

# **ANEXOS**

## Tabla de contenido de los anexos

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

## A1. Abreviaturas

AFC: Alkaline Fuel Cell (Pila de combustible alcalina)

ASTM: American Society for Testing Materials

CET: Coeficiente de Expansión Térmica

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

EDX: Energy-dispersive X-ray (Dispersión de energía de rayos-X)

EVD: Electrochemical Vapor Deposition (Deposición electroquímica en fase vapor)

HV: Vickers Hardness (Dureza Vickers)

ICMA: Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

LSM: Lanthanum Strontium Manganite (Manganita dopada con lantano y estroncio)

LST: Lanthanum Strontium Titanate (Titanato dopado con lantano y estroncio)

MCFC: Molten Carbonates Fuel Cell (Pila de combustible de carbonatos fundidos)

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell (Pila de combustible de ácido fosfórico)

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Pila de combustible de membrana de intercambio protónico)

PSZ: Partially Stabilized Zirconia (Circona parcialmente estabilizada)

PVA: Polyvinyl alcohol

SEM: Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido)

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (Pila de combustible de óxido sólido)

SSZ: Scandia Stabilized Zirconia (circona estabilizada con escandia)

YSZ: Yttria Stabilized Zirconia (Circona estabilizada con itria)

## A2. Técnicas experimentales

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto.

### A2.1 Microscopía electrónica de barrido

En esta técnica se proyecta un haz de electrones focalizados sobre la muestra mediante un sistema formado por un cañón de electrones y una serie de lentes electromagnéticas.

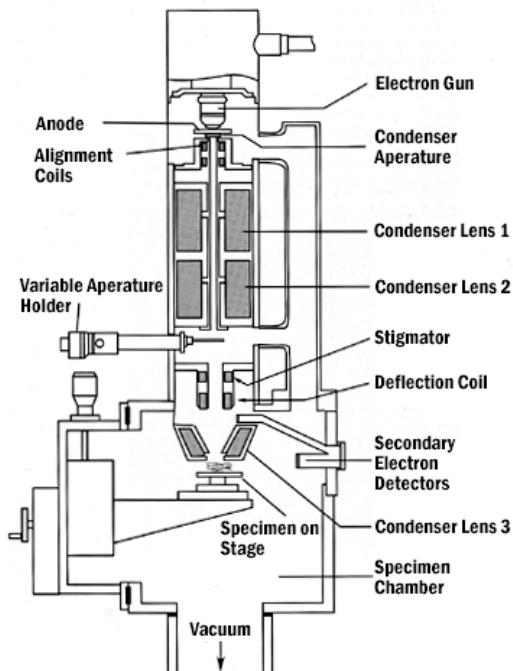


Figura A.1: Diagrama de un SEM

Este haz interactúa con la región de la muestra próxima a la superficie y se generan una serie de señales que pueden ser recogidas mediante detectores, principalmente tres.

Entre ellas están los electrones dispersados inelásticamente, o electrones secundarios, que constituyen una señal que nos proporciona información de la morfología de la muestra mediante una imagen con gran profundidad de campo. El punto será más brillante cuanto más orientado hacia el detector se encuentre, ya que una fracción mayor de los electrones dispersados incidirá sobre el detector.

Otra parte de los electrones sufre una dispersión elástica y son retrodispersados, este fenómeno ocurre más cuanto más alto sea el número atómico en la región afectada, por tanto obtenemos una imagen con contraste entre zonas con diferente número atómico.

Por último el haz de electrones impulsa en los átomos sobre los que incide un mecanismo de excitación – relajación que genera a su vez una emisión de rayos X. Esta emisión es característica de cada átomo, por lo que esta señal nos proporciona información detallada sobre la composición de la muestra y se utiliza para realizar microanálisis.

## A2.2 Microdureza

La dureza es una propiedad mecánica de los materiales que mide la dificultad para rayarlo o crear marcas en su superficie. Existe una correlación entre la dureza y la resistencia mecánica del material, por lo que se suelen utilizar estos ensayos como medida indirecta de esta por ser más económicos y sencillos que los ensayos de tracción.

Existen un gran número de escalas distintas de dureza, cada una resultado de un ensayo distinto. En este proyecto trabajamos con dureza Vickers, que se caracteriza por la indentación de la muestra con un diamante de forma piramidal de base cuadrada, con ángulos entre las caras de  $136^\circ 00'$ . Sobre este indentador se aplica una carga determinada, durante un tiempo determinado y posteriormente se mide la huella impresa en la muestra. A partir de esta medida se calcula la dureza Vickers (HV), que se expresa como  $xxHVyy/zz$ , donde  $xx$  es el valor de dureza calculado y  $yy$  la carga aplicada y  $zz$  el tiempo de aplicación. De acuerdo con la norma<sup>5</sup> si no se mencionan los términos de carga y tiempo se entiende que han sido realizados en las condiciones especificadas, en este caso 1 kgf de carga y  $15\pm2$ s de aplicación.

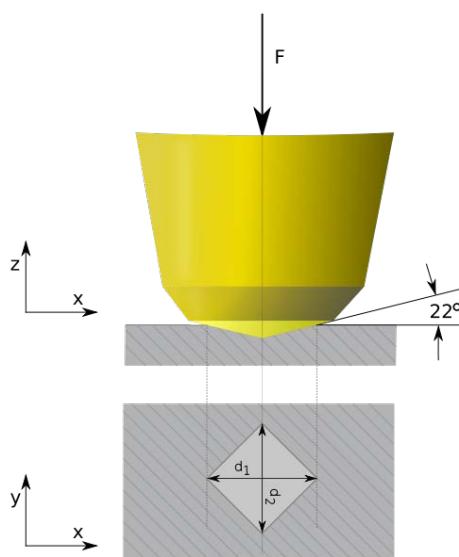


Figura A.2: Esquema del ensayo Vickers

En la figura A.2 se presenta un diagrama del ensayo con el indentador arriba y la huella abajo. Las diagonales de la proyección de la huella en el plano observado se miden y se denominan  $d_1$  y  $d_2$ .

En el caso de la microdureza la penetración se realiza con un indentador menor y con cargas mucho menores, pero los cálculos se realizan de manera totalmente análoga.

La dureza Vickers en unidades del SI se calcula como:

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{0,8191 F}{d^2}$$

Donde F es la fuerza aplicada en newtons y d es el promedio de d1 y d2 en milímetros.

