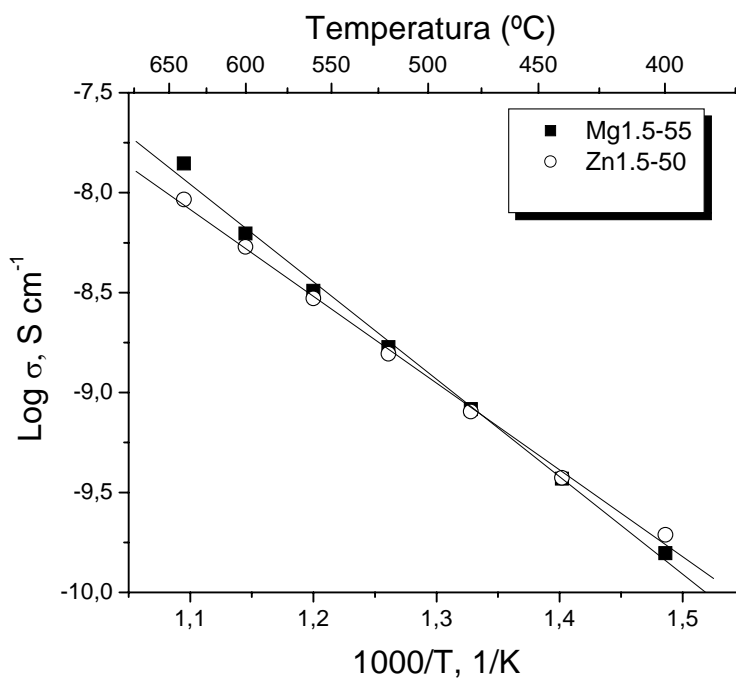


Figura 7.2. Diagramas de Arrhenius de la conductividad de los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 medidos desde 400°C hasta 640°C

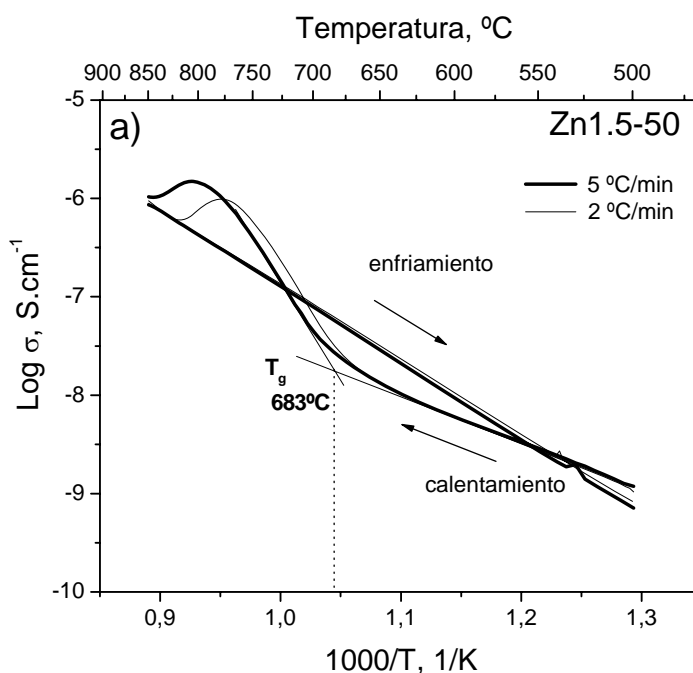
Los vidrios de silicato presentan, en general, conductividad iónica debida a los iones alcalinos. En este caso, los iones Ba²⁺, Mg²⁺ y Zn²⁺ son los posibles portadores de carga y no queda claro si el proceso de transporte y de difusión iónica se produce por mecanismos de vacantes o intersticial. Las teorías de Anderson Stuart⁽¹⁸⁷⁾ y Funke⁽¹⁸⁸⁾ abogan por el mecanismo de vacantes como primer paso del proceso de conducción, en el cual se produciría un salto del catión desde su sitio original a un sitio equivalente cercano. Por el contrario, el modelo de Elliot⁽¹⁸⁹⁾ considera un mecanismo intersticial, y en este caso el proceso de salto se desencadena por la llegada de un catión adicional.

Podría asumirse que el mecanismo intersticial se favorece en vidrios con estructura homogénea, en donde un catión adicional podría desencadenar las

movilidades iónicas en todas las direcciones. Por otra parte, si el movimiento catiónico se canaliza por caminos predeterminados, el flujo libre de iones ocurrirá si dichos caminos están libres y no bloqueados, dando lugar así a un mecanismo de conducción por vacantes.

Schlenz y col.⁽¹⁹⁰⁾ estudiaron la estructura de vidrios de silicato de bario con un contenido en BaO comprendido entre 33.3-37 % molar. Los autores concluyeron que los tetraedros [SiO₄] no sólo forman anillos de seis componentes sino que también se agrupan formando un número considerable de anillos más pequeños en forma de capas ligeramente dobladas que se alternan con capas y/o cadenas de bario. Asimismo, se asume la formación de cadenas tetraédricas, anillos aislados y regiones en donde los tetraedros [SiO₄] forman una red similar a la de la sílice pura. Este tipo de estructura debería favorecer la conducción iónica a través de un mecanismo de vacantes.

Las figuras 7.3 a-b muestran los diagramas de Arrhenius para las composiciones Zn1.5-50 y Mg1.5-55 durante el calentamiento desde 500 hasta 850°C a velocidades de 2 y 5°C/min, y para el enfriamiento a las mismas velocidades tras mantener las muestras a 850°C durante 15 h. Estos ensayos se llevaron a cabo a una frecuencia fija de 533 mHz, obtenida a partir de los diagramas de Bode registrados a 640°C. A esta frecuencia, y para las dos composiciones estudiadas, el ángulo de fase está dominado por la parte resistiva de la muestra en todo el intervalo de temperatura en el que se han realizado las medidas (500-850°C). Las resistencias obtenidas en este intervalo resultaron mayores de 10⁵ Ω.cm, ($\sigma < 10^{-6}$ S.cm⁻¹), confirmándose que las muestras se comportan como aislantes eléctricos.



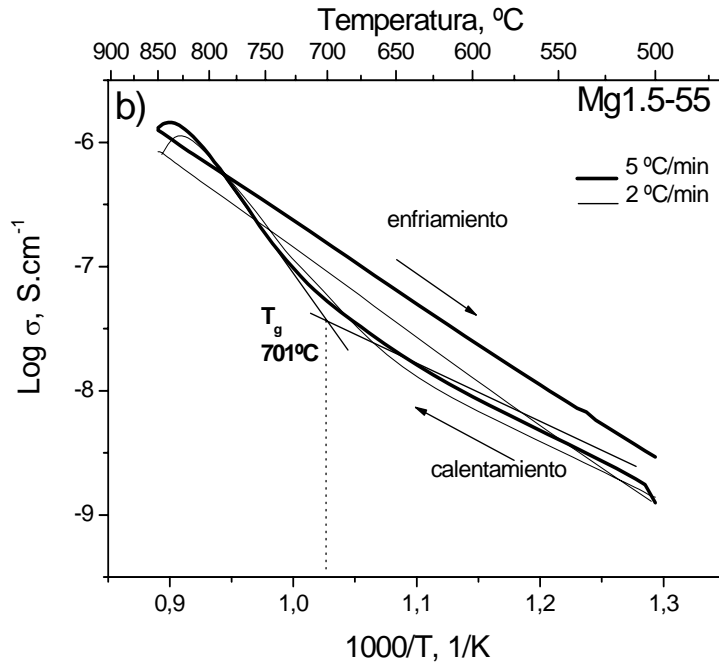


Figura 7.3. Diagrama de Arrhenius para: a) Zn_{1.5-50} y b) Mg_{1.5-55}

En la figura 7.3 a-b se observa que la conductividad sigue el comportamiento típico de los vidrios, caracterizado por un tramo recto a bajas temperaturas y un cambio de pendiente en las proximidades de T_g . Por encima del intervalo de transformación vítrea y a medida que la temperatura aumenta, se producen cambios físicos y estructurales que provocan un aumento sustancial de la conductividad y dan lugar a una segunda región de temperaturas donde la ecuación de Arrhenius es válida en un intervalo pequeño de temperatura. La intersección de las pendientes de la curva en la zona de transición se utiliza para la determinación de la temperatura de transformación vítrea T_g en vidrios. Por encima de T_g , la conductividad eléctrica aumenta debido al aumento de la movilidad de los iones portadores de carga por la disminución de la viscosidad, a la cual se suma en este caso, la disminución de la porosidad al dar comienzo el proceso de sinterización.

Los valores de T_g determinados por ATD (obtenidos a partir de la intersección de las prolongaciones de las tangentes en el comienzo del pico endotérmico característico) y por EIC presentan una buena concordancia dentro de los límites de error establecidos, tabla 7.2. Se observa que los valores de T_g se desplazan hacia temperaturas mayores a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, confirmando la dependencia del fenómeno de transformación vítrea con la cinética del proceso.

Por encima de la región de transición vítrea, la conductividad aumenta hasta alcanzar un máximo a temperaturas cercanas a la temperatura de cristalización. No se detectan variaciones de la conductividad durante el tratamiento isotérmico a 850°C durante 15 h, poniendo de manifiesto la estabilidad de las fases cristalinas formadas y la ausencia de otras transformaciones de fase que pudieran afectar la estabilidad mecánica o el carácter aislante del vitrocerámico. No obstante, en el capítulo 9 de esta tesis se realiza el estudio detallado del proceso de desvitrificación, identificando las fases cristalinas que precipitan y evaluando su estabilidad con el tiempo a la temperatura de trabajo de la SOFC.

Durante el enfriamiento, la conductividad sigue un comportamiento perfectamente lineal tipo Arrhenius, figura 7.3 a-b, con energías de activación de 1.5 eV para Zn1.5-50 y 1.3 eV para Mg1.5-55 a 2°C/min. Tras el tratamiento térmico, las muestras están completamente cristalizadas y no se observa la aparición de T_g . Independientemente de la velocidad de calentamiento empleada, las fases cristalinas que se forman son las mismas de acuerdo con los valores obtenidos para las energías de activación, muy similares independientemente del tratamiento térmico llevado a cabo.

La tabla 7.1 recoge los valores de conductividad y resistividad a 500°C, 850°C y a 850°C tras 15 horas de tratamiento, así como la energía de activación del proceso de conducción durante el calentamiento y enfriamiento a 2 y 5°C/min.

Tabla 7.1. Conductividad y resistividad eléctrica a 500°C, 850°C y 850°C 15 h. Energías de activación durante el calentamiento y enfriamiento

Vidrio		σ (S.cm ⁻¹)			ρ (Ω .cm)			E _a (eV)	E _a (eV)
		500°C ^o	850°C	850°C 15 h	500°C ^{oo}	850°C	850°C 15 h	Calenta- miento	Enfria- miento
Zn1.5-50	2°C/min	1.17x10 ⁻⁹	8.88x10 ⁻⁷	1.29x10 ⁻⁷	8.55x10 ⁸	1.13x10 ⁶	7.75x10 ⁶	0.86	1.51
	5°C/min	7.63x10 ⁻¹⁰	1.07x10 ⁻⁶	3.78x10 ⁻⁶	1.31x10 ⁹	9.32x10 ⁵	2.65x10 ⁵	0.86	1.50
Mg1.5-55	2°C/min	1.34x10 ⁻⁹	8.33x10 ⁻⁷	6.46x10 ⁻⁷	7.43x10 ⁸	1.2x10 ⁶	1.55x10 ⁶	0.93	1.33
	5°C/min	1.72x10 ⁻⁹	1.27x10 ⁻⁶	9.36x10 ⁻⁶	5.81x10 ⁸	7.87x10 ⁵	1.07x10 ⁵	0.93	1.21

7.3. SENSIBILIDAD DE LA TÉCNICA DE EIC FRENTE A TRANSICIONES DE FASE

Para el caso de un vidrio conductor iónico ideal, el $\log \sigma$ muestra una dependencia lineal con el inverso de la temperatura, $1/T$; por tanto, la derivada es constante y representa la energía de activación para la conductividad iónica. Cuando tiene lugar un cambio de fase, o aparece una nueva fase, la viscosidad y las propiedades de transporte se ven afectadas y la curva derivada experimenta un cambio con la temperatura. Así, la derivada de la curva de conductividad de la figura 7.3 a-b durante el calentamiento, $(-d\log\sigma/d(1/T))$, resulta de gran interés para el estudio y para la determinación de las temperaturas asociadas a los fenómenos de transición vítrea, sinterización y cristalización. Con este objetivo, se han comparado los resultados de EIC con los de análisis térmico diferencial (ATD) y microscopía de calefacción (MC) realizados en las mismas condiciones térmicas. La comparación de las tres gráficas en la misma escala de temperatura es útil para apreciar la sensibilidad de las medidas de impedancia respecto a estos procesos.

La figura 7.4 muestra las curvas derivadas $(-d\log\sigma/d(1/T))$ obtenidas por EIC junto con los ATD y las curvas de densificación obtenidas por MC de los vidrios Zn1.5-50 y Mg1.5-55, respectivamente, representadas en función de la temperatura.

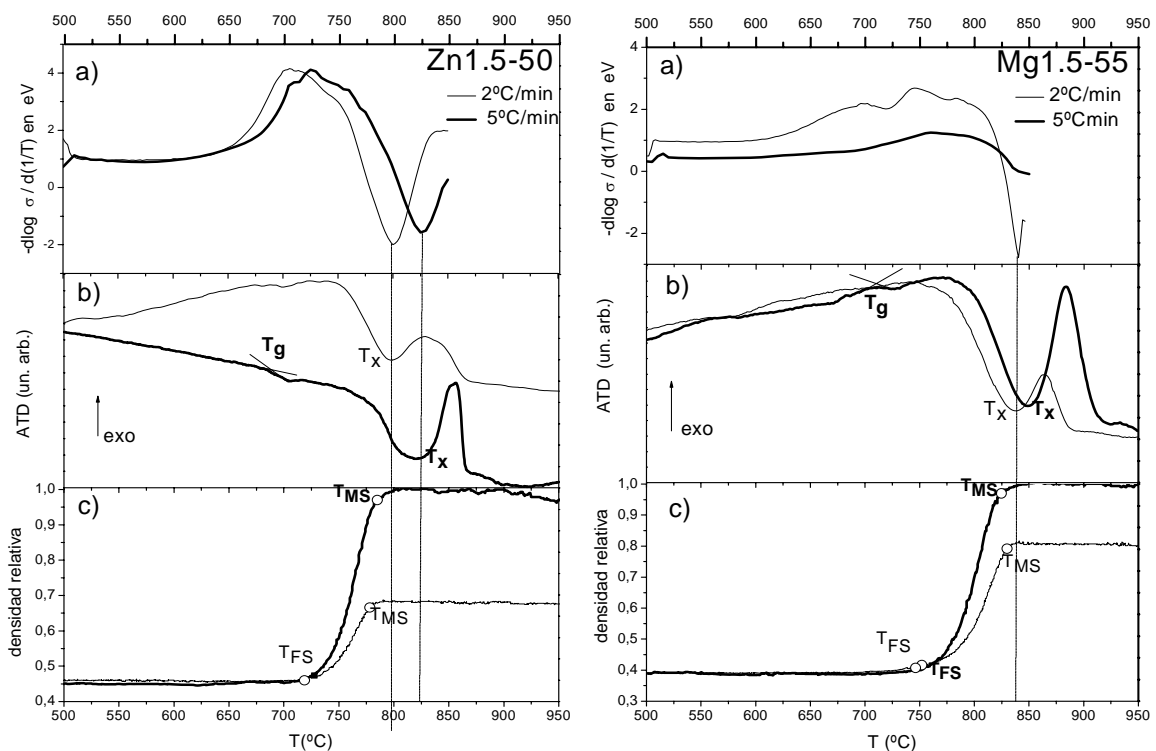


Figura 7.4. a) Curva derivada $(-d\log \sigma/d(1/T))$, b) ATD y c) densificación para Zn1.5-50 y Mg1.5-55

La muestra Zn1.5-50 es un buen ejemplo: a partir de ~ 650°C la conductividad aumenta rápidamente con la temperatura y se refleja en un aumento brusco de la derivada, desde 1.2 eV hasta valores alrededor de 4 eV, que se atribuye al efecto de la transición vítrea. Las curvas derivadas muestran máximos anchos que se extienden desde 650 hasta 790°C dependiendo de la velocidad de calentamiento. En este intervalo, se están produciendo dos fenómenos: el fenómeno de transición vítrea, entre 660-690°C, y el comienzo del proceso de sinterización, que implica una reducción rápida de la porosidad. En vidrios en masa, el máximo en la derivada se atribuye a T_g , en este caso, la proximidad en temperatura de los dos fenómenos impide hacer una asignación más precisa del máximo.

Las curvas derivadas presentan mínimos bien definidos que se desplazan a temperaturas mayores al aumentar la velocidad de calentamiento. La comparación con los ATD identifica estos mínimos con el comienzo del proceso de cristalización, T_X . En la tabla 7.2 se presentan las temperaturas de inicio de la cristalización obtenidas por ATD y EIC. Cuando T_X tiene lugar antes de que se alcance la máxima densificación, la sinterización se detiene, como se observa en el gráfico de MC. La temprana aparición de T_X para la velocidad de calentamiento más lenta se asocia a una mayor eficiencia de nucleación y conduce a una densificación incompleta. Estos resultados demuestran la potencialidad de la EIC para el estudio de procesos que implican cambios físicos o microestructurales, como la transformación vítrea y/o cristalización.

Tabla 7.2. Temperaturas características (°C) obtenidas en aire a velocidades de calentamiento de 2 y 5°C/min por EIC, ATD y MC

T (°C)	Zn1.5-50		Mg1.5-55	
	2°C min ⁻¹	5°C min ⁻¹	2°C min ⁻¹	5°C min ⁻¹
T_g (ATD)	676±7	684±7	684±7	708±7
T_{FS} (MC)	717±5	717±5	748±5	750±5
T_{MS} (MC)	777±5	785±5	830±5	824±5
T_X (ATD)	796±9	830±9	835±9	852±9
T_C (ATD)	830±9	854±9	863±9	877±9
T_g EIC (figura 7.3)	673±9	683±9	673±9	701±9
Intervalo del máximo(EIC)(figura7.4)	650-770±9	670-790±9	650-825±9	690-840±9
Mínimo (EIC) (figura 7.4)	797±9	826±9	839±9	850±9

T_g : Temperatura de transformación vítrea, T_{FS} : Temperatura de inicio de sinterización, T_{MS} : Temperatura de máxima sinterización, T_X : Temperatura de inicio de cristalización, T_C : Temperatura de cristalización.

7.4. PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

La presencia de una matriz vítrea residual, la alta densidad y las propiedades aislantes de los materiales estudiados permiten esperar que los flujos de permeación a través de las membranas de los vitrocerámicos sean muy bajos. La figura 7.5 revela el flujo de permeación a través del vitrocerámico Mg1.5-55 de espesor 0.65 mm, medido en gradiente de aire/H₂-H₂O-N₂, con una presión parcial de oxígeno promedio en el lado de permeación de la membrana de 4.9×10^{-15} y 7.6×10^{-15} Pa a 900 y 950°C, respectivamente. El nivel de permeabilidad al oxígeno es menor que el de las cromitas de lantano con estructura perovskita, La(Ca)CrO_{3-δ}, usadas como interconector en algunas SOFC, lo que revela la elevada estanqueidad física y electroquímica del vitrocerámico propuesto.

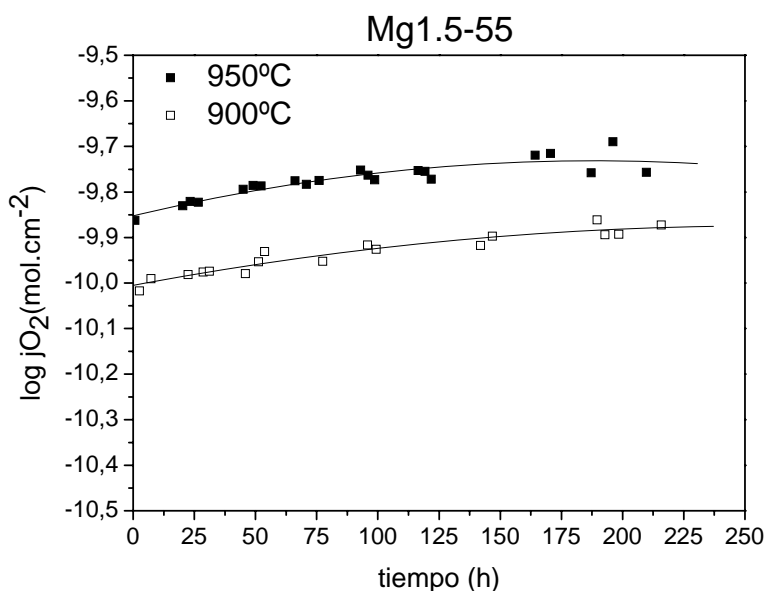


Figura 7.5. Dependencia de la permeación del oxígeno frente al tiempo a través de la membrana vitrocerámica Mg1.5-55. La presión parcial de oxígeno en el lado de alimentación es 21 kPa

Por otra parte, la permeabilidad sufre un leve aumento con el tiempo. En condiciones de gradiente de aire / H₂-H₂O-N₂ durante 200-230 horas, el flujo de permeación experimenta un aumento en torno al 15% respecto de los valores iniciales, figura 7.5. La inspección posterior por MEB del vitrocerámico Mg1.5-55 muestra que la degradación es consecuencia de cambios microestructurales debido a la formación de poros cerca de la superficie expuesta al hidrógeno, figura 7.6. Tal degradación se

atribuye a la volatilización de SiO de la superficie, hecho bien conocido para los materiales cerámicos basados en silicatos ⁽¹⁹¹⁾. En las condiciones del ensayo, este fenómeno es termodinámicamente favorable y puede ocasionar cambios microestructurales en las capas superficiales

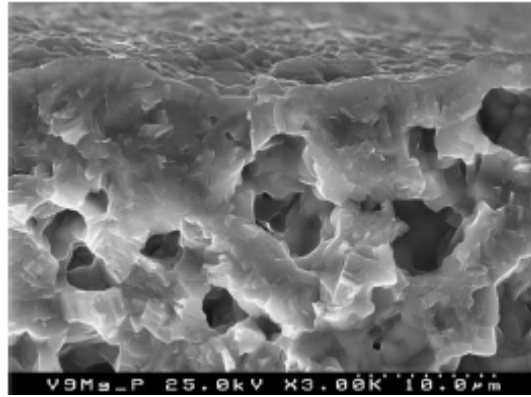


Figura 7.6. Micrografía obtenida por MEB del lado de permeación del vitrocerámico Mg1.5-55 fracturado tras las medidas de permeabilidad

Sin embargo las medidas de permeabilidad se han llevado a cabo a temperaturas de 900 y 950°C, muy por encima del intervalo de temperaturas de funcionamiento de las IT-SOFC (750-850°C) por lo que la degradación superficial del sello deberá ser menor en las pilas reales.

7.5. CONCLUSIONES

Se ha utilizado la espectroscopía de impedancia compleja (EIC) para caracterizar el comportamiento eléctrico de dos de los vidrios seleccionados para el sellado de SOFC, en concreto las composiciones Zn1.5-50 y Mg1.5-55. En todo el intervalo de temperaturas ensayado, la resistencia eléctrica es mucho más alta de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, confirmándose que se comportan como aislantes eléctricos. Los valores de conductividad a 850°C durante 15 horas apenas experimentan variaciones oscilando entre 10^{-6} y $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ demostrando también el carácter aislante y la estabilidad de las fases cristalinas formadas.

Por otra parte, se ha demostrado la potencialidad de la técnica de EIC para caracterizar procesos como la transición vítrea, la cristalización e incluso la sinterización. Los resultados obtenidos por EIC muestran una buena concordancia con los obtenidos por ATD y MC realizados en las mismas condiciones térmicas,

confirmándose la sensibilidad de la técnica para la investigación de procesos activados térmicamente en vidrios.

Los ensayos de permeabilidad realizados a 900°C y 950°C para la muestra Mg1.5-55 densificada a 5°C/min revelan una permeación del oxígeno muy baja lo que demuestra la excelente densificación y estanqueidad del vidrio en estas condiciones y la adecuación del mismo a los requerimientos de los sellos de IT-SOFC.

Capítulo 8

Sinterización de los vidrios

8.1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios para soldadura normalmente se aplican en forma de polvos mezclados con aglomerantes orgánicos. Las pastas así preparadas se aplican sobre las superficies a sellar, y se someten a un ciclo térmico durante el cual se producen los procesos de eliminación de aglomerante, sinterización del polvo, reblandecimiento del vidrio y formación del sello por fluencia y reacciones en la interfase⁽¹⁹²⁾. La velocidad del proceso de sinterización es inversamente proporcional a la viscosidad y de ella dependerá también la densificación final dentro en un tiempo adecuado. Además, si el material final que va a constituir el sello es un vitrocerámico, la viscosidad del vidrio original va a determinar la velocidad de nucleación y crecimiento de la fase cristalina y, por tanto, la microestructura final del sello.

Las pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) funcionan a una temperatura en torno a 850°C con lo que el sellado debe producirse a temperaturas inferiores, durante el proceso de sinterización en el curso de arranque de la pila. Por tanto, resulta fundamental, y es uno de los requisitos más importantes del sello, que el intervalo viscoplástico del vidrio, $\log \eta(\text{dPa}\cdot\text{s}) = 10-6$, se sitúe entre 750 y 850°C.

El término sinterización se utiliza para describir el proceso que tiene lugar en la preparación de un producto sólido a partir de un compacto de polvos inorgánico. Durante el proceso de sinterización, el compacto de polvos se calienta hasta temperaturas a las cuales el transporte de materia es posible a través de diferentes mecanismos; como consecuencia, el compacto poroso contrae hasta eliminar el volumen vacío.

Existen numerosos factores implicados en el proceso de sinterización, pudiéndose establecer una clasificación entre factores internos y externos. Entre los primeros destacan las características del polvo, de las cuales dependerá el factor de empaquetamiento, la viscosidad del vidrio, y la tensión superficial, mientras que entre los segundos ejercen una influencia significativa la presión de compactación, la fuerza de gravedad, la velocidad de calentamiento, la atmósfera y la fuente de calentamiento⁽¹⁹³⁾. Estas variables, que influyen en la microestructura y propiedades del producto final, han sido ampliamente estudiadas para la obtención del material más adecuado según la aplicación concreta requerida.

La sinterización es un proceso de densificación cuya fuerza conductora es, en ausencia de reacción química, la disminución de la energía superficial. La transferencia

de materia que conduce a la disminución de la porosidad puede producirse por diferentes mecanismos: evaporación-condensación, difusión (superficial y en volumen) y flujo viscoso. Los materiales vítreos sinterizan por flujo viscoso mientras que los materiales cristalinos lo hacen por difusión, por lo que los mecanismos de transporte de materia y la relación entre la velocidad de transporte y la fuerza conductora son muy diferentes ⁽¹⁹⁴⁾.

Los sistemas ideales podrían conseguir su densidad teórica cuando el tiempo de tratamiento y la temperatura fueran adecuados; sin embargo, en sistemas reales la densidad teórica no siempre se alcanza. Los poros pueden ser tan aislados que los cambios de energía libre con el tiempo son tan pequeños que puede considerarse finalizado el proceso de sinterización.

La mayoría de los estudios de sinterización de vidrio se han llevado a cabo a través de medidas dilatométricas ⁽¹⁹⁵⁾ y con la aplicación de bajas presiones uniaxiales ⁽¹⁹⁶⁾. La dilatometría permite que la contracción de la muestra se registre continuamente. Sin embargo, la presencia de una tensión externa en la muestra, causada por la varilla del dilatómetro, puede tener efectos en la cinética de sinterización ⁽¹⁹⁷⁾, generando una anisotropía ficticia. Además, estas cargas externas pueden causar la rotura de los compactos en polvo o geles cerámicos y los dilatómetros normales registran la contracción en una sola dimensión, no pudiéndose controlar la contracción transversal.

La microscopía de calefacción (MC) es una técnica experimental alternativa excelente, tanto para el estudio cualitativo como cuantitativo del fenómeno de sinterización ^(198,199,200,201), puesto que puede registrarse el proceso de contracción de forma continua sin ejercer cargas externas ni fricción. Empleando esta técnica, con una única muestra puede estudiarse el proceso completo. Si las muestras tienen geometría cilíndrica, una práctica común en estudios de sinterización, la contracción axial y radial pueden registrarse simultáneamente, siendo posible la determinación precisa de la anisotropía durante la sinterización ⁽²⁰²⁾. La MC ofrece también la posibilidad de estudiar la interacción entre los fenómenos de densificación y cristalización durante la sinterización de materiales vitrocerámicos y materiales compuestos, como se ha puesto de manifiesto en los capítulos anteriores.

Además de estas técnicas experimentales, en un intento de describir cuantitativamente el proceso de sinterización, se han desarrollado modelos teóricos que plantean ecuaciones cinéticas para los posibles mecanismos que tienen lugar durante las distintas etapas del tratamiento. El desarrollo y planteamiento de dichas ecuaciones es

ciertamente complejo, hasta el punto de que muchos de los modelos están basados en una compactación ideal de las partículas para permitir su análisis matemático. El análisis de la sinterización por flujo viscoso es relativamente simple, pero se evitan los tratamientos exactos debido a la compleja geometría del cuerpo poroso. En este punto, destacan los modelos teóricos de Frenkel (F) ⁽²⁰³⁾, Mackenzie-Shuttelworth (M-S) ⁽²⁰⁴⁾, Scherer (S) ⁽²⁰⁵⁾ y, más recientemente el modelo de formación de Clusters ^(206,207). Una característica común a todos ellos es que su aplicación requiere del conocimiento previo de las curvas viscosidad-temperatura.

La determinación de la viscosidad de un material vítreo y el conocimiento de su variación con la temperatura no es sólo necesaria para la aplicación de modelos teóricos que describen el proceso de sinterización, sino que es de extrema importancia en todos los procesos que implican el reblandecimiento y fluencia del vidrio, tales como el proceso de formación, flotado, soldadura, etc. Desde el punto de vista de la aplicación práctica del vidrio como elemento de soldadura, si bien las propiedades dilatómicas y químicas determinan la supervivencia del sello a largo plazo, la viscosidad es la propiedad fundamental de la etapa de constitución del sello.

En la mayoría de los casos, la estabilidad del sistema a sellar condiciona la temperatura de trabajo y el vidrio deberá adaptar su composición a las condiciones impuestas. La soldadura vidrio/metal o vidrio/cerámica es un proceso complejo, en el que es necesario considerar numerosos factores y, en cada caso, elegir las condiciones óptimas: tiempo, temperatura y composición.

Las reacciones de interdifusión entre el vidrio y los elementos a sellar, o la formación de los compuestos químicos que van a constituir la unión en la interfase dependerán de estas condiciones.

En este capítulo se han determinado las curvas viscosidad-temperatura de los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55. Asimismo, se ha llevado a cabo el estudio experimental del proceso de sinterización de los mismos por MC, poniendo de manifiesto su dependencia de factores como la velocidad de calentamiento y la distribución de tamaño de partícula. Asimismo, se ha aplicado el modelo de *formación de Clusters* para la predicción cuantitativa del comportamiento de sinterización y la evaluación de los resultados obtenidos a través de medidas experimentales.

El modelo de *formación de Clusters* se ha aplicado cuando los procesos de sinterización y cristalización no son concurrentes, de modo que en la descripción de la sinterización mediante este modelo no hay que tener en cuenta parámetros como la

densidad de sitios de nucleación y la velocidad de crecimiento cristalino, cuya determinación es compleja en un sistema donde tiene lugar la cristalización simultánea de fases diferentes. Este modelo se explica detalladamente a continuación.

8.2. MODELO DE SINTERIZACIÓN DE CLUSTERS

El modelo de *formación de Clusters* ⁽²⁰⁶⁾ se basa en otros modelos clásicos que describen distintas etapas de la sinterización: una etapa inicial descrita por el modelo de Frenkel (F) ⁽²⁰³⁾, y una segunda descrita por el modelo de MS ⁽²⁰⁴⁾.

El modelo de Frenkel describe el estado inicial de sinterización de partículas esféricas monodispersas cuyos centros se aproximan, durante el cual hay un considerable crecimiento de los cuellos entre partículas pero poca densificación. La energía liberada por la disminución de la superficie específica es utilizada por el flujo viscoso, que es el responsable del transporte de materia que produce la densificación. El modelo de Frenkel es válido aproximadamente dentro del primer 10% de contracción lineal. Por ejemplo, para compactos cuya densidad relativa inicial es 0.6, este modelo es válido para determinar la cinética del proceso hasta valores de densidad relativa de 0.8. El cambio en la densidad durante la sinterización se describe mediante la siguiente expresión:

$$\rho(t) = \rho_0 \left(1 - \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} \right)^{-3} \quad (8.1)$$

donde ρ_0 es la densidad relativa inicial en verde del compacto que sinteriza, $\eta(T)$ es la viscosidad dependiente de la temperatura, γ es la energía superficial vidrio-vapor (cuya dependencia de la temperatura es muy pequeña) y r es el radio inicial de la partícula.

Por el contrario, el modelo de MS permite describir los últimos estadios de la sinterización de matrices con poros esféricos aislados monodispersos. En concreto, su aplicación es posible a partir de densidades relativas mayores de 0.8. La ecuación 8.2 presenta la expresión que permite obtener la cinética de densificación en esta etapa.

$$\frac{d\rho}{dt} = (1 - \rho_0) \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} \quad (8.2)$$

donde a_0 es el radio inicial de los poros aislados. Se asume que el radio de los poros disminuye en la última etapa de la sinterización mientras su número permanece constante.

Básicamente, el modelo de formación de Clusters considera la contracción total de la muestra como la suma de las contracciones parciales de distintos *clusters*, cada uno formado por partículas de igual tamaño; y cada uno mostrando un comportamiento de F o MS independiente.

La figura 8.1 muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de un compacto de partículas polidispersas tras experimentar una contracción lineal de aproximadamente un 8%.

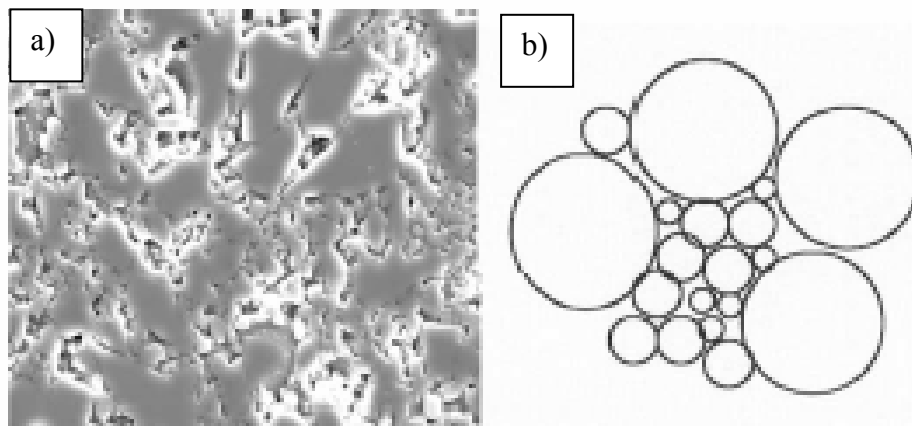


Figura 8.1. a) Micrografía de un compacto polidisperso de un vidrio de aluminoborosilicato tras una contracción lineal $\sim 8\%$ ⁽²⁰⁸⁾. b) Diagrama del modelo de formación de *clusters*

Se observa que las partículas más grandes están en la etapa inicial de Frenkel (caracterizada por la formación de cuellos entre partículas vecinas), mientras que las partículas más pequeñas (que poseen una mayor energía superficial y por tanto, una mayor fuerza conductora para sinterizar) ya han superado esta etapa. Precisamente esta es la base del modelo de *formación de Clusters*. Este modelo sostiene que las partículas más pequeñas se agrupan preferentemente formando *clusters* en los huecos que dejan las partículas más grandes, sinterizando más deprisa. Así, para un compacto polidisperso compuesto por fracciones de volumen v_r de partículas de radio r , la cinética de densificación durante un tratamiento isotérmico a una determinada temperatura viene definida por la siguiente expresión:

$$\rho(t) = \sum [\rho_F(r,t)\theta_F(t_{0.8} - t) + \rho_{MS}(a_0(r),t)\theta_{MS}(t - t_{0.8})]v_r \xi_r \quad (8.3)$$

La ecuación 8.3 proporciona la densidad relativa $\rho(t)$ para cada tamaño de partícula, r , en función del tiempo, t . Durante la etapa inicial de sinterización descrita por el modelo de Frenkel, se satisface la condición $\rho(r,t) < 0.8$ y la $\rho_F(r,t)$ se obtiene aplicando la ecuación 8.1. Posteriormente, conforme la sinterización avanza, $\rho(r,t) > 0.8$ y la $\rho_{MS}(r,t)$ se calcula aplicando el modelo MS (ecuación 8.2). Para cada *cluster* formado por partículas de igual tamaño, el paso del régimen de Frenkel al régimen de MS se realiza mediante las llamadas funciones de paso $\theta_F(t_{0.8}-t)$ y $\theta_{MS}(t-t_{0.8})$, cuyos valores cambian entre 1 y 0 para $t = t_{0.8}$, momento en el cual $\rho_F(r,t_{0.8}) = 0.8$. Así, $\theta_F(t_{0.8}-t) = 1$ y $\theta_{MS}(t-t_{0.8}) = 0$ para $t < t_{0.8}$ y, $\theta_F(t_{0.8}-t) = 0$ y $\theta_{MS}(t-t_{0.8}) = 1$ para $t > t_{0.8}$.

El radio de poro $a_0(r)$ se ajusta para garantizar una función continua en $t = 0.8$. El ajuste se consigue determinando $t = t_{0.8}$ con la ecuación 8.1 y calculando a_0 con la versión integrada de la ecuación 8.2 en $t = t_{0.8}$.

La función teórica ξ_r considera la formación de cuellos entre partículas de diferentes radios. Para cada partícula de radio r , ξ_r es el número promedio normalizado de cuellos que estas partículas pueden formar con cualquier otra partícula de la distribución de tamaños considerada, y se calcula según:

$$\xi_R = \frac{1/r^c}{\sum v_r / r^c} \quad (8.4)$$

donde r es el radio de partícula, v_r la fracción de volumen de partículas de radio r , y el exponente c se obtiene a partir de la distribución de tamaño de partícula mediante la ecuación 8.5.

$$\ln\left(\sum_i n(r, r_i) v_{r_i}\right) = constante - c \ln(r) \quad (8.5)$$

donde $n(r, r_i)$ es el número de partículas de radio r que se pueden acomodar alrededor de una partícula de radio r_i

Si se sustituyen las ecuaciones 8.1 y 8.2 en la expresión 8.3, ésta puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\rho(t) = \sum_r \left[\frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^3} \theta(t_{0.8} - t) + \left(1 - \exp\left(\frac{-3\gamma t}{2a_0(r)\eta(T)}\right) + \ln(1 - \rho_0)\right) \theta(t - t_{0.8}) \right] v_r \xi_r \quad (8.6)$$

Mediante la ecuación 8.6 es posible modelizar las cinéticas de sinterización de vidrios en polvo compuestos de partículas de diferentes tamaños conociendo algunos datos previos, como las curvas viscosidad-temperatura, la tensión superficial, la densidad inicial del compacto, la densidad del vidrio en masa y la distribución de tamaño de partícula. Esta ecuación general sufre algunas modificaciones al considerar ciertos aspectos microestructurales que hay que tener en cuenta, como la fracción de superficie vítrea de las partículas (que influirán en el número de cuellos que se forman entre ellas) y un factor de empaquetamiento.

El modelo *de formación de Clusters* permite modelizar la cinética de sinterización en procesos isotérmicos. Sin embargo, también puede utilizarse para la predicción del comportamiento de la sinterización en un proceso no isotérmico, como son los que se analizan en este trabajo. En un proceso no isotérmico, el tiempo t puede tratarse como una variable dependiente de la temperatura, $dt = dT/q$, donde q es la velocidad de calentamiento constante. Así, la cinética de sinterización según Frenkel viene dada por la ecuación:

$$\rho_F = (r, T) = \frac{\rho_0}{\left[1 - \frac{3\gamma x_f^3 p_f}{8qr} \int_{T_g}^T \frac{1}{\eta(T')} dT'\right]^3} \quad (8.7)$$

donde ρ_0 es la densidad relativa inicial en verde, γ es la tensión superficial líquido-vapor y el índice F indica el estadio de Frenkel. En la ecuación 8.7, x_f representa la fracción de superficie vítrea de las partículas; o lo que es lo mismo, la fracción de superficie de partículas que no está cristalizada o cubiertas con inclusiones y, p_f es el factor de empaquetamiento, es decir, el número promedio de cuellos que cada partícula desarrolla

en el estadio de Frenkel dividido por 6, siendo 6 el número de cuellos de un hipotético agrupamiento cúbico. En este trabajo, se ha tomado $x_f = 1$, puesto que se está trabajando con polvo vítreo exento de impurezas, cuyas partículas no presentan cristalización en superficie. El factor de empaquetamiento $p_f = 4/6$ puesto que las densidades relativas iniciales en verde son bajas, alrededor de 0.45-0.47; T_g es la temperatura de transformación vítrea y T es una temperatura determinada durante el proceso continuo de sinterización

Por otra parte, la cinética de sinterización en las últimas etapas viene definida por la ecuación de Mackenzie-Shuttleworth (MS):

$$\rho_{MS}(r, T) = \rho_0 + (1 - \rho_0) \left(\frac{3\gamma x_f}{2a_0 q} \right) \int_{T_g}^T e^{\left(\frac{-3\gamma}{2a_0 q} \int_{T_g}^T \frac{dT''}{\eta(T'')} \right)} \frac{dT'}{\eta(T')} \quad (8.8)$$

donde a_0 es el radio de los poros que se forman durante la sinterización de las partículas de radio r y el resto de parámetros ya han sido definido.

Para un compacto de partículas polidispersas con una fracción de volumen v_r de partículas esféricas de radio r , la cinética de densificación a una determinada velocidad de calentamiento vendá dada por la ecuación:

$$\rho(T) = \sum [\rho_F(r, T) \theta_F(T_{0.8} - T) + \rho_{MS}(a_0(r), T) \theta_{MS}(T - T_{0.8})] v_r \xi_r \quad (8.9)$$

La ecuación 8.9 proporciona la densidad relativa $\rho(r, T)$ para cada partícula de radio r , en función de la temperatura T , y permite predecir la cinética densificación $\rho(T)$ a cualquier temperatura para una determinada velocidad de calentamiento.

Los datos necesarios para calcular la cinética de sinterización de vidrios que no desvitrifican durante la sinterización son: la curva viscosidad-temperatura, la tensión superficial vidrio-vapor, la distribución de tamaño de partícula y la densidad inicial relativa del compacto de polvos cuya sinterización se requiera modelizar. Este modelo también permite predecir el comportamiento frente a la sinterización en vidrios con partículas polidispersas en los que los procesos de cristalización y sinterización sean concurrentes. Sin embargo, el análisis en este último caso resulta mucho más complejo puesto que es necesario conocer parámetros como la densidad de sitios de nucleación

(en los casos donde prevalezca la cristalización superficial), la velocidad de crecimiento cristalino de cada fase y la geometría del cristal^(207,209).

8.3. CURVAS VISCOSIDAD-TEMPERATURA

La figura 8.2 representa la viscosidad de los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55 en función de la temperatura. Los puntos experimentales se sitúan en dos intervalos de viscosidad: $\log \eta > 8$ y $\log \eta < 5$. Ambos intervalos corresponden a los datos adquiridos mediante las dos técnicas empleadas en la medida de la viscosidad: microscopía de calefacción para la determinación de la zona de baja temperatura y el viscosímetro de rotación para la determinación de la zona de alta temperatura.