### A2.3 Dilatometría

La dilatometría es una técnica que permite observar los cambios dimensionales que experimenta una muestra durante un proceso físico o químico. Normalmente consta de un horno con control de temperatura, un sistema de refrigeración y una serie de sensores, generalmente uno de temperatura y otro que permita medir el cambio en volumen de la muestra. Los sistemas más utilizados a este efecto son los capacitivos, láser, ópticos y galgas extensiométricas.

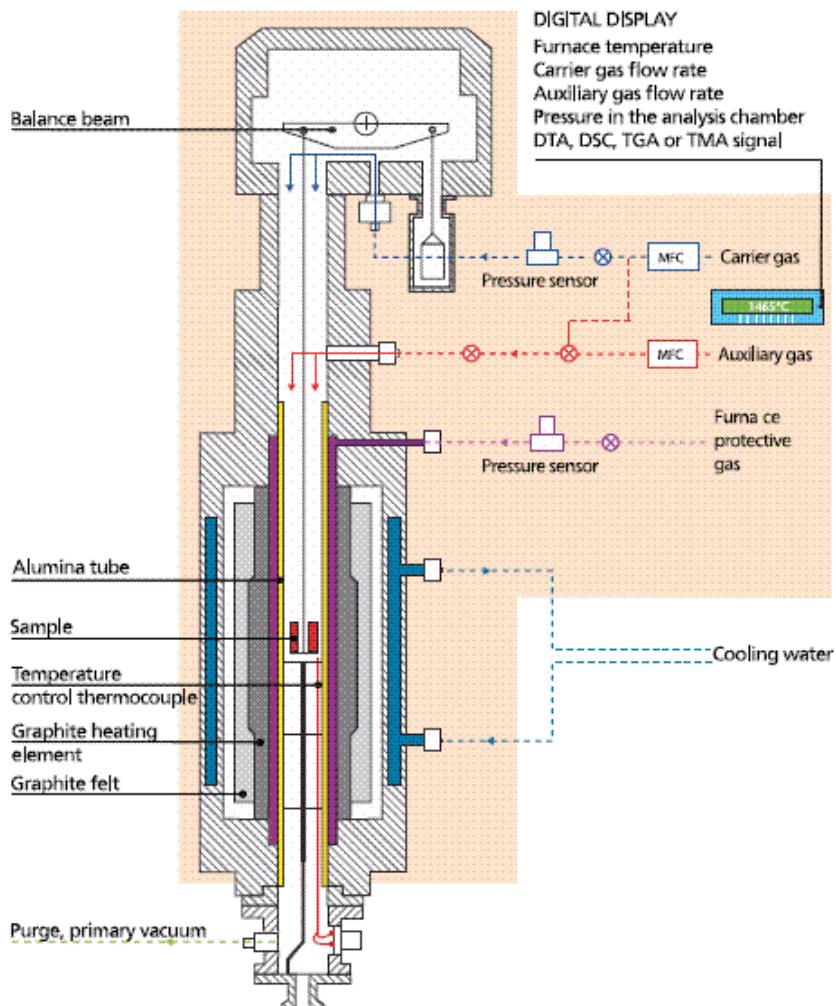


Figura A.3: Esquema de un dilatómetro

El dilatómetro utilizado en estos experimentos es del último tipo. Incorpora un palpador que aplica una carga vertical sobre la muestra y transmite la deformación que sufre a una galga que lo cuantifica. En función de esta deformación  $\Delta L$  y de la longitud inicial de la muestra  $L_0$  pueden calcularse parámetros de interés como el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , según la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} = \frac{1}{L_0} \frac{L_T - L_0}{T - T_0}$$

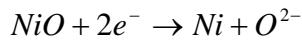
### A3. Cálculo de la composición

A partir de la composición propuesta (en volumen: 25% Ni, 25% YSZ y 50% poro) como campo de estudio del proyecto es necesario realizar unos sencillos cálculos para conocer las masas de los materiales a utilizar. A continuación se presenta una tabla con datos referentes a los materiales utilizados.

DATOS		
$\rho_{\text{Ni}}$	8.908	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{NiO}}$	6.96	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{YSZ}}$	5.9	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{3YSZ}}$	6.1	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{Maizena}}$	1.5	$\text{g}/\text{cm}^3$
$M_{\text{Ni}}$	58.71	$\text{g}/\text{mol}$
$M_{\text{NiO}}$	74.71	$\text{g}/\text{mol}$
$M_{\text{YSZ}}$	131,43	$\text{g}/\text{mol}$
$M_{\text{3YSZ}}$	126,30	$\text{g}/\text{mol}$

Tabla A.1: Datos de los materiales

Es necesario considerar que se parte de níquel en forma de óxido que posteriormente se va a reducir, con una correspondiente contracción volumétrica. La semirreacción de reducción del óxido de níquel es mol a mol:



Por simplicidad de cálculo se toma una base de cálculo de 100  $\text{cm}^3$  de muestra.

Si se desea obtener 25  $\text{cm}^3$  de Ni, esto se relaciona con la masa de Ni mediante su densidad, resultando en 222,7 g Ni. Mediante la masa molar, podemos calcular que esto equivale a 3,793 moles de Ni.

Como se ha visto en la reacción esto indica que han de añadirse 3,793 moles de NiO, a partir de su masa molar esto resulta en **283,4 g de NiO**. Esto se relaciona mediante su densidad con un volumen de 40,72  $\text{cm}^3$ .

Para calcular la cantidad de formador de poro a añadir es necesario saber qué cantidad de poro va a formarse durante la reducción de NiO a Ni. Esto es el resultante del volumen que ocupan los 3,793 moles de NiO menos el de la misma cantidad de moles de Ni, que resulta en 15,72  $\text{cm}^3$  de poro formados.

La cantidad de formador de poro necesario, es el que ocupe un volumen de 50  $\text{cm}^3$  menos el volumen que se formará durante la reducción y que acaba de ser calculado. Esto resulta en 34.28  $\text{cm}^3$  de formador de poro. El formador de poro utilizado es almidón de maíz (Maizena), por los buenos resultados que ha dado en otros trabajos del grupo. Un volumen de 34,28  $\text{cm}^3$  corresponde a **51,42 g de Maizena**.

Los cálculos realizados hasta este punto son aplicables a todas las muestras, pero las masas de 8YSZ y 3YSZ a añadir a cada muestra requieren cálculos individuales para cada muestra.

El procedimiento seguido en cada caso es el de calcular la densidad resultante de la mezcla de 3YSZ y 8YSZ deseada. A su vez se ha calculado la fracción másica de cada tipo de YSZ para cada caso. La siguiente tabla muestra las densidades calculadas, así como las fracciones másicas.

COMPOSICIÓN MÁSICA DE LA FASE CIRCONA			
Referencia	$\rho_{mezcla}$ (g/cm <sup>3</sup> )	% 8YSZ	% 3YSZ
M1	5.9	100%	0%
M2	6.1	0%	100%
M3	5.91	95.18%	4.82%
M4	5.92	90.35%	9.65%
M5	5.95	75.74%	24.26%
M6	6	50.99%	49.01%

Tabla A.2: Composición másica de la fase circona

Siguiendo con la base de cálculo de los 100 cm<sup>3</sup>, los 25 cm<sup>3</sup> de la fase de circona se relacionan con la masa de la fase con la densidad de la mezcla, y las proporciones de los dos componentes de la fase mediante la fracción en masa. La Tabla A.3 muestra las masas de cada componente necesarias para fabricar 100 cm<sup>3</sup> de cada muestra.

MASAS DE CADA COMPONENTE PARA 100 cm <sup>3</sup> EN g					
Referencia	$m_{YSZ, total}$	$m_{8YSZ}$	$m_{3YSZ}$	$m_{NiO}$	$m_{Maizena}$
M1	147.5	<b>147.5</b>	<b>0.00</b>	<b>283.39</b>	<b>51.42</b>
M2	152.5	<b>0</b>	<b>152.5</b>	<b>283.39</b>	<b>51.42</b>
M3	147.73	<b>140.62</b>	<b>7.11</b>	<b>283.39</b>	<b>51.42</b>
M4	147.97	<b>133.69</b>	<b>14.28</b>	<b>283.39</b>	<b>51.42</b>
M5	148.68	<b>112.61</b>	<b>36.07</b>	<b>283.39</b>	<b>51.42</b>
M6	149.91	<b>76.45</b>	<b>73.46</b>	<b>283.39</b>	<b>51.42</b>

Tabla A.3: Composición másica de las muestras para 100 cm<sup>3</sup>

Una vez tenemos calculadas todas las masas podemos calcular la fracción en masa de cada componente y esta será aplicable a cualquier masa de muestra. Las fracciones en masa se muestran en la Tabla A.4.

FRACCIONES EN MASA DE LOS COMPONENTES				
Referencia	8YSZ	3YSZ	NiO	Maizena
M1	30.58%	0.00%	58.76%	10.66%
M2	0.00%	31.29%	58.15%	10.55%
M3	29.14%	1.47%	58.73%	10.66%
M4	27.69%	2.96%	58.70%	10.65%
M5	23.29%	7.46%	58.61%	10.64%
M6	15.77%	15.16%	58.46%	10.61%

Tabla A.4: Fracciones en masa de los componentes

#### A4. Tamaños de partícula

Las medidas que se presentan a continuación fueron realizadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio (Madrid) utilizando un analizador de partículas láser de la marca MALVERN. En ellas se realizó una granulometría del polvo de NiO antes y después de la molienda, para determinar la eficacia de esta.

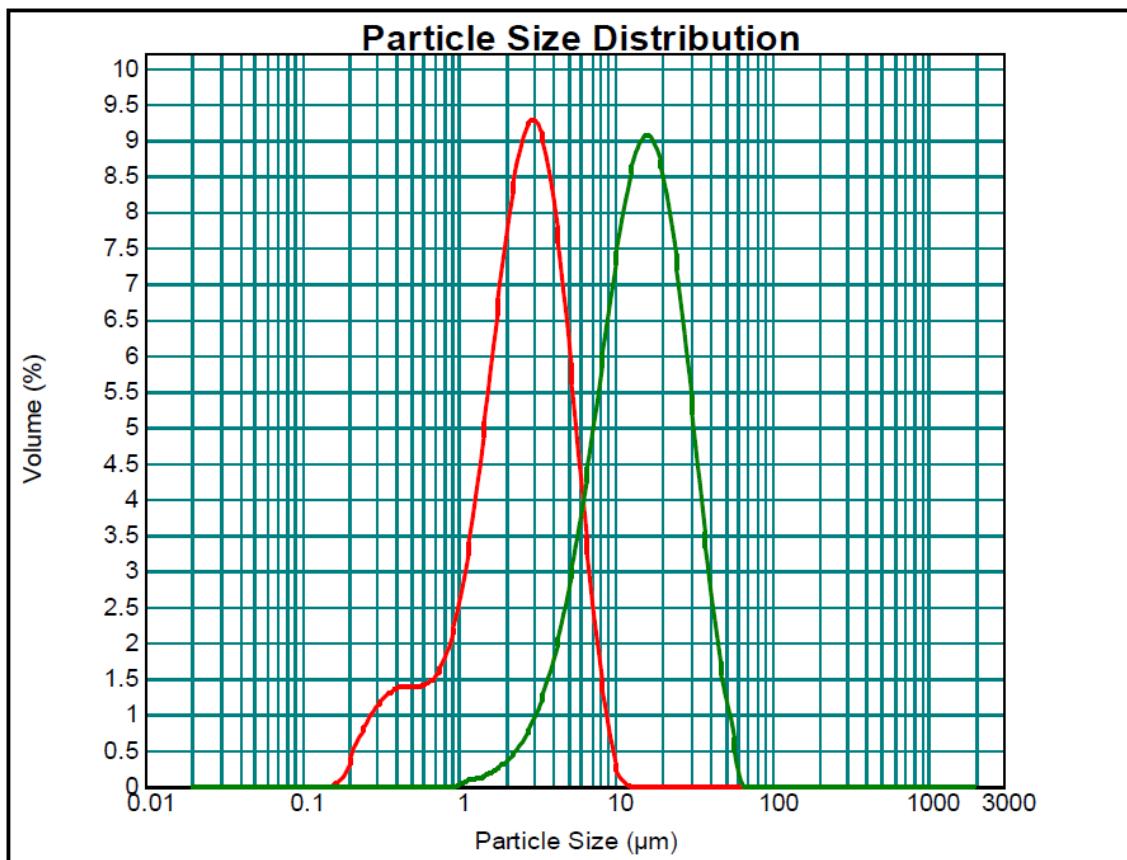


Figura A.4: Distribución de tamaño de partícula

La Figura A.4 muestra en verde la distribución de tamaño de partícula antes del molido y en rojo después. El análisis matemático de estas medidas calculó un diámetro medio en volumen de 16,898  $\mu\text{m}$  antes del molido y de 2,899  $\mu\text{m}$  después.