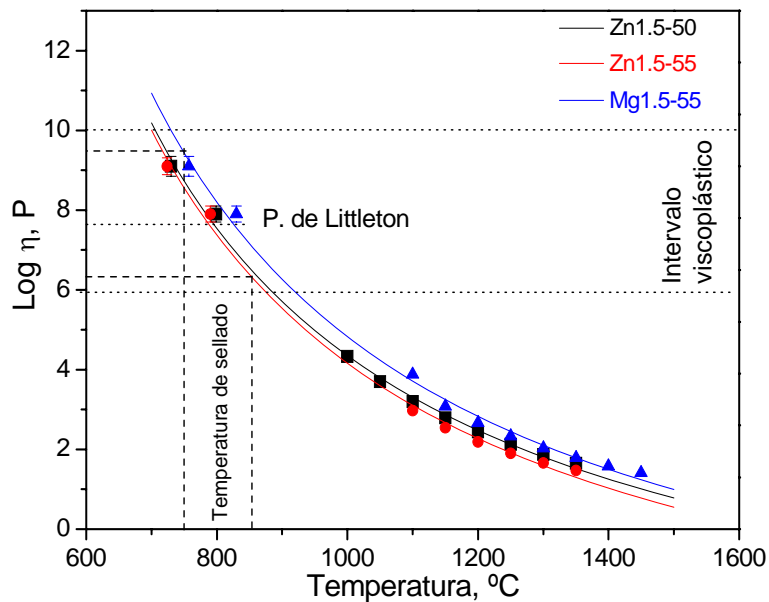


Figura 8.2. Curvas viscosidad-temperatura para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55 y Zn1.5-50

Para cada uno de los vidrios, los valores experimentales de viscosidad se han ajustado a ecuaciones del tipo Vogel-Fulcher-Tamman, VFT⁽²¹⁰⁾ siguiendo un procedimiento de regresión que consiste en la variación iterativa del valor de las constantes de la ecuación hasta obtener el mismo valor del coeficiente de correlación en tres iteraciones sucesivas. Para el ajuste de las curvas, se han utilizado todos los puntos experimentales de viscosidad, tanto los de alta, como los de baja viscosidad. Las constantes de la ecuación de viscosidad, A, B y T_0 , se obtienen a partir del mejor ajuste de todos los valores experimentales a la ecuación VFT. En la tabla 8.1 aparecen las

constantes de la ecuación para los vidrios de la figura 8.2 junto con el error estándar y el coeficiente de regresión del ajuste.

Tabla 8.1. Constantes de la ecuación VFT de los vidrios de la figura 8.2 (cálculo a partir de los puntos experimentales)

Vidrio	A	B	T ₀ (K)	Error estándar	r ²
Mg1.5-55	-5.0	7710	216	0.22	0.997
Zn1.5-55	-4.6	6857	238	0.19	0.997
Zn1.5-50	-4.6	7088	222	0.20	0.997

El ajuste de los valores experimentales a ecuaciones del tipo VFT permite obtener, con un grado de aproximación suficiente, los valores de viscosidad en el intervalo de $\log \eta \approx 8$ a $\log \eta \approx 5$, dentro del cual resulta difícil determinar experimentalmente la viscosidad. El comportamiento de los vidrios para soldadura dentro de este intervalo de viscosidad (o de temperatura), es de especial interés desde el punto de vista tecnológico, ya que los pasos más importantes en el proceso de soldadura, sinterización, conformación final a partir de preformas y reacciones en las interfases, se producen a temperaturas que corresponden a viscosidades dentro de este intervalo.

Las líneas continuas de la figura 8.2, obtenidas a partir de las ecuaciones VFT derivadas de los valores de A, B y T₀, representan las respectivas curvas viscosidad-temperatura de los vidrios estudiados. Como se puede observar, los tres vidrios seleccionados presentan una viscosidad en el intervalo de temperaturas de sellado (~ 750-850°C) comprendida entre $\log \eta = 6.3$ y $\log \eta = 9.5$, dentro del intervalo viscoplástico del vidrio.

Los vidrios que contienen ZnO presentan una viscosidad muy similar en todo el intervalo de temperaturas, mientras que el vidrio que contiene MgO tiene una viscosidad de aproximadamente un orden de magnitud mayor en la región de baja temperatura aunque en la zona de alta temperatura esa diferencia disminuye.

A altas temperaturas, por efecto de las fuertes vibraciones térmicas, existen numerosos enlaces rotos, y la cohesión de los agregados reticulares mantenida fundamentalmente por los iones oxígeno puente y, en menor medida, por los iones modificadores se debilita. La incorporación de óxidos alcalinotérreos a un vidrio de SiO₂ da lugar a un debilitamiento del retículo vítreo como consecuencia de la apertura de los enlaces Si-O-Si que exige la entrada de los nuevos iones oxígeno y, por lo tanto,

a una disminución de la viscosidad. La influencia que ejercen sobre la viscosidad a altas temperaturas los distintos cationes modificadores depende de su radio iónico y de su carga. Cuanto menor sea el radio iónico y mayor la carga, es decir, cuanto mayor sea su intensidad de campo, más fuertemente se unirá el ión modificador a los iones oxígeno no puente, y más se debilitará la estructura reticular del fundido. Esto explicaría la menor viscosidad a altas temperaturas del vidrio Zn_{1.5}-55 comparado con la del vidrio Mg_{1.5}-55. Según los valores calculados por Dietzel ⁽²¹¹⁾ el Zn²⁺ tiene un valor de intensidad de campo de 0.52, mientras que el del Mg²⁺ es de 0.45. Así, es de esperar que el Zn²⁺ se una más fuertemente a los oxígenos no puente que el Mg²⁺, produciendo un debilitamiento mayor de la estructura y reduciendo la viscosidad a alta temperatura.

Por otra parte, a bajas temperaturas, cuando la temperatura del vidrio desciende hasta el intervalo de reblandecimiento, la cohesión de la red aumenta y la viscosidad experimenta un notable incremento. Es entonces cuando aparecen otros factores que habían quedado enmascarados por las fuertes vibraciones térmicas, como el índice de coordinación de los cationes presentes en el vidrio. Como regla general, cabría decir que para una misma relación molar de oxígeno son los cationes de mayor tamaño los que, por presentar exigencias más elevadas de coordinación, se rodean de mayor número de aniones, cerrando así la red y aumentando su cohesión y, consecuentemente, la viscosidad ⁽¹³²⁾. La entrada en un vidrio de BaO-SiO₂ de ZnO y MgO, en lugar de disminuir la viscosidad, la aumentaría en el orden Zn²⁺ < Mg²⁺, es decir, en el sentido decreciente de intensidad de campo. En el caso del Zn, cuya elevada polarizabilidad, definiéndose ésta como la facilidad de deformación, debería rebajar la viscosidad, predomina más su parcial carácter formador de red. En el caso del pequeño catión Mg²⁺, es aún más acusado este carácter y por tanto, mayor su contribución al aumento de la viscosidad.

En resumen, los tres vidrios seleccionados cumplen el requerimiento de poseer viscosidades en el intervalo ~ 10⁶-10⁹ dPa.s a la temperatura de sellado, de modo que cabe esperar que estos vidrios produzcan una correcta unión de los materiales a sellar.

8.4. CINÉTICAS DE SINTERIZACIÓN

A continuación se presentan los resultados de las cinéticas de sinterización en función de la velocidad de calentamiento y del tamaño de partícula, determinadas por microscopía de calefacción (MC).

Las figuras 8.3a-b, 8.4a-b y 8.5a-b muestran las curvas de densificación junto con las correspondientes gráficas de distribución de tamaño de partícula para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55 y Zn1.5-50, respectivamente. Las curvas de densificación se han determinado para dos tamaños de partícula diferentes. Una primera fracción más fina, con tamaño de partícula $< 20 \mu\text{m}$, y otra más gruesa, de tamaño de partícula $< 63 \mu\text{m}$. Las medidas se llevaron a cabo a dos velocidades de calentamiento distintas: 2 y $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Las distribuciones de tamaño de partícula para las dos fracciones ($< 20 \mu\text{m}$ y $< 63 \mu\text{m}$) se midieron mediante la técnica de dispersión de luz láser. En la tabla 8.2 se recoge el diámetro medio de partícula (d_{50}) para las dos fracciones de tamaño de partícula de los tres vidrios seleccionados.

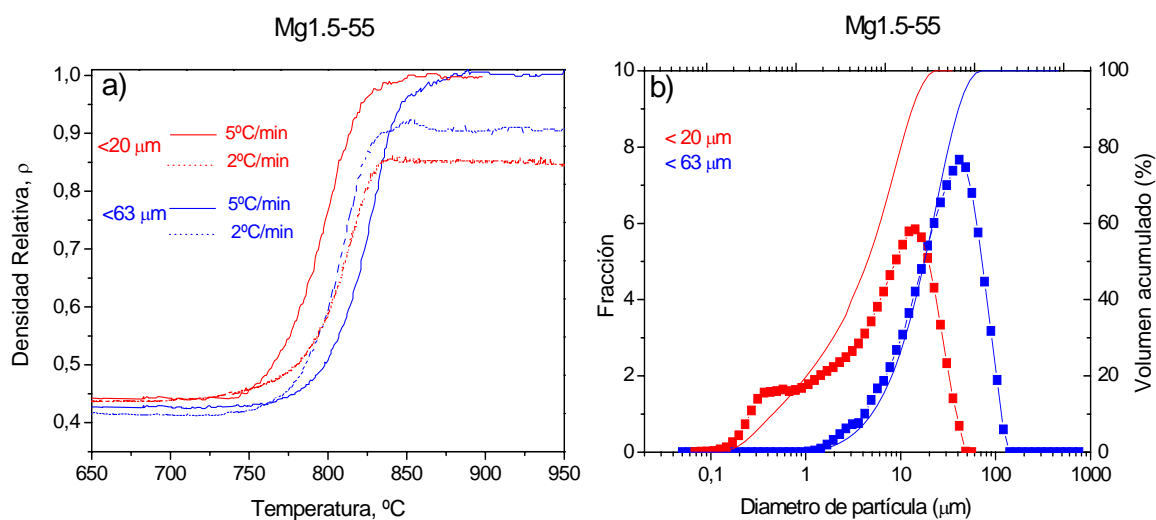


Figura 8.3. a) Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización para diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento y, b) distribución de tamaño de partícula de las dos fracciones ($< 20 \mu\text{m}$ y $< 63 \mu\text{m}$) para el vidrio Mg1.5-55

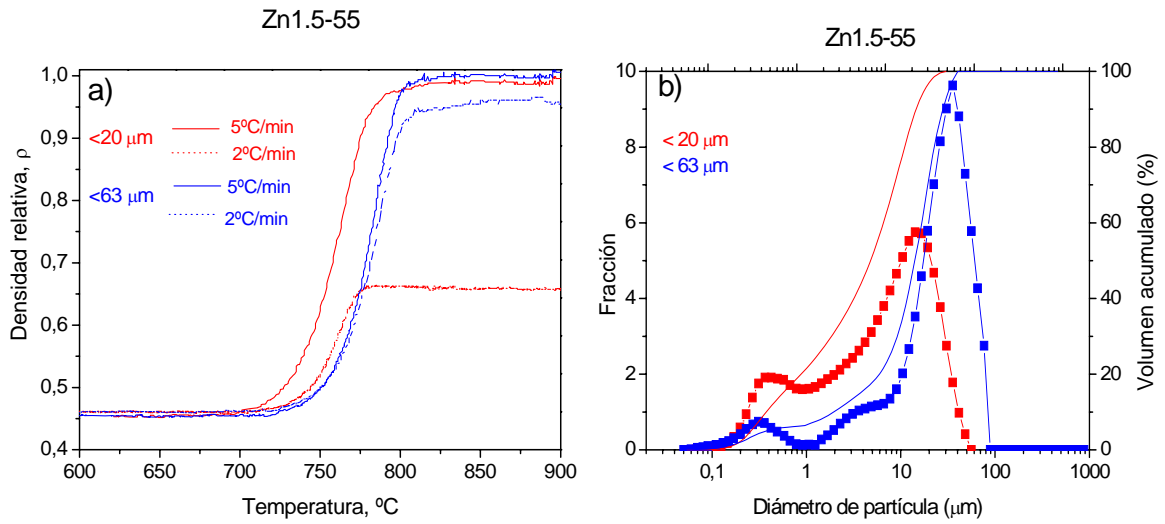


Figura 8.4. a) Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización para diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento y, b) distribución de tamaño de partícula de las dos fracciones (< 20 μm y <63 μm) para el vidrio Zn1.5-55

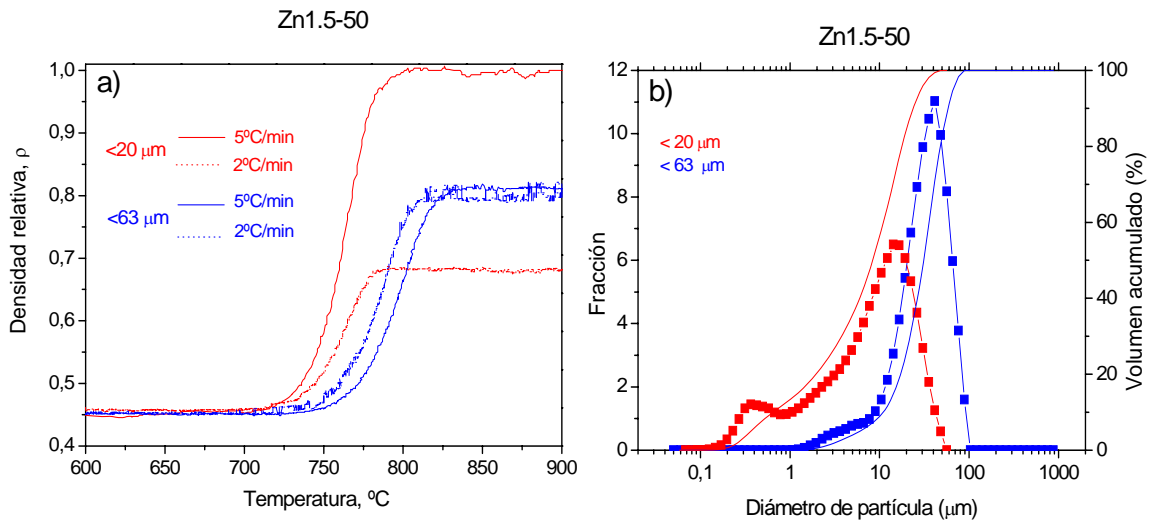


Figura 8.5. a) Densidad relativa frente a la temperatura de sinterización para diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento y, b) distribución de tamaño de partícula de las dos fracciones (< 20 μm y <63 μm) para el vidrio Zn1.5-50

Tabla 8.2: Diámetro medio de partícula (d_{50})

Fracción	Mg1.5-55	Zn1.5-50	Zn1.5-55
	$d_{50}(\mu\text{m}) \pm 0.5$	$d_{50}(\mu\text{m}) \pm 0.5$	$d_{50}(\mu\text{m}) \pm 0.5$
< 20 μm	9.9	10.10	11.3
< 63 μm	27.5	31.0	25.1

La distribución obtenida para la fracción $< 20\mu\text{m}$ es muy similar para los tres vidrios, variando ligeramente el tamaño medio de las partículas. Esta fracción, presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal apareciendo dos picos centrados en 0.5 y 12-14 μm , aproximadamente. En cambio, para la fracción $< 63\mu\text{m}$, los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 presentan una distribución de tamaño de partícula prácticamente monomodal, centrada en 43 y 40 μm respectivamente, mientras que el vidrio Zn1.5-55 muestra una distribución trimodal centrada en 0.4, 4 y 36 μm .

En el capítulo 6 de esta tesis se ha analizado la interacción de los procesos de sinterización y cristalización por MC y ATD, estableciéndose un criterio empírico, el denominado sinterabilidad, que explica la tendencia que presentan los vidrios a densificar. Los vidrios con tamaño de partícula $< 20\mu\text{m}$, seleccionados en base a este criterio y al cumplimiento de los requerimientos dilatométricos muestran una densidad relativa $\rho \geq 0.95$ cuando se someten a un tratamiento no isotérmico a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (ver figuras 8.3 a, 8.4 a y 8.5 a). Sin embargo, la velocidad de arranque de la pila a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ es excesivamente elevada, pudiendo provocar daños por problemas de curvatura del resto de materiales cerámicos que componen la SOFC de configuración plana ⁽²¹²⁾. Dichos problemas desaparecen o se minimizan para velocidades de arranque a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ o inferiores.

El estudio de las curvas de sinterización a velocidades de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ muestra dos diferencias significativas con respecto a las obtenidas a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en los vidrios con tamaño de partícula $< 20 \mu\text{m}$. La primera es que el grado de densificación final para Mg1.5-55 ($\rho \sim 0.8$), Zn1.5-55 ($\rho \sim 0.66$) y Zn1.5-50 ($\rho \sim 0.68$) es significativamente menor comparado con el alcanzado a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\rho \geq 0.95$) en todos los casos. Cuanto mayor es la velocidad de calentamiento más se retarda la cristalización, que aparece a temperaturas más altas, permitiendo a los vidrios sinterizar hasta prácticamente la densidad teórica. Para velocidades de calentamiento más bajas aumenta la nucleación durante el calentamiento, lo cual produce una disminución de las temperaturas de inicio de la cristalización. Los procesos de nucleación y cristalización, al igual que la densificación, también son dependientes del tiempo y la temperatura, como se describe con detalle en el capítulo 9 de este trabajo.

Las curvas de densificación representadas en las figuras 8.3a, 8.4a y 8.5a tienen forma sigmoideal. Sin embargo, las densidades máximas alcanzadas derivan de dos causas diferentes. Mientras que para los vidrios calentados a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, el máximo es

consecuencia de que los vidrios han alcanzado la densificación completa, para los vidrios tratados a 2°C/min, es debido al comienzo del proceso de cristalización, generalmente superficial, que hace que la superficie cristalizada no fluya y provoque la inhibición posterior del proceso de sinterización.

La otra diferencia importante concierne a la velocidad de densificación. Se aprecia que a 2°C/min, el proceso es menos efectivo que a 5°C/min. Este aspecto cinético se observa mejor en las figuras 8.6 a-c donde se representan las derivadas de las curvas de densificación de las figuras 8.3a, 8.4a y 8.5a para la fracción de tamaño más pequeña.

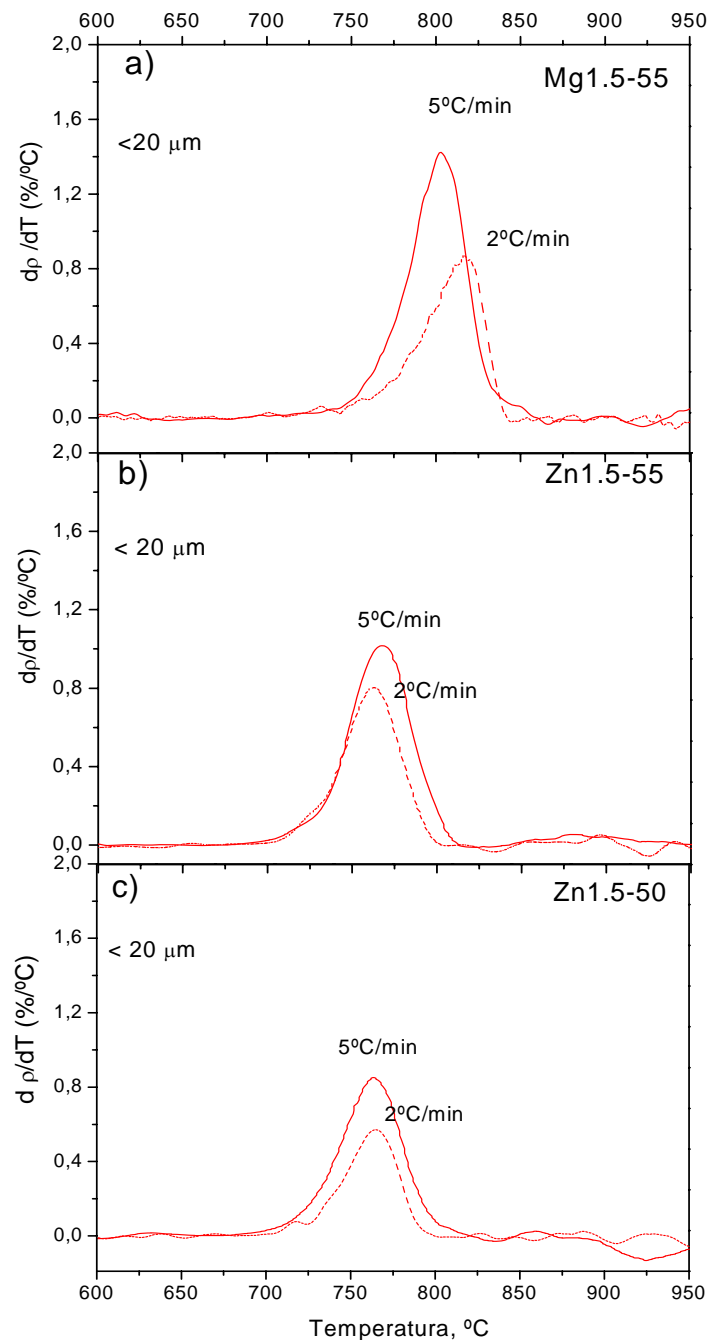


Figura 8.6. Curvas derivada ($d\rho/dT$) vs temperatura obtenidas a partir de las curvas de densificación a 2 y 5°C/min para a) Mg1.5-55, b) Zn1.5-55 y c) Zn1.5-50

En todos los casos la velocidad de densificación a 2°C/min es menor que a 5°C/min, lo cual puede explicarse por la influencia que el proceso de nucleación ejerce sobre las cinéticas de sinterización. Durante el calentamiento a 2°C/min el número de núcleos formados por unidad de tiempo es mayor. Este hecho podría influir en la viscosidad de modo que cuanto mayor es la tasa de nucleación mayor sea la viscosidad del vidrio durante la densificación y por tanto, más lenta su cinética.

El hecho de que las velocidades relativas de cristalización y densificación puedan controlarse variando la velocidad de calentamiento resulta muy interesante para favorecer uno u otro proceso en función de las propiedades requeridas del material final (213,214). En este caso, y debido a que el sello debe ser estanco a los gases, es imprescindible la consecución de un material denso y homogéneo. Puesto que el arranque de la pila debe producirse necesariamente a velocidades lentas, los vidrios seleccionados con tamaño de partícula pequeñas, <20µm, no darían lugar a sellos suficientemente densos.

Una alternativa para solventar este problema consiste en la utilización de una distribución de tamaño de partícula mayor y más heterogénea (<63 µm). El uso de un tamaño de partícula más grande y heterogéneo, en donde las partículas más finas se introducen en los huecos que dejan las más grandes, debería facilitar el proceso de sinterización al favorecerse el contacto entre dichas partículas. Por otra parte, los procesos de cristalización están favorecidos por el pequeño tamaño de las partículas de partida con superficie específica alta. En éstas, la nucleación y la cristalización de tipo superficial resultan fenómenos termodinámicamente favorables.

Los resultados revelan que para esta distribución de tamaños de partícula, la velocidad de calentamiento ejerce una influencia menor tanto en el grado de densificación final como en las cinéticas de sinterización. Los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55 tratados térmicamente a 2°C/min presentan densidades relativas muy elevadas, 0.92 y 0.96 respectivamente. Para esta última composición, la gráfica muestra una distribución de tamaño de partícula trimodal, lo que indica que debe existir una mayor distribución irregular de tamaños de partícula, favoreciendo así aun más, el proceso de sinterización.

La figura 8.7 muestra el elevado grado de densificación de las probetas de los vidrios Zn1.5-55 y Mg1.5-55 (tamaño de partícula <63 µm) resultantes del

calentamiento a 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 850°C en el microscopio de calefacción.

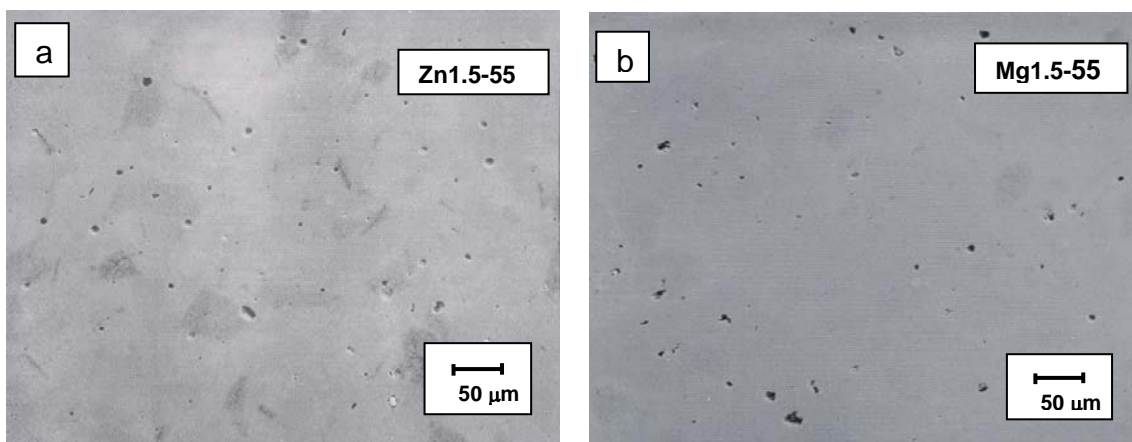


Figura 8.7. Micrografías obtenidas por MEB de los vidrios a) Zn1.5-55 y b) Mg1.5-55 calentados a 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 850°C en el microscopio de calefacción. (Enfriamiento 5°C/min)

No se obtiene, sin embargo, el mismo resultado para el vidrio Zn1.5-50. La densificación final de esta composición es pobre alcanzando densidades relativas finales de 0.77 y 0.86 a 2 y 5°C/min, respectivamente, figura 8.5 a. En este caso, una tasa mayor de nucleación podría ser la principal causa de este defecto en la densificación. Este hecho se estudiará con más detalle en el capítulo siguiente.

En cuanto a las cinéticas de sinterización, en las figuras 8.8 a-c se muestran las correspondientes curvas derivadas, no apreciándose en este caso diferencias tan acusadas en las velocidades de sinterización como en el caso anterior, lo que refleja la mejora en el comportamiento de sinterización al utilizar este tamaño de partícula.

Si se comparan las cinéticas de sinterización de los dos vidrios que contienen ZnO (figuras 8.8 b y c), se aprecia que la velocidad de densificación para Zn1.5-50 es significativamente menor que para Zn1.5-55. Este resultado viene a apoyar la hipótesis de que la velocidad de nucleación para esta composición debe ser sensiblemente mayor, lo que se traduce en un adelantamiento de la cristalización que inhibe la consecución de un material bien densificado.

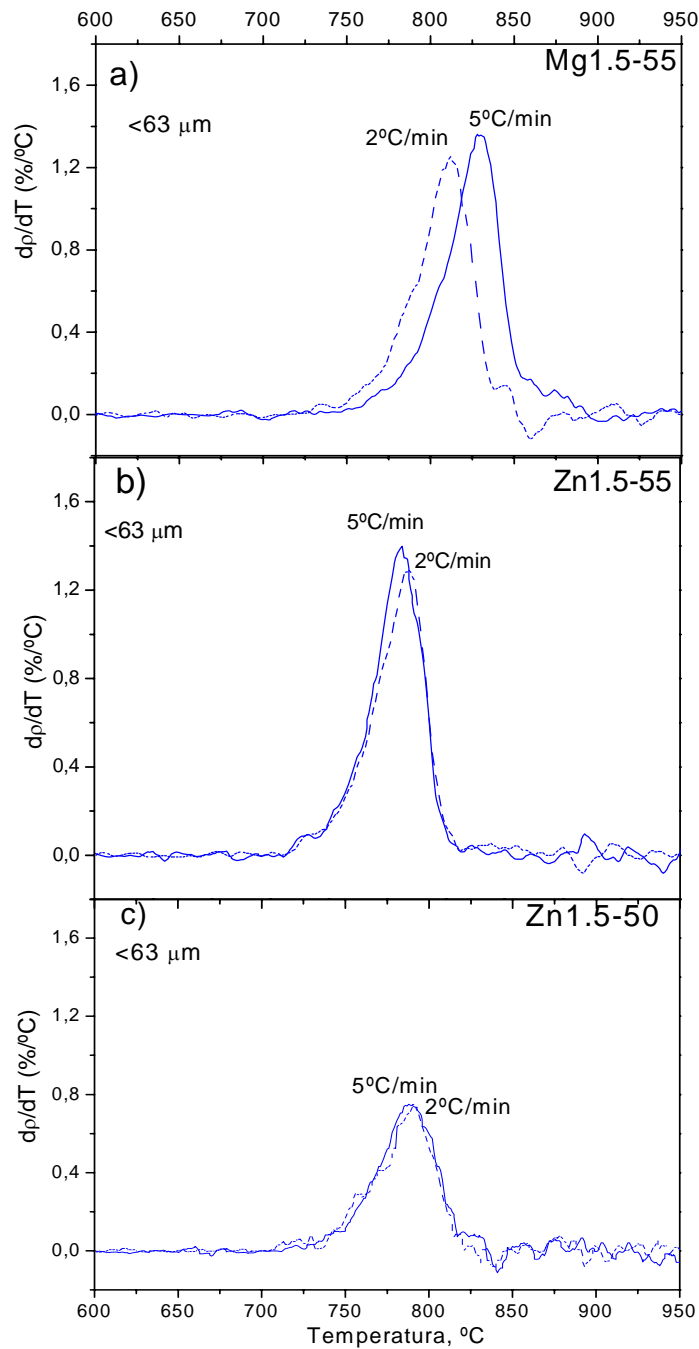


Figura 8.8. Curvas derivada (dp/dT) vs temperatura obtenidas a partir de las curvas de densificación a 2 y $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a) Mg1.5-55, b) Zn1.5-55 y c) Zn1.5-50

En la tabla 8.3 se recogen las temperaturas de inicio (T_{FS}) y máxima densificación (T_{MS}) obtenidas por microscopia de calefacción para las dos fracciones de tamaño de partículas consideradas y velocidades de calentamiento de 2 y $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 7.3. Temperaturas de inicio (T_{FS}) y de máxima densificación (T_{MS}) ($\pm 5^\circ\text{C}$)

Fracción	Mg1.5-55				Zn1.5-55				Zn1.5-50			
	2°C/min		5°C/min		2°C/min		5°C/min		2°C/min		5°C/min	
	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}
<20 μm	748	830	750	824	729	785	731	785	720	782	717	785
<63 μm	762	834	766	869	740	806	744	807	744	810	750	821

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que los vidrios en polvo con tamaño de partícula <20 μm no resultan apropiados para la obtención de materiales densos y homogéneos cuando se someten a un tratamiento térmico similar al de arranque de una pila SOFC, lo que implica una velocidad de calentamiento relativamente lenta ($\leq 2^\circ\text{C}/\text{min}$). El vidrio en polvo con una mayor superficie específica presenta una mayor tendencia a la cristalización superficial y, por tanto, a inhibir el proceso de sinterización impidiendo obtener un alto grado de densificación. Si se parte de vidrio en polvo con tamaño de partícula mayor, en particular una fracción < 63 μm , resulta posible la obtención de grados de densificación mayores, del orden del 90-95%, en los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55 incluso para velocidades de calentamiento pequeñas. Por el contrario, para el vidrio Zn1.5-50, no es posible alcanzar buena densificación, probablemente debido a un proceso de nucleación muy activado.

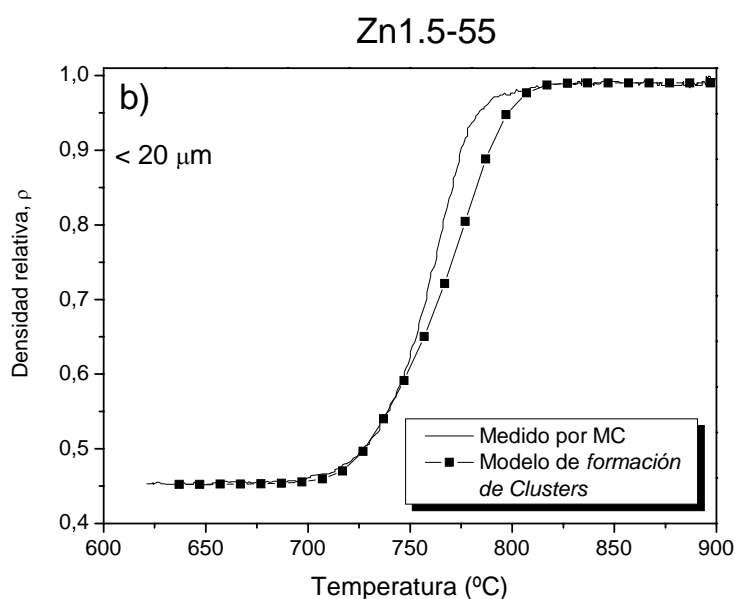
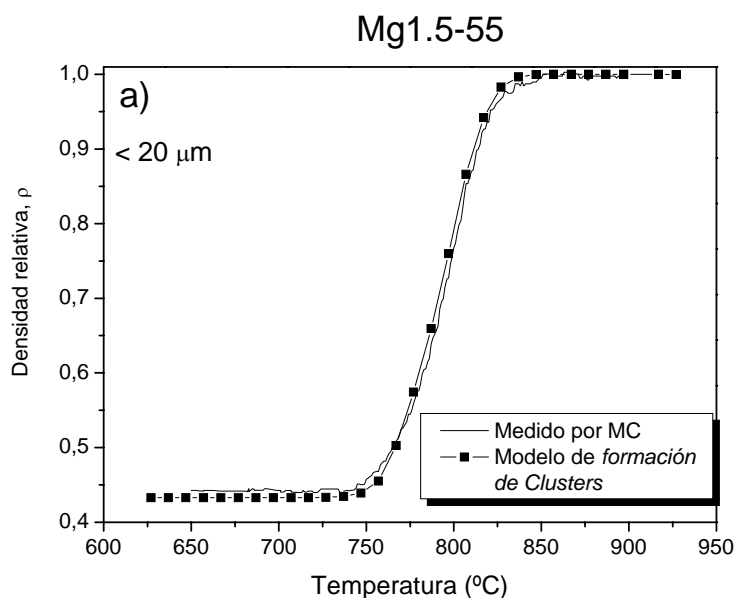
Por otra parte, se ha aplicado el modelo de *formación de Clusters* para describir las cinéticas de sinterización de la fracción de partículas de tamaño menor (<20 μm) de estos vidrios para velocidades de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, donde la cristalización no influye en el proceso de densificación.

Aunque la distribución de tamaño de partícula para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55 y Zn1.5-50 < 20 μm es amplia (ver figuras 8.2 b, 8.3 b y 8.4 b), la habilidad de formación de cuellos de cada partícula, definida por el parámetro $\xi_r = 1$ proporcionó los mejores ajustes a los datos experimentales.

La utilización de este modelo requiere conocer previamente algunos parámetros que, o bien se extraen de la literatura, o bien deben calcularse: distribución de tamaño de partícula, densidad relativa inicial, curva viscosidad-temperatura $\eta(T)$ y, tensión superficial. La densidad relativa inicial varía entre 0.45-0.47 (misma densidad que la de los compactos en verde de forma cilíndrica utilizados para las medias experimentales

por microscopía de calefacción). Las densidades de los compactos en verde se calcularon midiendo las dimensiones iniciales de los cilindros y su masa. Las densidades del vidrio en masa se obtuvieron por el método de Arquímedes. Los valores de γ se determinaron a partir de la composición utilizando los coeficientes de Abbe, y las curvas viscosidad-temperatura son las descritas en el apartado 8.3. Una vez conocidos todos estos parámetros y tras introducirlos en la ecuación 8.9, el programa matemático MatCad calcula y proporciona las cinéticas del proceso de sinterización.

Así, en las figuras 8.9 a-c se recogen las curvas de densificación obtenidas por microscopía de calefacción junto con las obtenidas mediante la aplicación del modelo de *formación de Clusters* para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55 respectivamente.



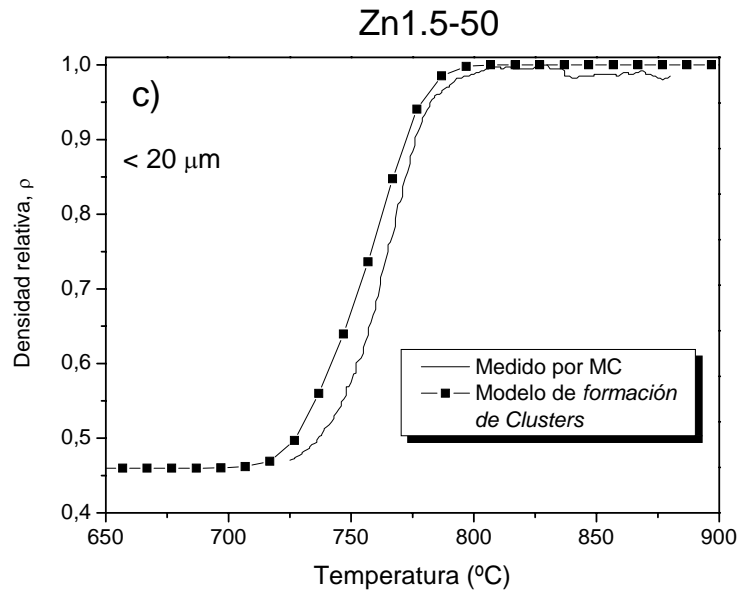


Figura 8.9. Curvas de densificación obtenidas por MC y por el modelo de Clusters para los vidrios a) Mg1.5-55; b) Zn1.5-55 y c) Zn1.5-50. Velocidad de calentamiento 5°C/min. Tamaño de partícula < 20 μm

Se comprueba la buena concordancia entre las curvas obtenidas mediante MC y las obtenidas a través del modelo, mostrando la potencia del modelo de *Clusters*, que permite prever la densificación para distintas distribuciones de tamaños de partícula y reduciendo el trabajo experimental.

8.5. CONCLUSIONES

Las curvas viscosidad-temperatura revelan que los vidrios seleccionados poseen una viscosidad óptima, comprendida entre $\log \eta \sim 6.3$ y 9.5 , a la temperatura de sellado (750-850°C), permitiendo que el vidrio moje bien la superficie de los materiales favoreciendo un buen sellado.

El estudio del proceso de densificación por MC pone de manifiesto la influencia del tamaño de partícula y de la velocidad de calentamiento en la cinética y en el grado de densificación final de las muestras. Velocidades de calentamiento más altas y vidrios con tamaño de partículas heterogéneos favorecen la sinterización frente a la cristalización, y permiten obtener materiales con elevada densificación más rápidamente.

Puesto que la velocidad de arranque de la SOFC es $\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la utilización de los vidrios seleccionados con tamaño de partícula $<20\ \mu\text{m}$ no resultan adecuados, ya que no garantizan la estanqueidad del sistema. Por el contrario, los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55 con tamaño de partícula mayor ($<63\ \mu\text{m}$) y calentados a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ alcanzan densidades finales por encima del 95%. El vidrio Zn1.5-50 no sigue el mismo comportamiento debido probablemente a un proceso de nucleación muy activado.

Por otra parte, el *modelo de formación de Clusters* reproduce las cinéticas de densificación y se muestra como una herramienta útil para la descripción y caracterización de la cinética de sinterización en vidrios donde no hay concurrencia entre los fenómenos de sinterización y cristalización.

Capítulo 9

Proceso de Cristalización de Mg_{1.5-55} y Zn_{1.5-50}

9.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la cinética de cristalización ha adquirido en las últimas décadas un papel preponderante inicialmente vinculado a las técnicas de preparación de nuevos materiales vítreos. Sin embargo, pronto se hizo patente la vinculación de estos estudios con el problema industrial del control del proceso de solidificación.

En el caso particular de los vidrios, la caracterización de los procesos de cristalización resulta de especial importancia para determinar su estabilidad en diversas aplicaciones donde la formación de núcleos y el ulterior crecimiento cristalino debe ser evitado, como en las fibras ópticas, vidrios para láser, etc., o por el contrario, para la preparación de materiales vitrocerámicos con microestructuras y propiedades específicas. El proceso de cristalización que ocurre en vidrios durante el calentamiento posterior a la obtención de los mismos supone una compleja reorganización estructural que a menudo resulta difícil de clasificar sólo como cristalización interna (en volumen) o superficial. En la mayoría de los vidrios la cristalización en volumen y superficial tienen lugar de forma simultánea y competitiva. Las propiedades cinéticas y termodinámicas, como el coeficiente de difusión, la diferencia de energía libre (por unidad de volumen), la energía interfacial entre las fases cristalinas y la matriz vítrea residual, el volumen molar, y la entropía de fusión, todas ellas dependientes de la composición vítrea, determinan generalmente el mecanismo específico que domina durante la cristalización. La microestructura de las fases cristalinas dependerá de la competencia entre núcleos y del tipo de crecimiento cristalino.

El estudio de las condiciones y los mecanismos de cristalización es útil para predecir las microestructuras que pueden obtenerse después de un determinado tratamiento térmico y, por tanto, para la obtención de vitrocerámicos con las microestructuras y propiedades deseadas.

Los vitrocerámicos son materiales cristalinos con una o más fases cristalinas y una fase vítrea residual. Los primeros vitrocerámicos se desarrollaron en la década de los 50 a partir de la desvitrificación controlada de vidrios, que tiene lugar en dos etapas. La primera consiste en la formación de núcleos de tamaño microscópico, de manera uniforme en todo el volumen del vidrio original, y una segunda, en la que estos núcleos crecen hasta formar cristales macroscópicos. Estas dos etapas se denominan nucleación y crecimiento cristalino respectivamente ^(215,216). Así se ha producido una amplia variedad de productos con múltiples aplicaciones tecnológicas: sustratos y materiales

para el encapsulado en la industria microelectrónica, componentes ópticamente transparentes, implantes biomédicos, soportes catalíticos, membranas y sensores, así como matrices de materiales compuestos^(217,218).

Sin embargo, la ruta convencional de desvitrificación controlada de vidrios no siempre es posible y, más recientemente, se ha introducido una ruta alternativa de procesamiento en polvo, similar a la que se utiliza en cerámica convencional. En ésta, el vidrio en masa se convierte en polvo fino, se moldea según la forma requerida y se somete a un tratamiento térmico, durante el cual las partículas vítreas primero densifican por flujo viscoso y luego sufren los procesos de nucleación y crecimiento cristalino⁽²¹⁹⁾. A diferencia del caso anterior, la formación de vitrocerámicos a través de la ruta de procesamiento de polvos con elevada superficie específica tiene lugar generalmente por cristalización superficial, por lo que la microestructura del vitrocerámico final será diferente por ambas rutas. En general, para los vidrios con una tendencia fuerte a la desvitrificación interna, la nucleación y cristalización en volumen es la manera más apropiada para la preparación del vitrocerámico, mientras que para los vidrios en los que la cristalización es preferentemente superficial, la ruta de procesamiento en polvo resulta más adecuada⁽²²⁰⁾.

En la preparación de materiales vitrocerámicos con microestructura y propiedades específicas para cada aplicación concreta, resulta de especial relevancia el estudio y comprensión de los procesos de nucleación y cristalización^(221,222). La optimización de la microestructura se consigue mediante el control de la historia térmica del vidrio original, principalmente la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Los parámetros que deben conocerse incluyen el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la nucleación, la temperatura de máxima velocidad de nucleación, la energía de activación y la dimensionalidad del crecimiento de los cristales⁽²²³⁾.

El desarrollo de un material vitrocerámico adecuado para el sellado de SOFC implica el conocimiento de la cinética de cristalización, tanto desde el punto de vista de las propiedades de sellado, como de la interacción química cuando se pone en contacto con el interconector (generalmente, una aleación de alta temperatura resistente a la corrosión). Es de sobra conocido que para establecer una unión fuerte y estable resulta fundamental que se produzca una disolución rápida de la capa superficial de óxido metálico en la matriz del vidrio^(106, 224, 225). Una velocidad de cristalización demasiado rápida impediría que la capa de óxido se disolviera en la matriz vítrea, o al menos la retardaría sensiblemente, pudiendo originar interfases poco estables. Así se pone de

manifiesto el importante papel que la cinética de cristalización juega en la consecución de una buena unión entre el vitrocerámico y el interconector.

En este capítulo se caracteriza la cinética de cristalización en régimen no isotérmico de las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-50, usando análisis térmico diferencial (ATD) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). El estudio ha permitido establecer las temperaturas de cristalización características, la influencia del tamaño de partícula del polvo de vidrio, las temperaturas de máxima velocidad de nucleación, y las energías de activación para la cristalización. Las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) también se han utilizado para sustentar este estudio.