En otros trabajos del grupo<sup>4</sup> se ha medido que el diámetro medio de partícula  $dP_{50}$  para la 8YSZ-YS está próximo a 1.02  $\mu\text{m}$ .

Por lo que podemos concluir que un molido más efectivo del NiO podría mejorar su posterior sinterización, no obstante los tamaños tras el molido son del mismo orden que los de la YSZ.

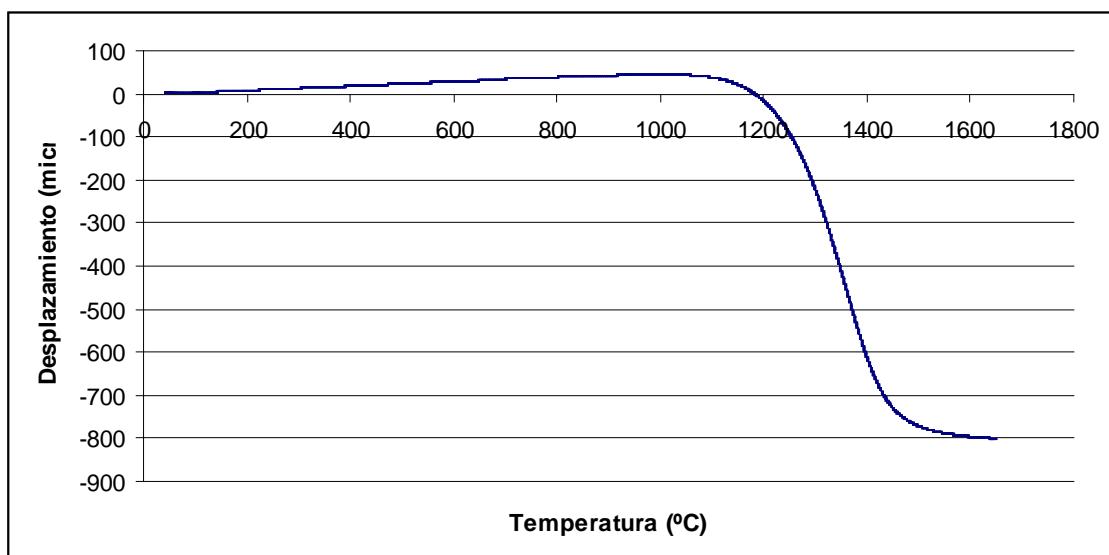
## A5. Proceso de prensado isostático en frío

- En primer lugar resulta conveniente la adición de un agente aglomerante para favorecer la compactación del polvo. En este caso se usa alcohol de polivinilo (PVA), que se incorpora a la muestra por medio de una disolución del 3% en agua. La adición del aglomerante es un proceso lento ya que requiere de un mezclado con mucho movimiento y muy lentamente a fin de evitar que se formen grumos y conseguir que el aglomerante se reparta de forma homogénea por toda la muestra. Por este motivo el mezclado se lleva a cabo en un mortero de ágata gota a gota. Se realizaron pruebas a fin de determinar la cantidad óptima de aglomerante a añadir y se concluyó que es conveniente añadir aproximadamente 1 gota de disolución de PVA por cada gramo de muestra.
- Tras la adición del agente aglomerante es necesario llevar a cabo un proceso de secado para evaporar el agua que se ha incorporado a la muestra. Se observó que en los casos en los que no se realizaba este secado, había una probabilidad de fallo en la compactación mucho mayor. Para este paso se deja el polvo unas 3h a 50-60°C en la estufa o 24h al aire. Tras el secado se observa una gran diferencia en la textura del polvo y es recomendable moler con el mortero una vez más.
- Para la preparación del molde se corta un tubo de la longitud deseada y se le coloca un tapón de latón en uno de los extremos. Se usa teflón para mejorar el sellado entre el tapón y el tubo y finalmente se fija con una brida de plástico. También es conveniente situar teflón entre el látex y la brida para evitar que ésta pueda llegar a dañar la funda si se aprieta demasiado.
- A este molde se le coloca una camisa metálica perforada para que mantenga la forma de barra deseada. Se coloca un embudo de plástico en el extremo libre para facilitar el llenado con el polvo de la muestra.
- El llenado se realiza mediante una espátula mientras se golpea suavemente el molde contra la mesa. Esto se hace para ayudar a que no queden espacios vacíos y favorecer así el empaquetamiento de los polvos.
- Una vez lleno todo el tubo, se procede a colocar el tapón restante en el extremo libre de manera análoga al primer tapón.
- Una vez convenientemente sellado el cartucho se procede a su prensado mediante una prensa isostática. Para ello, se introduce la muestra en una cesta que se coloca dentro de la vasija de presión de la prensa. Se rellena la vasija hasta el límite indicado con fluido para prensado en caso de ser necesario. Se coloca el tapón de la vasija procurando evacuar todo el aire que pueda quedar entre este y el fluido. Posteriormente la vasija se coloca en la prensa y se ajusta el pistón manualmente para que apoye sobre el tapón.

- Se procede a la presurización de la vasija manualmente mediante una bomba de aceite. Se aplican 11 toneladas sobre el tapón de la vasija, que se traducen en una presión de 200 MPa en el interior de esta. Esta presión se mantiene durante 5 minutos y posteriormente se procede a la despresurización de la vasija abriendo muy lentamente la válvula de retorno de aceite de la bomba.
- Una vez bajada la presión se recupera el cartucho de la cesta de la vasija y se procede a su desmolde. Para ello se cortan las bridas de plástico, se retiran los tapones y se empuja la muestra desde uno de los lados con una varilla metálica que actúa como émbolo. Este paso es crítico, ya que la muestra se encuentra en un estado denominado *en verde* en el que es extremadamente frágil. Adicionalmente, es frecuente que el prensado no tenga éxito y la compactación sea deficiente, lo que genera una serie de grietas en la muestra que pueden hacerla inservible. Hubo que repetir un gran número de barras hasta llegar a obtener unas muestras de una calidad satisfactoria.
- Una vez obtenida la barra del material en verde se procede a la etapa de sinterizado.