Para estudios de ATD y DSC en régimen no isotérmico, los mecanismos de nucleación y cristalización deberían ser conocidos previamente, lo que requiere estudios experimentales adicionales para identificar el mecanismo. Sin embargo, un objetivo principal de este trabajo ha sido elucidar los mecanismos de cristalización utilizando sólo los datos obtenidos a partir de ATD y DSC.

Por otra parte, se han caracterizado por DRXAT y DRX las fases cristalinas formadas tras tratar los vidrios en polvo con un programa térmico similar al de arranque de la pila, así como la evolución de estas fases con el tiempo a la temperatura de trabajo (850°C) y su influencia en el CTE.

9.2. TEORÍA

9.2.1. EFICIENCIA DE NUCLEACIÓN

Ray y Day ⁽²²⁶⁾ desarrollaron un método sencillo y rápido para obtener información sobre el fenómeno de nucleación a partir de medidas de ATD y DSC. A partir de un termograma, es posible determinar la altura máxima del pico de cristalización $(\delta T)_c$, la anchura de pico a la mitad de la altura $(\Delta T)_c$, así como la temperatura de máxima cristalización, que se corresponde con la temperatura en el máximo del pico, figura 9.1.

Para identificar y distinguir la predominancia de cristalización superficial o volumétrica, se representa $(\delta T)_c$, en función del tamaño medio de las partículas, figura 9.2. La cristalización volumétrica es preponderante para valores de $(\delta T)_c$ que aumentan

con el tamaño de partícula. En efecto, cuanto más grandes son las partículas, mayor el número de núcleos diseminados en el material, y por tanto la cristalización será más importante. A la inversa, $(\delta T)_c$ decrecerá con la cristalización superficial ya que el máximo de núcleos se obtiene cuando mayor es la superficie específica.

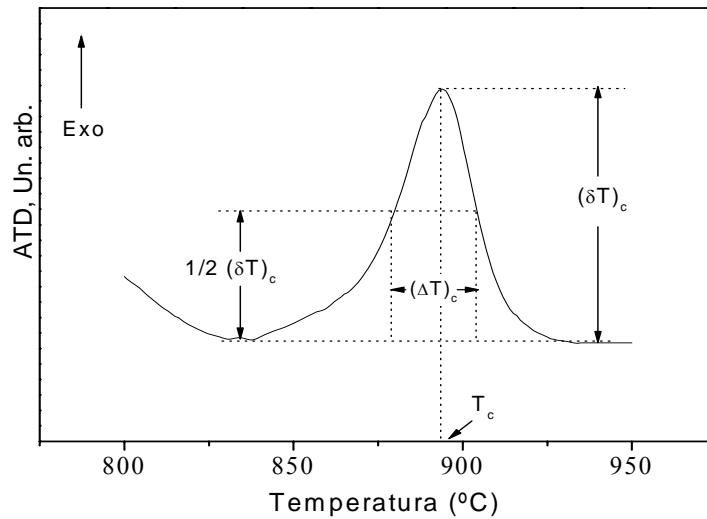


Figura 9.1. Esquema de un pico de cristalización mostrando los diferentes parámetros utilizados para el análisis de los resultados experimentales

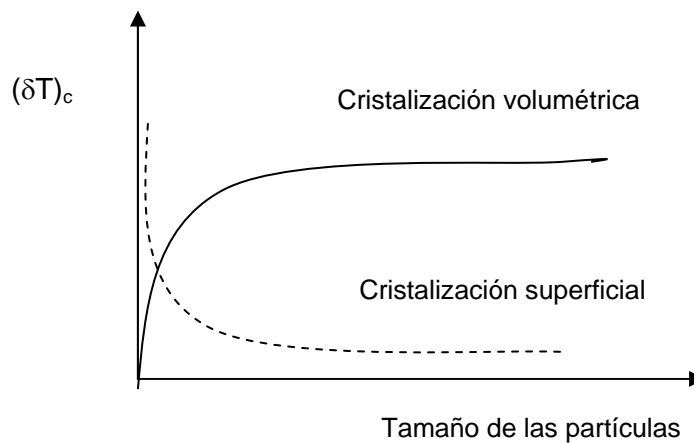


Figura 9.2. Altura del pico de cristalización en función del tamaño de partícula

Una aproximación preliminar a la eficiencia de nucleación del sistema vítreo puede obtenerse también utilizando el método de Thakur y Thiagarajan⁽²²⁷⁾, en el cual

la variación de la temperatura de cristalización (T_c) se mide en función del tamaño de partícula. En este trabajo se han empleado diferentes tamaños de partícula (500-850 μm , 100-500 μm , 20-100 μm y $<20 \mu\text{m}$). Si la cristalización superficial es el mecanismo predominante, es de esperar una fuerte dependencia de la temperatura del pico de cristalización con el tamaño de partícula. Si, en cambio, predomina la cristalización volumétrica, sólo deben aparecer pequeñas variaciones en la temperatura de pico con el tamaño de partícula.

9.2.2. TEMPERATURA ÓPTIMA DE NUCLEACIÓN

Por otra parte, la determinación del intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la nucleación resulta esencial para la comprensión de la estabilidad de un vidrio en sus distintas aplicaciones. Los métodos clásicos, como la microscopía óptica, requieren, por una parte, de un gran número de muestras y, por otra, de tiempos de manipulación relativamente largos. Marotta y col. ⁽²²⁸⁾ han propuesto un método para la determinación de la temperatura óptima de nucleación por análisis térmico diferencial (ATD). Durante la desvitricación, el número total de núcleos formados por unidad de volumen y unidad de tiempo es la suma de los núcleos presentes en el vidrio antes del tratamiento térmico y los que aparecen durante el calentamiento, (N_0), y los núcleos que se forman a lo largo del tratamiento a una determinada temperatura de nucleación T_N , (N_N).

$$N = N_0 + N_N \quad (9.1)$$

Considerando que la distancia ΔT en relación a la línea base en una curva de ATD o DSC es, a cada temperatura T , proporcional a la velocidad instantánea de reacción $d\alpha/dt$, donde α representa la fracción cristalizada, la derivación de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami

$$\alpha = 1 - \exp\left(- (Kt)^n\right) \quad (9.2)$$

que proporciona la fracción cristalizada en función del tiempo en un régimen isotérmico, permite obtener:

$$\Delta T = K^n t^{n-1} (1 - \alpha) \quad (9.3)$$

donde K es la constante de velocidad y t el tiempo. A la temperatura de cristalización (T_c) se obtiene el máximo del pico y ΔT es máximo

$$\left. \frac{d(\Delta T)}{dT} \right|_{T_c} = \left. \frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right|_{T_c} = 0 \quad (9.4)$$

lo que conduce a $Kt = 1$ para $T = T_c$ ⁽²²⁹⁾.

Marotta y col. escriben la constante de velocidad de la forma:

$$K = AN \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9.5)$$

donde A es una constante y E_a la energía de activación.

Tomando logaritmos y para una velocidad de calentamiento constante β se obtiene:

$$\ln N - \ln \beta \approx \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_c} + cte \quad (9.6)$$

En el caso de ensayos llevados a cabo con y sin etapa isotérmica de nucleación, y a velocidades de calentamiento relativamente grandes ($N_0 \ll N_N$), se puede escribir:

$$\ln\left(\frac{N_N}{N_0}\right) \approx \frac{E_a}{RT} \left[\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T'_c} \right] \quad (9.7)$$

siendo T'_c la temperatura de cristalización en el ensayo sin etapa isotérmica de nucleación.

El número de núcleos, N_N , formados a la temperatura T_N se relaciona con el tiempo de nucleación por la siguiente expresión:

$$N_N(T_N) = I(T_N) t_N^b \quad (9.8)$$

donde b es un parámetro dependiente del mecanismo de nucleación y $I(T_N)$ la velocidad de nucleación. Si la duración de la etapa de nucleación es la misma en todos los ensayos, N_N es proporcional a I :

$$\ln I(T_N) \approx \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T'_c} \right] + cte \quad (9.9)$$

Por tanto, representando $\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T'_c} \right)$ vs T_N se debe obtener una curva representativa de la variación de I en función de la temperatura. De acuerdo con este desarrollo, la temperatura de pico, T_c , disminuye al aumentar el número de núcleos, es decir, T_c es mínima a la temperatura a la cual se forma el máximo número de núcleos. Por tanto, la temperatura de máxima nucleación, T_{NM} , puede determinarse a partir de la representación gráfica de $1000/T_c$ frente a la temperatura de nucleación T_N .

De manera similar, Ray y Day ⁽¹⁵⁶⁾ observaron que la altura del pico de cristalización aumenta con el número de núcleos. Así, una alternativa al método de Marotta para la determinación de la temperatura óptima de nucleación consistiría en la representación de la altura de pico $(\delta T)_c$ en función de la temperatura de nucleación T_N . Este método no viene acompañado de una justificación teórica aunque algunos autores, como Kelton ⁽²³⁰⁾ y Weinberg ⁽²³¹⁾ lo han corroborado experimentalmente. Sin embargo, Ray y Day afirman que en el caso de producirse un solapamiento entre las velocidades de nucleación y crecimiento, su método puede ser más impreciso, dando lugar a intervalos de temperaturas de nucleación inferiores a las obtenidas teniendo en cuenta la posición del pico.

9.2.3. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN

En este trabajo, la determinación de la cinética y del mecanismo de crecimiento cristalino se ha llevado a cabo mediante la aplicación de las ecuaciones de Kissinger ⁽²³²⁾, Mattusita y Sakka ⁽¹⁵⁸⁾ y Ozawa ⁽²³³⁾ y Marseglia ⁽¹⁵⁹⁾.

En general, para un proceso no isotérmico realizado a una velocidad de calentamiento $\beta = dT / dt$ constante, el área total del pico de cristalización, S , puede expresarse como:

$$S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{dt} dT = \int_{t_0}^{t_1} \frac{dQ}{dt} \frac{dT}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_1} \beta \frac{dQ}{dt} dt \quad (9.10)$$

o bien

$$S = \beta \Delta H \quad (9.11)$$

siendo ΔH la entalpía total de la reacción correspondiente al pico de cristalización.

La fracción cristalizada, α , puede evaluarse a partir del cociente entre la entalpía parcial, ΔH_t , y ΔH , es decir:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_0^{t_1} \frac{dQ}{dt} dt} = \frac{\frac{S_t}{\beta}}{\frac{S}{\beta}} = \frac{S_t}{S} \quad (9.12)$$

Por tanto:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\beta \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\beta S} \right) = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \quad (9.13)$$

En las ecuaciones anteriores dQ/dt es la señal suministrada por el DSC, que es igual a la altura del pico, h , una vez efectuada la calibración. Así resulta que:

$$d\alpha / dt = h / S \quad (9.14)$$

El método de Kissinger (1956) se basa en que en el máximo del pico, es decir, cuando $(d^2\alpha / dt^2)_{T_c} = 0$, existe una relación entre T_c y la velocidad de calentamiento β .

La ecuación fundamental de la cinética se define como:

$$d\alpha / dt = K(T)f(\alpha) \quad (9.15)$$

siendo $f(\alpha)$ una función que depende del mecanismo de cristalización y $K(T)$ sigue la ley de Arrhenius:

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(-E / RT) \quad (9.16)$$

donde K_0 es el factor preexponencial, que de forma simple se relaciona con la frecuencia de Debye, E es la energía de activación del proceso de cristalización y R es la constante universal de los gases.

Derivando la ecuación fundamental de la cinética se obtiene la siguiente expresión:

$$\left. \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_c} = K(T) \left. \frac{df(\alpha)}{dt} \right]_{\alpha=\alpha_c} + \left. \frac{dK(T)}{dt} \right]_{\alpha=\alpha_c} f(\alpha) = 0 \quad (9.17)$$

Observemos que:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha) K(T) f(\alpha) \quad (9.18)$$

Mientras que por otro lado, si $K(T)$ sigue la ley de Arrhenius, resulta:

$$\frac{dK(T)}{dt} = \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \beta = \frac{E}{RT^2} \beta K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9.19)$$

Obteniéndose finalmente:

$$\left. \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_c} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f'(\alpha_c) + \frac{E}{RT^2} \beta = 0 \quad (9.20)$$

Resolviendo esta ecuación se llega a:

$$\ln \frac{\beta}{T_c^2} = -\frac{E}{RT_c} + \ln\left(\frac{K_0 R}{E} (-f'(\alpha_c))\right) \quad (9.21)$$

donde se asume que la fracción cristalizada en el máximo del pico, α_c , no varía apreciablemente con la velocidad de calentamiento ($\alpha_c \sim cte$). En consecuencia $f'(\alpha_c) \sim cte$ y la ecuación de Kissinger queda en su forma más conocida:

$$\ln \frac{\beta}{T_c^2} = -\frac{E}{RT_c} + cte \quad (9.22)$$

Así, la representación gráfica del $\ln(\beta/T_c^2)$ vs $1/T_c$ para las distintas temperaturas correspondientes a los máximos de los picos de cristalización, obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento, debe resultar en un comportamiento lineal cuya pendiente es $(-E/R)$, a partir de la cual es posible la determinación de la energía de activación del proceso de cristalización.

Sin embargo, Matusita y Sakka⁽²³⁴⁾ afirman que la ecuación de Kissinger sólo es válida cuando el crecimiento de cristales ocurre a partir de un número fijo de núcleos. Si durante el calentamiento realizado por ATD o DSC surge una cantidad importante de núcleos, esta ecuación proporciona valores incorrectos para la energía de activación. En el caso en que el número de núcleos varía continuamente con β , estos autores proponen una forma modificada de la ecuación de Kissinger (ecuación de Matusita):

$$\ln \left(\frac{\beta^n}{T_c^2} \right) = -\frac{mE_c}{RT_c} + cte \quad (9.23)$$

donde E_c es el valor correcto de la energía de activación, n es una constante conocida como exponente de Avrami y m representa la dimensionalidad del crecimiento de cristales. El valor de m está relacionado con n ; $m=n$ cuando la cristalización a diferentes velocidades de calentamiento tiene lugar a partir de un número fijo de núcleos (es decir, el número de núcleos es constante durante el experimento a diferentes valores de β), y $m=n-1$ cuando la nucleación tiene lugar durante el barrido de calentamiento por DSC o ATD y el número de núcleos en el vidrio es inversamente proporcional a β . La tabla 9.1 tomada de Donald⁽²³⁵⁾ es un sumario de los valores de n y m de acuerdo a diferentes comportamientos de cristalización.

Tabla 9.1. Valores de n y m usados en la determinación de la energía de activación de la cristalización ⁽²³⁵⁾

Mecanismo de cristalización	n	m
<i>Cristalización en volumen con un número constante de núcleos; es decir, muestras bien nucleadas donde el número de núcleos es independiente de la velocidad de calentamiento</i>		
Crecimiento tridimensional de cristales	3	3
Crecimiento bidimensional de cristales	2	2
Crecimiento unidireccional de cristales	1	1
<i>Cristalización en volumen con un número constante de núcleos, es decir, muestras bien nucleadas donde el número de núcleos es independiente de la velocidad de calentamiento y donde la velocidad de crecimiento cristalino es proporcional a $t^{0.5}$ (proceso de cristalización controlado por difusión)</i>		
Crecimiento tridimensional de cristales	1.5	1.5
Crecimiento bidimensional de cristales	1	1
Crecimiento unidireccional de cristales	0.5	0.5
<i>Cristalización en volumen con un aumento del número de núcleos, es decir muestras no nucleadas previamente donde el número de núcleos es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento</i>		
Crecimiento tridimensional de cristales	4	3
Crecimiento bidimensional de cristales	3	2
Crecimiento unidireccional de cristales	2	1
<i>Cristalización en volumen con aumento del número de núcleos; es decir, muestras no nucleadas previamente donde el número de núcleos es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento y la velocidad de crecimiento cristalino es proporcional a $t^{0.5}$ (proceso de cristalización controlado por difusión)</i>		
Crecimiento tridimensional de cristales	2.5	1.5
Crecimiento bidimensional de cristales	2	1
Crecimiento unidireccional de cristales	1.5	0.5
<i>Cristalización superficial</i>	1	1

Cuando la cristalización superficial predomina, $m=n=1$, la ecuación de Matusita (ec. 9.23) se reduce a la ecuación de Kissinger (ec. 9.22). Esto significa que cuando un vidrio cristaliza predominantemente a partir de la superficie (por ejemplo, una muestra de vidrio consistente de partículas muy finas), el análisis de los datos de cristalización utilizando la ecuación de Kissinger proporcionará el valor correcto de la energía de activación, es decir $E=E_c$. En presencia de cristalización en volumen, E no es necesariamente igual a E_c . En su lugar, la inspección de las ecuaciones de Kissinger y Matusita muestra que:

$$E_c = (n/m)E - 2((n-1)/m)RT_c \quad (9.24)$$

Para la mayoría de los sistemas de vidrios de óxidos, $E_c \geq 20RT_p$. Por tanto, excluir $2((n-1)/m)/RT_c \leq 2RT_c$ en la ecuación 9.24 resulta en un error del 10% en el valor de E_c , el cual está dentro del intervalo de error de las medidas de ATD y DSC. Por tanto, se obtiene $E_c \approx (n/m) E$. De nuevo, para $m=n$, es decir, para cristalización superficial o cuando la cristalización ocurre a partir de un número fijo de núcleos, $E=E_c$. Cuando el número de núcleos cambia durante la medida, debería utilizarse la ecuación de Matusita o la energía de activación de Kissinger multiplicada por n/m .

En esta parte del trabajo se han evaluado los méritos relativos y las condiciones de aplicabilidad de la ecuación de Kissinger y Matusita y Sakka, a los datos de cristalización no isotérmica obtenidos variando las condiciones de nucleación y cristalización de los vidrios al cambiar el tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento.

La determinación del parámetro n que caracteriza el mecanismo de cristalización se realiza a través de la ecuación de Ozawa, que relaciona la fracción cristalizada, α , con la velocidad de calentamiento, β , a una determinada temperatura ⁽²³³⁾:

$$\left. \frac{d \ln(-\ln(1-\alpha))}{d \ln \beta} \right|_T = -n \quad (9.25)$$

Así, para una determinada temperatura y para diferentes velocidades de calentamiento, la representación gráfica de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ vs $\ln\beta$ da lugar a una línea recta cuya pendiente es utilizada para la obtención del exponente de Avrami. Este método es simple y no implica ninguna hipótesis adicional. La fracción volumétrica cristalizada, α , se calcula según la figura 9.3, a partir de los picos obtenidos en los termogramas considerando la relación S/S_0 , siendo S el área del pico por debajo de una temperatura determinada T y S_0 el área total del pico.

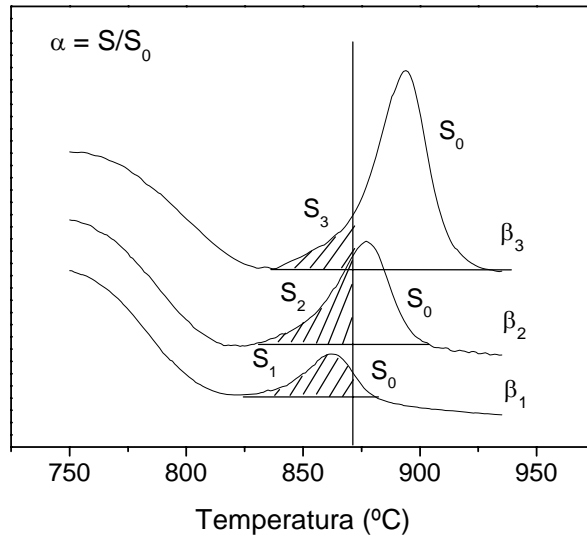


Figura 9.3. Método para calcular la fracción de volumen cristalizada α , a una temperatura determinada, T

Por otra parte, Marseglia ⁽¹⁵⁹⁾ demostró que se puede obtener un valor de E_c/n empleando la expresión:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_c}\right) = -\left(\frac{E_c}{nRT}\right) \quad (9.26)$$

En este trabajo, en los casos en los que no es correcto el uso de la ecuación de Kissinger, E_c/n se obtiene a partir de la ecuación de Marseglia y n a partir de la ecuación de Ozawa, obteniendo un valor para E_c (Marseglia). Una vez que n y E_c son conocidos, mE_c , y por tanto m , se obtienen a partir de la ecuación de Matusita. Una vez determinados todos los parámetros, se verifica la ecuación $E_c \cong (n/m)E$.

9.3. RESULTADOS

9.3.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS

La figura 9.4 a-b se muestra los termogramas obtenidos por DSC y ATD con las distintas fracciones de tamaño de partícula para el vidrio Mg1.5-55 y Zn1.5-50 respectivamente. Las temperaturas de cristalización características (T_x , temperatura de

comienzo de cristalización, y T_c , temperatura de cristalización) también se indican en la figura para las muestras con tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$.

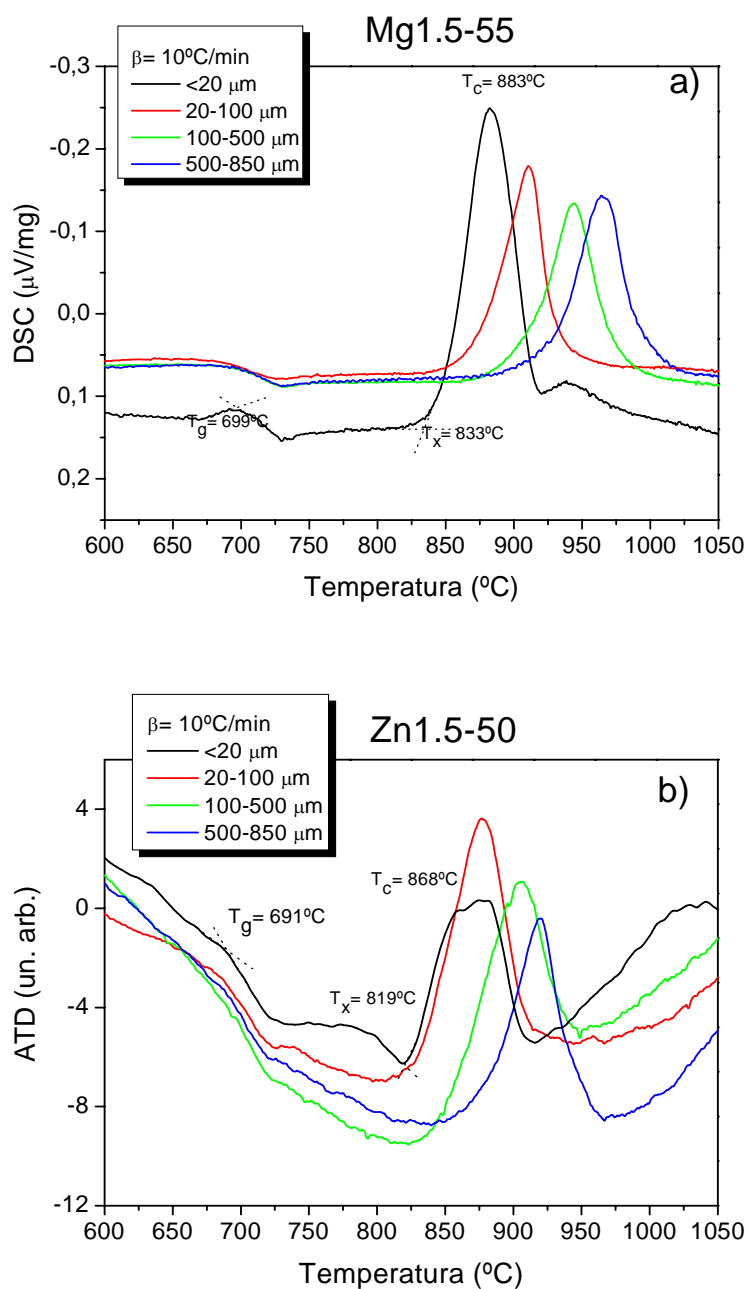


Figura 9.4. Curvas de DSC y ATD obtenidas a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para el vidrio a) Mg1.5-55 y b) Zn1.5-50, con distintos tamaños de partícula

La tabla 9.2 presenta las temperaturas características de cristalización para los diferentes tamaños de partícula a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabla 9.2. Temperaturas características en °C para diferentes tamaños de partícula (10°C/min)

Vidrio	Tamaño de partícula (µm)	T _g ± 7	T _x ± 9	T _c ± 9	T _x - T _g
Mg1.5-55	<20	699	833	883	134
	20-100	699	855	910	156
	100-500	699	871	943	172
	500-850	699	910	964	211
Zn1.5-50	<20	691	819	868	128
	20-100	691	822	877	131
	100-500	691	835	906	144
	500-850	691	866	920	175

Para comparar las técnicas de ATD y DSC para una misma composición vítrea, se llevaron a cabo barridos de ATD y DSC para el vidrio Mg1.5-55 con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y tamaño de partícula <20 µm, obteniendo T_x= 840°C y T_c= 877°C por ATD, y T_x= 830°C y T_c=865°C por DSC. La diferencia entre resultados es inferior al 2% y se obtuvieron resultados similares para tamaños de partícula mayores. Estas diferencias son mínimas al usar dos técnicas diferentes.

La figura 9.5 representa la altura de pico de cristalización en función del tamaño medio de las distintas fracciones de partículas ensayadas para los dos vidrios seleccionados. La figura muestra la disminución de la altura máxima del pico de cristalización medido a una velocidad de 10°C/min conforme aumenta el tamaño de partícula.

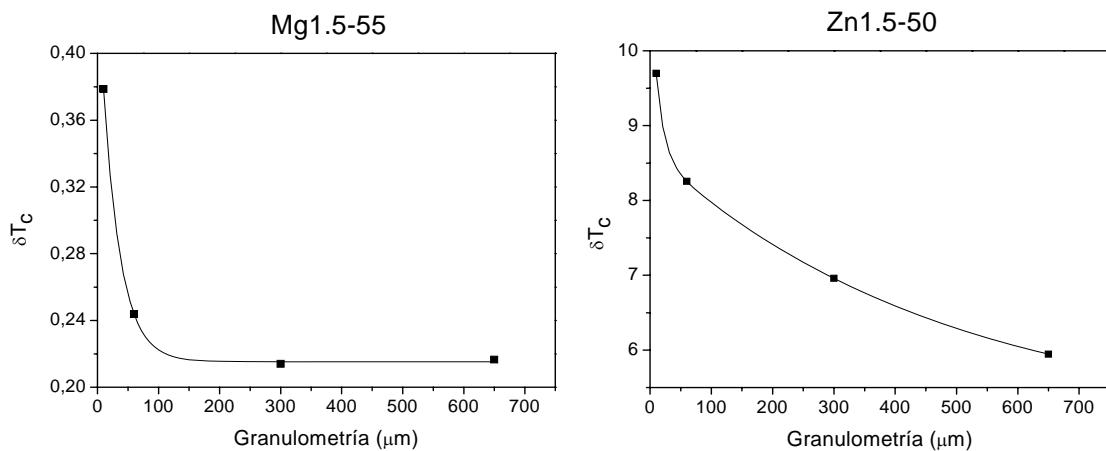


Figura 9.5. Altura de pico de cristalización en función del tamaño medio de las distintas fracciones de partículas para los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50

9.3.2. NUCLEACIÓN

La figura 9.6 a-b muestra las curvas de cristalización para las muestras Mg1.5-55 y Zn1.5-50 obtenidas por DSC y ATD, respectivamente, tras el tratamiento isotérmico de nucleación a distintas temperaturas durante una hora. Se muestra también la curva de cristalización del vidrio sin nuclear. El tamaño de partícula seleccionado para este estudio ha sido 500-850 μm .

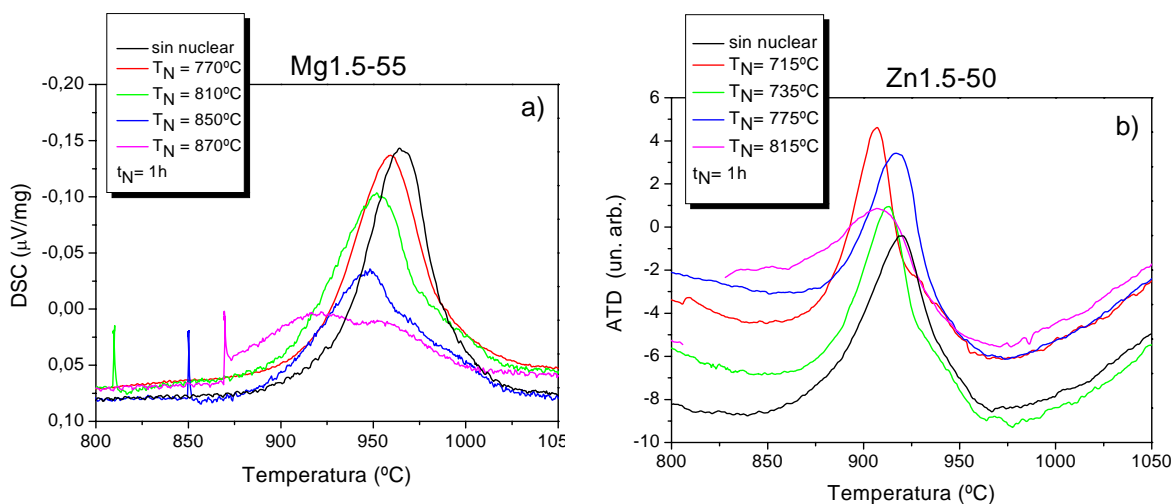


Figura 9.6. Curvas de cristalización de a) Mg1.5-55 sin nuclear y nucleado a distintas temperaturas durante 1 hora y b) Zn1.5-50 sin nuclear y nucleado a distintas temperaturas durante 1 hora. Tamaño de partícula 500-850 μm ; velocidad de calentamiento: 10°C/min

Para un tiempo de nucleación idéntico (1 hora), la evolución de la posición del pico de cristalización en función de la temperatura de nucleación para los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 se representa en la figura 8.7.

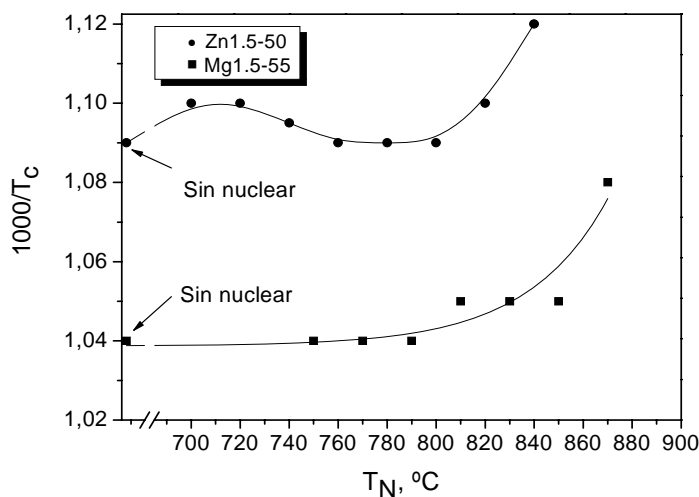


Figura 9.7. Temperatura del máximo del pico de cristalización en función de la temperatura de nucleación de los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50

La figura 9.8 a-b muestra los difractogramas de rayos X de muestras Mg1.5-55 y Zn1.5-50 tratadas a 10°C/min hasta 1050°C para tamaños de partícula <20 µm y 500-850 µm, comparado con muestras (500-850 µm) tratadas durante una hora a una T_N.

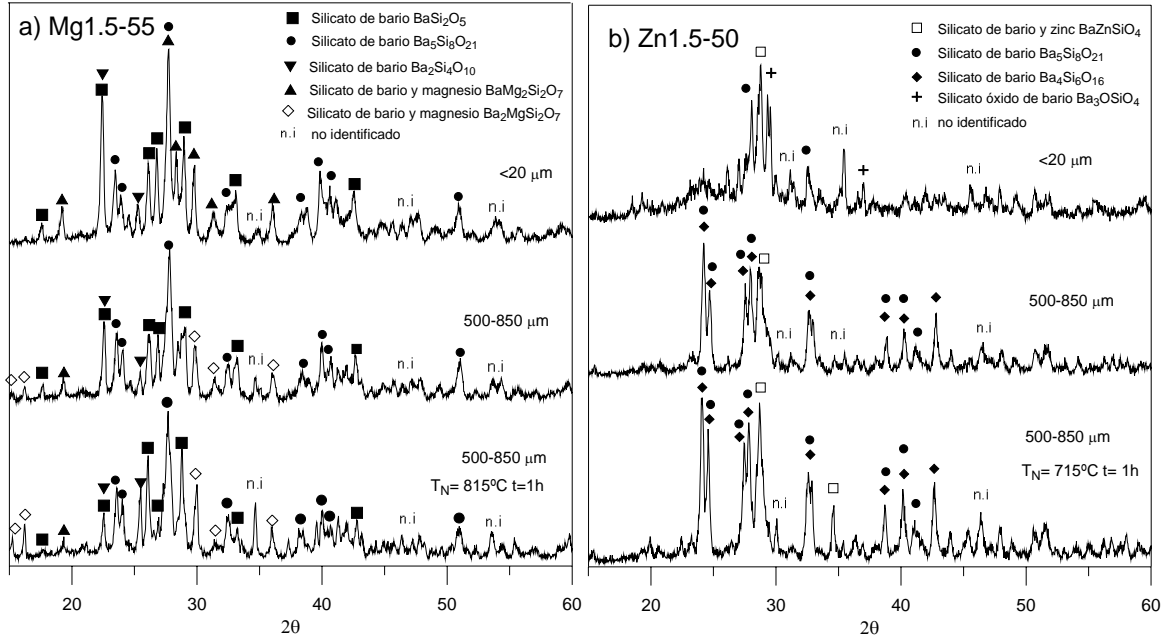


Figura 9.8. Fases cristalizadas en a) Mg1.5-55 y b) Zn1.5-50 con distinto tamaño de partícula tras un calentamiento a 10°C/min desde RT hasta 1100°C

Los tres difractogramas presentan las mismas fases cristalinas para Mg1.5-55, principalmente, diferentes silicatos de bario y silicatos de magnesio y bario. Las reflexiones de BaSi₂O₅ son más intensas y la fase BaMg₂Si₂O₇ no está presente para el tamaño <20 µm.

En el caso de Zn1.5-50, las principales fases cristalinas son silicatos de bario y silicato de bario y cinc. Los difractogramas con diferentes tamaños de partícula presentan más diferencias que para la composición de magnesio. Cuando la cristalización superficial es dominante (tamaño de partícula <20 µm), las fases principales son BaZnSiO₄ y Ba₅Si₈O₂₁. Sin embargo, para un tamaño de partícula de 500-850 µm (nucleado o no) aparecen picos correspondientes a Ba₄Si₆O₁₆ relativamente intensos, particularmente para la muestra nucleada. En la muestra nucleada, también la cristalización de BaZnSiO₄ es más intensa.

9.3.3. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA CRISTALIZACIÓN

En la figura 9.9 se muestran como ejemplo los ATD realizados para el vidrio Zn1.5-50 con los tamaños 500-850 μm y $<20 \mu\text{m}$. También se realizaron los ATD con un tamaño $<63 \mu\text{m}$ (2, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

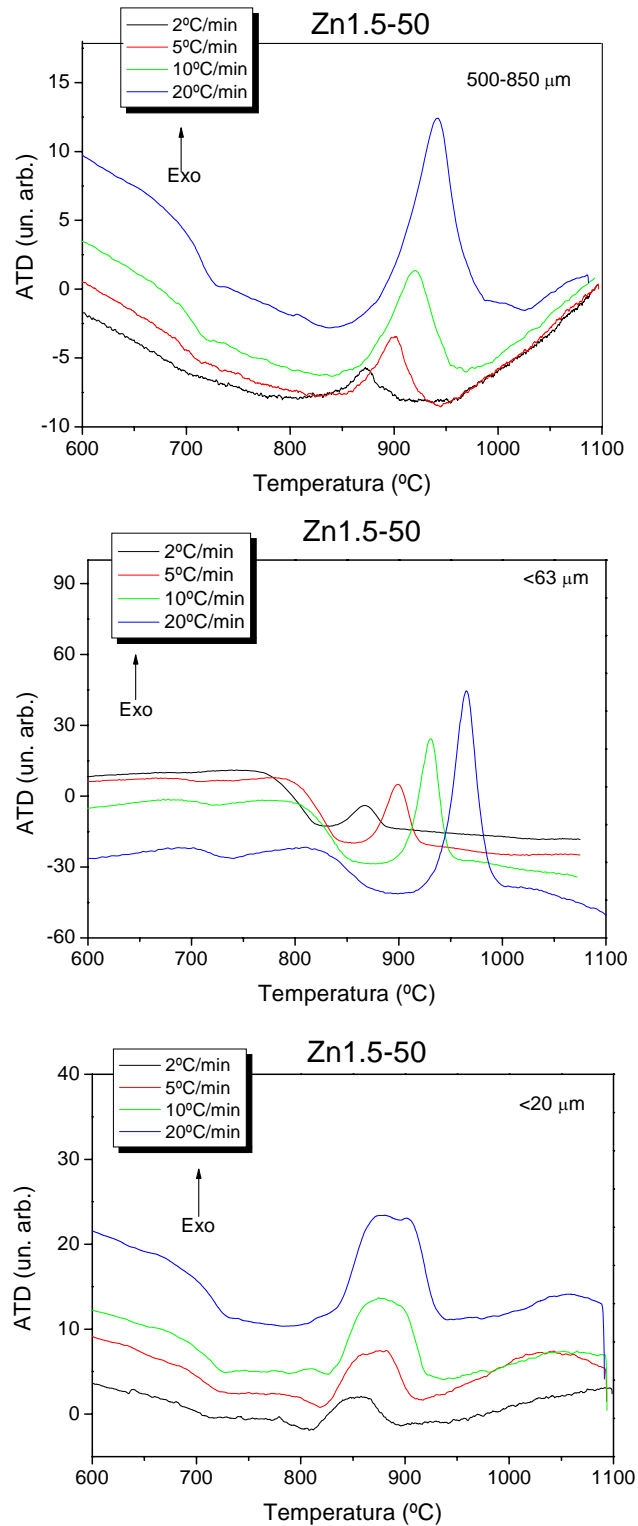


Figura 9.9. Curvas de cristalización por ATD de Zn1.5-50 a distintas velocidades de calentamiento y con diferentes tamaños de partícula

En todos los termogramas se observa la dependencia de la posición del máximo del pico de cristalización con la velocidad de calentamiento, de modo que a mayores velocidades de calentamiento los picos de cristalización aparecen a temperaturas mayores, lo cual resulta coherente con la discusión del apartado anterior. La temperatura del máximo del pico de cristalización depende de la intensidad de nucleación; es decir, del número de núcleos formados durante el tratamiento térmico. Por tanto, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento menor es la densidad de núcleos formados puesto que disponen de menos tiempo para nuclear en el intervalo óptimo de temperaturas de nucleación.

La tabla 9.3 recoge las temperaturas de cristalización obtenidas para las diferentes velocidades de calentamiento y tamaños y las dos composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-50.

Tabla 9.3. Valores de T_c ($^{\circ}\text{C}$) ± 9 correspondientes a distintas velocidades de calentamiento

β $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	<20 μm				<63 μm				500-850 μm			
	Mg1.5-55		Zn1.5-50		Mg1.5-55		Zn1.5-50		Mg1.5-55		Zn1.5-50	
	T_x	T_c	T_x	T_c	T_x	T_c	T_x	T_c	T_x	T_c	T_x	T_c
2	811	848	796	830	831	873	803	856	874	908	803	872
5	830	865	819	858	861	895	838	889	901	939	848	902
10	833	883	830	868	891	918	856	904	910	964	866	920
15	856	897	836	876	-	-	-	-	935	985	873	935
20	866	904	840	879	926	950	867	930	946	1004	876	942
25	868	908	845	882	-	-	-	-	951	1011	885	945
30	869	910	847	886	-	-	-	-	956	1022	889	952

La determinación de la energía de activación por el método de Kissinger (ecuación 9.22) se basa en la variación de la temperatura del pico de cristalización, T_c , en función de la velocidad de calentamiento, β . Así es posible obtener la energía de activación E , a partir de la representación gráfica de $\ln(\beta/T_c^2)$ vs $1/T_c$ que muestra un comportamiento lineal cuya pendiente es E/R .

La figura 9.10 presenta los gráficos de Kissinger en los que se representa la variación del $\ln \beta/T_c^2$ vs $1000/T_c$, a partir de los cuales se ha evaluado la energía de activación, E , del proceso de cristalización para las tres fracciones de tamaño de partícula. Los datos se ajustaron por mínimos cuadrados resultando en todos los casos un $R^2 > 0.995$.

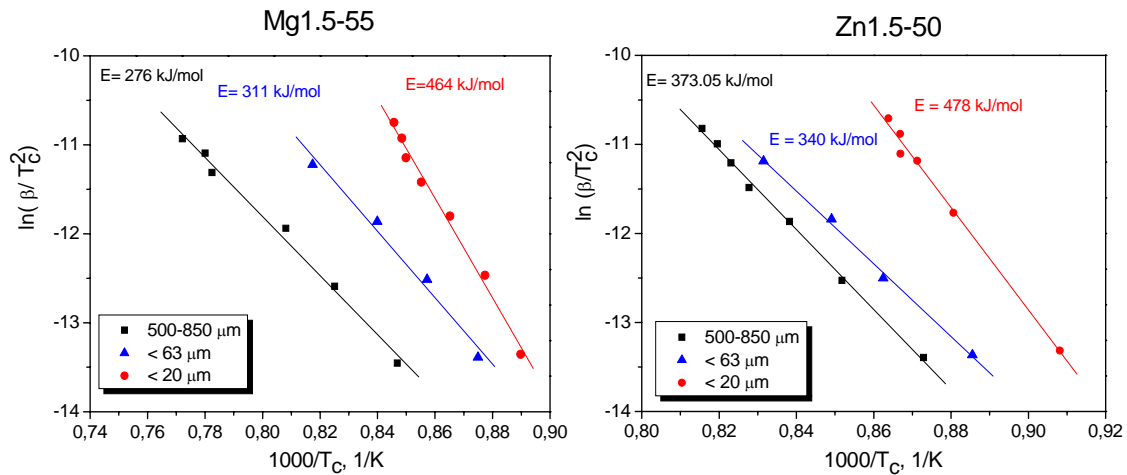


Figura 9.10. Representación de Kissinger $\ln(\beta/T_c^2)$ en función de $(10^3/T_c)$

La determinación de n a través de la ecuación de Ozawa se realizó considerando las fracciones cristalizadas, α , obtenidas a diferentes temperaturas para diferentes velocidades de calentamiento, según la figura 9.3. En la figura 9.11 se muestran las gráficas para la determinación del exponente de Avrami n . Los datos se ajustaron por mínimos cuadrados resultando en todos los casos un $R^2 > 0.97$.

El vidrio Mg1.5-55 con tamaño de partícula 500-850 μm y $<63 \mu\text{m}$ presenta un coeficiente de Avrami, n , de ~ 1.9 y 2 respectivamente, independiente de la temperatura de determinación del mismo mientras que para la fracción de tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$ se observa una disminución de n con el aumento de la temperatura desde 2.2 a 870°C hasta 1 a 920°C . De manera similar, la composición Zn1.5-50 presenta valores de n prácticamente invariables con la temperatura entre ~ 1.9 y 2.1 para las fracciones 500-850 μm y $<63 \mu\text{m}$ respectivamente, mientras que para la fracción $<20 \mu\text{m}$ vuelve a producirse una disminución importante de n desde 1.6 a 850°C hasta 1 a 910°C conforme aumenta la temperatura.

Para las dos fracciones de tamaño de partícula mayores, 500-850 y $<63 \mu\text{m}$, la energía de activación calculada usando la ecuación de Kissinger, figura 9.10, sólo sería válida si $n = m \cong 2$. La determinación del parámetro m es interesante para predecir la dimensionalidad del crecimiento y morfología de las fases cristalinas que resultan tras el tratamiento térmico, y de la cual dependerán en gran medida las propiedades mecánicas del vitrocerámico. Puesto que m es desconocido, la energía de activación de la cristalización para las fracciones 500-850 μm y $<63 \mu\text{m}$ se ha calculado a partir de la ecuación de Marseglia⁽¹⁵⁹⁾.