#### **A6. Determinación de la temperatura óptima de sinterización**

Se realizaron ensayos de dilatometría sobre dos muestras, una de 8YSZ – YS y la otra de 3YSZ – YS. Las muestras fueron realizadas por el mismo proceso de prensado isostático en frío descrito en el cuerpo de la memoria. Los ensayos consistieron en una rampa desde temperatura ambiente hasta 1650 °C a razón de 4 °C/min, durante la cual se medía la velocidad de contracción del material en tiempo real. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras A.5 y A.6.



*Figura A.5: Contracción frente a temperatura para la 8YSZ –YS*

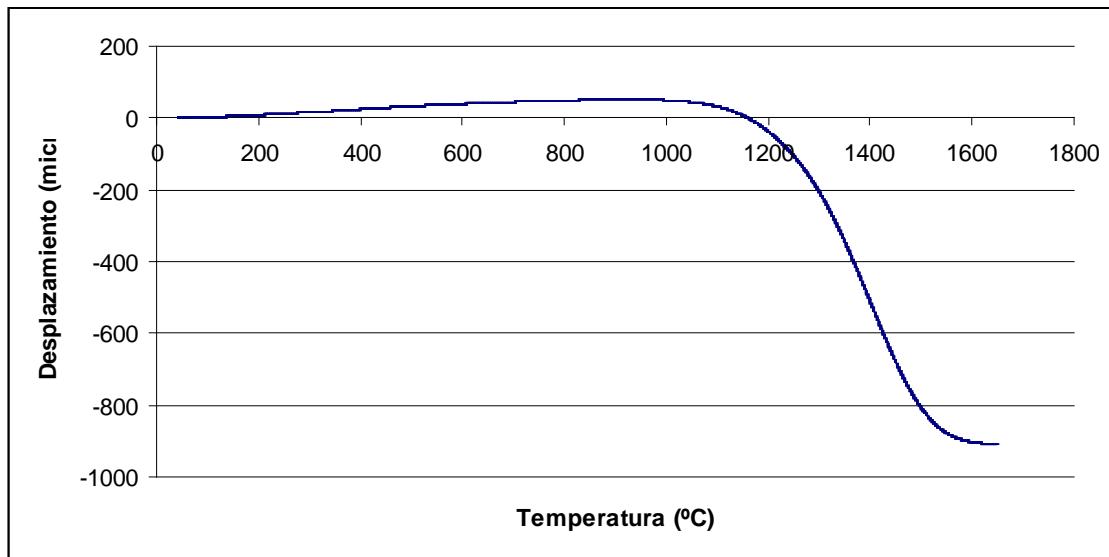


Figura A.6: Contracción frente a temperatura para la 3YSZ –YS

El posterior tratamiento de los datos permite calcular la derivada del desplazamiento registrado frente a la temperatura. Este valor corresponde a la velocidad de contracción durante la sinterización. El máximo (en valor absoluto) de esta velocidad corresponde a la temperatura a la cual la sinterización es óptima. En base a estos experimentos, la temperatura óptima de sinterización es 1359 °C para la 8YSZ-YS y 1404 °C para la 3YSZ – YS, como se muestra en las figuras siguientes.

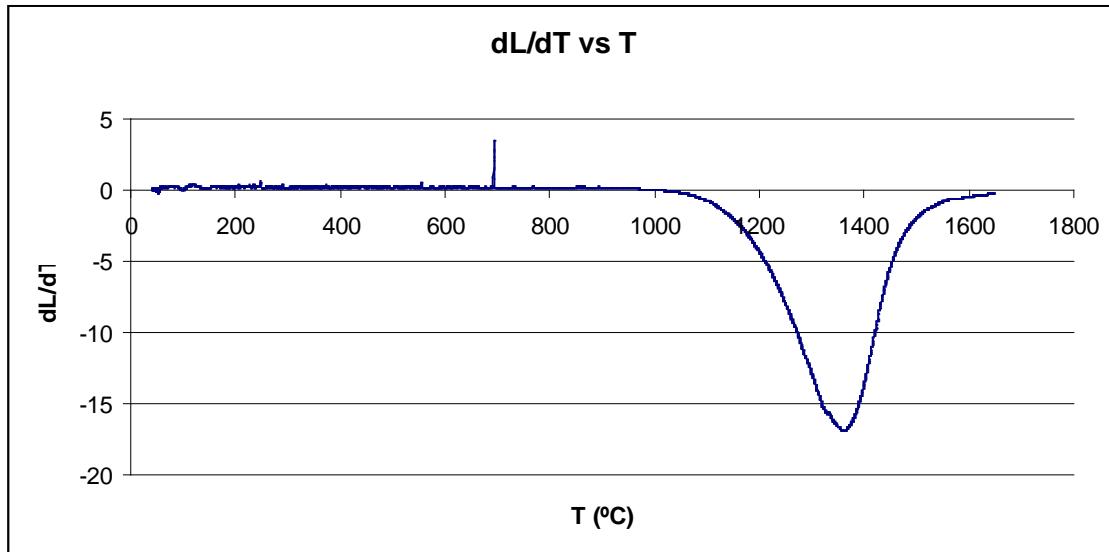


Figura A.7: Velocidad de contracción frente a  $T$  para la 8YSZ – YS.

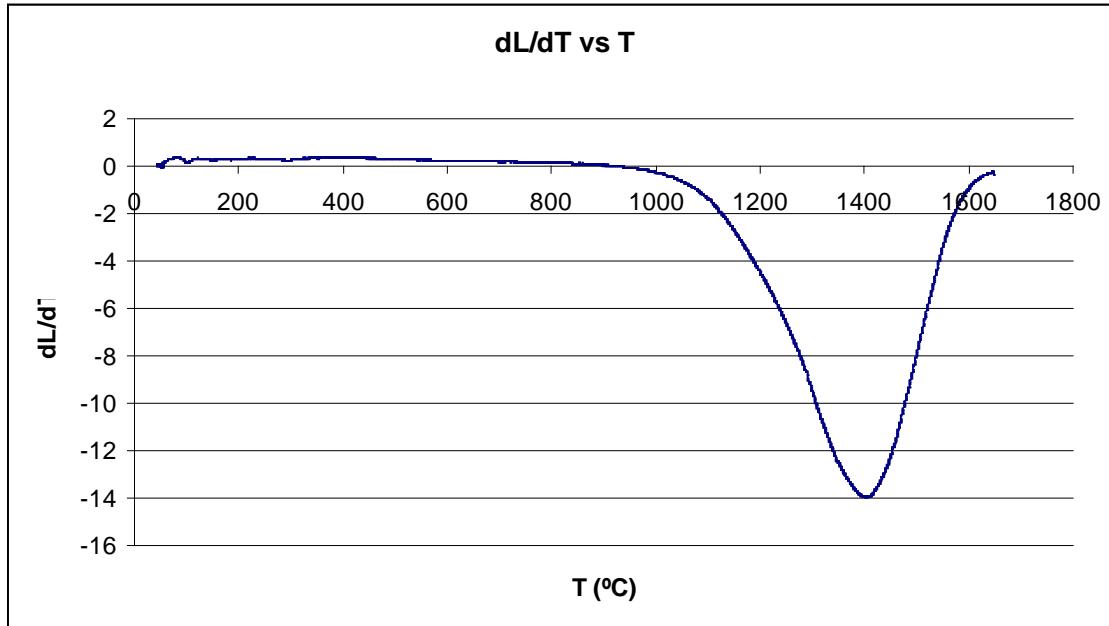


Figura A.8: Velocidad de contracción frente a  $T$  para la 3YSZ – YS.

#### A7. *Masas y medidas de las muestras tras el sinterizado*

Por las características del sistema de prensado, la geometría de las muestras no es perfectamente cilíndrica, sino que presenta una sección achatada, de la que pueden medirse dos radios distintos. Para la estimación del volumen de las muestras se utilizó una aproximación de la sección a una elipse:

$$S = \pi * a * b$$

Donde  $a$  y  $b$  son los radios mayor y menor de la elipse respectivamente. Por lo que el volumen de la muestra queda:

$$V = \pi * a * b * L$$

MUESTRAS SINTERIZADAS		MASA	/g						
COMPOSICIÓN		_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
M1	0%	0.1795	0.2007	0.1645	0.1544	0.1395	0.1454	0.1499	0.123
M3	5%	0.2622	0.2362	0.161	0.2615	0.2966	0.2291	0.1812	0.1988
M4	10%	0.1734	0.1799	0.2449	0.2105	0.2169	0.1991	0.1301	0.2626
M5	25%	0.1928	0.2005	0.1855	0.1822	0.1826	0.184	0.1675	0.2988
M6	50%	0.236	0.1945	0.1869	0.1824	0.1952	0.1374	0.3512	0.1538
M2	100%	0.1733	0.17	0.252	0.1664	0.165	0.1864	0.1661	0.1937
M1'	0%	0.187	0.235	0.162	-	0.22	-	0.203	0.234

MUESTRAS SINTERIZADAS		L	/mm					
COMPOSICIÓN	_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
M1	0%	4.81	5.02	3.6	3.71	3.83	3.41	3.65
M3	5%	5.85	5.44	3.85	6.41	6.8	5.63	4.51
M4	10%	4.8	4.89	6.28	5.65	6.11	5.1	3.46
M5	25%	4.65	5.14	4.62	4.63	4.6	4.59	4.27
M6	50%	5.49	4.64	4.59	4.68	5.03	3.66	8.21
M2	100%	4.9	4.78	7.3	4.85	4.69	5.47	4.72
M1'	0%	4.309	5.7	3.58		6.259		4.87
								5.61

MUESTRAS SINTERIZADAS		2a	/mm					
COMPOSICIÓN	_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
M1	0%	3.59	3.71	3.76	3.7	3.73	3.78	3.76
M3	5%	3.72	3.71	3.63	3.69	3.73	3.65	3.66
M4	10%	3.63	3.61	3.71	3.63	3.61	3.68	3.77
M5	25%	3.76	3.74	3.68	3.76	3.73	3.7	3.69
M6	50%	3.75	3.77	3.78	3.74	3.61	3.75	3.78
M2	100%	3.8	3.68	3.66	3.76	3.71	3.67	3.61
M1'	0%	3.716	3.484	3.79		3.444		3.615
								3.596

MUESTRAS SINTERIZADAS		2b	/mm					
COMPOSICIÓN	_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
M1	0%	2.9	3.08	3.19	3.13	3.04	3.34	3.51
M3	5%	3.37	3.24	3.2	3.2	3.4	3.16	3.19
M4	10%	3.03	3.07	3.2	3.22	3.09	3.11	3.29
M5	25%	3.28	3.18	3.27	3.2	3.2	3.21	3.16
M6	50%	3.14	3.41	3.25	3.17	3.27	3.22	3.59
M2	100%	3.3	3.3	3.16	3.11	3.16	3.08	3.16
M1'	0%	3.455	3.5	3.57		3.062		3.683
								3.334

Tabla A.5 Masas y medidas de las muestras tras el sinterizado

MUESTRAS SINTERIZADAS		$\rho$	g/cm <sup>3</sup>					
COMPOSICIÓN	_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
1	0%	4.57	4.46	4.85	4.58	4.09		4.34
3	5%	4.55	4.60	4.59			4.494352	4.43
4	10%	4.18	4.23	4.18	4.06	4.05		
5	25%	4.28	4.18	4.25	4.17	4.24	4.299607	4.28
6	50%		4.15	4.22	4.18			4.02
2	100%		3.73	3.80	3.74	3.82	3.840362	3.93
1'	0%	4.30	4.31	4.26		4.24		4.43
								3.99

Tabla A.6 Cálculo de la densidad de las muestras tras el sinterizado.