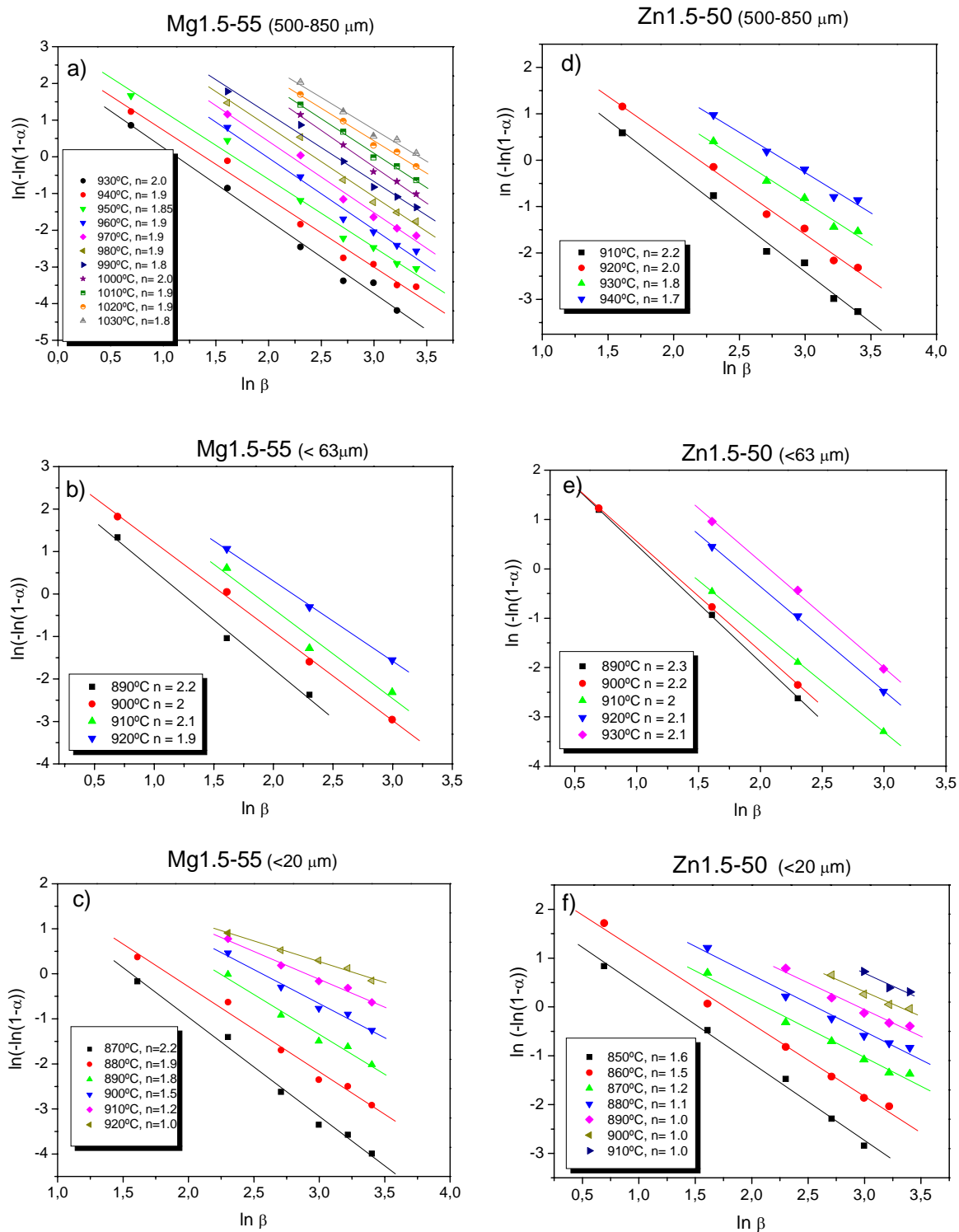


Figura 9.11. Determinación del coeficiente de Avrami para los vidrios Mg1.5-55: a) 500-850 μm , b) <63 μm , c) <20 μm y Zn1.5-50: d) 500-850 μm , e) <63 μm , f) <20 μm

La figura 9.12 a-b muestra la representación lineal de la expresión de Marseglia en la que se representa $\ln \beta / T_c$ vs $1000/T_c$. Todos los puntos se ajustaron por mínimos

cuadrados dando un $R^2 > 0.995$. La pendiente de las rectas obtenidas es E_c/n , a partir de la cual se puede obtener E_c .

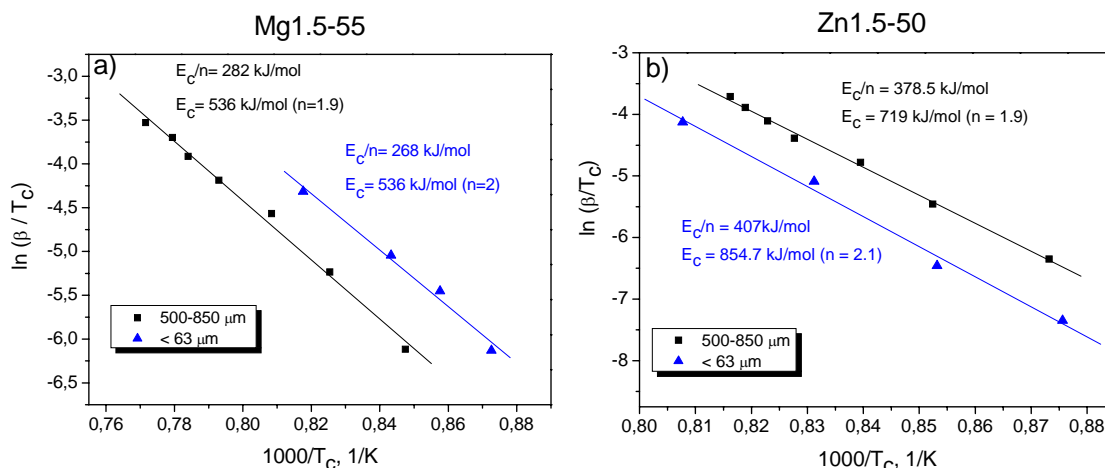


Figura 9.12. Representación de Marseglia $\ln(\beta/T_c)$ en función de $(10^3/T_c)$ para a) Mg1.5-55 y b) Zn1.5-50. Tamaños de partícula 500-850 μm y $<63 \mu\text{m}$

Una vez que E_c y n son parámetros conocidos, es posible determinar m haciendo uso de la ecuación (9.23) descrita por Matusita y Sakka. La figura 9.13 a-b muestra esta representación para Mg1.5-55 y Zn1.5-50 con tamaño de partícula 500-850 μm y $<63 \mu\text{m}$.

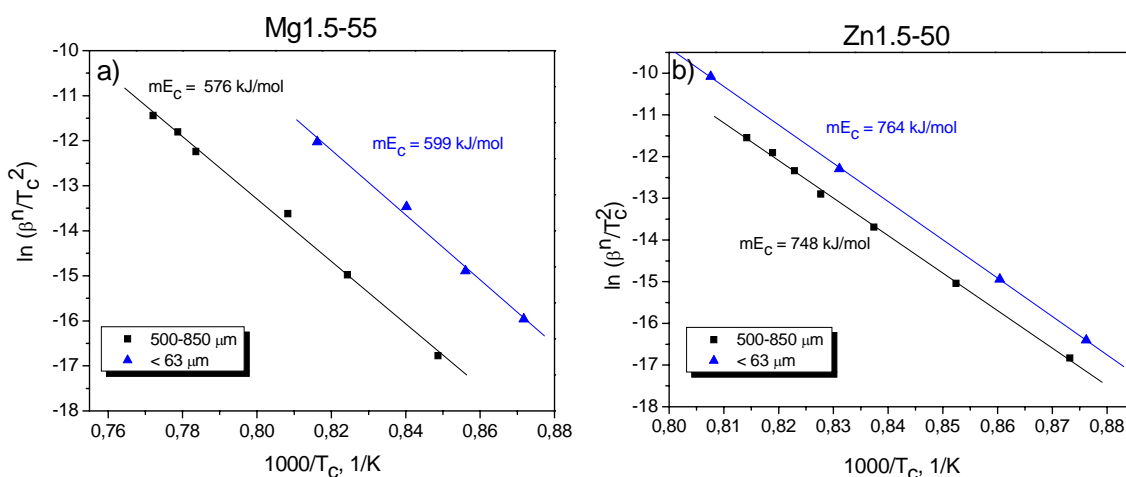


Figura 9.13. Representación de Matusita y Sakka $\ln(\beta^n/T_c^2)$ vs $(10^3/T_c)$ para a) Mg1.5-55 y b) Zn1.5-50, con tamaños de partícula 500-850 μm y $<63 \mu\text{m}$

Si se comparan los valores de mE_c obtenidos utilizando el método de Matusita y Sakka con los valores de E_c obtenidos a través de la ecuación de Marseglia, se obtiene que en todos los casos $m \sim 1$. Así resulta que $m = n-1$ y $E_c \cong n/m E$ (ecuación 9.24).

En la tabla 9.4 se recogen los valores de energía de activación obtenidos empleando las ecuaciones de Kissinger, Marseglia y Matusita y Sakka, así como los valores de n y m para los vidrios estudiados y los diferentes tamaños de partícula.

Tabla 9.4. Valores de n , m y energías de activación (kJ/mol) para Mg1.5-55 y Zn1.5-50

Vidrio	Tamaño de partícula (μm)	n (Ozawa) ± 0.2	$m \pm 0.2$	$E \pm 15$	$E_c \pm 15$ (Marseglia)	$E_c \pm 15$ (Matusita)
Mg1.5-55	<20	1 – 2	-	464	-	-
	<63	2	1	311	536	599
	500-850	1.9	1	276	536	576
Zn1.5-50	<20	1 – 1.5	-	478	-	-
	<63	2.1	1	340	855	764
	500-850	1.9	1	373	719	748

Finalmente, la figura 9.14 muestra dos micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) (electrones retrodispersados) de la sección transversal de los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 en polvo con tamaño de partícula < 63 μm tratados térmicamente a 850°C durante 1000 horas en aire.

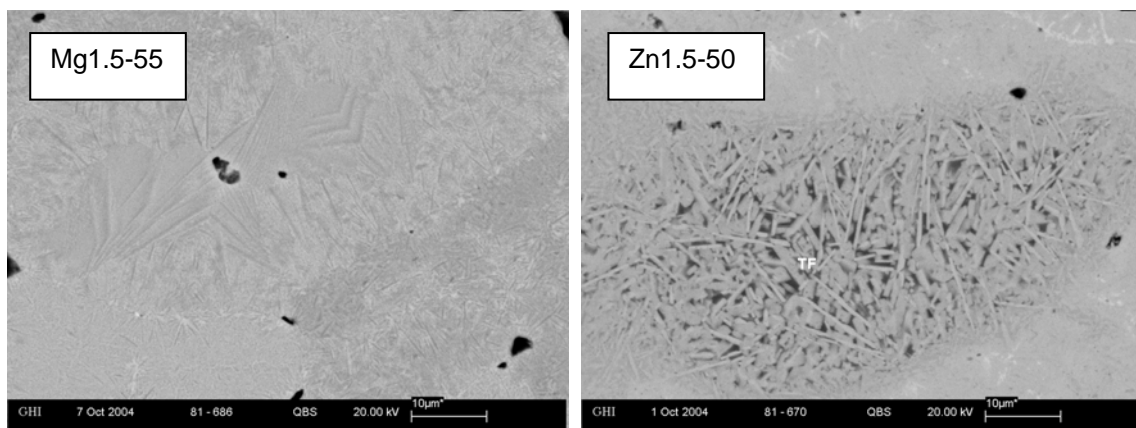


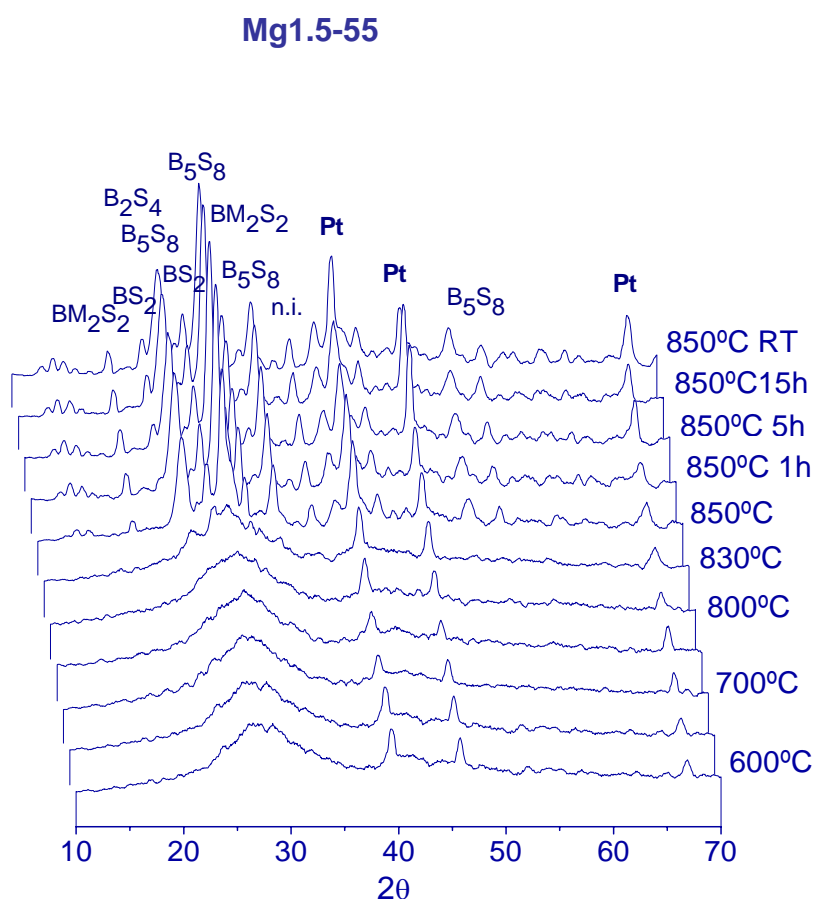
Figura 9.14. Micrografías obtenidas por MEB de la morfología de las fases de los vitrocerámicos Mg1.5-55 y Zn1.5-50 (<63 μm) tratados térmicamente a 850°C durante 1000 horas en aire

9.3.4. EVOLUCIÓN DE LAS FASES CON EL TIEMPO E INFLUENCIA DE LA CRISTALIZACIÓN EN EL CTE

La caracterización cuantitativa y cualitativa de las fases cristalinas formadas durante el arranque de la pila resulta de gran importancia para la obtención de un material vitrocerámico con las propiedades mecánicas y térmicas apropiadas.

Adicionalmente al estudio de cristalización por ATD y DSC y por motivos prácticos, se ha seguido la secuencia del proceso de cristalización por difracción de rayos X dinámicos de alta temperatura (DRXAT) con un programa térmico que simula el arranque de la pila (velocidad de calentamiento de 2°C/min en aire).

En la figura 9.15 se muestran los difractogramas dinámicos obtenidos para las muestras Mg1.5-55 y Zn1.5-50 con tamaño de partícula <63 µm.



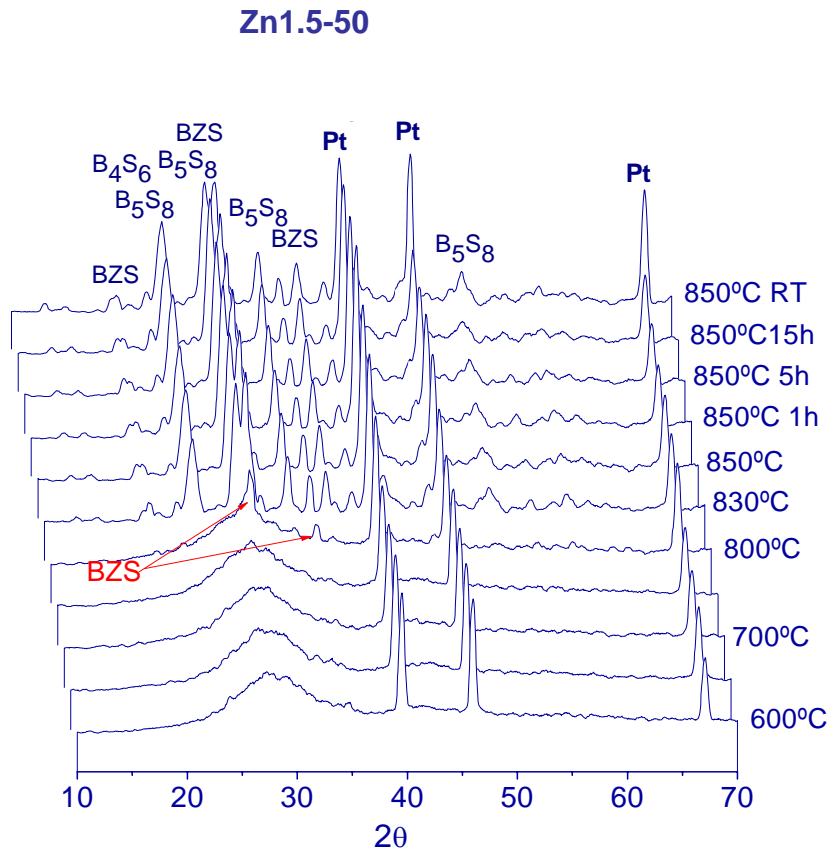


Figura 9.15. DRXAT de los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 con tamaño de partícula <math>< 63 \mu\text{m}</math> obtenidos a 2; Z: ZnO; Pt: platino (sustrato)

El vidrio Mg1.5-55 comienza a cristalizar alrededor de

Sin embargo, en el vidrio que contiene Zn, se observan dos picos de cristalización a temperaturas alrededor de

Un aspecto importante que ejerce una influencia significativa en las propiedades del vitrocerámico es la estabilidad de las fases con el tiempo a la temperatura de trabajo de la pila. Las transformaciones de fase, además de provocar variaciones en el coeficiente de expansión térmica, podrían dar lugar a significativos cambios de

volumen, afectando la estabilidad mecánica del sello. Por tanto, resulta de gran interés determinar las fases de equilibrio mediante modelos termodinámicos. En un intento de comprobar la estabilidad de las fases que aparecen en los primeros instantes del proceso de cristalización se ha seguido la evolución de las mismas con el tiempo a 850°C, determinando de manera cualitativa las fases cristalizadas por DRX tras haberlas mantenido a 850°C durante distintos periodos de tiempo. En la figura 9.16a-b se muestra la evolución de las fases cristalinas para el vidrio Mg1.5-55 y Zn1.5-55 con tamaño de partícula < 63 μm tratado a 850°C durante 1, 5, 100, 300 y 1000 horas de duración.

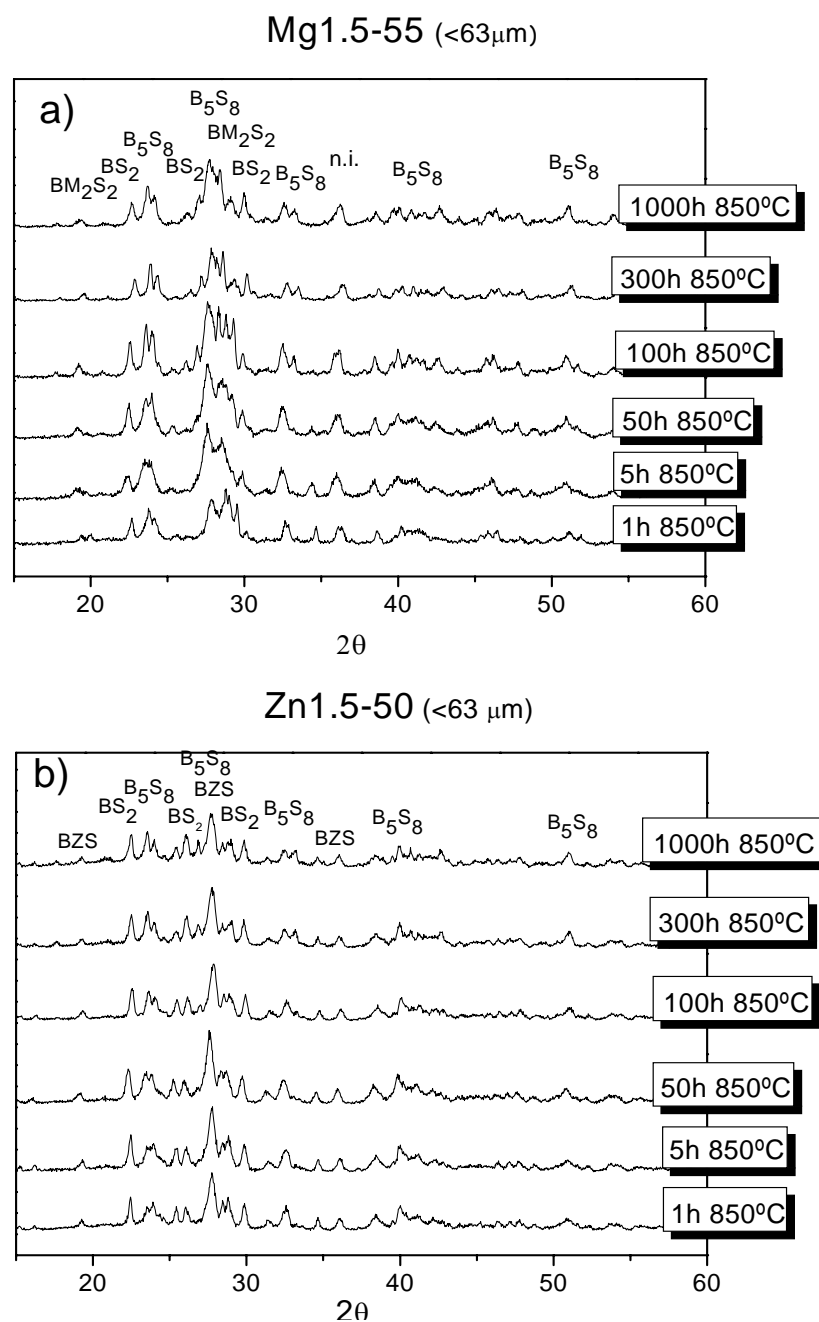
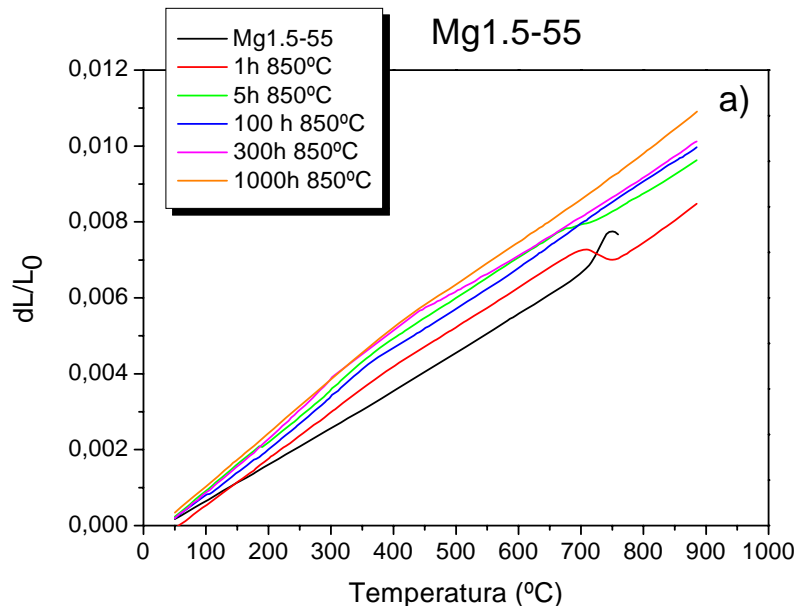


Figura 9.16. Evolución de las fases tras un tratamiento térmico a 850°C durante 1, 5, 100, 300 y 1000 horas de los vidrios a) Mg1.5-55 y b) Zn1.5-50, con tamaño de partícula < 63 μm y velocidad de calentamiento 2°C/min

Se observa que para las dos composiciones las fases se mantienen estables hasta las 1000 horas de tratamiento a 850°C. Las fases que predominan son $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8), $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BS_2) y $\text{BaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BM_2S_2) en Mg1.5-55 y $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8), $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BS_2) y $\text{BaO}\cdot \text{ZnO}\cdot \text{SiO}_2$ (BZS) en Zn1.5-50. El análisis cuantitativo de las fases cristalinas por DRX no se ha llevado a cabo debido al gran número de fases formadas, que junto a una resolución pobre de los difractogramas dificulta la preparación de patrones internos.

El aspecto determinante en la estabilidad termomecánica del sello es la similitud del coeficiente de expansión térmica (CTE) del material vitrocerámico final con los del resto de materiales a unir, principalmente con el interconector. Por este motivo, se han determinado los coeficientes de expansión térmica (CTE) de los vitrocerámicos finales de los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 entre 50°C y 900°C, tras un tratamiento térmico a 850°C durante 1, 5, 100, 300 y 1000 horas en ambiente oxidante, a partir de muestras en polvo con tamaño de partícula $<63\ \mu\text{m}$ conformadas en forma de cilindros. La velocidad de calentamiento fue de 2°C/min. La expansión térmica de los vitrocerámicos y la influencia de la cristalización en el CTE se reflejan en las figuras 9.17 a-b y 9.18, respectivamente.



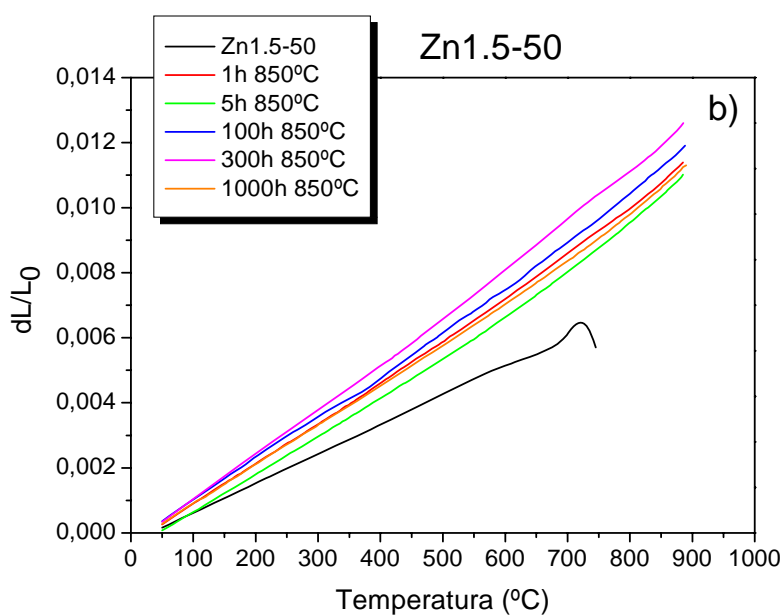


Figura 9.17. Expansión térmica de los vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios a) Mg1.5-55 y b) Zn1.5-50 (<63 μm) tras el tratamiento térmico a 850°C durante diferentes tiempos

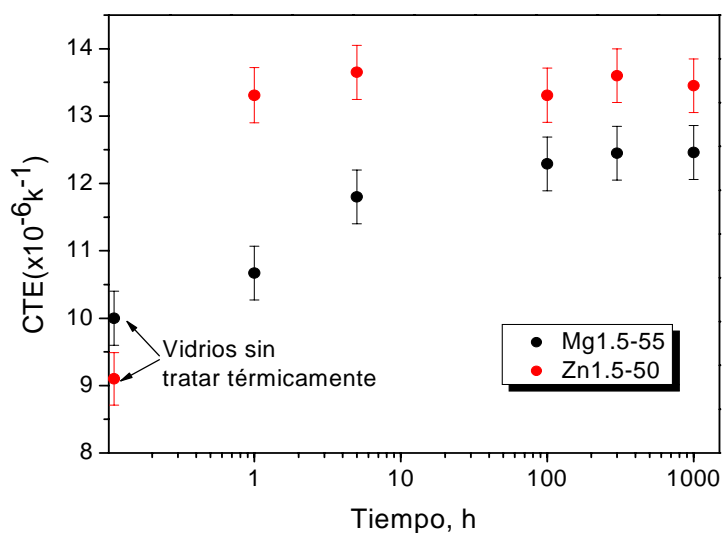


Figura 9.18. Variación del CTE de los vitrocerámicos con el tiempo (1, 5, 100, 300 y 1000 horas) a la temperatura de 850°C. Velocidad de calentamiento de 2°C/min

En los dos casos, la expansión térmica de los vitrocerámicos con el tiempo es similar y se demuestra la influencia de la cristalización en el CTE. En ambos casos, se observa que ésta produce un aumento significativo en el CTE con respecto al vidrio sin

tratar térmicamente. El valor del CTE para los vitrocerámicos formados tras 1000 horas de tratamiento a 850°C es de $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para Mg1.5-55 y Zn1.5-50 respectivamente, valores semejantes, especialmente el del vitrocerámico que contiene MgO, a los del resto de materiales que conforman la pila, particularmente el acero que constituye el interconector, lo que contribuye a una estabilidad mecánica del sello elevada.

9.4. DISCUSIÓN

El parámetro $T_x - T_g$ es indicativo de la estabilidad del vidrio frente a la cristalización. La gran diferencia $T_x - T_g$ para los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50 (tabla 9.2) refleja la buena estabilidad térmica frente a la cristalización de ambas composiciones. Este comportamiento es deseable para un procesamiento y control adecuado del proceso de sellado/cristalización.

T_c varía fuertemente ($> 100 \text{ K}$) al disminuir el tamaño de partícula (tabla 9.2), indicando una importante contribución de la nucleación/cristalización superficial al mecanismo de cristalización de ambas composiciones⁽²²⁷⁾. La disminución de la altura máxima del pico de cristalización conforme aumenta el tamaño de partícula (figura 9.5) es indicativo de una nucleación/cristalización predominantemente de tipo superficial. La relación entre la superficie específica y el volumen total para una cantidad fija de muestra disminuye conforme aumenta el tamaño de partícula. Así, el número de núcleos activos en la superficie, y por tanto el calor generado debido a la cristalización superficial, disminuye al aumentar el tamaño de partícula.

Los resultados equivalentes obtenidos para las técnicas de ATD y DSC indican que pueden ser utilizadas indistintamente para el estudio del fenómeno de cristalización, aunque se ha demostrado que DSC da lugar a resultados más precisos⁽²³⁴⁾.

Siguiendo con la figura 9.7 y 9.8 b, la composición Zn1.5-50 presenta una temperatura de nucleación máxima de 715°C, con alta eficiencia de nucleación en el volumen, como revelan los difractogramas diferentes obtenidos para los dos tamaños de partícula extremos.

En el caso de la composición Mg1.5-55 no se observa una T_N máxima, figura 9.7. Los tratamientos de nucleación no son efectivos para promover la cristalización en volumen, y la concentración inicial de núcleos en el vidrio sin nuclear permanece constante. La similitud de los difractogramas (figura 9.8 a) con tamaño de partícula de

500-850 μm , con y sin tratamiento de nucleación, confirma los resultados presentados en la figura 9.7. Además, los difractogramas para los dos tamaños de partícula extremos son bastante similares indicando también que no existe una nucleación volumétrica relevante durante el tratamiento de nucleación. La disminución de T_c (aumento exponencial con $1000/T_c$) para la T_N más alta, mostrada en la figura 9.7, puede deberse a la cristalización parcial de las muestras, así como a la disolución de núcleos durante el tratamiento térmico a T_N .

A partir de los resultados obtenidos se observa como el vidrio Mg1.5-55 presenta temperaturas de cristalización sensiblemente más altas que el vidrio Zn1.5-50.

Los datos de n obtenidos para ambos vidrios con la fracción de tamaño de partícula menor ($<20 \mu\text{m}$) a diferentes velocidades de calentamiento, figura 9.11 c y f, indican que tanto la cristalización superficial como la volumétrica ocurren simultáneamente durante el proceso de cristalización para este tamaño de partícula. La temperatura de máxima cristalización, T_c , aumenta al aumentar la velocidad de calentamiento. Así, es preciso señalar que las temperaturas más altas usadas en la determinación de n son más representativas del proceso con velocidades de calentamiento mayores. Por el contrario, las temperaturas más bajas deben ser más representativas del proceso que tiene lugar a velocidades de calentamiento menores. Puesto que $n \sim 1$ para altas temperaturas, la cristalización superficial es el mecanismo de cristalización predominante cuando se emplean velocidades de calentamiento elevadas. Por el contrario, la variación de n de 1 a 2 al disminuir la temperatura indicaría que la nucleación y la cristalización tienen lugar de forma predominante en todo el volumen de la muestra cuando se emplean velocidades de calentamiento más bajas. Por tanto, para este tamaño de partícula el mecanismo de nucleación y cristalización parece depender de la velocidad de calentamiento. Si la cristalización superficial es el mecanismo dominante, $n = m = 1$ (ver tabla 9.1), la energía de activación del proceso viene dada por la ecuación de Kissinger, figura 9.10.

Sin embargo, para las otras dos fracciones de tamaño de partícula ensayadas (500-850 μm y $< 63 \mu\text{m}$) se observa que el valor de $n \sim 2$ es independiente de la temperatura. En este caso se comprueba que la nucleación y cristalización tienen lugar en todo el volumen de la muestra, independientemente de la velocidad de calentamiento.

Por otro lado, el parámetro m está ligado a la dimensionalidad del crecimiento. En este caso un valor de $m = n - 1 \cong 1$ indica un crecimiento unidimensional de los

crisales, tal como se muestra en las micrografías de la figura 9.14. En ellas aparecen cristales con forma de agujas de pequeño tamaño, en torno a unas pocas micras, creciendo y distribuyéndose en todas las direcciones.

La formación de un gran número de fases de pequeño tamaño favorece la formación de materiales vitrocerámicos con características y propiedades mecánicas mejoradas como por ejemplo una mayor resistencia a la fractura, y/o una dureza mayores lo que resulta beneficioso para que el sello soporte mejor las sobrepresiones que se generan durante el funcionamiento de la pila.

Dado el gran número de fases formadas y su similitud en composición, el análisis de la composición química por EDX resulta complejo y está sujeto a errores de consideración, lo que hace inviable la identificación de las fases por este método. No obstante, cabe esperar que éstas correspondan mayoritariamente a silicatos de bario, silicatos de bario y zinc y silicatos de bario y magnesio, según revelan los DRXAT.

Los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo para las fracciones de tamaño de partícula más pequeñas resultan similares a las obtenidas por otros autores en sistemas parecidos. Así por ejemplo, Bansal y col. obtienen valores que varían entre 473 y 560 kJ/mol para sistemas basados en aluminosilicatos de bario (BAS) y aluminosilicatos de estroncio (SAS) ^(236,237). Asimismo, Bahadur y col. ⁽²³⁸⁾ han llevado a cabo estudios sobre cinéticas de cristalización de vidrios basados en AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ (A = Ba, Ca, Mg) obteniendo valores de E_c comprendidos en el intervalo entre 400 y 623 kJ/mol.

Las energías de activación obtenidas en función del tamaño de partícula revelan una tendencia contradictoria. Mientras que para el vidrio Mg1.5-55 el valor de la energía de activación es muy semejante para todos los tamaños, para el vidrio Zn1.5-50 se observa una clara dependencia de la misma con el tamaño de partícula. Una posible explicación para este hecho puede buscarse en las fases que precipitan durante la cristalización para los tamaños de partícula extremos. Así, en la figura 9.8 se aprecia que las fases cristalinas que precipitan en el vidrio Mg1.5-55 son las mismas independientemente del tamaño de partícula, mientras que para el vidrio Zn1.5-50 se observan diferencias importantes, como la aparición para la fracción 500-850 μm de dos picos intensos, correspondientes a las fases B₅S₈ y B₄S₆ que apenas se distinguen para la fracción < 20 μm.

La energía de activación de la composición Zn1.5-50 es mayor que la de Mg1.5-55 para los tres tamaños de partículas ensayados (tabla 9.4), lo que indica que para

Zn1.5-50 el proceso de cristalización está más activado con la temperatura. Este hecho, junto con la aparentemente mayor velocidad de nucleación puede influir negativamente en el proceso de sellado. Una velocidad de nucleación y cristalización demasiado rápida interferiría en la disolución de la capa de óxido superficial del acero que forma el interconector en la matriz vítrea, originando interfases o zonas de reacción menos estables. Como consecuencia y tras los resultados obtenidos, el vidrio Mg1.5-55 parece más adecuado para obtener un mejor sellado con los aceros que forman los interconectores en las SOFC.

No se observan transformaciones de fase importantes a lo largo del tiempo a 850°C en aire, apareciendo como fases mayoritarias tras 1000 horas de tratamiento el $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8), $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BS_2) y $\text{BaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BM_2S_2) en Mg1.5-55 y $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B_5S_8), $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BS_2) y $\text{BaO}\cdot \text{ZnO}\cdot \text{SiO}_2$ (BZS) en Zn1.5-50. Aunque el tiempo de ensayo de 1000 horas es significativo, para verificar que estas fases son las de equilibrio es necesario estudiar los correspondientes diagramas de fases.

En la figura 9.19 se muestra el diagrama de fases del sistema MgO-BaO-SiO₂, único publicado en este sistema y en el que sólo aparecen los correspondientes triángulos de compatibilidad ⁽¹⁶⁶⁾. En él se han representado todas las composiciones fundidas, indicándose con un círculo negro lleno las composiciones vítreas, con un círculo vacío las composiciones parcialmente vítreas y con un cuadrado vacío las que cristalizan totalmente durante el enfriamiento. El óvalo verde engloba las composiciones con propiedades dilatométricas adecuadas, mientras que el círculo azul señala la composición Mg1.5-55 ($55\text{SiO}_2\cdot 28\text{BaO}\cdot 17\text{MgO}$) en % molar. Las fases que aparecen tras el tratamiento a 850°C durante 1000 horas se identifican en azul.

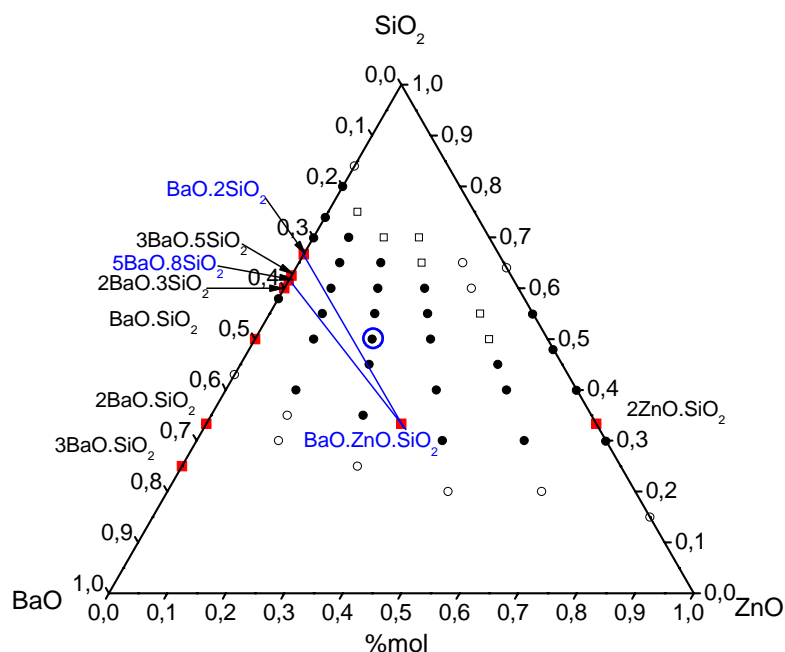


Figura 9.20. Diagrama de fases del sistema ZnO-BaO-SiO₂

Estas fases determinan un triángulo, que se dibuja en azul en la figura 9.20. La composición Zn1.5-50, sin embargo queda fuera aunque muy cercana, al triángulo definido por estas fases B₅S₈, BS₂ y BSZ. Una separación de fases del vidrio original, podría causar la precipitación de las fases citadas, correspondiendo éstas a las fases de equilibrio de uno de los vidrios separados. Como trabajo futuro se plantea un estudio de cristalización controlada para determinar los posibles triángulos de compatibilidad del sistema identificando las fases de equilibrio del mismo en el intervalo de composiciones estudiado.

Los CTE de los materiales vitrocerámicos finales oscilan entre 12-14x10⁻⁶ K⁻¹, intervalo muy similar al CTE de los interconectores por lo que cabe esperar una buena estabilidad térmica de la unión vitrocerámico-interconector durante los ciclos térmicos que se producen durante el funcionamiento de la pila.

Los resultados de las figuras 9.17a-b y 9.18 revelan diferencias en las cinéticas de cristalización. En el vidrio que contiene magnesio, la cristalización se produce más lentamente según se observa en la forma de las curvas dilatométricas y en la evolución del CTE. En la figura 9.18 se aprecia de forma nítida como la curva dilatométrica correspondiente a 1 y 5 horas de tratamiento a 850°C presentan un máximo que corresponde a la temperatura de reblandecimiento de la fase vítrea residual. Esta hipótesis se confirma analizando la figura 9.21, en la que se observa un incremento del CTE al pasar de una hora a cinco horas de tratamiento a 850°C, indicando un progresivo

aumento del volumen de fase cristalina. A partir de 100 horas, el CTE permanece constante con el tiempo debido a la completa cristalización de la muestra. La composición Zn1.5-50 no sigue este comportamiento y ya a partir de la primera hora de tratamiento a 850°C la muestra aparece completamente cristalizada debido a la temperatura más baja de cristalización de esta composición.

8.6. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el proceso de cristalización de las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-50 por ATD y DSC, habiéndose obtenido resultados comparables por ambas técnicas, lo que indica la idoneidad y versatilidad de ambas para el estudio del proceso de cristalización de materiales vítreos.

La temperatura óptima de nucleación en volumen para el vidrio Zn1.5-50 está alrededor de 715°C, mientras que la composición Mg1.5-55 no muestra una temperatura óptima de nucleación a las temperaturas y tiempos ensayados.

Para el tamaño de partícula <20 μm , el exponente de Avrami, n , varía desde 1 a 2 en la composición Mg1.5-55 mientras que para Zn1.5-50, n varía desde 1 hasta 1.5 para fracciones de volumen cristalizado, α , determinadas a temperaturas cada vez mayores. Por tanto, para este tamaño de partícula, ambos tipos de cristalización, superficial y volumétrica tienen lugar, y tanto la nucleación como el mecanismo de cristalización dependen de la velocidad de calentamiento.

Si se considera que la cristalización superficial es el mecanismo dominante $n = m = 1$ y la energía de activación de la cristalización tiene un valor de 464 kJ/mol y 478 kJ/mol para Mg1.5-55 y Zn1.5-50, respectivamente.

Sin embargo, para los otros dos tamaños de partícula estudiados, <63 μm y 500-850 μm , $n \cong 2$ y $m = n-1 \cong 1$. Estos valores sugieren que el mecanismo de cristalización para estos tamaños de partícula es fundamentalmente de tipo volumétrico, con un aumento del número de núcleos con la velocidad de calentamiento y con un crecimiento unidimensional de los cristales. Las micrografías obtenidas por MEB en las que se aprecia claramente que los cristales presentan forma de aguja corrobora el crecimiento unidireccional de los cristales.

En este caso, la energía de activación para el tamaño de partícula <63 μm tiene un valor medio de 568 y 810 kJ/mol para los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-50

respectivamente, mientras que para el tamaño de partícula mayor, 500-850 μm , la energía de activación, calculada como la media de los valores obtenidos por el método de Kissinger y Marseglia es de 556 y 731 kJ/mol para Mg1.5-55 y Zn1.5-50 respectivamente.

La energía de activación para el vidrio Zn1.5-50 es mayor que para el vidrio Mg1.5-55 para los tres tamaños de partícula estudiados. Este hecho, junto con una mayor velocidad de nucleación, pone de manifiesto que su cinética de cristalización es más dependiente de la temperatura y por tanto, su control resulta más difícil.

Las fases que se forman en el proceso de cristalización durante tiempo prolongado corresponden a las fases de equilibrio y son el silicato de bario y cinc (BZS), y los silicatos de bario (BS_2 y B_5S_8) para Zn1.5-50, y el silicato de bario y magnesio (BM_2S_2), y los mismos silicatos de bario (BS_2 y B_5S_8), para el vidrio Mg1.5-55, todas ellas con CTE adecuados para el sellado de SOFC.

La menor tendencia a la cristalización del vidrio Mg1.5-55 frente al vidrio que contiene cinc en el intervalo de temperaturas de trabajo podría incidir en la unión originando interfases más estables y duraderas. No obstante, en el establecimiento de uniones fuertes y estables influyen más factores y con los datos disponibles no resulta apropiado descartar ningún vidrio. Se hace necesario, por tanto, el estudio de la reactividad en la interfase para el esclarecimiento de la estabilidad de las uniones sello/interconector y sello/electrolito. Este trabajo se desarrolla en el capítulo 10.

Capítulo 10

Compatibilidad Química Interconector/Vitrocerámico y Electrolito (8YSZ)/Vitrocerámico

10.1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios y vitrocerámicos son buenos candidatos para aplicaciones como material de sellado en los sistemas de generación de energía eléctrica, principalmente en pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) ^(77,82) y pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) ⁽²³⁹⁾. El sellado de las SOFC implica la unión de los materiales que constituyen el electrolito, usualmente YSZ, y los interconectores. La reducción de la temperatura de trabajo que supone la configuración plana soportada en el ánodo (IT-SOFC), ha posibilitado la sustitución de los interconectores de cromita de lantano por aceros o aleaciones con alto contenido de cromo. Si bien el sellado con el electrolito cerámico no supone potenciales peligros de reactividad química, los problemas derivados de la reactividad entre los materiales vítreos y/o vitrocerámicos y las aleaciones resistentes a la corrosión a alta temperatura que conforman generalmente los interconectores pueden afectar a la estanqueidad global del sistema. La posible difusión de los constituyentes desde el metal y/o capa del óxido metálico hacia el vidrio puede afectar al proceso de cristalización en las zonas próximas a la interfase, y si bien este hecho puede ser deseable para la consecución de una buena unión, la cristalización de fases no deseadas puede generar incompatibilidad entre los coeficientes de expansión, originando tensiones importantes que pueden provocar el fallo de la unión ⁽²⁴⁰⁾, y una paulatina degradación del funcionamiento de la pila.

Actualmente se están estudiando y ensayando distintos tipos de aleaciones especiales resistentes a la oxidación, que dependen en gran medida del diseño de la pila. Si se tiene en cuenta el requerimiento del coeficiente de expansión térmica, los aceros inoxidable ferríticos con contenidos en cromo de 18- 23 % en peso son candidatos idóneos, puesto que poseen un $\alpha_{20-800^{\circ}\text{C}} \sim 12-14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Las superaleaciones basadas en Ni, Fe o Co y los aceros inoxidable austeníticos presentan generalmente una mayor resistencia a la fractura y a la corrosión, pero sus CTE son mucho más elevados ^(241,242,243). Las aleaciones basadas en aluminio, con $\alpha_{20-800^{\circ}\text{C}} \sim 12-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y una excelente resistencia a la corrosión, presentan la desventaja de la baja conductividad eléctrica de la capa de Al_2O_3 superficial, que puede degradar el funcionamiento de la SOFC.

El problema del sellado y compatibilidad química interconector/vitrocerámico supone el principal inconveniente en la actualidad para conseguir un rendimiento óptimo en el funcionamiento de las SOFC ^(70,107,244). No existe mucha información

disponible ni sobre los mecanismos, ni sobre las reacciones interfaciales cuando se utilizan aleaciones especiales. Destacan los trabajos de Conradt y col. del RTWH en Aachen (Alemania) ⁽¹⁰⁶⁾ y de Haanappel y col. ⁽²⁴⁵⁾, del Instituto de Materiales y Procesos en Sistemas de Energía en Jülich (Alemania) que utilizan aceros inoxidable ferríticos con alto contenido de cromo y sellos de silicato de bario y calcio.

Es necesario por tanto, un estudio minucioso para esclarecer y proporcionar una mejor comprensión de los fenómenos que tienen lugar en la unión entre aleaciones metálicas con uso potencial como interconectores y los materiales vitrocerámicos usados como sellos.

El sello de una IT-SOFC debe proporcionar una buena unión a temperaturas en torno a 850°C y mantener la estabilidad a dicha temperatura, lo que implica necesariamente la cristalización del material vítreo. La aparición de fases cristalinas influirá decisivamente en la calidad de la unión, ya sea fortaleciendo o produciendo un deterioro de los enlaces entre el acero y el vitrocerámico.

En este capítulo se presenta la caracterización del proceso de sellado de los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55 con el electrolito de circona estabilizada con itria 8YSZ (Ceremex) y tres sustratos metálicos: acero inoxidable ferrítico Crofer 22 (Forschungszentrum Jülich, Alemania), aleación de níquel NiCrofer 6025 HT (Rhodius, Alemania) y aleación de aluminio FeCralloy (Goodfellow) con una expansión térmica similar a los vidrios desvitrificados a 850°C durante 1000 horas de tratamiento, figura 10.1.

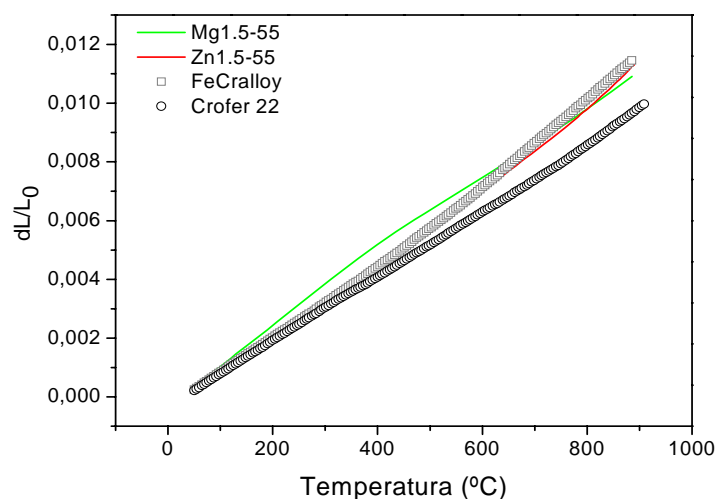


Figura 10.1. Expansión térmica del FeCralloy, Crofer 22 y de las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-55 tratadas en aire a 850°C durante 1000 horas

Tras los ensayos de sellado realizados con microscopía de calefacción, se seleccionaron los sustratos y composiciones que presentaban mejores resultados para realizar el estudio de la estabilidad de la unión acero/vitrocerámico y electrolito/vitrocerámico. Todo el estudio se ha desarrollado a 850°C, variando el tiempo de tratamiento, la atmósfera, oxidante y reductora, típicas del cátodo y ánodo respectivamente, y sometiendo los sellos a ciclado térmico en ambas atmósferas.

10.2. SELLADO

La composición de los aceros y aleaciones se recoge en la tabla 10.1 junto con sus respectivos coeficientes de expansión térmica medidos por dilatometría. Los tres interconectores seleccionados presentan como característica común su alto contenido de cromo ($\geq 20\%$), responsable de los coeficientes de expansión térmica relativamente bajos, en el intervalo $\sim 12\text{-}15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, y similares al del resto de materiales cerámicos que componen la pila, ánodo, electrolito y cátodo. Además de su alta conductividad eléctrica, es bien conocida la alta adherencia que presenta el cromo frente a vidrios sodocálcicos y a vidrios basados en boroaluminosilicatos de bario ⁽²²⁴⁾.

Tabla 10.1. Composición en % en peso de aceros y aleaciones candidatos para interconectores de SOFC

Elemento	FeCralloy $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Nicrofer 6025HT $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 15.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Crofer 22 $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Cr	22	25	23.3
Fe	72.8	9.5	76.3
Ni	-	62	-
C	-	0.20	-
N	-	0.10	-
Mn	0.2	0.5	0.4
Si	0.3	0.15	0.01
Al	5	0.5	0.01
Zr	0.1	-	-
Y	0.1	-	-
B	-	2.1	-

El proceso de sellado se realizó usando microscopía de calefacción en aire y consistió en un calentamiento a 2°C/min hasta 850°C, mantenimiento durante una hora, y enfriamiento a la misma velocidad. En el intervalo del tratamiento térmico, el vidrio debe tener la viscosidad adecuada para sinterizar completamente, sellar y posteriormente transformarse en un material vitrocerámico con un coeficiente de expansión térmica en torno a $12\text{-}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La precipitación de distintas fases de silicato de bario durante este tratamiento, según se ha presentado en el capítulo 9, aseguran la obtención de un material vitrocerámico con un CTE adecuado. En la tabla 10.2 se presentan los resultados de adherencia de las distintas composiciones y sustratos ensayados.

Tabla 10.2. Resultados del proceso de sellado en aire seguido por microscopía de calefacción

Vidrio (%mol)	Sustrato			
	Nicrofer 6025 HT	Crofer 22	FeCralloy	8YSZ
Mg1.5-55 55SiO ₂ -27BaO-18MgO	✗	✗	✓	✓
Zn1.5-55 55SiO ₂ -27BaO-18ZnO	✗	✗	✓	✓
Zn1.5-50 50SiO ₂ -30BaO-20ZnO	✗	✗	✗	✗

✗ No sellado, ✓ Sellado

Algunas de las uniones sustrato/vitrocerámico no dieron lugar a sellos fuertes y se separaron durante las primeras etapas del proceso o durante el enfriamiento. Los sustratos Crofer 22 y Nicrofer 6025 HT no muestran unión con ninguna de las composiciones estudiadas. La aleación Nicrofer 6025 HT se distingue por su alto contenido de níquel y su coeficiente de expansión térmica $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 15.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, muy superior al de los materiales vitrocerámicos finales, lo que supone importantes tensiones termomecánicas durante el enfriamiento, que provocan la separación de los materiales. La aleación Crofer 22 es un acero inoxidable ferrítico con alto contenido de cromo, con un coeficiente de expansión térmica muy similar al de los materiales vitrocerámicos obtenidos tras el sellado. En este caso, la falta de unión puede explicarse en función de otros factores, como la formación de compuestos incompatibles con el vitrocerámico y con el acero. Meinhardt⁽²⁴⁶⁾ y Menzler⁽²⁴⁷⁾ han identificado el compuesto BaCrO₄ en la interfase como el principal responsable de la incompatibilidad entre la mayoría de

aceros de esta clase y sellos con BaO tratados en atmósfera oxidante. En el apartado 10.3.3. se discutirá este punto con más detalle. Por otra parte, el FeCralloy y la circona estabilizada con itria, 8YSZ, produjeron buenas uniones con las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-55.

Por tanto, las composiciones seleccionadas no resultan aptas para el sellado de las aleaciones Nicrofer 6025 HT y Crofer 22. Por otra parte, la composición Zn1.5-50 no presenta unión con ninguno de los sustratos ensayados, por lo que se descartó para los estudios posteriores.

Las composiciones objeto de estudio son Mg1.5-55 y Zn1.5-55, y los sustratos 8YSZ, FeCralloy y Crofer 22. Esta última aleación, aunque no mostró unión en ambiente oxidante se seleccionó para verificar los resultados de otros autores y comprobar la influencia de la atmósfera en la estabilidad de la unión.

La deposición de los sellos se llevó a cabo por dos métodos: aplicación de cintas producidas por colaje y tecnología de pasta. En ambos casos se deposita manualmente una capa del sello sobre la superficie del sustrato, colocando encima el otro sustrato. De este modo se prepararon los distintos sistemas sustrato/sello/sustrato, que se sometieron a diversos tratamientos térmicos con el fin de comprobar la estabilidad química y térmica de la unión a largo plazo.

La figura 10.2 a-b muestra las uniones para el conjunto FeCralloy/Mg1.5-55/FeCralloy obtenidas por colaje en cinta y a través de la deposición de pasta, respectivamente. El ciclo de calentamiento en el primer caso varió ligeramente respecto del empleado en la deposición de pasta. Puesto que las láminas obtenidas por colaje en cinta contienen gran cantidad de orgánicos es necesario eliminarlos durante el ciclo de calentamiento. Por tanto, los sellos constituidos por láminas se calentaron a 2°C/min hasta 500°C donde se mantuvieron 3 horas, con el fin de eliminar la materia orgánica. Posteriormente, el tratamiento prosiguió igual que el resto de ensayos a 2°C/min.

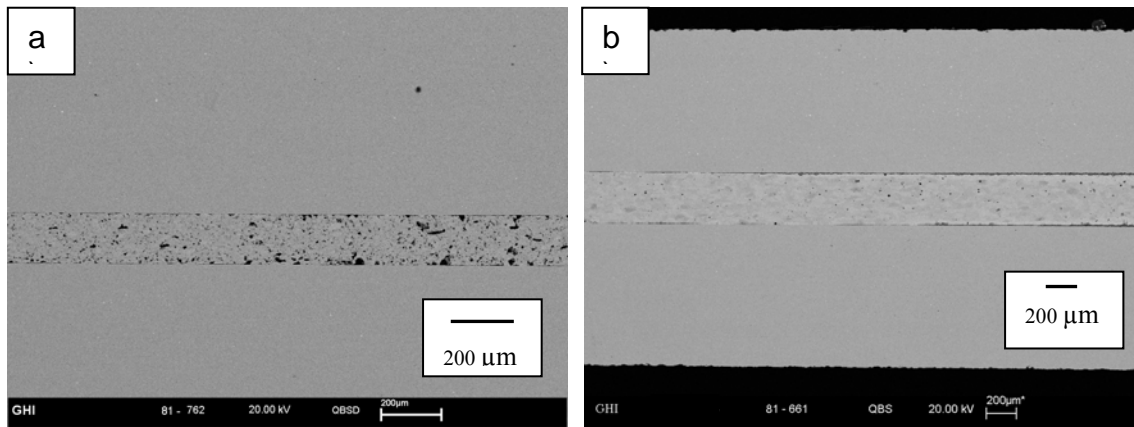


Figura 10.2. a) Unión FeCrAlloy/Mg1.5-55/FeCrAlloy obtenida por colaje en cinta, b) Unión FeCrAlloy/Mg1.5-55/FeCrAlloy obtenida por tecnología de pasta

Puede observarse que el sello obtenido por colaje en cinta presenta una mayor porosidad en toda la muestra. La eliminación deficiente de la materia orgánica influye en la densificación del vidrio impidiendo la obtención de materiales densos. Asimismo, la existencia de burbujas en la cinta en verde, producidas por un afinado incompleto de la suspensión de partida, debe también contribuir a la alta porosidad de la muestra, ya que estas burbujas son muy difíciles de eliminar durante el tratamiento térmico. La unión llevada a cabo mediante pasta muestra, en cambio, un sello con elevada densificación y bien cristalizado.

Por otra parte, el control del espesor del sello es mayor por el método de colaje en cinta. El espesor óptimo debe estar alrededor de 100 μm , suficiente para mantener la estabilidad mecánica, y al mismo tiempo minimizar las tensiones residuales surgidas de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica. El espesor del sello obtenido por colaje en cinta es de 200 μm mientras que el obtenido por deposición de pasta es de aproximadamente 300 μm .

Dado que la obtención de un sello denso por colaje en cinta necesita de un trabajo adicional de optimización de la reología de la suspensión de partida, para el estudio de la compatibilidad química a largo plazo el sello se depositó mediante pasta para todos los sistemas sustrato/sello/sustrato.

10.3. COMPATIBILIDAD QUÍMICA DE LOS SELLOS

10.3.1. SELLOS ELECTROLITO / VITROCERÁMICO

En la actualidad, los mayores problemas que se derivan de la compatibilidad química entre el material de sellado y los componentes de la pila a sellar se centran en el conjunto acero/vitrocerámico. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el vitrocerámico también estará en contacto con el electrolito y/o el ánodo que soporta la pila, dependiendo del diseño específico. En cualquier caso, en la actualidad el componente mayoritario del electrolito y el ánodo es la circona estabilizada con un 8% molar de itria (8YSZ).

Existen algunos trabajos en los que se describe la interacción química entre el compuesto 8YSZ, y ciertos vidrios. Así, Horita y col. ⁽²⁴⁸⁾ han estudiado la reactividad química entre el vidrio Pyrex® usado como sello y el compuesto 8YSZ mientras que Lahl y col. ⁽²⁴⁹⁾ han descrito la interacción de un sello de aluminosilicato con los componentes de la parte anódica de la SOFC, es decir, el cermet 8YSZ. Más recientemente, Bum y col. ⁽⁹⁸⁾ han llevado a cabo ensayos para estudiar la reactividad química en aire y a largo plazo, entre varios vitrocerámicos pertenecientes al sistema BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ con pequeñas adiciones de otros componentes minoritarios, y el compuesto 8YSZ, encontrando una alta compatibilidad química en la mayoría de las composiciones ensayadas. Se han detectado pocos problemas derivados de la reactividad química del 8YSZ y los distintos sistemas vítreos y vitrocerámicos probados hasta el momento. En esta tesis doctoral se ha evaluado la estabilidad química de los sellos Mg_{1.5}-55 y Zn_{1.5}-55 frente al 8YSZ.

Para estudiar la estabilidad química a largo plazo, los sellos 8YSZ/vidrio/8YSZ se sometieron a un tratamiento en aire que consistió en un calentamiento a 2°C/min hasta 850°C, mantenimiento a esta temperatura durante 1000 horas, y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente a velocidad de 2°C/min. Las figuras 10.3 a-b y 10.4 a-b muestran la sección transversal de las interfases para ambos sistemas junto con la variación en la concentración de Si, Ba, Mg, Zr y Y obtenida por MEB-EDX hasta 40 µm a ambos lados de la interfase. El espesor del sello fue en ambos casos de ~ 300 µm.

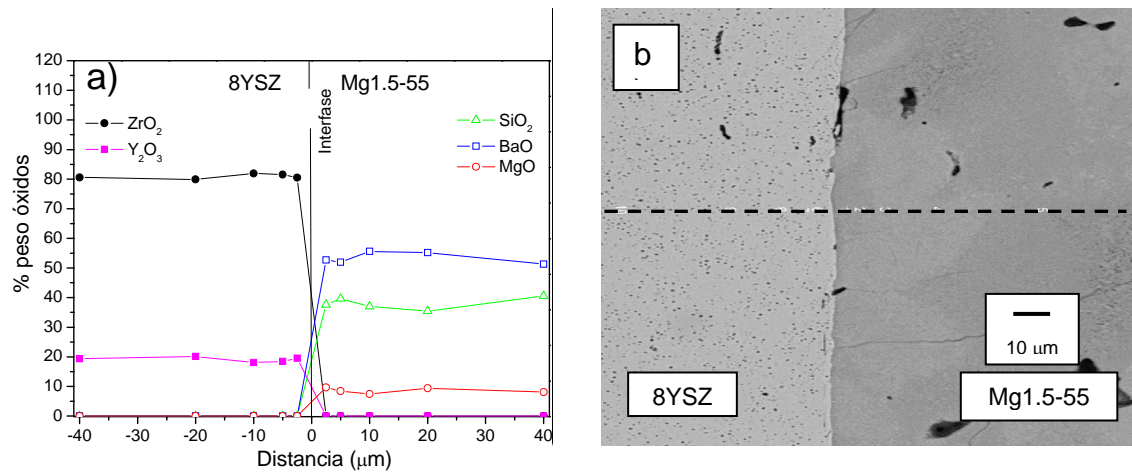


Figura 10.3. a) Perfiles de concentración y b) micrografía de la interfase del sistema 8YSZ / Mg1.5-55 tratado a 850°C durante 1000 horas en aire

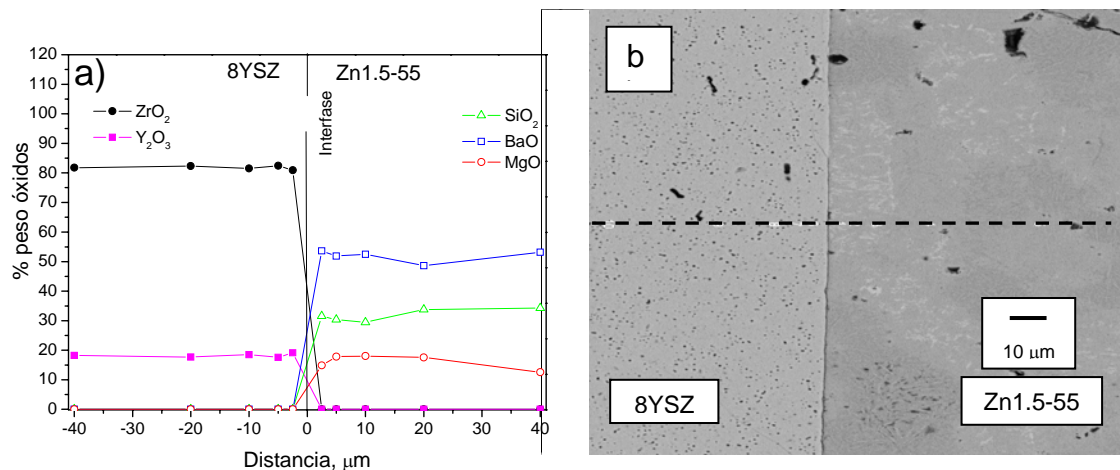


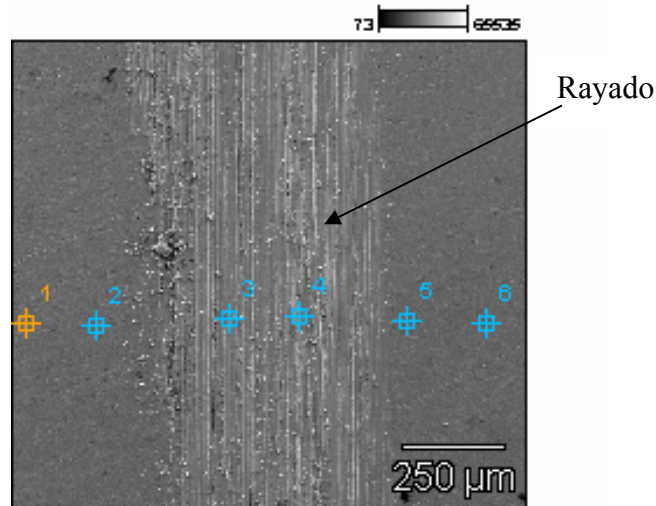
Figura 10.4. a) Perfiles de concentración y b) micrografía de la interfase del sistema 8YSZ / Zn1.5-55 tratado a 850°C durante 1000 horas en aire

Tras la realización de los tratamientos térmicos, ambos sistemas aparecen completamente sellados sin signos aparentes de desunión o rotura. Las figuras 10.3 b y 10.4 b muestran la formación de una interfase muy fina y homogénea. No se observa en la interfase la formación de ninguna capa de reacción entre el vitrocerámico y el 8YSZ. La ausencia de reactividad en la interfase entre el vidrio y el 8YSZ se confirma también a través de los perfiles de concentración, que revelan la inexistencia de difusión o migración de los componentes del vitrocerámico hacia el 8YSZ y viceversa.

10.3.2. SELLOS FECRALLOY / VITROCERÁMICO

10.3.2.1. Caracterización del FeCralloy

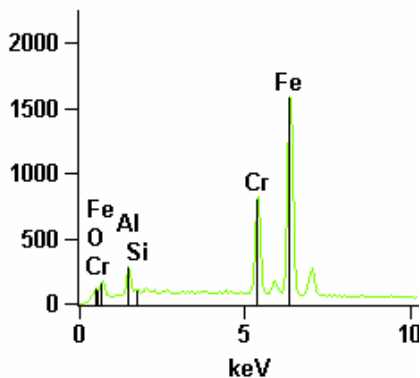
Se ha comparado la composición química por EDX acoplado al SEM de la superficie del FeCralloy original y tratado a 850°C durante 1 hora en aire, y a 850°C durante 1 hora en atmósfera reductora 90N₂/10H₂/H₂O, comparándolas con la composición del material en masa tras realizar una raya profunda en la superficie con diamante. Las figuras 10.5, 10.6 y 10.7 muestran las imágenes de la superficie junto con los resultados analíticos semicuantitativos correspondientes de los constituyentes mayoritarios.



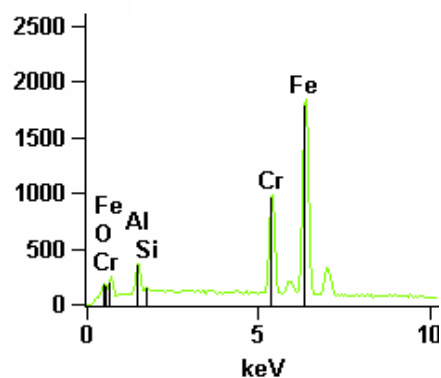
% en peso (error ~ 10%)

	Al	Si	Cr	Fe
Punto 1	4.61	0.38	21.61	73.39
Punto 2	4.78	0.34	21.26	73.62
Punto 3	5.24	0.69	22.17	71.90
Punto 4	5.56	0.58	21.86	72.00
Punto 5	4.51	0.30	21.37	73.82
Punto 6	4.71	0.40	21.67	73.22

Punto 2



Punto 3



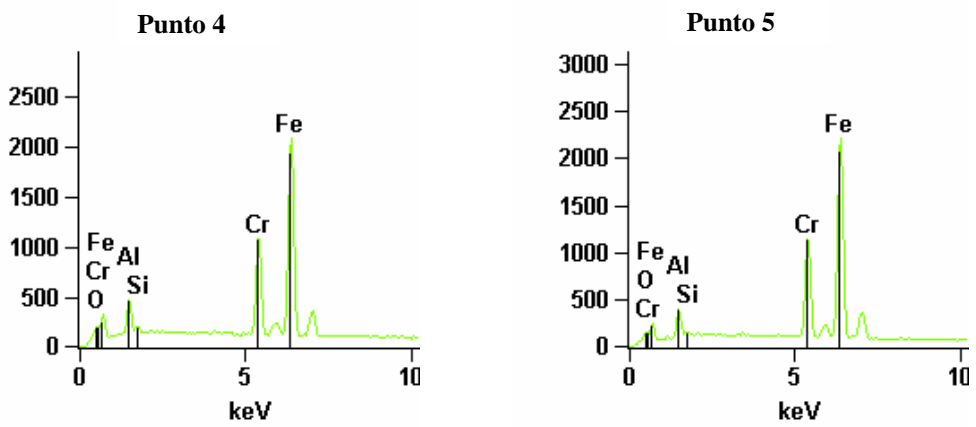
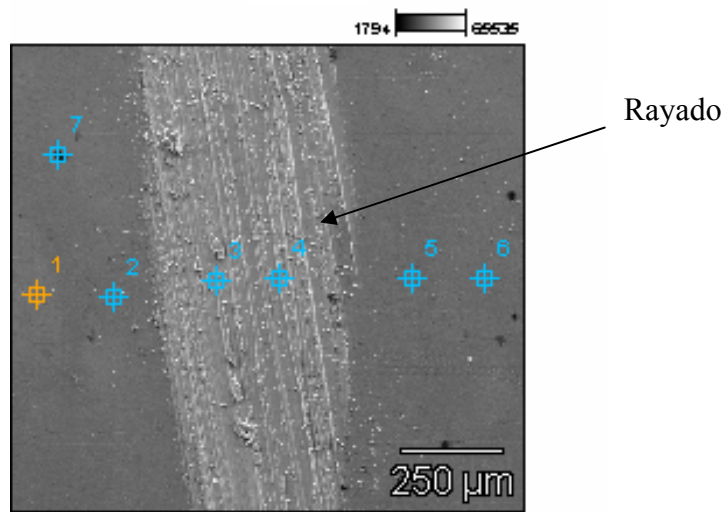
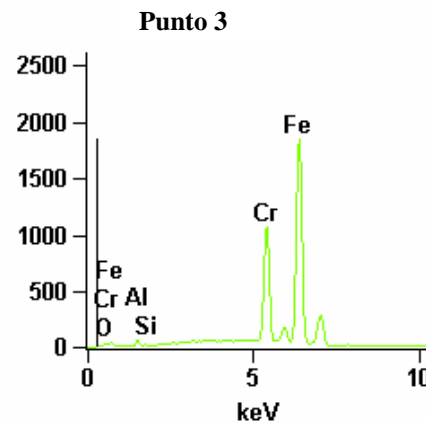
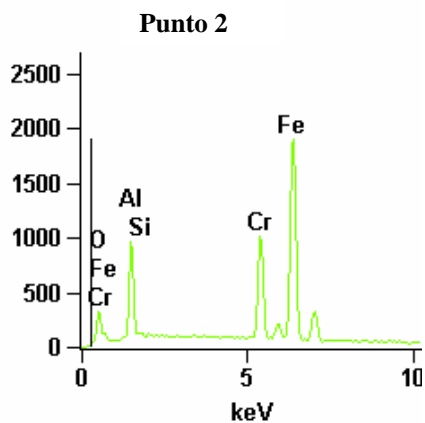


Figura 10.5. Micrografía de la superficie del FeCr alloy sin tratar y análisis químico en varios puntos



% en peso (error ~ 10%)

	Al	Si	Cr	Fe
Punto 1	14.96	0.50	20.38	64.16
Punto 2	13.30	0.41	20.33	65.96
Punto 3	0.78	0.21	24.36	74.65
Punto 4	0.18	0.04	27.44	72.34
Punto 5	14.85	0.45	20.10	64.60
Punto 6	12.07	0.41	20.82	66.71



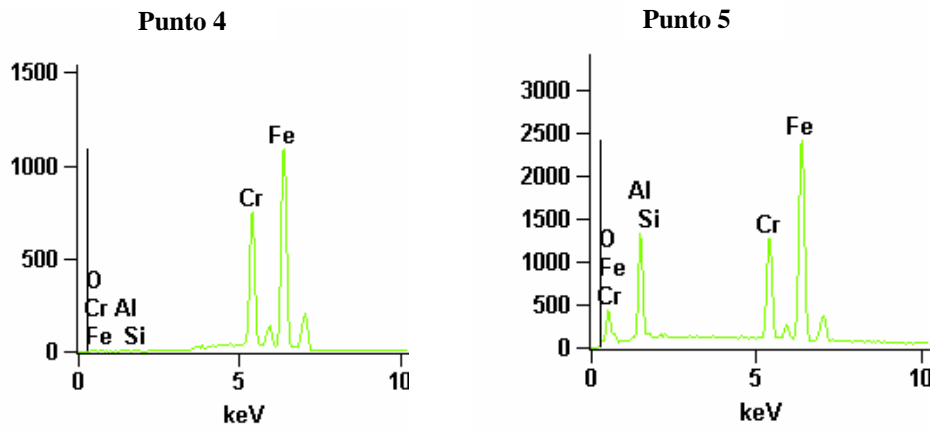
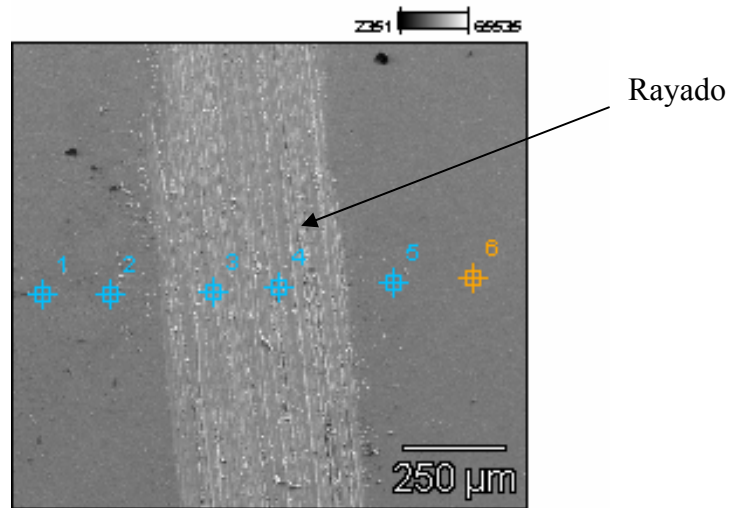
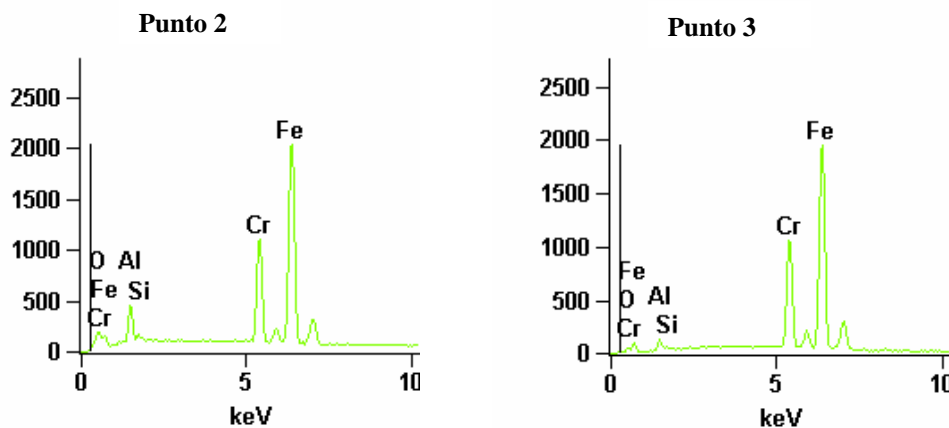


Figura 10.6. Micrografía de la superficie del FeCralloy tratado a 850°C durante 1 hora en aire y análisis químico en varios puntos



% en peso (error ~ 10%)

	Al	Si	Cr	Fe
Punto 2	6.31	0.86	21.87	70.96
Punto 3	1.77	0.15	23.55	74.54
Punto 4	2.99	0.38	22.14	74.54
Punto 5	5.17	0.38	21.88	72.56
Punto 6	5.49	0.46	21.74	72.30



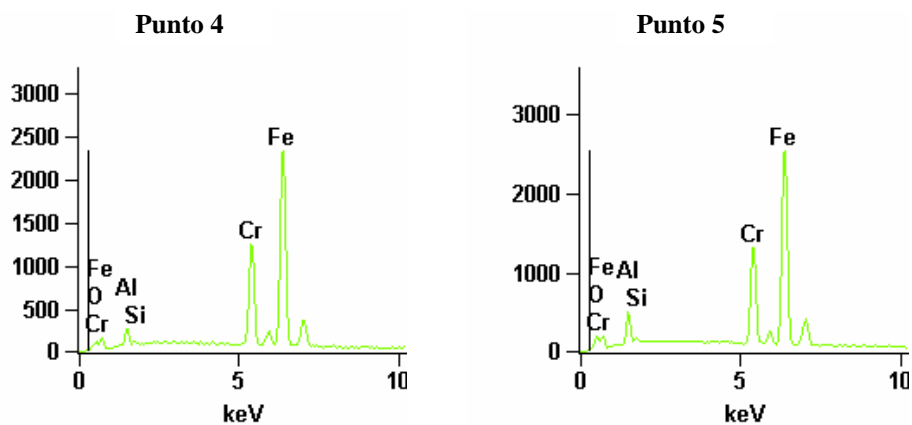


Figura 10.7. Micrografía de la superficie del FeCralloy tratado a 850°C durante 1 hora en 90N₂/H₂/H₂O y análisis químico en varios puntos

La figura 10.5 muestra una superficie relativamente lisa en la que los análisis por EDX revelan que los principales componentes son el Fe, Cr y Al. Los resultados están en concordancia con los suministrados por la casa Goodfellow, tabla 10.1. La variación de la composición en la zona rayada (puntos 3 y 4) no es significativa y está dentro del margen de error de la medida.

Cuando el acero se trata a 850°C durante 1 hora en aire se observan cambios importantes, figura 10.6. En la superficie, el FeCralloy se enriquece sensiblemente en Al, al contrario de lo que ocurre en la zona rayada, lo cual indica que la capa de óxido formada se compone principalmente de Al₂O₃ confirmando los datos de la literatura.

Cuando el acero se trata en atmósfera reductora, los análisis reflejan también un ligero enriquecimiento de la superficie en Al₂O₃, figura 10.7. A esta temperatura, aún en presencia de atmósfera reductora, el Al del acero reacciona con el poco oxígeno que existe dentro del horno antes de pasar la corriente de N₂/H₂ húmedo.

Se demuestra por tanto, que el FeCralloy tratado térmicamente genera una capa superficial de óxido formada principalmente de Al₂O₃.

10.3.2.2. Compatibilidad química del sello FeCralloy / Mg1.5-55

La compatibilidad química del conjunto FeCralloy/Mg1.5-55 se ha evaluado en atmósfera oxidante (aire) y en ambiente reductor humedecido (90N₂/10H₂/H₂O).

Para la determinación de la estabilidad química a largo plazo, los sellos FeCralloy/vidrio/FeCralloy se sometieron a un tratamiento en aire que consistió en un

calentamiento a 2°C/min hasta 850°C, mantenimiento a esta temperatura durante 1000 horas y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente a 2°C/min.

La figura 10.8 a-b muestra la evolución de la concentración de los principales constituyentes del acero y del vidrio con el tiempo medidos a 2.5 μm de distancia desde la interfase, por EDX y MEB.

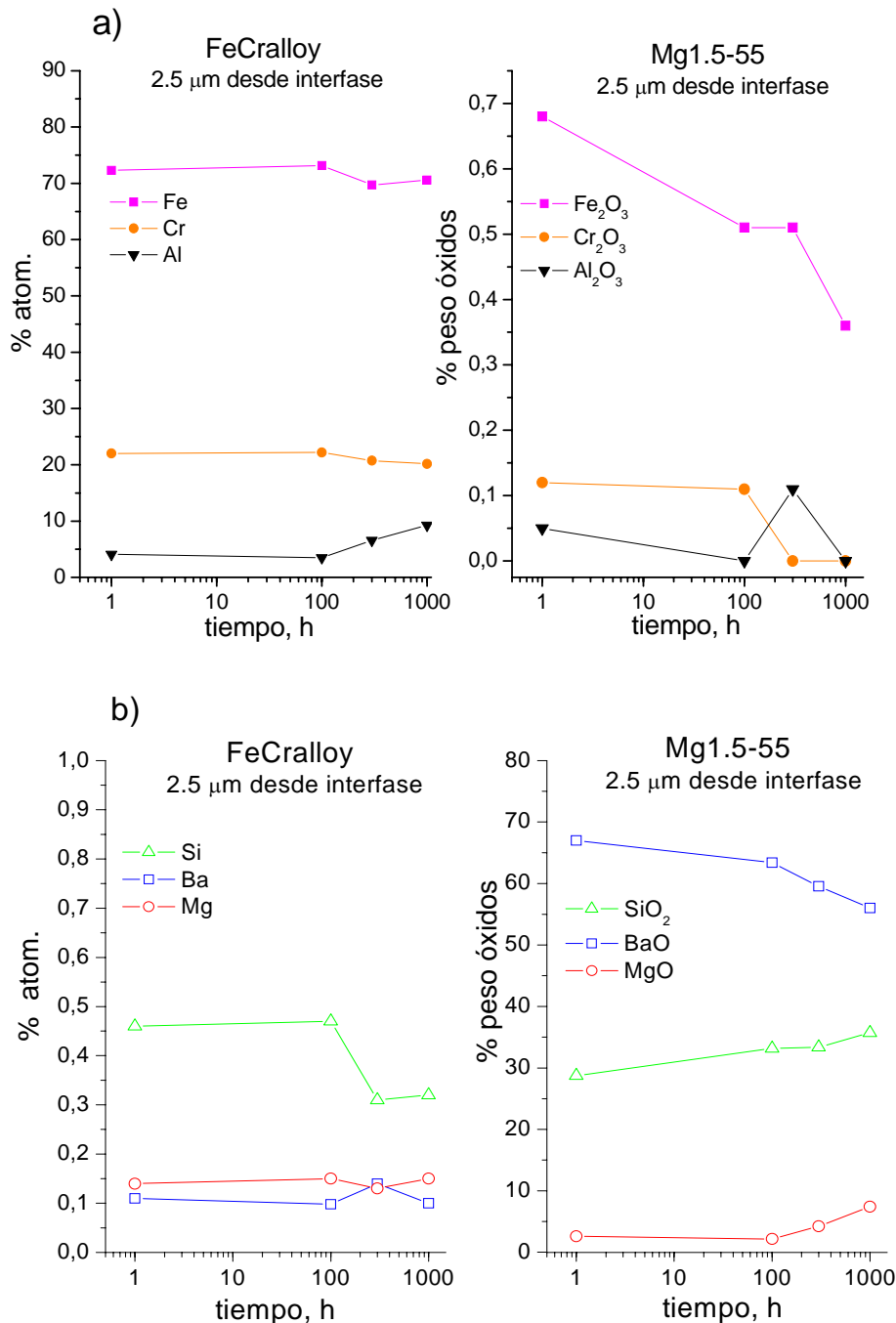


Figura 10.8 Evolución de la concentración de los componentes de a) FeCrAlloy y b) Mg1.5-55, tras 1, 100, 300 y 1000 horas de tratamiento a 850°C en aire a 2.5 μm desde la interfase

Los perfiles de concentración muestran que no se produce una migración significativa de los componentes del acero en el vidrio incluso tras 1000 horas de tratamiento térmico a 850°C lo que es importante para el establecimiento de una interfase estable. La concentración de Al en el acero a aproximadamente 2.5 μm de la interfase aumenta con el tiempo, revelando la formación de la capa de Al₂O₃. De acuerdo con los resultados del apartado anterior, la concentración de Fe y Cr disminuye ligeramente debido a la formación de Al₂O₃.

En cuanto a los componentes del vidrio, la concentración de Si no cambia con el tiempo mientras que se observa una progresiva disminución del Ba y un aumento del Mg a partir de las 100 horas de tratamiento térmico, figura 10.8 b. El empobrecimiento en BaO del punto puede deberse a la difusión de Ba²⁺ hacia la interfase con el consiguiente enriquecimiento de la zona analizada en otros componentes como Mg. La presencia de los componentes del vidrio en el acero apenas es detectable.

La figura 10.9 a-b y la tabla 10.3 muestran la variación de la concentración de los principales constituyentes tanto del acero como del vidrio a lo largo de la línea de análisis mostrada en la micrografía adjunta (figura 10.9 b) obtenida por MEB. La imagen corresponde a la unión del sistema FeCralloy/Mg1.5-55 tras el tratamiento a 850°C durante 1000 horas en aire.