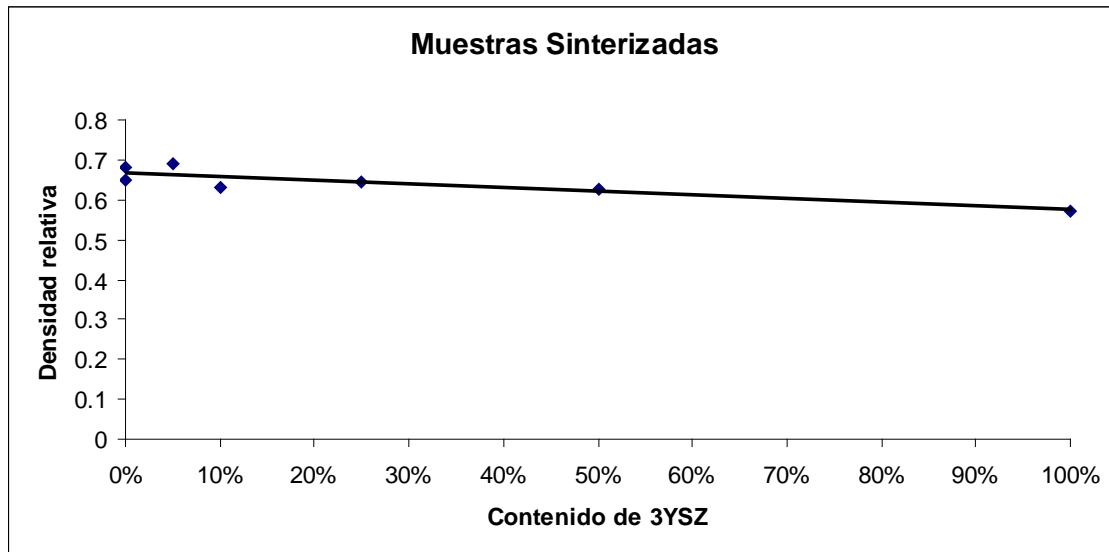
Las celdas sin contenido corresponden a muestras que por imperfecciones en su geometría se consideró que estimar su densidad por este método incurriría en un error

demasiado grande. A partir de los datos de la tabla A.6 se puede calcular las densidades promedio para las muestras de cada composición. Así como las densidades relativas.

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

*Tabla A.7 Cálculo de la densidad relativa promedio de las muestras tras el sinterizado para cada composición.*

A partir de las densidades medidas, si se grafican frente al contenido en 3YSZ puede observarse la tendencia a menor densidad a mayores contenidos de 3YSZ. Esto se explica debido a que todas las muestras fueron sinterizadas a la misma temperatura, pero se ha demostrado que la temperatura de sinterización óptima para la 3YZS es mayor que para la 8YSZ, por lo que las muestras con contenidos altos en 3YSZ han alcanzado un grado menor de sinterización.



*Figura A.9: Densidad relativa vs. composición*

### A8. *Masas y medidas de las muestras tras el tratamiento redox*

La pesada de las muestras tras la reducción nos da una medida del grado de reducción que se ha producido en las muestras. Una masa mayor que la estimada sería indicativa de la presencia de óxido de níquel que no se ha reducido. El coeficiente que relaciona las masas del material oxidado y reducido para cada composición se calculan de la manera descrita a continuación.

Tomando una base de cálculo de 100 cm<sup>3</sup>, el material reducido contiene:

$$25 \text{ cm}^3 \text{ de Ni} * 8,908 \text{ g/cm}^3 (\rho_{Ni}) = 222,7 \text{ g de Ni}$$

$$25 \text{ cm}^3 \text{ de YSZ} * 5,9 \text{ g/cm}^3 (\rho_{YSZ}) = 147,5 \text{ g de YSZ}$$

$$\text{Por lo que la masa total es: } 222,7 \text{ g} + 147,5 \text{ g} = 370,2 \text{ g}$$

Para lo que se parte de unas masas de:

$$147,5 \text{ g de YSZ, que no cambian durante la reducción}$$

$$222,7 \text{ g de Ni} / 58,71 \text{ g/mol (M}_{Ni}\text{)} * 74,71 \text{ g/mol (M}_{NiO}\text{)} = 283,4 \text{ g de NiO}$$

Ya que durante la reducción se mantienen los moles de Ni, pero no su masa.

$$\text{Esto deja una masa total de la muestra oxidada de: } 283,4 \text{ g} + 147,5 \text{ g} = 430,9 \text{ g}$$

Por lo que el cociente entre las masas de muestra reducida / oxidada es:

$$\frac{M_{\text{Reducida}}}{M_{\text{Oxidada}}} = \frac{370,2 \text{ g}}{430,9 \text{ g}} = 0,8591$$

En este ejemplo se ha calculado el coeficiente para la muestra M1, ya que se ha utilizado la densidad de la 8YSZ. Sustituyendo esta densidad por la densidad de la mezcla de 8YSZ y 3YSZ calculada en el apartado *Cálculo de la composición*, se puede calcular este coeficiente para cada composición. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Muestra	Masa YSZ (g)	Coeficiente
M1	147.50	85.91%
M3	147.73	85.92%
M4	147.97	85.93%
M5	148.68	85.95%
M6	149.91	85.99%
M2	152.50	86.08%

Tabla A.8: Coeficiente de cambio de masa durante la reducción

Las masas medidas para las muestras tras el tratamiento redox se muestran en la siguiente tabla:

MUESTRAS REDUCIDAS		MASA	/g						
COMPOSICIÓN		_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
1	0%	0.1544	0.1727	0.1413	0.1329	0.1204	0.1256	0.1289	0.1057
3	5%	0.2253	0.2031	0.1381	0.2243	0.2564	0.1984	0.1563	0.1716
4	10%	0.1487	0.1545	0.2114	0.1836	0.1894	0.176	0.1123	0.2271
5	25%	0.1655	0.1722	0.1594	0.1572	0.1585	0.1616	0.1443	0.2587
6	50%	0.1784	0.167	0.1609	0.1581	0.168	0.1184	0.3025	0.1324
2	100%	0.1492	0.1458	0.2162	0.1427	0.1421	0.161	0.143	0.1669
1'	0%	0.1604	0.2012	0.1413		0.1921		0.1758	0.2022

Tabla A.9: Masas de las muestras tras el tratamiento redox

La tabla A.10 muestra como se relacionan estos valores con los estimados mediante los coeficientes calculados en la tabla A.8. En ella se ha calculado el grado de oxidación según la ecuación:

$$\text{Grado de Oxidación} = \frac{M_{\text{medida}} - M_{\text{reducida}}}{M_{\text{oxidada}} - M_{\text{reducida}}}$$

Siendo  $M_{\text{medida}}$  las masas registradas presentes en la tabla A.9,  $M_{\text{oxidada}}$  el valor de la masa de la muestra previo al proceso (tabla A.5) y  $M_{\text{reducida}}$  la estimación de la masa para la muestra tras la reducción, resultante de multiplicar la  $M_{\text{oxidada}}$  por el coeficiente correspondiente a la muestra calculado en la tabla A.8.