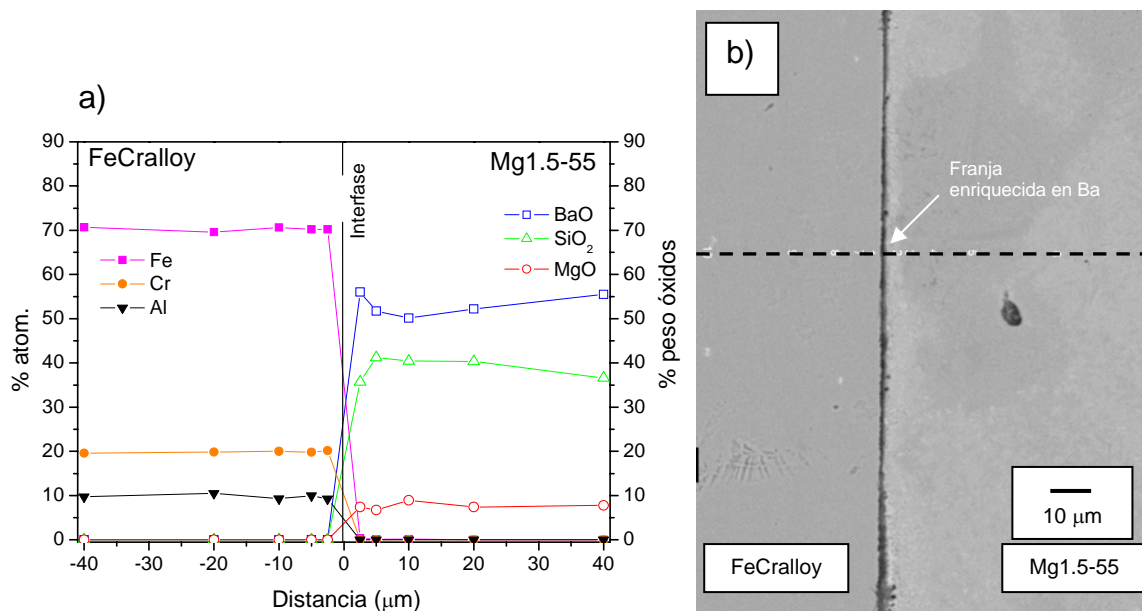


Figura 10.9. a) Perfiles de concentración de Mg, Ba, Si, Fe, Cr y Al y b) micrografía de la unión FeCralloy / Mg1.5-55 tras el tratamiento a 850°C durante 1000 h en aire

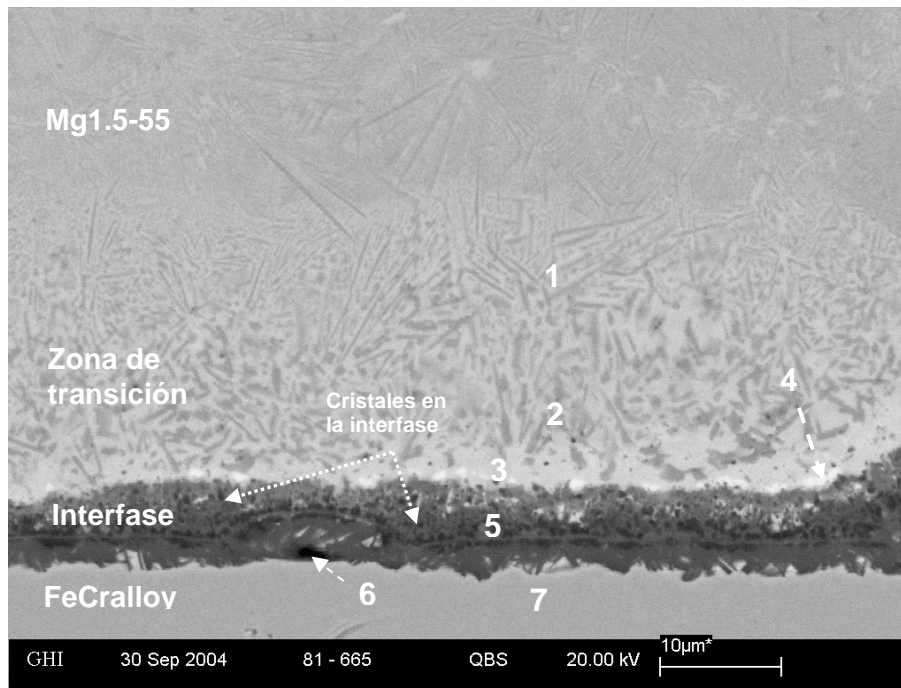
Tabla 10.3. Concentración (% atom y % peso) de los principales constituyentes a lo largo de una línea de análisis en el sello FeCralloy / Mg1.5-55 tratado a 850°C durante 1000 h en aire

Componente	Distancia de análisis desde interfase en FeCralloy (µm)					Distancia de análisis desde interfase en Mg1.5-55 (µm)				
	% atom. (error ~ 10%)					% peso de óxidos (error ~ 10%)				
	40	20	10	5	2.5	2.5	5	10	20	40
Fe	70.7	69.6	70.7	70.2	70.6	0.8	0.3	0.4	0.04	0.02
Cr	19.6	19.9	20.0	19.8	20.2	0	0	0	0	0
Al	9.7	10.6	9.3	10.0	9.3	0	0	0	0	0
Si	0	0	0	0	0	35.7	41.2	40.5	40.4	36.6
Ba	0	0	0	0	0	56.0	51.7	50.1	52.2	55.5
Mg	0	0	0	0	0	7.4	6.8	8.9	7.4	7.8

No se observa difusión de los componentes del vidrio hacia el acero y tampoco se produce migración significativa de los constituyentes del acero hacia el vidrio más allá de 2.5 µm desde la zona de unión. La zona del vidrio más próxima a la interfase se enriquece ligeramente en Ba, lo cual se refleja en la aparición de una franja de color más claro en las proximidades de la interfase, figura 10.9 b.

La micrografía muestra una unión estable con una interfase fina y con escasa reactividad. Conradt y Geease han señalado que las reacciones que se producen en la interfase juegan un papel muy destacado en el mantenimiento de la estabilidad de la unión. En algunos casos, la unión entre materiales vitrocerámicos y aceros con coeficientes de expansión térmica muy semejantes no sobreviven al ciclado térmico, mientras que en otros en los que la diferencia es más apreciable sí lo hacen.

La figura 10.10 es una imagen ampliada de la interfase del conjunto FeCralloy/Mg1.5-55 mostrado en la figura 10.9 b. Se adjuntan los análisis químicos obtenidos por EDX en varios, que en el vidrio se presentan en % en peso de óxidos mientras que en el metal se presentan en % en peso de elementos.



% en peso (error ~ 10 %)						
	MgO	SiO ₂	BaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Punto 1	8.5	36.4	54.9	0.3	-	-
Punto 2	9.9	35.4	54.3	0.4	-	-
Punto 3	6.0	35.4	58.1	0.5	-	-
Punto 4	8.5	29.5	58.8	0.4	-	2.8
Punto 5	4.9	43.6	24.3	7.5	-	19.7
	Mg	Si	Ba	Fe	Cr	Al
Punto 6	1.6	-	1.8	6.3	4.5	85.6
Punto 7	-	-	-	76.3	19.2	4.5

Figura 10.10. Micrografía de la interfase y análisis del conjunto FeCralloy/Mg1.5-55 tratado a 850°C durante 1000 h en aire

Se observa la formación sobre el acero de una capa de óxido de espesor entre 2-3 µm caracterizada por en la micrografía por un color gris oscuro. Este dato corresponde con el de Yang y col. ⁽²⁵⁰⁾ que estima el espesor de la capa de óxido entre 0.7 y 3 µm tras el tratamiento del mismo en aire a 700 y 800°C respectivamente durante 10000 horas. La composición de esta capa consiste mayoritariamente de Al₂O₃, punto 6 en figura 10.10.

A 800°C, las reacciones de formación de Al₂O₃, Cr₂O₃ y Fe₂O₃ a partir de los correspondientes metales y oxígeno son termodinámicamente favorables y siguen el siguiente orden: Al>Cr>Fe





La zona interfacial es homogénea, sin porosidad y con un espesor variable en torno a 3-4 μm . Los análisis por EDX revelan cantidades apreciables de SiO_2 , BaO , Fe_2O_3 y sobre todo de Al_2O_3 indicando que la unión con el sustrato metálico se realiza a través de la reacción de la capa de Al_2O_3 con el material vitrocerámico; el punto 5 en figura 10.10 muestra la interfase de óxidos con un alto porcentaje de Al_2O_3 y presencia significativa de Fe_2O_3 .

En el punto 3, prácticamente no aparecen los componentes del acero. La formación de la capa molecular de Al_2O_3 origina el enlace químico en la interfase, que es compatible químicamente tanto con el metal como con el vidrio. En este punto ya prácticamente no aparece rastro de componentes del acero.

La interfase tiene una estructura diferente a la del vitrocerámico, que presenta dos zonas diferenciadas. Una primera zona que abarca un espesor de 25-30 μm , que se podría denominar zona de transición, y una segunda zona que correspondería al vitrocerámico en masa. En la zona interfacial se aprecia la formación de cristales muy pequeños dispersos en una matriz vítrea residual. En la estructura de la zona de transición se aprecia la formación de cristales de forma acicular distribuidos y orientados al azar de tamaño sensiblemente menor que los encontrados en el vitrocerámico en masa que corresponden a las distintas estequiometrías de silicatos de bario y silicato de bario y magnesio, según se ha puesto de manifiesto en el capítulo 9.

En la zona de la interfase cercana al vitrocerámico aparecen zonas más claras que se corresponden con fases cristalinas del vitrocerámico ricas en BaO (punto 4). La precipitación de silicatos de bario en la interfase con CTE muy similares al del FeCralloy minimiza las tensiones residuales y evita la desunión del sistema durante el enfriamiento.

También se han determinado los perfiles de concentración para el sistema FeCralloy / Mg1.5-55 tratado a 850°C durante 300 horas en atmósfera reductora humedecida, 90 N_2 /10 H_2 / H_2O , con un 3% vol. de H_2O . La figura 10.11 a-b muestra la difusión de los principales componentes del acero y del vidrio a lo largo de una línea de barrido junto con la micrografía de la unión obtenida por SEM. La tabla 10.4. muestra los resultados de los análisis obtenidos por EDX.

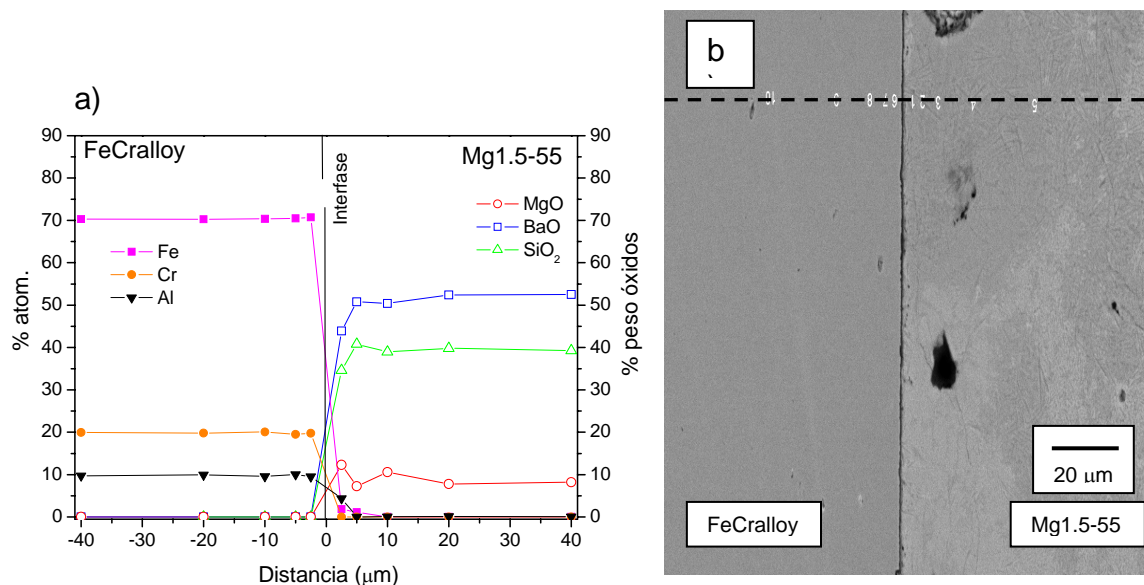


Figura 10.11. a) Perfiles de concentración de Mg, Ba, Si, Fe, Cr y Al y b) micrografía de la unión FeCrAlloy / Mg1.5-55 tras el tratamiento a 850°C durante 300 h en atmósfera reductora humedecida (90N₂/10H₂/H₂O). Flujo: 4l/hora

Tabla 10.4. Concentración (% atom y % peso) de los principales constituyentes a lo largo de una línea de análisis en el sello FeCrAlloy / Mg1.5-55 tratado a 850°C durante 300 h en ambiente reductor de 90N₂/10H₂/H₂O

Componente	Profundidad de análisis desde interfase en FeCrAlloy (µm)					Profundidad de análisis desde interfase en Mg1.5-55 (µm)				
	% atom. (error ~ 10%)					% peso de óxidos (error ~ 10%)				
	40	20	10	5	2.5	2.5	5	10	20	40
Fe	70.3	70.3	70.4	70.5	70.7	1.8	1.2	0	0	0
Cr	20.0	19.8	20.1	19.5	19.8	0	0	0	0	0
Al	9.7	9.9	9.5	10.1	9.5	4.4	0	0.1	0.1	0.08
Si	0	0	0	0	0	34.6	40.8	39.0	39.8	39.3
Ba	0	0	0	0	0	43.9	50.8	50.4	52.4	52.5
Mg	0	0	0	0	0	12.3	7.3	10.6	7.8	8.2

Al igual que en atmósfera oxidante, no se produce una difusión significativa de ninguno de los componentes más allá de las 2.5 µm tomadas como primer punto de medida, originando una interfase continua, estrecha y con escasa reactividad. La unión entre el acero y el vidrio Mg1.5-55 en este caso también ocurre a través de la capa de Al₂O₃ y su reacción con el vidrio.

10.3.2.3. Compatibilidad química del sello FeCralloy / Zn1.5-55

Se ha evaluado la variación en la concentración de los principales constituyentes del acero y del sello Zn1.5-55 en función del tiempo hasta una profundidad de 2.5 μm a cada lado de la interfase, figura 10.12 a-b.

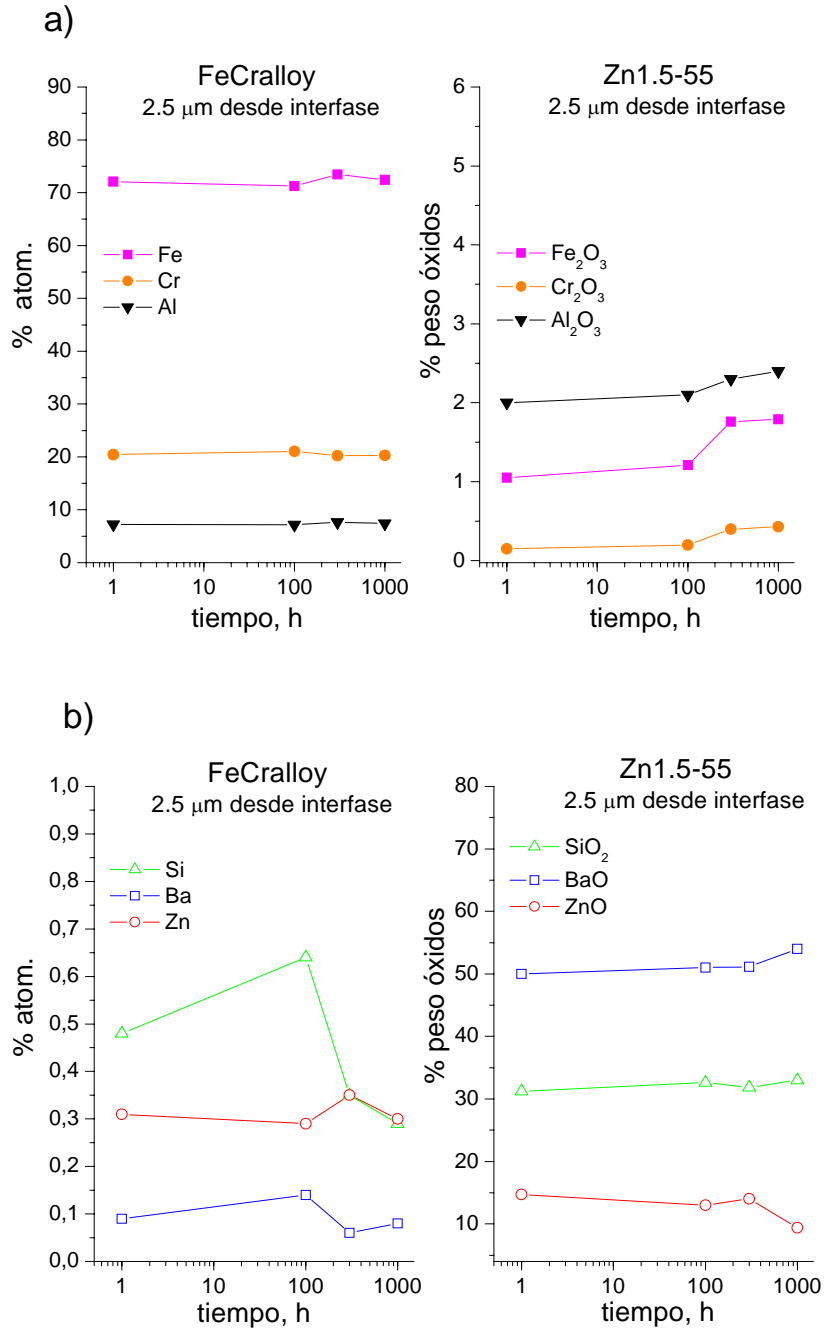


Figura 10.12 Evolución de la concentración de los componentes de a) FeCralloy y b) Zn1.5-55, tras 1, 100, 300 y 1000 horas de tratamiento a 850°C en aire

una disminución de la concentración de ZnO en el vidrio con el tiempo en las proximidades de la interfase, especialmente a tiempos largos de tratamiento a 850°C. La presencia de componentes del vidrio en el acero no es significativa. Se observa un ligero

aumento de la concentración de Al_2O_3 en el vitrocerámico con el tiempo de tratamiento. Los demás componentes del acero no migran significativamente hacia la matriz vítrea. La difusión del Al^{3+} hacia la matriz vítrea se manifiesta más claramente en la muestra tratada durante 1000 horas a 850°C en ambiente oxidante, cuya micrografía de la unión y los correspondientes perfiles de difusión se muestran en la figura 10.13. La tabla 10.5 muestra los valores obtenidos por EDX.

En este caso, se aprecia que la interfase es significativamente más amplia que para el vidrio Mg1.5-55, lo que refleja la mayor reactividad química de esta composición. La mayor segregación del Al^{3+} del acero hacia la matriz vítrea produce mayor reactividad con los componentes del vidrio dando lugar a una interfase con un espesor de aproximadamente $15\ \mu\text{m}$, figura 10.13 b).

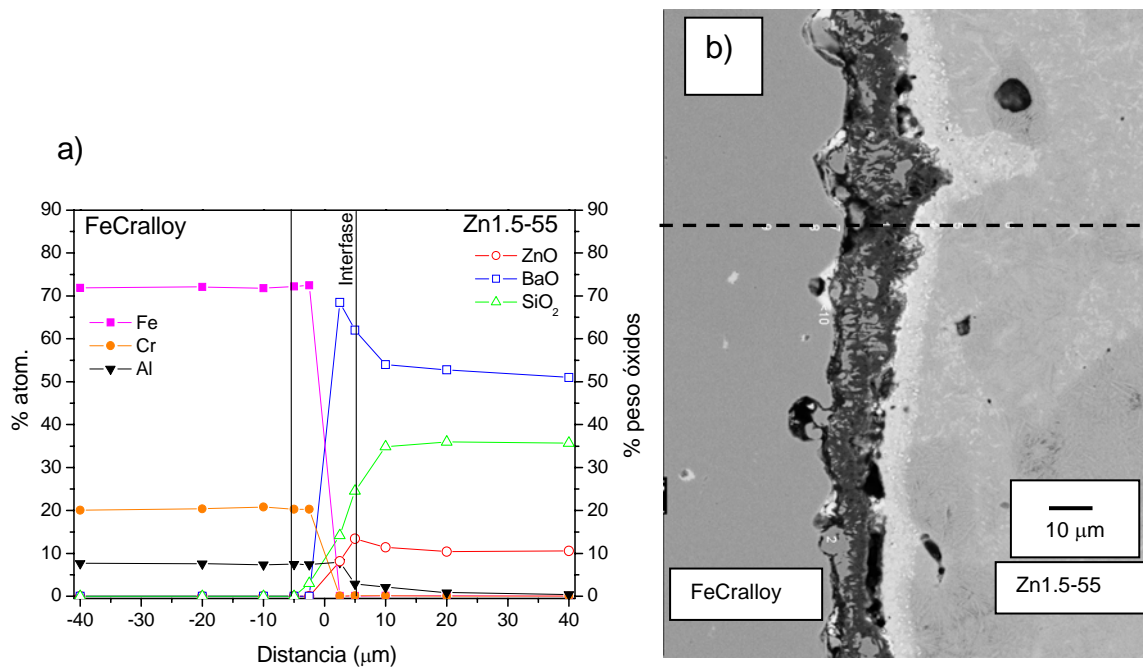


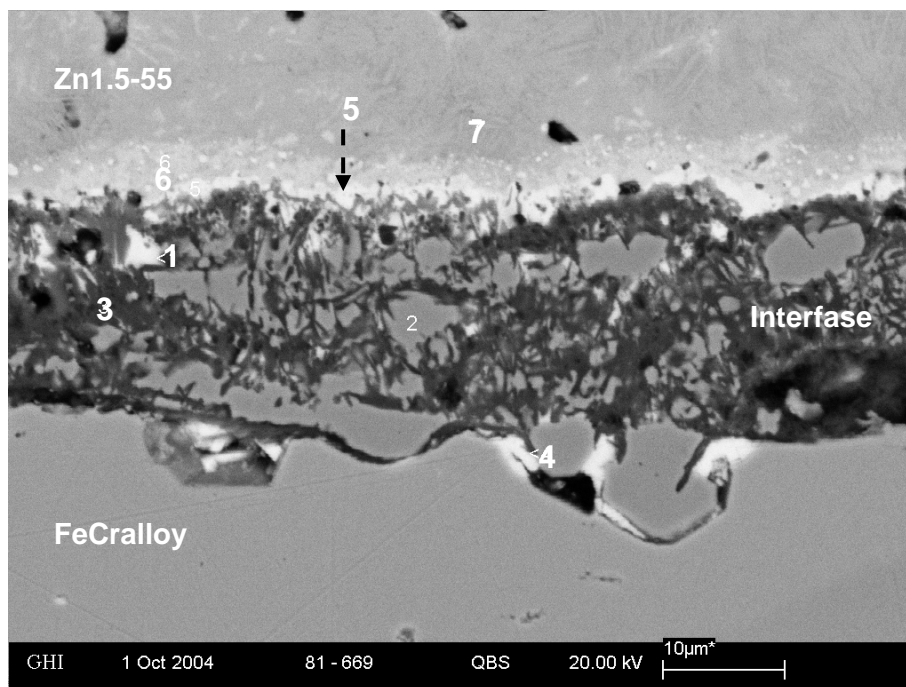
Figura 10.13. a) Perfiles de concentración de Zn, Ba, Si, Fe, Cr y Al y b) micrografía de la unión FeCralloy/Zn1.5-55 tras el tratamiento a 850°C durante 1000h en aire

Tabla 10.5. Concentración (% atom y % en peso) de los principales constituyentes a lo largo de una línea de análisis en el sello FeCralloy / Zn1.5-55 tratado a 850°C durante 1000 h en aire

Componente	Profundidad de análisis desde centro de la interfase en FeCralloy (μm)					Profundidad de análisis desde centro de la interfase en Zn1.5-55 (μm)				
	% atom. (error ~ 10%)					% peso de óxidos (error ~ 10%)				
	40	20	10	5	2.5	2.5	5	10	20	40
Fe	71.9	72.1	71.7	72.2	71.0	0.09	0.10	0.10	0.14	0.09
Cr	20.1	20.4	20.8	20.3	20.0	0.09	0.14	0.11	0.1	0.09
Al	7.7	7.6	7.4	7.5	7.1	7.9	1.0	1.0	0.9	0.5
Si	0	0	0	0	2,5	14.6	24.6	34.7	36	36.5
Ba	0	0	0	0	0	68.9	62.1	54.4	52.6	51.5
Zn	0	0	0	0	0	8.4	13.7	11.0	10.5	11.0

Una reactividad excesiva entre los componentes del vidrio y del acero podría afectar al proceso de cristalización y a la estabilidad de la unión. En este mismo sentido, una zona de interacción de espesor elevado puede causar problemas de desunión al aparecer gradientes de tensiones importantes.

La figura 10.14 muestra la micrografía de la sección transversal del conjunto FeCralloy/Zn1.5-55/FeCralloy de una zona seleccionada del sistema tratado a 850°C durante 1000h en aire. En la tabla adjunta se recogen los análisis químicos expresados en % en peso de los óxidos correspondientes.



	% en peso					
	ZnO	SiO ₂	BaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Punto 1	-	6.16	80.36	2.31	11.15	-
Punto 3	-	23.32	16.03	1.58	58.68	0.39
Punto 4	-	-	74.19	5.83	19.98	-
Punto 5	7.19	14.21	61.75	0.72	9.60	-
Punto 6	5.84	27.71	66.45	-	-	-
Punto 7	23.08	32.65	44.27	-	-	-

Figura 10.14. Micrografía de la interfase y resultados analíticos del conjunto FeCralloy/Zn1.5-55/FeCralloy tratado a 850°C durante 1000 h en aire

Para el sistema FeCralloy/Zn1.5-55/FeCralloy se aprecia una zona interfacial de alrededor de 15 μm . A diferencia del caso anterior, se detectan acumulaciones de color blanco en la superficie del acero (punto 4 en figura 10.14). El análisis semicuantitativo por EDX revela la difusión de Ba^{2+} hasta dicha superficie lo que pone de manifiesto la extensa reactividad en la interfase FeCralloy/Zn1.5-55. El mayor espesor de la zona de interacción para este sistema podría justificarse por la menor viscosidad del vidrio Zn1.5-55 en comparación con la del vidrio Mg1.5-55, según se ha mostrado en el capítulo 8 de esta tesis.

La interfase se encuentra formada principalmente por SiO_2 , BaO y Al_2O_3 (punto 3 de la figura 10.14). El Al_2O_3 formado en la superficie del acero reacciona con el vidrio generando una interfase con un gradiente de concentración según revelan los análisis de los puntos 3, 1 y 6. Bordeando la interfase en el lado del vidrio se observa la formación de una línea de color claro (puntos 5 y 6) debido a la acumulación y precipitación de fases ricas en BaO . Al igual que en el caso anterior, las fases formadas en el vitrocerámico poseen forma acicular que se corresponden con silicatos de bario y silicato de bario y cinc.

En general, la formación de interfases gruesas disminuye la estabilidad mecánica de la unión, puesto que pueden crearse gradientes de tensiones que podrían producir fracturas en la unión bajo la aplicación de sobrepresiones.

El ensayo del sistema FeCralloy/Zn1.5-55 en ambiente reductor humedecido ($90\text{N}_2/10\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) a 850°C durante 300 horas proporciona unos resultados muy semejantes a los obtenidos en atmósfera oxidante, no habiéndose encontrado una influencia de la atmósfera reductora significativa ni en la difusión de los principales constituyentes del acero y el vidrio, ni en las características de la interfase formada,

aunque ésta presenta espesor bastante menor, como se pone de manifiesto en la figura 10.15.

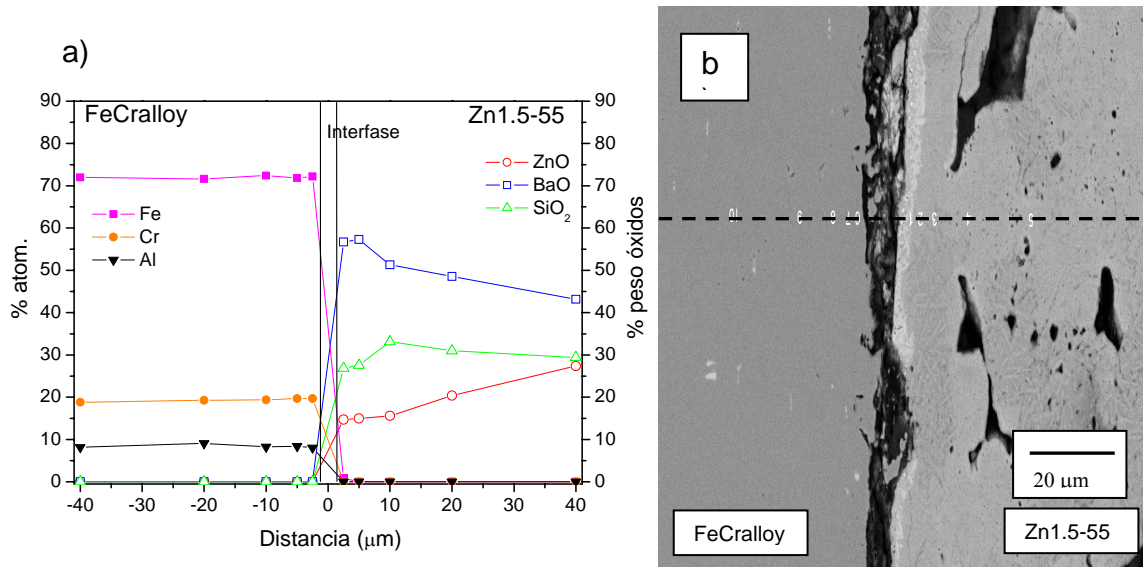


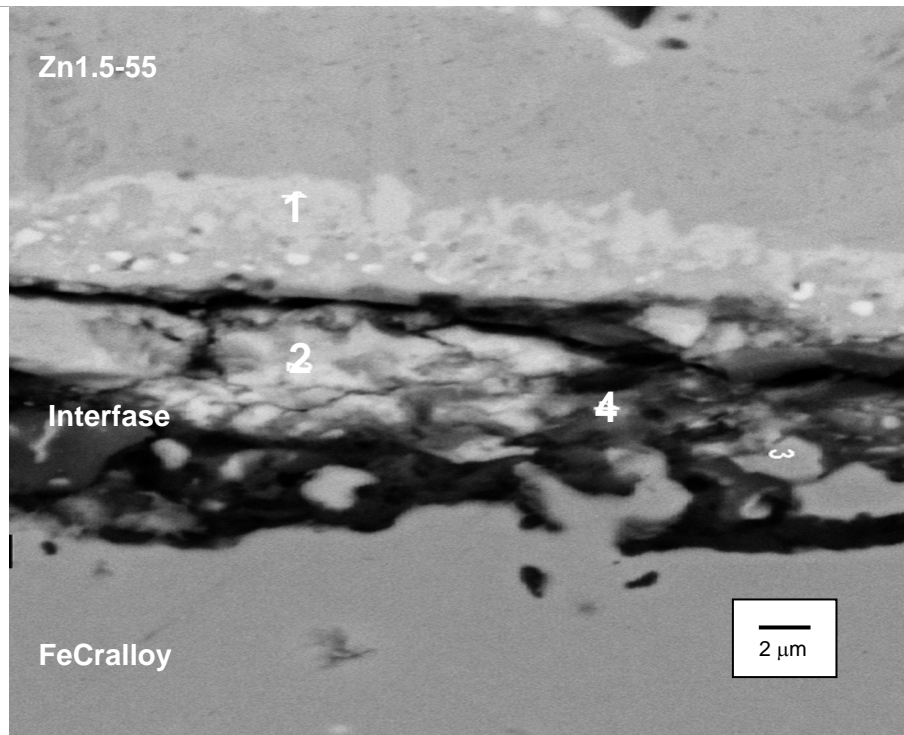
Figura 10.15. Perfiles de difusión de Zn, Ba, Si, Fe, Cr y Al y micrografía de la unión FeCrAlloy/Zn1.5-55 tras el tratamiento a 850°C durante 300h en atmósfera reductora humedecida (90N₂/10H₂/H₂O). Flujo: 4l/hora

Tabla 10.6. Concentración (% atom y % en peso) de los principales constituyentes a lo largo de una línea de análisis en el sello FeCrAlloy/Zn1.5-55 tratado a 850°C durante 300 h en ambiente reductor de 90N₂/10H₂/H₂O

Componente	Profundidad de análisis desde la interfase en FeCrAlloy (μm)					Profundidad de análisis desde la interfase en Zn1.5-55 (μm)				
	% atom. (error ~ 10%)					% peso de óxidos (error ~ 10%)				
	40	20	10	5	2.5	2.5	5	10	20	40
Fe	72.0	71.6	72.4	71.9	72.2	0.9	0	0	0	0
Cr	18.8	19.3	19.4	19.7	19.7	0	0	0	0	0
Al	8.2	9.1	8.3	8.4	8.1	0	0	0	0	0
Si	0	0	0	0	0	26.9	27.6	20.4	31	29.4
Ba	0	0	0	0	0	56.7	57.4	51.3	48.6	43.2
Zn	0	0	0	0	0	14.7	15.1	15.6	20.4	27.4

La reactividad del sistema FeCrAlloy/Zn1.5-55 en atmósfera reductora es mucho mayor que en atmósfera oxidante. Se forma una capa de color más claro en el borde de la interfase próxima al vidrio, debida a fases enriquecidas en BaO. En la figura 10.16 se

muestra la imagen ampliada de la interfase junto con los resultados analíticos semicuantitativos (expresados en % en peso de óxidos) para este sistema.



	% en peso					
	ZnO	SiO ₂	BaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Punto 1	14.36	24.31	61.34	-	-	-
Punto 2	11.57	27.38	58	1.53	1.52	-
Punto 4	-	9.28	22.13	6.35	59.66	2.02

Figura 10.16. Micrografía de la interfase y resultados analíticos del conjunto FeCralloy/Zn1.5-55/FeCralloy tratado a 850°C durante 300h en atmósfera reductora (90N₂/10H₂/H₂O). Flujo: 4 l/h

No se aprecian grandes cambios con respecto a los resultados obtenidos en atmósfera oxidante, aunque la interfase es más estrecha. La zona interfacial muestra una microestructura similar a la obtenida en aire. El acero presenta una superficie rugosa que deberá reforzar la estabilidad de la unión actuando como sitios de anclaje para la formación de enlaces con el vidrio.

10.3.2.4. Estabilidad de la unión frente al ciclado térmico

Puesto que las SOFC están sometidas durante su funcionamiento a una serie de arranques y paradas cíclicas, la estabilidad frente al ciclado térmico es uno de los

factores más importantes que debe presentar la unión. Los coeficientes de expansión térmica de los materiales a unir y el CTE de la interfase generada durante el sellado deben ser similares para minimizar las tensiones residuales, que provocarían la rotura del sello durante el enfriamiento. Con el objetivo de comprobar la estabilidad frente al ciclado térmico, los sellos FeCralloy/Mg1.5-55 y FeCralloy/Zn1.5-55 se trataron a 850°C durante 300 horas en aire y atmósfera reductora, sometiéndose después a 10 ciclos consistentes en un calentamiento a 2°C/min hasta 850°C en aire, temperatura que se mantuvo durante una hora, y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente también a 2°C/min. Después de cada ciclo térmico el examen visual de las muestras no reveló separación entre el acero y el vitrocerámico.

El CTE de la zona interfacial se verá modificado en función de los cambios de la composición que tienen lugar en la interfase. Estos cambios podrían inducir la aparición de coeficientes locales muy diferentes a los del vitrocerámico y el acero. El hecho de que el vitrocerámico y el acero exhiban una buena unión indica que la interfase debe tener un CTE comparable y por tanto, contribuye al mantenimiento de la estabilidad de la unión.

En las figuras 10.17 a-b y 10-18 a-b se muestran imágenes obtenidas por MEB (correspondientes a electrones secundarios y electrones retrodispersados) de las interfases de los conjuntos FeCralloy/Mg1.5-55 y FeCralloy/Zn1.5-55 tratados a 300°C en aire tras la realización de 10 ciclos térmicos. La figura muestra interfases estables de espesor variable entre 1 y 2 micras sin signos de degradación.

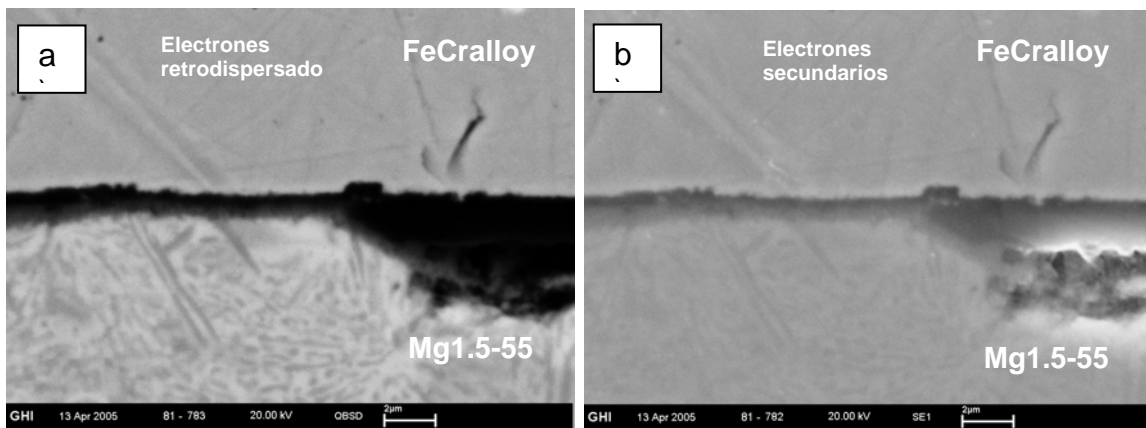


Figura 10.17. Micrografías obtenidas por: a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios de la interfase del conjunto FeCralloy/Mg1.5-55 tratado a 850°C durante 300 h en aire sometido a 10 ciclos térmicos en aire

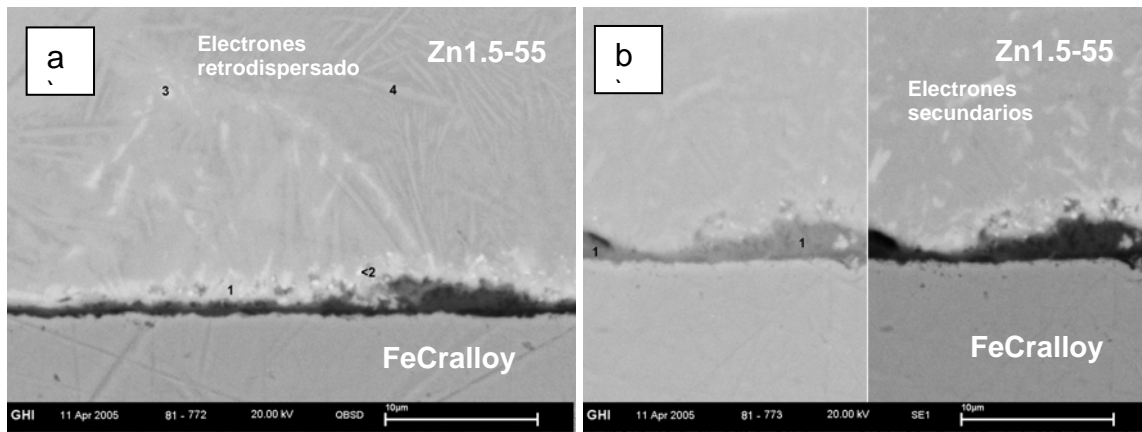
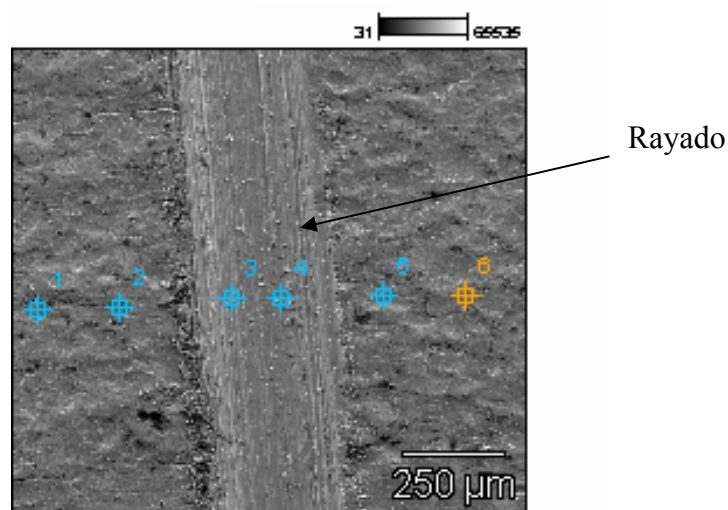


Figura 10.18. Micrografías de obtenidas por: a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios de la interfase del conjunto FeCrAlloy/Zn1.5-55 tratado a 850°C durante 300 h en aire y posteriormente sometido a 10 ciclos térmicos en aire

10.3.3. SELLO CROFER 22 / VITROCERÁMICO

10.3.3.1. Caracterización del Crofer 22

Al igual que con el FeCrAlloy, se ha realizado la caracterización del Crofer 22 original, tratado a 850°C durante 1 hora en aire y a 850°C durante 1 hora en atmósfera reductora 90N₂/10H₂/H₂O, tras la realización de una raya con diamante, figuras 10.19, 10.20 y 10.21.



% en peso

	Al	Si	Cr	Fe
Punto 1	0.18	0.24	22.79	76.79
Punto 2	0.55	0.27	22.50	76.68
Punto 3	1.36	1.66	22.25	74.73
Punto 4	0.66	1.51	22.01	75.82
Punto 5	0.33	0.15	23.55	75.97
Punto 6	0.43	0.24	22.35	76.98

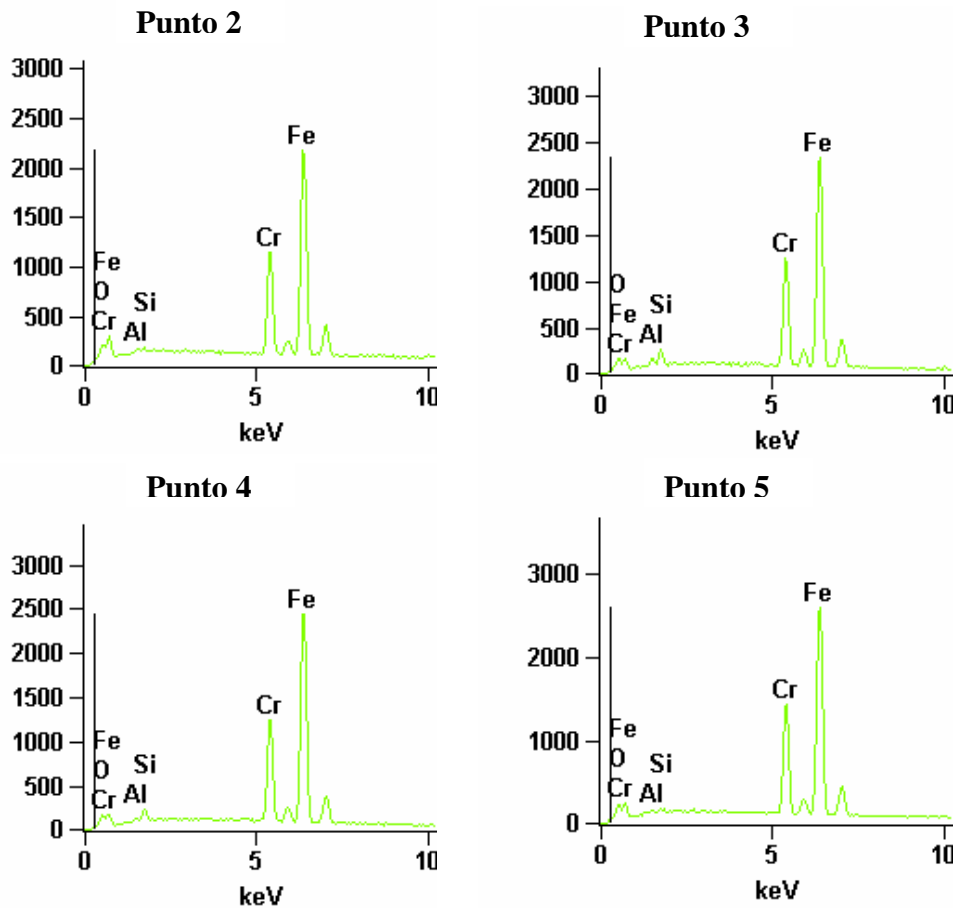
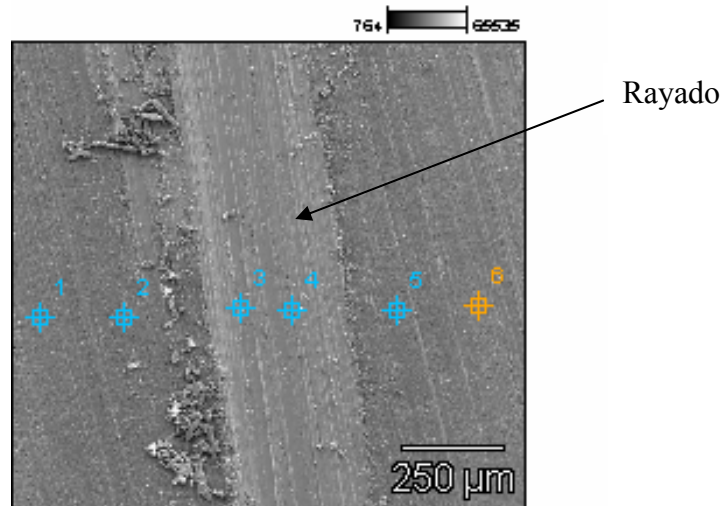


Figura 10.19. Micrografía de la superficie del Crofer sin tratar y análisis químico a lo largo de varios puntos



% en peso

	Al	Si	Cr	Fe
Punto 1	1.16	0.54	40.59	57.37
Punto 2	0.86	0.24	42.59	55.82
Punto 3	0.56	0.50	22.42	76.52
Punto 4	0.08	0.04	28.16	71.72
Punto 5	0.72	0.78	39.10	58.92
Punto 6	0.43	0.39	55.18	44.44

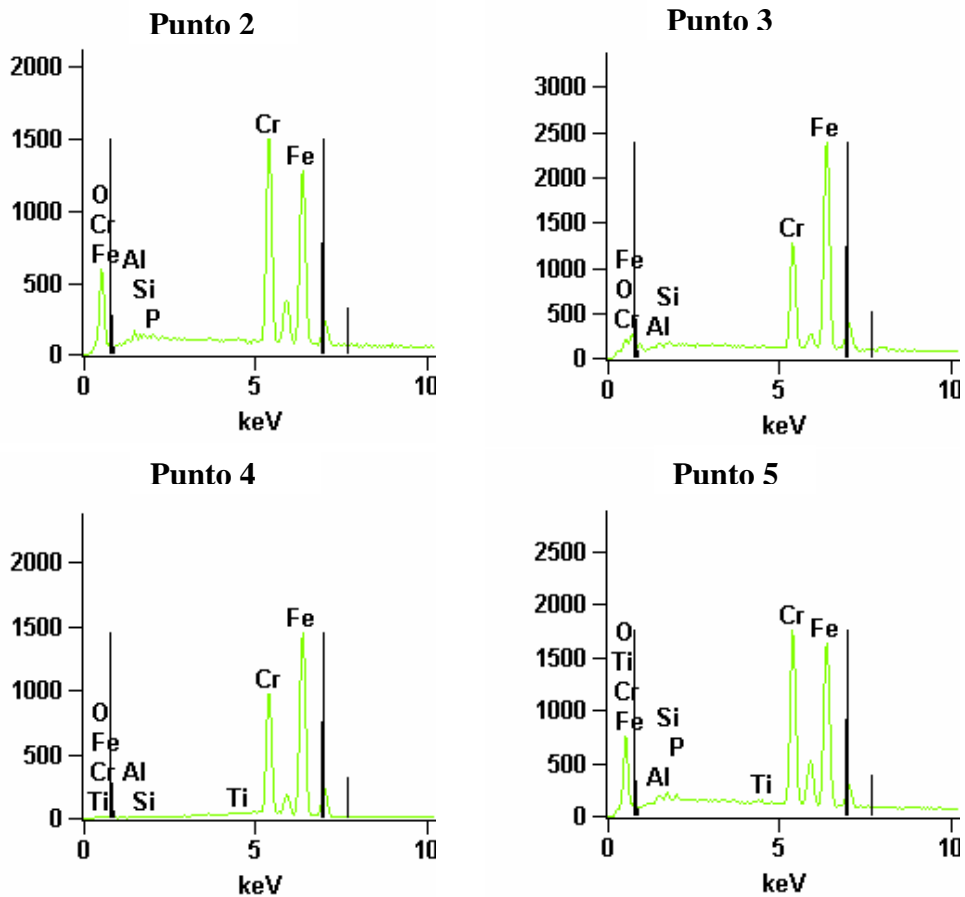
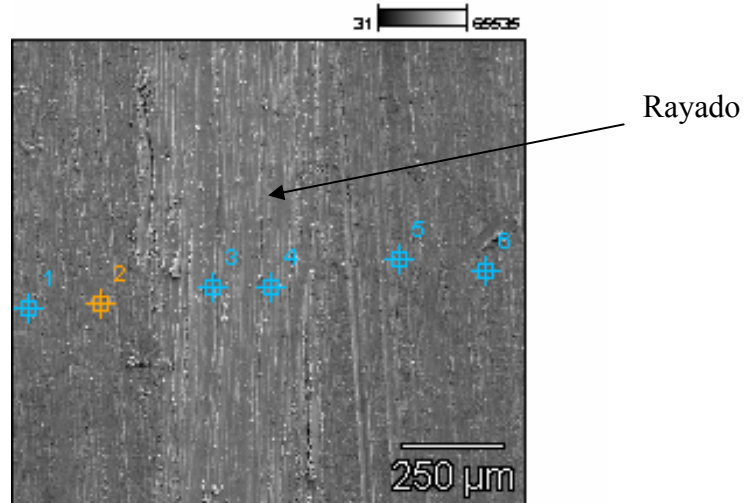


Figura 10.20. Micrografía de la superficie del Crofer 22 tratado a 850°C durante 1 hora en aire y análisis químicos en varios puntos



% en peso

	Al	Si	Cr	Fe
Punto 1	0.64	0.54	31.37	67.44
Punto 2	0.57	0.58	27.63	71.22
Punto 3	0.45	0.10	23.01	76.44
Punto 4	0.43	0.20	23.16	76.21
Punto 5	0.50	1.02	31.22	67.25
Punto 6	0.36	0.66	32.07	66.91

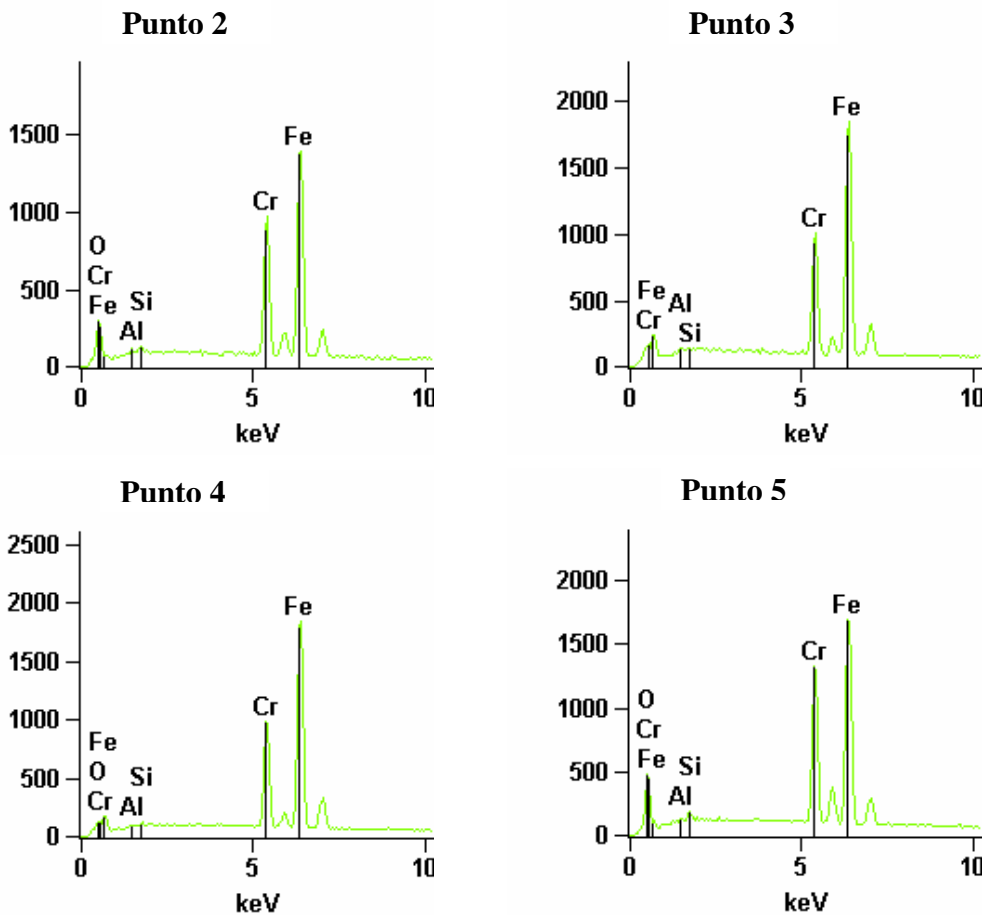


Figura 10.21. Micrografía de la superficie del Crofer 22 tratado a 850°C durante 1 hora en 90N₂/H₂/H₂O y análisis químico en varios puntos

La exposición del Crofer 22 a 850°C durante 1 en hora en aire revela un enriquecimiento importante de la superficie en Cr, puntos 1, 5 y 6 de la figura 10.20. Por el contrario, la zona rayada muestra la composición característica de este acero, figura 10.19 y tabla 10.1. En atmósfera reductora, también se observa un enriquecimiento de la superficie en Cr aunque menor que en el tratamiento en aire.

La literatura indica que la oxidación de este tipo de acero conduce a la formación de una capa superficial de Cr_2O_3 o de la espinela $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, sin embargo, los datos resultantes de estos tratamientos indican que en estas condiciones la capa superficial es mayoritariamente Cr_2O_3 .

10.3.3.2. Compatibilidad química de los sellos Crofer 22/Mg1.5-55 y Crofer 22/Zn1.5-55

Entre los aceros inoxidable ferríticos, las aleaciones basadas en óxido de cromo (III) parecen más adecuadas que las aleaciones basadas en aluminio para formar el interconector en SOFC, debido a un apropiado CTE, bajo costo y a una mayor conductividad eléctrica del Cr_2O_3 comparada con la de la alúmina que se forma en la superficie de los aceros durante la operación de la pila. En concreto, Kofstad y Bredesen han subrayado que la conductividad eléctrica de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es inferior que la del Cr_2O_3 en un factor de $10^5\text{-}10^6$ ⁽²⁵¹⁾.

Durante los ensayos de sellado realizados por microscopía de calefacción, se puso de manifiesto la inestabilidad de la unión entre este acero y las composiciones seleccionadas en ambiente oxidante. Algunos autores han indicado que la escasa compatibilidad entre este tipo de aceros y vidrios basados en silicatos de bario se debe a la formación de la fase BaCrO_4 en la interfase como consecuencia de la reacción entre el Cr_2O_3 en la superficie del acero y el BaO del vidrio. El cromato de bario posee una estructura cristalina ortorrómbica con una expansión térmica anisotrópica en las tres direcciones del espacio, muy diferente a la del resto de materiales que conforman la pila, $\alpha_a = 16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 33.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 20.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ medido entre 20 y 800°C, lo cual origina la separación física del sello durante el enfriamiento.

En este trabajo, se ha seleccionado el acero inoxidable ferrítico Crofer 22 para estudiar la compatibilidad química frente a las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-55 tanto en ambiente oxidante como reductor, y evaluar la influencia de la atmósfera en la estabilidad de la unión.

La figura 10.22 muestra una imagen del conjunto Crofer 22/Mg1.5-55/Crofer 22 tratado térmicamente a 850°C durante 5 horas en aire. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 2°C/min.

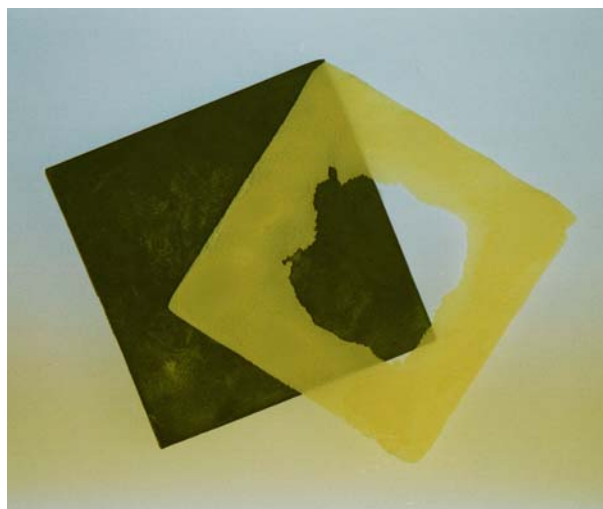


Figura 10.22. Micrografía del conjunto Crofer 22/Zn1.5-55/Crofer 22 tratado a 850°C durante 5h en aire

Tras la realización del tratamiento térmico, se observa la completa separación del vitrocerámico del acero Crofer 22, por lo cual no se estudió la interfase por MEB. El sello presenta un color amarillento en toda su superficie, típico de las especies de Cr(VI) y que revela la formación de $BaCrO_4$.

Los análisis por DRX del vitrocerámico final confirman la presencia de fases de cromato de bario, figura 10.23.

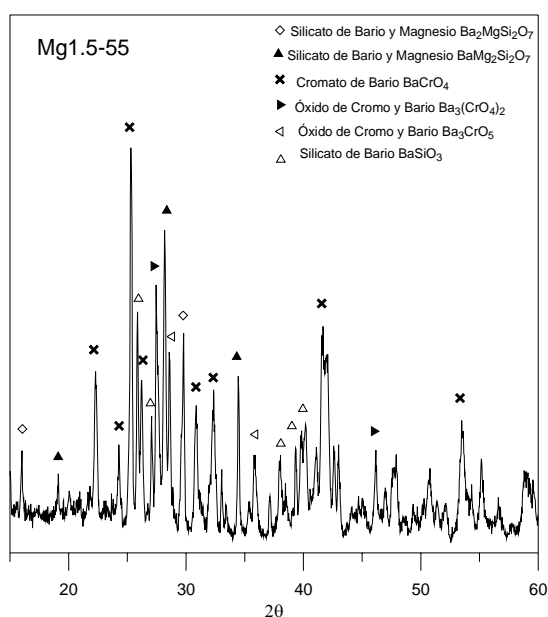
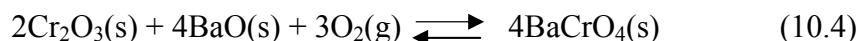


Figura 10.23. DRX de la superficie del vitrocerámico tras el ensayo de sellado

La formación del cromato de bario romboédrico en ambiente oxidante responde a la siguiente reacción ⁽²⁴⁶⁾:



Se ha utilizado el software HSC Chemistry 4.0 (Outokumpu) para la evaluación de la estabilidad termodinámica de esta reacción. La figura 10.24 muestra la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) y de la constante directa de reacción (K) con la temperatura, para presiones parciales de oxígeno elevadas, $P_{\text{O}_2} \sim 0.21$ bar, similares a las de los cátodos de SOFC.

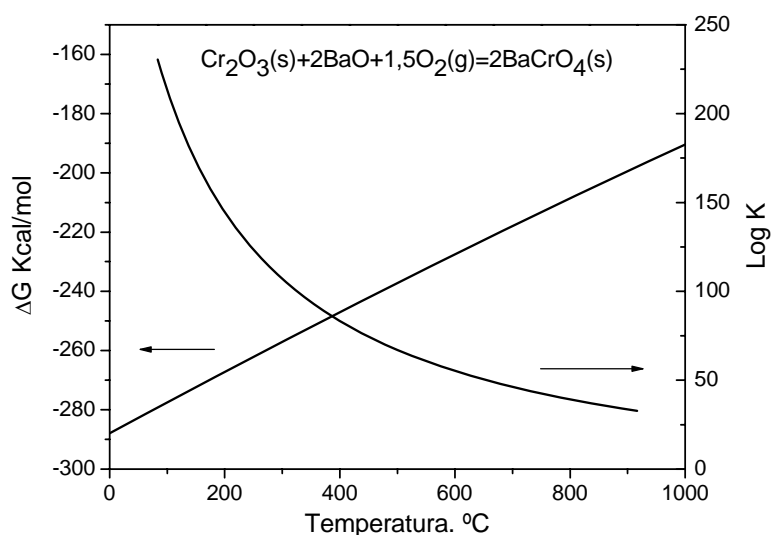


Figura 10.24. Resultado del modelo termodinámico de la reacción de formación de $\text{BaCrO}_4(\text{s})$ a una presión parcial de oxígeno de 0.21 bar

Según este programa termodinámico, la reacción en aire es favorable desde el punto de vista termodinámico en todo el intervalo de temperaturas ensayado, aunque se observa una disminución de la tendencia a la formación del BaCrO_4 conforme aumenta la temperatura. Asimismo, esta reacción es cinéticamente favorable puesto que se observa incluso a las 5 horas de tratamiento a 850°C .

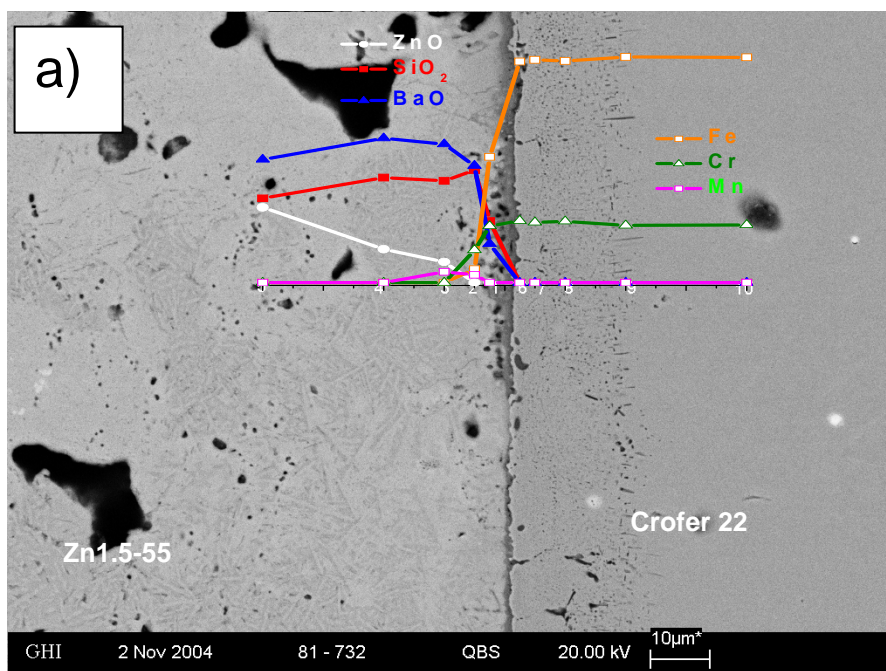
Los estudios de compatibilidad química entre el acero Crofer 22 y la composición Zn1.5-55 en aire revelaron resultados prácticamente idénticos, observándose una completa separación de la muestra al acero. El vitrocerámico final aparece recubierto de una capa de color amarillo en toda su superficie que se debe a la formación de cromato de bario.

Para comprobar la influencia de la atmósfera sobre la estabilidad química de la unión de este acero con las muestras Mg1.5-55 y Zn1.5-55 se han llevado a cabo ensayos de sellos Crofer 22/vidrio/Crofer 22 tratados en atmósfera reductora humedecida 90N₂/10H₂O/H₂O con un flujo de 4 L/h. En este caso se obtuvieron buenas uniones y no se observó separación alguna entre el acero y los vitrocerámicos.

La figura 10.25 a-b muestra una micrografía de la sección transversal de la interfase obtenida por MEB de los conjuntos Crofer 22/Zn1.5-55 y Crofer 22/Mg1.5-55 tratados a 850°C durante 300 horas en atmósfera reductora junto con los correspondientes perfiles de concentración.

Los análisis de EDX no revelan difusión o migración de los componentes del vidrio en el acero, figura 10.25 a-b. Sí se observa sin embargo, cierta difusión de los principales componentes del acero como son el Fe, Cr y Mn hacia el vidrio hasta una profundidad de aproximadamente 3 μm creando así un gradiente de composiciones en el lado del vidrio de la interfase.

La figura 10.25 c muestra una imagen ampliada de la zona de la interfase señalada en la figura 10.25 b para el sistema Mg1.5-55/ Crofer 22, junto con los análisis químicos en diversos puntos de dicha zona. En atmósfera reductora no se aprecia oxidación interna del acero por formación de Cr₂O₃ intra o intergranularmente que disminuiría sensiblemente las propiedades del acero aunque sí parece apreciarse la formación de óxido de aluminio en forma de precipitados internos en la matriz del acero, figura 10.25 c.



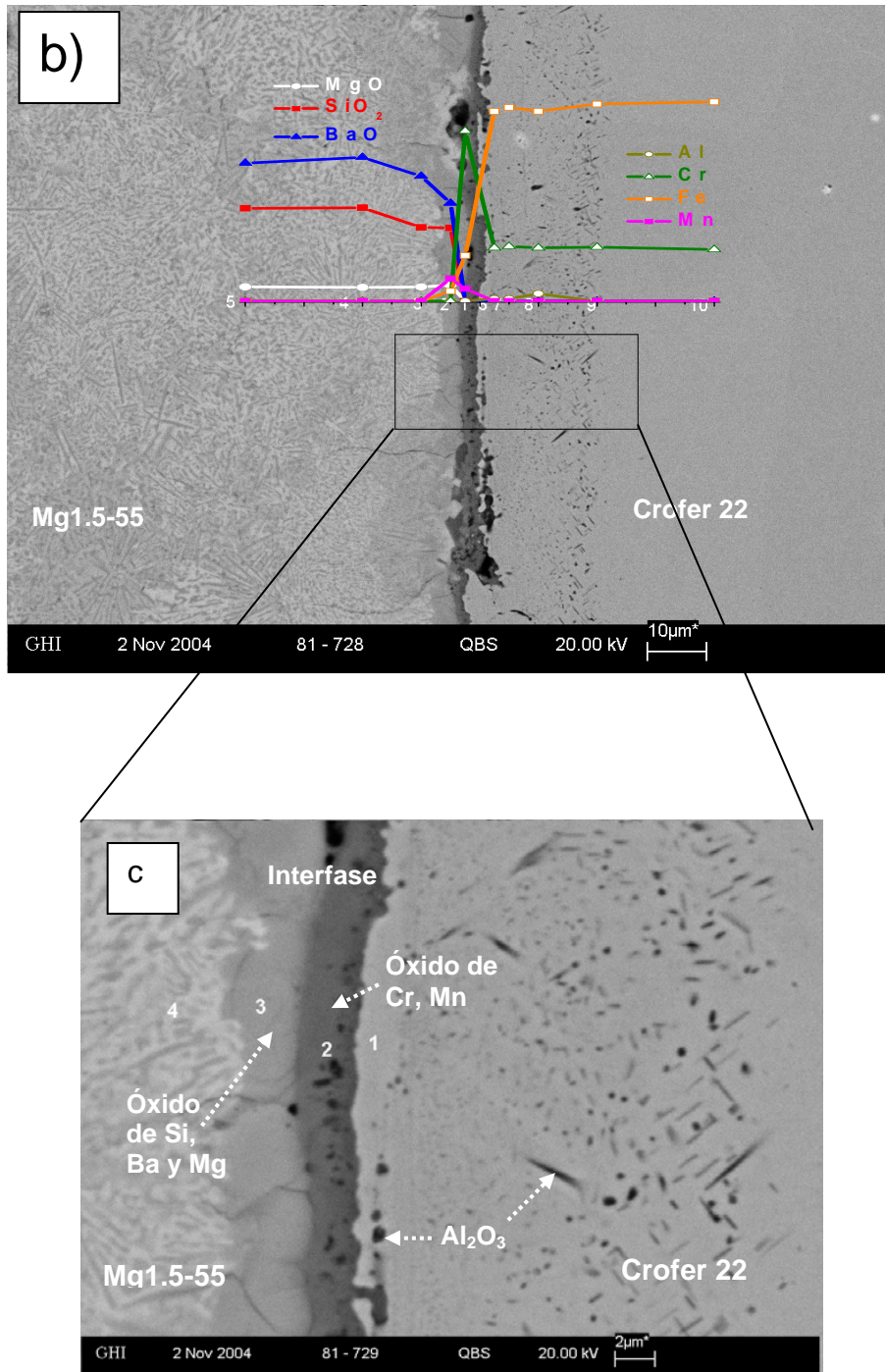


Figura 10.25. Micrografía de la interfase y perfiles de concentración del conjunto a) Crofer 22/Zn1.5-55/Crofer 22, b) Crofer 22/Mg1.5-55/Crofer 22 y c) interfase b) ampliada, tratados a 850°C durante 300h en atmósfera reductora (90N₂/10H₂/H₂O)

Se observa la formación de una interfase homogénea y regular de espesor alrededor de 5µm compuesta a su vez de dos capas bien diferenciadas. Por una parte, en la superficie del acero se forma una única capa de óxido de espesor en torno a 2 µm rica

en Cr y Mn (punto 2 en figura 10.25 c) muy probablemente compuesta por Cr_2O_3 y por la espinela $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$, aunque para confirmar esta hipótesis sería necesario llevar a cabo un estudio más exhaustivo y profundo de la superficie del acero.

Aunque el acero ferrítico Crofer 22 forma Cr_2O_3 en la superficie se ha de tener en cuenta que incluso en ambientes reductores, los componentes minoritarios como Mn, Al y Si son susceptibles de sufrir un proceso oxidativo. En atmósferas reductoras humedecidas con aproximadamente un 3% de H_2O como en este caso, la presión parcial de oxígeno a 850°C es aproximadamente de 10^{-22} bar, que puede ser suficiente para la oxidación de Cr, Mn, Al e incluso Si. Sin embargo, el Fe seguiría siendo estable en su forma metálica puesto que la presión de disociación del óxido de hierro es más alta ($\sim 10^{-10}$ bar) en estas condiciones. El Al_2O_3 posee una presión de disociación $\sim 10^{-35}$ bar, por lo que puede aparecer en forma de precipitados en la matriz del acero, como de hecho se observa en este caso. No obstante, aunque la termodinámica predice la formación de éstos óxidos, los factores cinéticos también influyen en su formación y en su morfología.

Por otra parte, en el lado del vitrocerámico de la interfase se aprecia la formación de una capa de alrededor de $3\ \mu\text{m}$ que se corresponde con una fase oxidica rica en Ba, Si y Mg, y en la que aparecen óxidos de manganeso, hierro y cromo, (punto 3 en figura 10.25 c). A diferencia de lo que ocurría en aire, no aparece la fase de cromato de bario. Los resultados obtenidos a partir del software SSVB3-SGTE Substance Database, (Version 3.1 2001/2002) confirman este resultado. La figura 10.26 representa la variación del número de moles (NP) con la temperatura para la reacción de formación del cromato de bario a partir de óxido de bario y óxido de cromo (III) en presencia de presiones parciales de oxígeno muy bajas. Así por ejemplo, para P_{O_2} del orden de 10^{-22} bar, similar a la que hay en el ánodo en SOFC, se forma BaCrO_4 hasta aproximadamente 500°C . A partir de 500°C , la reacción de formación de BaCrO_4 está impedida termodinámicamente y por tanto, el sentido de la reacción se invierte.

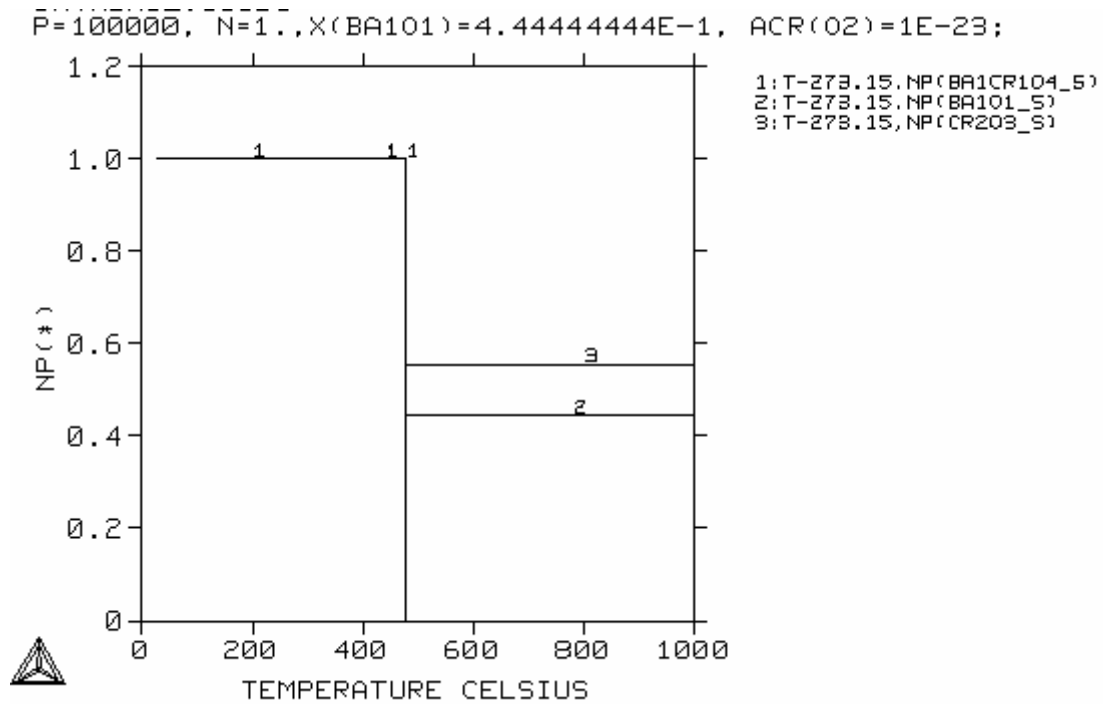


Figura 10.26. Resultado del modelo termodinámico de la reacción de formación del cromato de bario en ambiente reductor. Presión parcial de oxígeno de 10^{-22} bar

Los resultados demuestran la influencia de las atmósferas en la estabilidad de la unión entre el acero inoxidable ferrítico Crofer 22 y las composiciones elegidas. En presencia de aire, se produce la separación física entre el acero y el vitrocerámico debido a la precipitación de cromato de bario en la interfase con un comportamiento térmico muy diferente tanto al del vitrocerámico como al del acero. Sin embargo, en presencia de atmósferas reductoras en las que la presión parcial de oxígeno es muy baja, la reacción de formación de cromato de bario resulta termodinámicamente desfavorable.

10.3.3.2. Estabilidad de la unión frente al ciclado térmico

Al igual que el conjunto FeCralloy/vitrocerámico/FeCralloy se ha evaluado la estabilidad de la unión frente al ciclado térmico en aire. Tras la realización de 10 ciclos térmicos como los descritos, los sistemas presentaban una buena unión, no observándose separación en ninguno de los casos. La figura 10.27 a-b muestra una micrografía de una zona de la interfase de ambos sistemas tras los 10 ciclos térmicos.

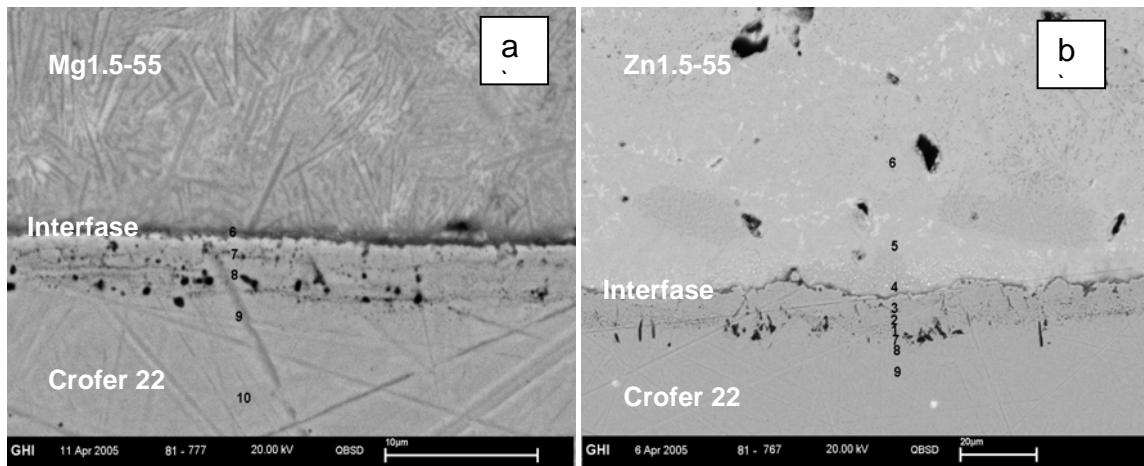


Figura 10.27. Micrografía de la interfase del conjunto Crofer 22/Mg1.5-55 y Crofer 22/Zn1.5-55 tratado a 850°C durante 300 h en atmósfera reductora y sometido a 10 ciclos térmicos en aire

La estabilidad de los sistemas durante el ciclado térmico indica la fortaleza de la unión y la alta compatibilidad termoquímica de la interfase. Las interfases muestran una estabilidad alta no apreciándose cambios microestructurales significativos. Se observa manchas negras en la matriz del acero por debajo de la interfase que se corresponden con precipitados de óxido de aluminio. Las rayas en el acero se deben a un pulido inadecuado del conjunto previo al examen por MEB.

10.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se han evaluado la aptitud para el sellado y la estabilidad termoquímica de diferentes combinaciones vitrocerámico/electrolito (8YSZ) y vitrocerámico/metal en condiciones de ensayo que simulan las condiciones reales de funcionamiento de las SOFC. La exposición de las distintas combinaciones vitrocerámico/metal y vitrocerámico/8YSZ a altas temperaturas en ambiente oxidante (aire) ha permitido seleccionar los sistemas que ofrecían las mejores uniones, en particular, el acero inoxidable basado en aluminio FeCralloy como interconector y la 8YSZ como electrolito, y los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55.

La interfase de los vidrios con el electrolito no muestra signos de reacción o disolución tras una exposición prolongada a 850°C en atmósfera oxidante, indicando la estabilidad de la unión.

La unión del vidrio Zn1.5-55 con el acero FeCralloy tanto en atmósfera oxidante como reductora tras cientos de horas de tratamiento a 850°C revela la formación de una interfase con un espesor significativamente mayor que la que se forma en el sello con la composición Mg1.5-55. Esto indica una mayor reactividad del conjunto Zn1.5-55/FeCralloy ligada a la menor viscosidad de este vidrio, lo que puede ir en detrimento de la estabilidad de la unión a largo plazo. En ambos casos, la capa de óxido que se forma en la superficie del acero, principalmente compuesta de óxido de aluminio, reacciona durante el sellado con la matriz vítrea originando un sello fuerte con alta estabilidad frente al ciclado térmico.

A partir de estos resultados se desprende que la composición que contiene magnesio ofrece mejores garantías para la formación de un sello denso, estanco, estable y duradero frente a la aleación FeCralloy, una de las potenciales candidatas para la formación de los interconectores en SOFC de configuración plana.

Tanto el acero inoxidable Crofer 22 como la superaleación Nicrofer 6025HT, no mostraban unión con los vidrios debido a la precipitación en la interfase de BaCrO₄, que presenta un CTE muy diferente al de los materiales que se unen. En atmósfera reductora, sin embargo, la formación de la fase de cromato no tiene lugar dando lugar a uniones fuertes y estables capaces de resistir hasta 10 ciclos de calentamiento y enfriamiento sin dar signos visibles de desunión.

Sin embargo, una vía de actuación posible para conseguir la unión de los sellos propuestos y el acero Crofer 22, uno de los más estudiados y utilizados en los prototipos de SOFC, sería realizar un primer proceso de esmaltado de las superficies a unir en atmósfera reductora, generando una fina capa de vidrio. En una segunda etapa se depositaría el resto del sello entre estas superficies esmaltadas y se produciría el sellado final durante el arranque de la pila.

Capítulo 11

Conclusiones generales

CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis doctoral se ha diseñado y desarrollado una serie de composiciones que constituyen una nueva familia de materiales vitrocerámicos, pertenecientes a los sistemas MgO-BaO-SiO_2 y ZnO-BaO-SiO_2 para el sellado de IT-SOFC de configuración plana. El trabajo abarca desde la determinación de las zonas de formación de vidrio en ambos sistemas, poco estudiadas en la literatura hasta ahora, hasta la caracterización de los vidrios y vitrocerámicos y de sus propiedades relevantes, la aplicación de los sellos y los estudios de estabilidad de los mismos.

Se ha determinado la región de formación de vidrio en los sistemas RO-BaO-SiO_2 ($\text{R}=\text{Mg, Zn}$) ampliando de manera significativa los datos de la literatura, y se han caracterizado las propiedades dilatométricas (T_g , T_R y CTE) de las composiciones vítreas resultantes. A partir de las mismas se han delimitado las zonas composicionales de los diagramas ternarios cuyas propiedades satisfacen los requerimientos dilatométricos, especialmente el referido al CTE.

Se ha estudiado la concurrencia entre las cinéticas de sinterización y cristalización que tienen lugar durante la preparación de los vitrocerámicos a través de MC y ATD. Se ha definido el parámetro $S_C = T_X - T_{MS}$, que tiene en cuenta las temperaturas de comienzo de cristalización y de máxima contracción, proponiéndose como método empírico para evaluar la tendencia a la sinterización de las composiciones estudiadas. Un S_C mayor que 25, y normalmente entre 40 y 60 es un indicador de materiales finales densos y homogéneos.

En ambos sistemas, los vidrios con relación $\text{BaO/RO}=1.5$ presentan mejor comportamiento frente a los procesos de sinterización/cristalización que los de $\text{BaO/RO} = 4$. Por otra parte, bajos contenidos de SiO_2 favorecen la cristalización frente a la sinterización.

Los vidrios Mg1.5-55 , Zn1.5-55 , Zn1.5-50 y Zn1.5-45 son los que mejor cumplen los requerimientos dilatométricos para sellar SOFC y presentan una densificación alta sin concurrencia simultánea de cristalización, permitiendo la obtención de materiales vitrocerámicos densos. No obstante, la composición Zn1.5-45 , situada en el límite inferior de la zona de formación es más difícil de obtener que las restantes. Por este motivo, se han seleccionado las composiciones Mg1.5-55 , Zn1.5-55 y Zn1.5-50 para continuar la caracterización y verificar el resto de requerimientos

exigidos al material vitrocerámico para lograr un sellado adecuado en SOFC de temperatura intermedia.

La espectroscopía de impedancia compleja (EIC) se ha elegido como técnica de caracterización del comportamiento eléctrico de dos de los vidrios seleccionados, en concreto las composiciones Zn1.5-50 y Mg1.5-55. En todo el intervalo de temperaturas ensayado, la resistencia eléctrica es mucho más alta de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, confirmándose que se comportan como aislantes eléctricos. Los valores de conductividad a 850°C después de 15 horas de tratamiento apenas experimentan variaciones, oscilando entre 10^{-6} y $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, demostrando también el carácter aislante y la estabilidad de las fases cristalinas formadas.

Por otra parte, se ha demostrado la potencialidad de la técnica de EIC para caracterizar procesos térmicos que implican transformaciones de fase, como la transición vítrea, la cristalización e incluso la sinterización. Los resultados obtenidos por EIC muestran una buena concordancia con los obtenidos por ATD y MC realizados en las mismas condiciones térmicas, confirmándose la sensibilidad de la técnica para la investigación de procesos activados térmicamente en vidrios.

Los ensayos de permeabilidad realizados a 900°C y 950°C para la muestra Mg1.5-55 revelan una permeación del oxígeno muy baja, lo que demuestra la excelente densificación y estanqueidad del vidrio en estas condiciones y la adecuación del mismo a los requerimientos de los sellos de IT-SOFC.

Las curvas viscosidad-temperatura revelan que los vidrios seleccionados poseen una viscosidad adecuada, comprendida entre $\log \eta \sim 6.3$ y 9.5 , a la temperatura de sellado ($750\text{-}850^\circ\text{C}$), permitiendo que el vidrio moje la superficie de los materiales favoreciendo el sellado y evitando que fenómenos de escurrimiento del sello por efecto de la presión.

El estudio del proceso de densificación por MC pone de manifiesto la influencia del tamaño de partícula y de la velocidad de calentamiento en la cinética y en el grado de densificación final de las muestras. Velocidades de calentamiento más altas y vidrios con tamaño de partículas heterogéneos favorecen la sinterización frente a la cristalización y permiten obtener materiales con elevada densificación más rápidamente.

Puesto que la velocidad de arranque de la SOFC es $\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$, la utilización de los vidrios seleccionados con tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$ no resultan adecuados, ya que no garantizan la estanqueidad del sistema. Por el contrario, los vidrios Mg1.5-55 y

Zn1.5-55 con tamaño de partícula mayor ($<63 \mu\text{m}$) y calentados a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ alcanzan densidades finales por encima del 95%. El vidrio Zn1.5-50 no sigue el mismo comportamiento debido probablemente a un proceso de nucleación muy activado.

Por otra parte, el *modelo de formación de Clusters* reproduce las cinéticas de densificación y se muestra como una herramienta útil para la descripción y caracterización de la cinética de sinterización en vidrios cuando no hay concurrencia entre los fenómenos de sinterización y cristalización.

Se ha estudiado en profundidad el proceso de cristalización de las composiciones Mg1.5-55 y Zn1.5-50 por ATD y DSC, habiéndose obtenido resultados comparables por ambas técnicas, lo que indica la idoneidad y versatilidad de ambas para el estudio del proceso de cristalización de materiales vítreos.

La temperatura óptima de nucleación en volumen para el vidrio Zn1.5-50 está alrededor de 715°C , mientras que la composición Mg1.5-55 no muestra una temperatura óptima de nucleación a las temperaturas y tiempos ensayados.

Para el tamaño de partícula $<20 \mu\text{m}$, el exponente de Avrami, n , indica que tienen lugar ambos tipos de cristalización, superficial y volumétrica, y tanto la nucleación como el mecanismo de cristalización dependen de la velocidad de calentamiento.

Sin embargo, para los otros dos tamaños de partícula estudiados, $<63 \mu\text{m}$ y $500\text{-}850 \mu\text{m}$, el mecanismo de cristalización es fundamentalmente de tipo volumétrico, con un aumento del número de núcleos con la velocidad de calentamiento y con un crecimiento unidimensional de los cristales. La forma de aguja de los cristales está de acuerdo con este hecho.

La energía de activación para el vidrio Zn1.5-50 es mayor que para el vidrio Mg1.5-55 para los tres tamaños de partícula estudiados. Este hecho, junto con una mayor velocidad de nucleación, pone de manifiesto que su cinética de cristalización es más dependiente de la temperatura y, por tanto, su control resulta más difícil.

Las fases que se forman durante el proceso de cristalización son silicatos de bario y cinc, silicatos de bario y magnesio y, fundamentalmente, silicatos de bario, todas ellas con CTE adecuados para el sellado de SOFC.

Se han evaluado la aptitud para el sellado y la estabilidad termoquímica de diferentes combinaciones vitrocerámico/electrolito (8YSZ) y vitrocerámico/metal en condiciones de ensayo que simulan las condiciones reales de funcionamiento de las

SOFC. La exposición de las distintas combinaciones vitrocerámico/metal y vitrocerámico/8YSZ a altas temperaturas en ambiente oxidante (aire) ha permitido seleccionar los sistemas que ofrecían las mejores uniones, en particular, el acero inoxidable basado en aluminio FeCralloy como interconector y la 8YSZ como electrolito, y los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55.

La interfase de los vidrios con el electrolito 8YSZ no muestra signos de reacción o disolución tras una exposición prolongada a 850°C en atmósfera oxidante, indicando la estabilidad de la unión. La unión del vidrio Zn1.5-55 con el acero FeCralloy tanto en atmósfera oxidante como reductora tras cientos de horas de tratamiento a 850°C revela la formación de una interfase con un espesor significativamente mayor que la que se forma en el sello con la composición Mg1.5-55. Esto indica una mayor reactividad del conjunto Zn1.5-55/FeCralloy ligada a la menor viscosidad de este vidrio, lo que puede ir en detrimento de la estabilidad de la unión a largo plazo. En ambos casos, la capa de óxido que se forma en la superficie del acero, principalmente compuesta de óxido de aluminio, reacciona durante el sellado con la matriz vítrea originando un sello fuerte con alta estabilidad frente al ciclado térmico.

A partir de estos resultados se desprende que la composición que contiene magnesio ofrece mejores garantías para la formación de un sello denso, estanco, estable y duradero frente a la aleación FeCralloy, una de las potenciales candidatas para la formación de los interconectores en SOFC de configuración plana.

Tanto el acero inoxidable Crofer 22 como la superaleación Nicrofer 6025HT, no mostraron unión con los vidrios debido a la precipitación en la interfase de BaCrO₄, que presenta un CTE muy diferente al de los materiales que se unen. En atmósfera reductora, sin embargo, la formación de la fase de cromato no tiene lugar, dando lugar a uniones fuertes y estables capaces de resistir hasta 10 ciclos de calentamiento y enfriamiento sin signos visibles de desunión.

Una vía de actuación posible para conseguir la unión de los sellos propuestos y el acero Crofer 22, uno de los más estudiados y utilizados en los prototipos de SOFC, sería realizar un primer proceso de esmaltado de las superficies a unir en atmósfera reductora, generando una fina capa de vidrio. En una segunda etapa se depositaría el resto del sello entre estas superficies esmaltadas y se produciría el sellado final durante el arranque de la pila.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ National Oceanic and Atmospheric Administration. Climate of 2001: Annual review.
- ² National Center for Atmospheric Research. News release. Julio 2001.
- ³ A. Stambouli, E. Traversa. "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6**, 433-435 (2002).
- ⁴ W. R. Grove. *Philos Mag.* **14**, 127 (1839).
- ⁵ W. Nernst. "Über die Elektrolytische Leitung Fester Körper bei sehr Hohen Temperaturen", *Z. Electrochem.* **6**, 41 (1889).
- ⁶ M. Aparicio, J. Mosa, F. Sánchez, A. Durán. "Síntesis and characterization of proton-conducting sol-gel membranes produced from 1,4-bis(trietoxysilyl)benzene and (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane". *J. Power Sources* **151**, 57-62 (2005).
- ⁷ P.N. Bacon. *Electrochim. Acta* **14**, 569 (1969).
- ⁸ P. Patil, P. Zegers. "Fuel cell road traction: an option for a clean global society". *J. Power Sources* **49**, 169 (1994).
- ⁹ E. Baur, H. Preis. "Über Brennstoff-Ketten Mit Festleitern". *Z. Elektrochem.* **43**, 727-32 (1937).
- ¹⁰ J. Weissbart, R. Ruka. "A solid electrolyte fuel cell". *J. Electrochem. Soc.* **109** (3), 723-728 (1962).
- ¹¹ D. Traub Hoore. *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Singhal and Iwahara, H., Eds., The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 3-5 (1993).
- ¹² F. Gross. *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide*. F. Gross, P. Zegers, S.C. Singhal, and H. Iwahara, H., Eds., Office for Official publications of the European Communities, Luxemburg, 7-23, (1991).
- ¹³ A.K. Demin, B.L. Lipilin, A.S. Neuimin, A.D. Perfiliev, S.I. Somov. *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide*. F. Gross, P. Zegers, S.C. Singhal, and H. Iwahara, H., Eds., Office for Official publications of the European Communities, Luxemburg, 67-73, (1991).
- ¹⁴ U. Diekmann. "High temperatue fuel cell- a challenge to joining techniques". *DVS*, **166**, 126-129 (1995).
- ¹⁵ Nguyen Q. Minh. "Ceramic Fuel Cells". *J. Am. Ceram. Soc.* **76**(3), 563-88 (1993).
- ¹⁶ C. Pascual, J.R. Jurado, P. Durán. "Electrical behaviour of doped yttria stabilized zircona ceramic materials". *J. Mater. Sci.* **18**(5), 1315-1322 (1983).
- ¹⁷ S. Terauchi, H. Takizawa, T. Endo, S. Uchida, T. Terui, M. Shimada. "High ionic-conductivity and high fracture strength of cubic zirconia, (Y_{0.16-XSCX})Zr_{0.84}O_{1.92}/alumina composites". *Mat. Letts.* **23**, 273 (1995).
- ¹⁸ S.P.S. Badwal, K. Foger. *Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, Materials Forum 21, 187-224 (1997).

- ¹⁹ C. K. Wincewicz, J.S. Cooper. "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives". *J. Power Sources* **140**, 280-296 (2005).
- ²⁰ O. Yamamoto. "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects". *Electrochim. Acta* **45**, 2423-2435 (2000).
- ²¹ J.M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt. "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells". *J. Mater. Sci.* **36**, 1161-1172 (2001).
- ²² B.C.H. Steele. "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C". *Solid State Ionics* **129**, 95-110 (2000).
- ²³ M. Feng, J.B. Goodenough. "A superior oxide-ion electrolyte". *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 663-672 (1994).
- ²⁴ T. Ishihara, H. Matsuda. "Oxide ion conductivity in doped $NdAlO_3$ perovskite-type oxides". *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3444-3449 (1994).
- ²⁵ K. Yamaji, et al. "Chemical stability of the $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ electrolyte in reducing atmosphere". *Solid State Ionics* **121**, 217-224 (1999).
- ²⁶ I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa, T. Koyama. "Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates". *Solid State Ionics* **135** (1-4), 381-388 (2000).
- ²⁷ N.Q. Minh, T. Takahashi. "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells". Elsevier, Amsterdam (1995).
- ²⁸ T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara. "Conduction in Bi_2O_3 -based oxide conductor under low pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity". *J. Appl. Electrochem.* **7**, 303-309 (1977).
- ²⁹ E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbrist. "Materials and technologies for SOFC-components". *J. Eu. Ceram. Soc.* **21**, 1805-1811 (2001).
- ³⁰ I. Abrahams, F. Krok. "Defect chemistry of the BIMEVOXes". *J. Mater. Chem.* **12**, 3351-3362 (2002).
- ³¹ G. Fafilek, P. Kurek. "Voltametry on BIMEVOX.10 (ME = Cu, Ni, Zn, Mg) microsamples". *Solid State Ionics*. **136-137**, 67-73 (2000).
- ³² A. Yaremchenko, V. Kharton, G.C. Mather. "Transport properties of doped BICUVOX ceramics". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **38**(6), 635-638 (1999).
- ³³ P. Lacorre, F. Goutenoire. "Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$ ". *Nature* **404**, 856-858 (2000).
- ³⁴ F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard. "Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $La_2Mo_2O_9$ ". *J. Mater. Chem.* **11**, 119-124 (2001).
- ³⁵ S.M. Haile, "Fuel cell material and components". *Acta Mat.* **51**, 5981-6000 (2003).
- ³⁶ K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara. "Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$ ". *Solid State Ionics* **138**, 91-98 (2000).
- ³⁷ G.C. Mather, M.S. Islam. "Defect and dopant properties of the $SrCeO_3$ -based proton conductor". *Chem. Mater.* **17** (7), 1736-1744 (2005).

- ³⁸ K. Kordesch, G. Silmänder. "Fuel cells and their applications". VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 133-151 (1996).
- ³⁹ M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Tagawa, en: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), Aachen, Germany, p. 869, 2-5 June (1997).
- ⁴⁰ N. Nakagawa, H. Sakurai, K. Kondo, T. Morimoto, K. Hatanaka, K. Kato. "Evaluation of the effective reaction zone at Ni(NiO)/Zirconia anode by using an electrode with a novel structure". J. Electrochem. Soc. **142**, 3474-3479 (1995).
- ⁴¹ W.Z. Zhu, S.C. Deevi. "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells". Mat. Sci. Eng. **A362**, 228-239 (2003).
- ⁴² B.C.H. Steele, I. Kelly, H. Middleton, R. Rudkin. "Material science aspects of SOFC technology with special reference to anode development". Solid State Ionics **40** (1), 388-393 (1990).
- ⁴³ M. Morgensen, T. Lindegaard, U.R. Hansen, G. Mogensen. "Physical-properties of mixed conductor solid oxide fuel-cell anodes of doped CeO₂". J. Electrochem. Soc. **141**, 2122-2128 (1994).
- ⁴⁴ H. Uchida, M. Sugimoto, M. Watanabe, en: H. Yokokawa, S.C. Singhal (Eds.), Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VII), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 3-8 June 2001, p. 653.
- ⁴⁵ H. Itoh, Y. Hiei, T. Watanabe en H. Yokokawa, S.C. Singhal (Eds.), Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VII), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 3-8 June 2001.
- ⁴⁶ S.P. Jiang, S.H. Chan. "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", J. Mater. Sci. **39**, 4405-4439 (2004).
- ⁴⁷ K.C. Wincewicz, J.S. Cooper. "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives". J. Power Sources **140**, 280-296 (2005).
- ⁴⁸ Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato. "Effect of electrode materials on the properties of high-temperature solid electrolyte fuel-cells". Solid State Ionics **3-4**, 439-442 (1981).
- ⁴⁹ H.S. Isaacs, L.J. Olmer. "Comparison of materials as oxygen catalytic electrodes on zirconia electrolyte". J. Electrochem. Soc. **129** (2), 436-443 (1982).
- ⁵⁰ R.A. De Souza, J.A. Kilner. "Oxygen transport in La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO₃ +/- delta perovskites- Part I. Oxygen tracer diffusion". Solid State Ionics **106**, 175-187 (1998).
- ⁵¹ C. Moure, D. Gutiérrez, O. Pena, P. Durán. "Structural characterization of YMe_xMn_{1-x}O₃ (Me = Cu, Ni, Co) perovskites". J. Solid State. Chem. **163**(2), 377-384 (2002).
- ⁵² S.J. Skinner. "Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes". Int. J. Inorg. Mater. **3**, 113-121 (2001).
- ⁵³ S.P. Simmer, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson. "Optimized lanthanum ferrite-based cathodes for anode-supported SOFCs". Electrochem. Solid State Lett. **5** (7), A173-A175 (2002).
- ⁵⁴ E. Chinarro, M.T. Colomer, J.R. Jurado. "Combustion synthesis of La_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ} ceramic powders". Key Eng. Mater. **206** (2), 151-54 (2002).

- ⁵⁵ E. Chinarro, M.T. Colomer, J.R. Jurado. "La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} ceramic powders prepared by combustion synthesis". *Key Eng. Mater.* **206** (2), 155-58 (2002).
- ⁵⁶ F.J Gardner, M.J. Day, N.P. Bandon, M.N. Pashley, M. Casidy. "SOFC technology development at Rolls-Royce". *J. Power Sources* **86**, 122-129 (2000).
- ⁵⁷ G. Pudmich, B.A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenza, W. Jungen, W. Zipprich, F. Tietz. "Chromite/titanate based perovskita for application as anodes in solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics* **135**, 433-438 (2000).
- ⁵⁸ P. Kofstad, In "Proc. 17th Risø Int. Symp. On materials science: high temperature electrochemistry, ceramics and metals" F. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogenson, B. Zachau-Christiansen (Eds), Magya, Japan, pp. 33-42 13-14 Nov. (1989).
- ⁵⁹ Y. Matsuzaki, I. Yasuda. "Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with a chromium-containing alloy separator". *Solid State Ionics* **132**, 271-278 (2000).
- ⁶⁰ T. Malkow, U.V.D. Crone, A.M. Laptev, T. Koppitz, U. Breuer, W.J. Quadackers, in "Solid Oxide Fuel Cells" (SOFC V), U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, PV 97-40, pp. 1245 (1997).
- ⁶¹ J.W. Fergus. "Metallic interconnects for solid oxide fuel cells". *Mat. Sci. Eng. A* **397**, 271-283 (2005).
- ⁶² D. England, A.V. Virkar. "Oxidation kinetics of some nickel-based superalloy foils and electronic resistance of the oxide scale formed in air Part I". *J. Electrochem. Soc.* **146** (9), 3196-3202 (1999).
- ⁶³ H. Tu, U. Stimming. "Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells". *J. Power Sources* **127**, 284-293 (2004).
- ⁶⁴ K. Kordesch, G. Silmänder. "Fuel cells: types and components". VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 106-120 (1997).
- ⁶⁵ A.O. Isenberg. "Energy conversion via solid oxide electrolyte electrochemical cells at high temperatures". *Solid State Ionics* **3-4**, 431-37 (1981).
- ⁶⁶ K.M. Myles. Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Gross, F., Zegers, P., Singhal, S.C., and Iwahara, H., Eds., Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburgo 85-92 (1991).
- ⁶⁷ J.P. Ackerman, J.E. Young. "Solid oxide fuel cell having monolithic cross flow core and manifolding," U.S. Pat. N°4476198, Oct.9 (1984).
- ⁶⁸ R.B. Poeppel, J.T. Dusek. "Solid oxide fuel cell having monolithic cross flow core and manifolding," U.S. Pat. N°4476196, Oct.9 (1984).
- ⁶⁹ S.C. Singhal. Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Gross, F., Zegers, P., Singhal, S.C., and Iwahara, H., Eds., Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburgo 25-33 (1991).
- ⁷⁰ F.Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stover. "Components manufacturing for solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics* **152-153**, 373-381 (2002).
- ⁷¹ J.E. Hecceg. "Internal manifolding structure for fuel cell core having parallel gas flow." U.S.Pat. N° 4476197, Oct.9 (1984).

- ⁷² R.C. Ruhl. "Solid electrolyte fuel cell and assembly." U.S. Pat. N°4770955, Sep.13 (1988).
- ⁷³ W.A. Meulenbergh, O. Teller, U. Flesch, H.P. Buchkremer, D. Stoever. "Improved contacting by the use of silver in Solid Oxide fuel Cells up to an operating temperature of 800°C". J. Mater. Sci. **36** (13), 3189-3195 (2001).
- ⁷⁴ H.P. Buchkremer, U. Diekmann, D. Stoever. "Components manufacturing and stack integration of an anode supported planar SOFC system". Proc. 2nd Europ. SOFC Forum, edited by B.Thorstensen, 221-228 Switzerland (1996).
- ⁷⁵ <http://www.fz-juelich.de>
- ⁷⁶ K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W. Cschaffrath. "BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂)-glasses for high temperature applications". J.Eur.Ceram.Soc. **19**, 1101-1104 (1999).
- ⁷⁷ M.J. Pascual, L. Pascual, A. Durán. "Vidrios y vitrocerámicos para soldadura. Aplicaciones tradicionales y nuevas demandas". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio **36** (4), 383-398 (1997).
- ⁷⁸ N.N. Sinhdeo, R.K. Shukla. "Solder glass processing", pp. 169-207 en *Glass Science and Technology vol.2*. Academic Press Inc., 1984.
- ⁷⁹ D.W.A. Forbes. "Solder glass seals in semi-conductor packaging". Glass Technol. **8** (2), 32-42 (1967).
- ⁸⁰ N.H. Ray, C.J. Lewis, W.D. Robinson. "Oxide glasses of very low softening point. Part 1. Preparation and properties of some lead phosphate glasses". Glass Technol. **14** (2), 50-55 (1973).
- ⁸¹ N.H. Ray, C.J. Lewis, W.D. Robinson. "Oxide glasses of very low softening point. Part 2. Preparation and properties of some zinc phosphate glasses". Glass Technol. **14** (2), 55-59 (1973).
- ⁸² M.J. Pascual. "Materiales vítreos para el sellado de pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)". Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (España) 2000.
- ⁸³ M.J. Pascual, A. Durán, L. Pascual. "Viscosity and thermal properties in the systems R₂O-B₂O₃-SiO₂, R = Li, K, Na". Phys. Chem. Glasses **43**, 25-31 (2002).
- ⁸⁴ M.J. Pascual, A. Durán, L. Pascual. "Sintering process of glasses in the systems Na₂O-B₂O₃-SiO₂". J. Non-Cryst. Solids. **306**, 58-69 (2002).
- ⁸⁵ M.J. Pascual, F.J. Valle, R. Berjoin, L. Pascual, A. Durán. "Corrosion of borosilicate sealing glasses for molten carbonate fuel cells". J. Am. Ceram. Soc. **86** (11), 1918-1926 (2003).
- ⁸⁶ P.H. Larsen, P.F. James. "Chemical stability of MgO/CaO/Cr₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-phosphate glasses in solid oxide fuel cell environment". J. Mater. Sci. **33**, 2499-22507 (1998).
- ⁸⁷ P.H. Larsen, S. Primdahl, M. Mogensen. "Influence of sealing material on Ni/YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anodes" en Proceedings of the 17th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry Ceramics and Metals (1996).

- ⁸⁸ P.H. Larsen, C. Bagger, M. Mogensen, J.G. Larsen. "Stacking of Planar SOFCs", pp. 69-78 en Proc. Electrochem. Soc., 95-1 (Solid Oxide Fuel Cells) (SOFC-IV), (1995).
- ⁸⁹ Y. Harufuji, Jpn Kokai Tokkyo JP 04-47, 672 (17 Feb, 1992).
- ⁹⁰ J.G. Larsen, P.H. Larsen, C. Bagger. "High temperature sealing material". European Patent Application, EP 1010675 A1 (1999).
- ⁹¹ I.D. Bloom, K.L. Ley. "Compliant sealants for solid oxide fuel cells and other ceramics". United States Patent N° 5,453,331. 26 Sep (1995).
- ⁹² K.L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J.H. Meiser, I. Bloom. "Glass ceramics sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties". J. Mat. Res. **11** (6), 1489-1493 (1996).
- ⁹³ Z. Strand, pp. 230-235 en *Glass-Ceramics Materials.*, Elsevier (Amsterdam) 1979.
- ⁹⁴ P.W. McMillan, B.P. Hodgson, G. Partridge. "Sealing glass-ceramics to metals. Part 1. Selection of the materials and direct sealing methods". Glass Technol. **71** (4), 21-127 (1996).
- ⁹⁵ J. Hlavac. "Glass-ceramics" pp. 228-243 en *The Technology of Glass and Ceramics.* Elsevier (Amsterdam) 1983.
- ⁹⁶ C. Günther, G. Hofer, W. Kleinlein. "The stability of the sealing glass AF45 in H₂/H₂O- and O₂/N₂- atmospheres". pp. 746-756 en Proc. Electrochem. Soc., 97-40 (SOFC), (1997).
- ⁹⁷ Sung-Bum Sohn, Se-Young Choi, Gyeong-Ho Kim, Hue-Sup Song, Goo-Dae Kim. "Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell". J. Non-Cryst. Solids. **297** (2-3), 103-112 (2002).
- ⁹⁸ Sung-Bum Sohn, Se-Young Choi, Gyeong-Ho Kim, Hue-Sup Song, Goo-Dae Kim. "Suitable glass-ceramic sealant for planar solid-oxide fuel cells". J. Am. Ceram. Soc. **87** (2), 254-260 (2004).
- ⁹⁹ N. Lahl, k. Singh, L. Singheiser, K. Hipert, D. Bahadur. "Crystallisation kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A = Ba, Ca, Mg)". J. Mater. Sci. **35**, 3089-3096 (2000).
- ¹⁰⁰ N. Lahl, D. Bahadur k. Singh, L. Singheiser, K. Hipert. "Chemical interactions between aluminosilicate base sealants and the components on the anode side of solid oxide fuel cells". J. Electrochem. Soc. **149**, A607-A614 (2002).
- ¹⁰¹ D. Bahadur, N. Lahl, , K. Singh, L. Singheiser, K. Hipert. "Influence of nucleating agents on the chemical interaction of MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glass sealant with components of SOFCs". J. Electrochem. Soc. **151**, A558-A562 (2004).
- ¹⁰² T. Yamamoto, H. Itoh, M. Mori, N. Mori, T.Abe. "Application of mica glass-ceramics as gas-sealing materials for SOFC", pp. 245-54 en Proc. Electrochem. Soc., 95-1 (SOFC) (1997).
- ¹⁰³ R.J. Boersma, N.M. Sammes, Y. Zhang. "Measurement of properties of sealant for solid oxide fuel cell systems". J. Am. Ceramic Soc. **34** (1), 242-247 (1998).
- ¹⁰⁴ Y. Sakaki, M. Hattori, Y. Esaci, S. Ohara. "Glass-ceramics sealants in CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems". JFCC Rev. **9**, 80-85 (1995).

- ¹⁰⁵ P. Geasee, R. Conradt. "Investigation of glasses from the systems BaO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ used as sealants for the SOFC" en Proc. Int. Congress Glass. Volume 2. Extended Abstracts, Edinburg, Scotland, 1-6 July (2001).
- ¹⁰⁶ P. Geasse. "Development of crystallizing glass sealants for high temperature planar solid oxide fuel cells". Ph.D.Thesis, RWT Aachen; N°. D 82, 2003. <http://www.bth.rwth-aachen.de/job/dislist.pl>.
- ¹⁰⁷ Z. Yang, J. Stevenson, K. Meinhardt. "Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys". Solid State Ionics **160**, 213-225 (2003).
- ¹⁰⁸ J.W. Fergus. "Sealants for solid oxide fuel cells". J. Power Sources **147** (1-2), 46-57 (2005).
- ¹⁰⁹ K.S. Weil, J.P. Rice, en: J.E. Indacochea (Ed.), Joining of Advanced and Specialty Materials V, Proceedings of Material S002, ASM International, Materials Park, OH, 2003, pp. 123-132.
- ¹¹⁰ T.I. Khan, A. Al-Badri. "Reactive brazing of ceria to an ODS ferritic stainless steel". J. Mater. Sci. **38**, 2483-2488 (2003).
- ¹¹¹ R.S. Roth (Ed.), ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, vol. XIII, The American Ceramic Soc., Westerville, OH, 2001, p. 45 (Fig. 10294).
- ¹¹² K.S. Weil, J.S. Hardy, J.Y. Kim. "Reactive air brazing: A novel method of sealing SOFCs and other solid-state electrochemical devices". Electrochem. Solid State Lett. **8** (2), A133-A136 (2005).
- ¹¹³ J.S. Hardy, J.Y. Kim, K.S. Weil. "Joining mixed conducting oxides using air-fired electrically conductive braze". J. Electrochem. Soc., **151** (8), 143-149 (2004).
- ¹¹⁴ K.S. Weil, D.M. Paxton. Ceram. Eng. Sci. Proc. **23** (3) 785-792 (2002).
- ¹¹⁵ K.S. Weil, C.A. Coyle, J.T. Darsell, G.G. Xia, J.S. Hardy. "Effects of thermal cycling and thermal aging on the hermeticity and strength of silver-copper oxide air-brazed seals". J. Power Sources **152**, 97-104 (2005).
- ¹¹⁶ A. Weber, A. Mueller, D. Herbristrit, W. Ivers-Tiffée. Proc. Electrochem. Soc. 2001-16 (SOFC VII) (2001) 952-962.
- ¹¹⁷ M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Moench, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, D. Stoeber. Proc. Electrochem. Soc. 2003-7 (SOFC VIII) (2003) 888-897.
- ¹¹⁸ J. Duquette, A. Petric. "Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack". J. Power Sources **137** (1), 71-75 (2004).
- ¹¹⁹ Y.S. Chou, J.W. Stevenson. "Novel silver/mica multilayer compressive seals for solid-oxide fuel cells: The effect of thermal cycling and material degradation on leak behaviour". J. Mater. Res. **18** (9), 2243-2250 (2003).
- ¹²⁰ P. Singh, Z. Yang, V. Viswanathan, J.W. Stevenson. "Observations on the structural degradation of silver during simultaneous exposure to oxidizing and reducing environments". J. Mater. Eng. Perf. **13** (3), 287-294 (2004).
- ¹²¹ S.P. Simmer, J.W. Stevenson. "Compressive mica seals for SOFC applications". J. Power Sources **102**, 310-316 (2001).

- ¹²² Y.S Chou, J.W. Stevenson, L.A. Chick. “Ultra-low rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells”. *J. Power Sources* **112**, 130-136 (2002).
- ¹²³ M. Bran, S. Reckers, P. Drinovac, J. Moench, R.W. Steinbrech, D. Stoever. “Deformation behaviour and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks”. *J. Power Sources* **138** (1-2), 111-119 (2004).
- ¹²⁴ Y.S. Chou, J.W. Stevenson. “Long-term thermal cycling of phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells”. *J. Power Sources* **140** (2), 340-345 (2005).
- ¹²⁵ Y.S Chou, J.W. Stevenson. “Thermal cycling degradation mechanism of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells”. *J. Power Sources* **112**, 376-383 (2002).
- ¹²⁶ Y.S. Chou, J.W. Stevenson. “Phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells: effect of mica thickness”. *J. Power Sources* **124** (2), 473-478 (2003).
- ¹²⁷ Y.S Chou, J.W. Stevenson. “Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells”. *J. Power Sources* **115**, 274-278 (2003).
- ¹²⁸ A. Khandkar, S. Elangovan, J. Hartvigsen, D. Rowley, R. Privette, M. Tharp. “Status and Progress in SOFCs planar SOFC development”, in: S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Symposium of the Electrochemical Society on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI)*, vol. 99-19, pp. 88-94 (1999).
- ¹²⁹ B.R. Durschlag. “Verwendung von alkalfreien Glaskeramiken als Fügenmaterial für den Hochtemperatureinsatz“, DE 198 57 057 C1, (2000).
- ¹³⁰ H. Tu, U. Stimming. “Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells”. *J. Power Sources* **127**, 284-293 (2004).
- ¹³¹ W. Vogel. “Glaschemie”, 3 Auflage, Springer Verlag, (Berlin) 1992.
- ¹³² J. M^a Fernández Navarro. “El vidrio”. Consejo superior de investigaciones científicas, CSIC (Madrid) 1991.
- ¹³³ J. Zarzycky. “Les verres et l’état vitreux”. Ed. Manson 1982.
- ¹³⁴ H. Vogel. “Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viscosität von Flüssigkeiten”. *Physik. Ztschr.* **22**, 645-648 (1921).
- ¹³⁵ G.S. Fulcher. “Analysis of recent measurement of the viscosity of glasses”. *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339-789 (1925).
- ¹³⁶ G. Tamman. “Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten”. *Z. Anorg. Chem.* **156**, 245-247 (1926).
- ¹³⁷ F. Gutman, L.M. Simmons. “The temperature dependence of the viscosity of liquids”. *J. Appl. Phys.* **23**, 977-981 (1952).
- ¹³⁸ N. Scholze. “Glass“. Springer (Berlin-Heidelberg-New York) 1977.
- ¹³⁹ M. Macenauer, M. Kriz. *Viscosity, HSP, Series VII, vol. 12, SNTL* (Prague) 1986.
- ¹⁴⁰ M.J. Pascual, M.O. Prado, A. Durán. “A new method for determining fixed viscosity points of glasses”. *Phys. Chem. Glasses* **46** (5), 512-520 (2005).

- ¹⁴¹ T. Lakatos, L.G. Johansson, B. Simmingsköld. "Viscosity temperature relations in glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in composition range of technical glasses". *Glass Technol.* **13** (3), 88-91 (1972).
- ¹⁴² M. Sdrivan. "The effect of chemical composition on the course of viscosity". Thesis (Prague), Institut of Chemical Technology 1967.
- ¹⁴³ H.R. Lillie. "The measurement of absolute viscosity by the use of concentric cylinders". *J.Amer.Ceram.Soc.* **12**, 505-515 (1929).
- ¹⁴⁴ F. Hartmann. "Schmelzen und Erweichen von feurfesten Steinen als Viskositätsproblem". *Ver. Deut. Keram. Ges.* **19**, 367-382 (1983).
- ¹⁴⁵ E.W. Washburn. "Measuring the viscosity of pot made glass". *J.Am.Ceram. Soc.* **27**, 129-138 (1920).
- ¹⁴⁶ M.J. Pascual, L. Pascual, A. Durán. "Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by heating microscopy". *Phys. Chem. Glasses* **42** (1), 61-66 (2001).
- ¹⁴⁷ M. Faraldos, C. Goberna. "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales". Biblioteca de Ciencias, 3. Editorial del CSIC, Madrid, (España), (2003).
- ¹⁴⁸ W.W.M. Wendlandt. "Thermal Análisis". 3.^a ed., John Wiley & Sons eds., New Cork, (1986).
- ¹⁴⁹ A.W. Hull. *Phys.Rev.*, **10** 291 (1917).
- ¹⁵⁰ P. Debye, P. Scherrer. *Phys.Z.*, **18** 291 (1917).
- ¹⁵¹ B. D. Cullity. "Elements of X-ray diffraction". 2^a. Ed., Addison Wesley, Filipinas, (1978).
- ¹⁵² A. R. West. "Solid State Chemistry". 2^a. Ed., John Wiley and Sons, Nueva York (E.U.A) (1999)
- ¹⁵³ H. P. Klug, I. E. Alexander. "X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials". 1^a Ed., John Wiley and Sons, Nueva York (E.U.A) (1974).
- ¹⁵⁴ M. Aballe, J. López Ruiz, J.M. Badía, P. Adeva. "Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos-X". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, (CSIC), Editorial Rueda, Madrid (1996).
- ¹⁵⁵ M.W. Chase. "NIST-JANAF thermochemical tables". Fourth edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, 1-1951, Monograph 9.
- ¹⁵⁶ C.S.Ray, D.E. Day. "Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis". *J. Am.Ceram. Soc.* **73** (2), 439-442 (1990).
- ¹⁵⁷ H.E. Kissinger. "Reaction kinetics in differential thermal analysis". *Anal. Chem.* **29**, 1702-1706 (1957).
- ¹⁵⁸ K. Matusita, S. Sakka. "Determination of the activation energy for crystal growth by DTA". *J. Mater. Sci.* **10**, 961-966 (1975).
- ¹⁵⁹ E.A. Marseglia, "Kinetic-theory of crystallization of amorphous materials". *J. Non-Cryst. Solids* **41** (1), 31-36 (1980).

- ¹⁶⁰ P. Geasse, I. Kreutzer, R. Conrardt. "Interface reactions between barium base sealant glasses and high chromium steel for SOFCs application". CD Proceedings, 2002 Glass Odisey, 6th ESG Conference. June 2-6, 2002. Montpellier (Francia).
- ¹⁶¹ C. Siligardi, M.C. D'Arrigo, C. Leonelli. "Sintering behaviour of glass-ceramics frits". Am. Ceram. Soc. Bull. **79**, 88-93 (2000).
- ¹⁶² J.S. Moya, C. Baudín, P. Miranzo. "Sintering", pp. 699-712 en Encyclopedia of Physical Science and Technology vol. 12. 1987
- ¹⁶³ B.J. Skinner. Thermal expansion in *Handbook of physical constants*, edited by S.P. Clark, Jr., pp. 75-95, Geol. Soc. Am. Mem., 1966.
- ¹⁶⁴ N.P. Bansal, M.J. Hyatt. "Crystallization kinetics of BaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses". J. Mater. Res. **4** (5), 1257-1265 (1989).
- ¹⁶⁵ M. Imaoka, T. Yamazaki. Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo **18** (4), 1 (1968).
- ¹⁶⁶ E.M. Levin, C.R. Robbins, H.G. McMude. "Phase Diagrams for Ceramist". Ed. Magie K. Reser. The American Ceramic Society (1964).
- ¹⁶⁷ G. W. Cleek and C. L. Babcock. Nat. Bur. Stand. Monograph. **135**, 39 (1973).
- ¹⁶⁸ N. L. Bowen, Olaf Andersen. Am. J. Sci. (4) **37** 448; (1914) modified by J.W. Grieg. *ibid*, (5) **13** 133-54 (1927).
- ¹⁶⁹ P. Eskola. Am. J. Sci., 5th Ser., **4**, 345 (1922); modified by J.W. Greig. Am. J. Sci., 5th Ser., **13**, 27 (1927).
- ¹⁷⁰ E.N. Bunting. Bur. Standards J. Research, **4**, 134 (1930).
- ¹⁷¹ A.A. Appen. Silikattechn **5**, 113 (1954).
- ¹⁷² J. Rincón, A. Durán. "Separación de fases en vidrios. El sistema Na₂O-B₂O₃-SiO₂". Monografías de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Arganda del Rey (Madrid) 1982.
- ¹⁷³ A. Hrubý. "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA". Czech. J. Phys., **B22** (11), 1187& (1972).
- ¹⁷⁴ K.C. Sobha, K.J. Rao. "Investigation of phosphate glasses with the general formula A(x)B(y)P(3)O(12) where A=Li, Na or K and B=Fe, Ga, Ti, Ge V or Nb". J. Non-Cryst. Solids **201** (1-2), 52-65 (1996).
- ¹⁷⁵ B. Munro, B. Wang, M. Greenblatt. "Impedance measurements on LiCl-Al₂O₃-SiO₂ xerogels". J. Non-Cryst. Solids. **196**, 291-296 (1996).
- ¹⁷⁶ C. Ravagnani, R. Keding and Christian Rüssel. "High temperature impedance spectroscopy of homogeneous and phase separated melts and glasses of the composition 48.5SiO₂.48.5B₂O₃.3Na₂O". J. Non-Cryst. Solids. **328**, 164-173 (2003).
- ¹⁷⁷ R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, Y.V. França, C. Fredericci, M.O. Prado and E.D. Zanotto. "Impedance spectroscopy of a soda-lime glass during sintering". Mat. Sci. Eng. **A352** (1-2), 232-239 (2003).
- ¹⁷⁸ K.K. Evstrop'ev, V.A. Khar'yuzov. "Nature of electric conductivity of beryllium-fluoride-base glass". Dokl. Akad. Nauk. SSSR., **169** (2), 382& (1966).
- ¹⁷⁹ Zarzycki, in Physics of Non-Crystalline Solids. Edited by J.A. Prins. North Holland Publishing Co., p. 525, Amsterdam (1965).

- ¹⁸⁰ J. M. Schwartz, J.D. Mackenzie. "Ionic transport on glasses of high electrical resistivity". *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45** (4), 427& (1966).
- ¹⁸¹ M. Malki, P. Echegut. "Electrical conductivity of the CaO-SiO₂ system in the solid and the molten states". *J. Non-Cryst. Solids.* **323** (1-3), 131-136 (2003).
- ¹⁸² M. Schwartz. Thesis. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y., 1969
- ¹⁸³ O. Kanert, P. Küchler, D. Suter, G.N. Shanon, H. Jain. "Effect of devitrification on the ionic diffusion of Li-disilicate". *J. Non-Cryst. Solids.* **274** (1-3), 202-207 (2000).
- ¹⁸⁴ R. Keding, D. Tauch, C. Rüssel. "Electrical impedance determination of phase transitions in glasses and melts". *J. Non-Cryst. Sol.* **348**, 123-30 (2004).
- ¹⁸⁵ X. Wang and P. Xiao. "Characterisation of clay sintering process using impedance spectroscopy". *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (4), 471-478 (2002).
- ¹⁸⁶ B. Rinn, W. Dieterich, P. Maass. "Stochastic modelling of ion dynamics in complex systems. Dipolar effects". *Philos. Mag.* **B77** (5), 1283-1292 (1998).
- ¹⁸⁷ O.L. Anderson, D.A. Stuart. "Application of rate-process theory to glass-electrical conductivity". *J. Am. Ceram. Soc.* **36** (1), 27-30 (1953).
- ¹⁸⁸ Funke, K. "Jump relaxation in solid ionic conductors". *Solid State Ionics* **28**, 100-107 (1988).
- ¹⁸⁹ S.R. Elliot. "Frequency-dependent conductivity in ionic glasses: A possible model". *Solid State Ionics* **27**, 131-149 (1988).
- ¹⁹⁰ H. Schlenz, A. Kirfel, K. Schulmeister, N. Wartner, W. Mader. "Structure analyses of Ba-silicate glasses". *J. Non-Cryst. Solids.* **297** (1), 37-54 (2002).
- ¹⁹¹ A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M. Marques. "Oxygen ionic and electronic transport to apatite-type La_{10-x}(Si,Al)₆O_{26±δ}". *J. Solid State Chem.* **178**, 2050-2061 (2005).
- ¹⁹² E.M Rabinovich. "Review. Preparation of glass by sintering". *J. Mater. Sci.* **20**, 4259-4297 (1985).
- ¹⁹³ H.S. Kim, J. Young So. "Microstructure control of sintered glass-ceramic in silicate system". *J. Ceram. Proc. Res.* **1** (2), 96-101 (2000).
- ¹⁹⁴ R.W. Hopper, D.R Uhlmann. "On diffusive creep and viscous-flow". *Mater. Sci. Eng.* **15** (2-3), 137-144 (1974).
- ¹⁹⁵ M.N. Rahaman, L.C. De Jongue, G.W. Scherer, R.J. Brook. "Creep and densification during sintering of glass powder compacts". *J.Am.Ceram.Soc.* **70** (10), 766-774 (1987).
- ¹⁹⁶ M.N. Rahaman, L.C. De Jongue. "Sintering of spherical glass powder under a uniaxial stress". *J.Am.Ceram.Soc.* **73** (3), 707-712 (1990).
- ¹⁹⁷ A. Jagota. "Isotropic constitutive model for sintering particle packings". *J.Am.Ceram.Soc.* **73**, 2266-2273 (1990).
- ¹⁹⁸ A.R. Bocaccini. "Viscous sintering of non-spherical borosilicate-glass powder". *Glastech. Ver.* **65** (3), 73-78 (1992).
- ¹⁹⁹ A.R. Bocaccini. "Anisotropic densification during sintering of glass powder compacts". *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 943-945 (1993).

- ²⁰⁰ A.R. Bocaccini. "Use of heating microscopy in sintering studies". *European microscopy and analysis* **9-10** (1997).
- ²⁰¹ M.J. Pascual, A. Durán, L. Pascual. "Sintering process of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". *J. Non-Cryst. Solids.* **306**, 58-69 (2002).
- ²⁰² A.R. Bocaccini. "Anisotropic shrinkage of barium magnesium aluminosilicate glass powder compacts during sintering", *Mat. Lett.* **24**, 199-205 (1995).
- ²⁰³ J. Frenkel. *J. Phys.* **9** (5) 385 (1945).
- ²⁰⁴ J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth. *Proc. Phys. Soc.* **62** (12B), 838-852 (1949).
- ²⁰⁵ G.W. Scherer. "Sintering of low-density glasses. 1. Theory". *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (5-6), 236-239 (1977).
- ²⁰⁶ M.O. Prado, E.D. Zanotto, R. Müller. "Model for sintering polydispersed glass particles". *J. Non-Cryst. Solids.* **279**, 169-178 (2001).
- ²⁰⁷ M.O. Prado, E.D. Zanotto. "Glass sintering with concurrent crystallization". *C.R. Chimie* **5**, 773-786 (2002).
- ²⁰⁸ E.D. Zanotto, M.O. Prado. "Isothermal sintering with concurrent crystallization of monodispersed and polydispersed glass particles. Part 1". *Phys. Chem. Glasses* **42** (3), 191-198 (2001).
- ²⁰⁹ M.O. Prado, C. Fredericci, E.D. Zanotto. "Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads". *J. Non-Cryst. Solids.* **331**, 157-167 (2003).
- ²¹⁰ M.B. Volf. "Mathematical approach to glass". Claredon Press (Oxford) 1950.
- ²¹¹ A. Dietzel. "Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten". *Z. Elektrochem.* **48**, 9-23 (1942).
- ²¹² W. Li, K. Hasriska, M. Seabaugh, S. Swartz, J. Lannutti. "Curvature in solid oxide fuel cells". *J. Power Sources* **138** (1-2), 145-155 (2004).
- ²¹³ P.C. Panda, R. Raj. "Sintering and crystallization of glass at constant heating rates". *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (8), 1564-66 (1989).
- ²¹⁴ P.C. Panda, W. Morris Mobley, R. Raj. "Effect of the heating rate on the relative rates of sintering and crystallization in glass". *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (12), 2361-64 (1989).
- ²¹⁵ W. Hölland, G. Beall. "Glass ceramic technology". The American Ceramic Society. Ohio 2002.
- ²¹⁶ J.M. Rincón. "Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses". *Poym. Plast. Technol. Eng.* **3**, 309-357 (1992).
- ²¹⁷ G. Partridge. "An overview of glass-ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications". *Glass Technol.* **35**, 116-127 (1994)
- ²¹⁸ T. Manfredi, G.C. Pellacani, J.M. Rincón. "Glass-ceramics: fundamentals and applications". Mucchi Editore, Modena 1997.

- ²¹⁹ J.M. Rincón, M. Romero. "Materiales Vitrocerámicos Sinterizados". En *Materiales Inorgánicos en la Construcción para el siglo XXI*. Universidad Miguel Hernández y CSIC. Elche, 2001 95-99.
- ²²⁰ G. Partridge, C.A. Elyard, M.I. Budd, "Glasses and Glass-Ceramics". Chapman and Hall. New York, 1991 p. 119.
- ²²¹ I.W. Donald. "The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC". *J. Mater. Sci.* **30**, 904-905 (1995)
- ²²² Y.M. Sung. "The effect of additives on the crystallisation and sintering of $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ". *J. Mater. Sci.* **31**, 5421-5427 (1996).
- ²²³ X.J. Xu, C.S. Ray, D.E. Day. "Nucleation and Crystallisation of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal Analysis". *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (5), 909-14 (1991).
- ²²⁴ N. Jiang, J. Silcox. "Observation of reaction zones at chromium/oxide glass interfaces", *J. Appl. Phys.* **87** (8), 3768-3776 (2000).
- ²²⁵ P. Batfalsky, V.A.C. Haanappel, J. Malzbender. "Chemical interaction between glass-ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks". *J. Power Sources* **155** (2), 128-137 (2006).
- ²²⁶ C.S. Ray, D.E. Day. "Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformation". *Thermochim. Acta* **280-281**, 163-174 (1996).
- ²²⁷ R.L. Thakur, S. Thiagarajan. "Studies in catalyzed crystallisation of glasses: a DTA method". *Glass and Ceramic Bull.* **13**, 33 -40 (1966).
- ²²⁸ A. Marotta, A.Buri, F. Branda. "Nucleation in glass and differential thermal análisis". *J. Mater. Sci.* **16** (2), 341-344 (1981).
- ²²⁹ J.A. Augis, J.F. Bennet. "Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method". *J. Thermal. Anal.* **13** (2), 283-292 (1978).
- ²³⁰ K.F. Kelton, "Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry", *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (9), 2449-2452 (1992).
- ²³¹ M.C. Weinberg. "Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations". *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (8), 1905-1909 (1991).
- ²³² H.E. Kissinger. "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis". *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **57** (4), 217-221 (1956).
- ²³³ T. Ozawa. "Kinetics of nonisothermal crystallization". *Polymer* **12**, 150-158 (1971).
- ²³⁴ K. Matusita, S. Sakka. "Kinetic study on crystallization of glass by DTA-criterion on application of kissinger plot". *J. Non-Cryst. Solids.* **38-39**, 741-746 (1980).
- ²³⁵ I.W. Donald. "Crystallisation kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC". *J. Non-Cryst. Solids.* **345-346**, 120-126 (2004).
- ²³⁶ N.P. Bansal, M.J. Hyatt. "Crystallization kinetics of $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ". *J. Mater. Res.* **4**, 1257-1265 (1989).
- ²³⁷ M.J. Hyaat, N.P. Bansal. "Cristal growth kinetics in $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ and $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ". *J. Mater. Sci.* **31**, 172-184 (1996).

- ²³⁸ N. Lahl, K. Singh, L. Singheiser, K. Hilpert, D. Bahadur. "Crystallisation kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A = Ba, Ca, Mg)". *J. Mater. Sci.* **35**, 3089-96 (2000).
- ²³⁹ C. Lara, M.J. Pascual, A. Durán, "Sellos vítreos y vitrocerámicos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **42** (3), 133-143 (2003).
- ²⁴⁰ S.C. Kunz, R E. Loehman. "Thermal Expansion Mismatch Produced by Interfacial Reactions in Glass-Ceramic to Metal Seals". *Adv. Ceram. Mater.* **2** (1), 69-73 (1987).
- ²⁴¹ K. Huang, P. Hou, J. Goodenough. "Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics* **129**, 237-250 (2000).
- ²⁴² W.Z. Zhu, S.C. Deevi. "Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance". *Mater. Res. Bull.* **38**, 957-972 (2003).
- ²⁴³ W.Z. Zhu, S.C. Deevi. "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells". *Mater. Sci. Eng.* **A348**, 227-243 (2003).
- ²⁴⁴ V.A.C. Haanappel, V. Shemet, I.C. Vinke, S.M. Gross, T.H. Koppitz, W.J. Quadackers. "Evaluation of the suitability of various glass sealant-alloy combinations under SOFC stack conditions". *J. Mater. Sci.* **40**, 1583-1592 (2005).
- ²⁴⁵ V.A.C. Haanappel, V. Shemet, S.M. Gross, T.H. Koppitz, N.H. Menzler, M. Zahid, W.J. Quadackers. "Behaviour of various glass-ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions". *J. Power Sources* **150**, 86-100 (2005).
- ²⁴⁶ Z. Yang, K. Meinhardt, J. Stevenson. "Chemical compatibility of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with the ferritic stainless steel interconnect in SOFCs". *J. Electrochem. Soc.* **150** (8), A1095-A1101 (2003).
- ²⁴⁷ N.H. Menzler, D. Sebold, M. Zahid, S. Gross, T. Koppitz. "Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass-ceramic sealant in various atmospheres". *J. Power Sources* **152** (1), 156-167 (2005).
- ²⁴⁸ T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya. "Reaction of SOFC components with sealing materials". *Denki Kagaku* **61** (7), 760-762 (1993).
- ²⁴⁹ N. Lahl, D. Bahadur, K. Singh, L. Singheiser, K. Hilpert. "Chemical interactions between aluminosilicate base sealants and the components on the anode side of solid oxide fuel cells". *J. Electrochem. Soc.* **149** (5), A607-A614 (2002).
- ²⁵⁰ Z. Yang, K. Scout, D. Paxton, J. Stevenson. "Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications". *J. Electrochem. Soc.* **150** (9), A1188-A1201 (2003).
- ²⁵¹ P. Kofstad, R. Bredesen. "High temperature corrosion in SOFC environments". *Solid State Ionics* **52**, 69-77 (1992).