MUESTRAS REDUCIDAS		GRADO OXIDACIÓN							
COMPOSICIÓN		_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8
1	0%	0.72%	0.95%	-0.13%	1.14%	2.79%	3.32%	0.54%	0.14%
3	5%	0.03%	0.45%	-1.04%	-1.05%	3.72%	4.81%	2.39%	2.81%
4	10%	-1.24%	-0.35%	2.78%	9.17%	9.89%	17.54%	2.76%	3.92%
5	25%	-0.81%	-0.48%	-0.17%	2.32%	6.04%	13.33%	1.39%	4.46%
6	50%		-0.94%	0.68%	4.89%	0.52%	1.28%	1.00%	0.66%
2	100%	0.12%	-2.24%	-2.03%	-2.29%	0.32%	2.13%	0.12%	0.63%
1'	0%	-0.99%	-2.11%	9.28%		9.96%		4.87%	3.52%

Tabla A.10: Grado de oxidación de las muestras

Durante la reducción el volumen total de la muestra permanece prácticamente constante, por lo que se utilizó las medidas de las muestras previas a la reducción para hacer una estimación de la densidad de las muestras, y de su densidad relativa. Los resultados se muestran en las tablas A.11 y A.12.

MUESTRAS REDUCIDAS		$\rho$	/g/cm <sup>3</sup>							
COMPOSICIÓN		_1	_2	_3	_4	_5	_6	_7	_8	promedio
1	0%	3.93	3.84	4.17	3.94	3.53			3.73	3.86
3	5%	3.91	3.96	3.93			3.89		3.82	3.90
4	10%	3.59	3.63	3.61	3.54	3.54				3.58
5	25%	3.68	3.59	3.65	3.59	3.68	3.78	3.69		3.67
6	50%		3.57	3.63	3.63			3.46	3.48	3.55
2	100%		3.20	3.26	3.21	3.29	3.32	3.38	3.25	3.27
1'	0%	3.69	3.69	3.72		3.71		3.45	3.83	3.68

Tabla A.11: Densidades de las muestras tras ciclos redox.

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

Tabla A.12: Densidades relativas de las muestras tras ciclos redox

### **A9. Preparación de las muestras para observación mediante SEM**

- En primer lugar es necesario cortar con disco de diamante las muestras cilíndricas transversalmente, para observar una región próxima al centro de la muestra.
- A continuación, puesto que se van a pulir las muestras, y estas presentan una gran porosidad (en torno al 50%) se realizó una infiltración con resina acrílica. Esta etapa tiene por objetivo llenar los poros de la muestra con resina que es posteriormente polimerizada. Una vez hecho esto es más fácil que la microestructura se mantenga inalterada durante el pulido. Adicionalmente se facilita un recubrimiento apropiado de la muestra al presentar esta una superficie totalmente lisa tras el pulido.

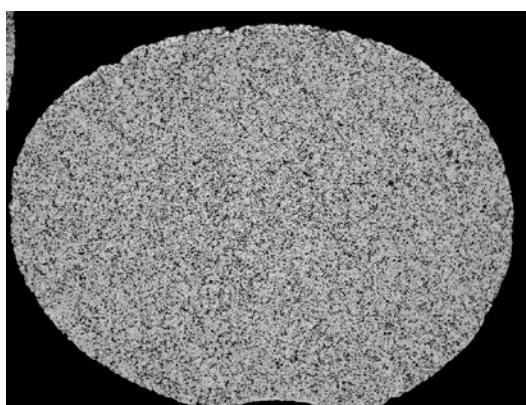
Para llevar a cabo la infiltración es necesario poner las muestras a vacío durante 1h para eliminar totalmente el aire de los poros.

Posteriormente, manteniendo el vacío es necesario sumergir las muestras en etanol. Una vez están totalmente cubiertas por el etanol se puede desconectar el vacío y se deja al etanol penetrar en los poros durante 18h.

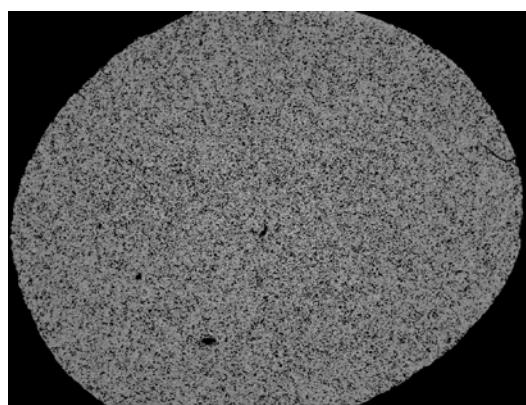
A continuación es necesario cambiar cada hora el líquido de cada muestra por una serie de disoluciones de resina acrílica en etanol de concentración creciente en condiciones de vacío. En cada cambio es necesario mantener la muestra siempre sumergida en líquido para que el aire no llene los poros. Los cambios se realizan para disoluciones de 25%, 50%, 75% y 100% resina acrílica en volumen. Finalmente se repite el último cambio con resina acrílica pura.

Por último se colocan las muestras sumergidas en líquido a 60º C en una estufa durante 12h para que polimerice.

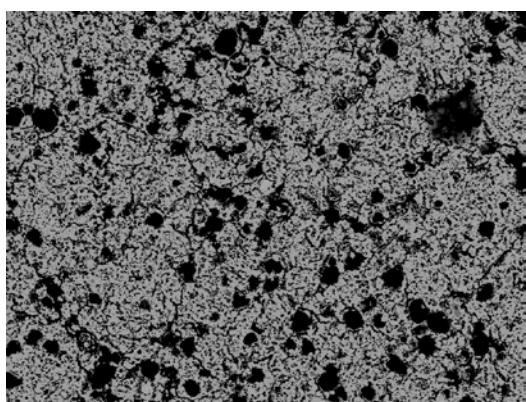
- Una vez infiltradas las muestras, éstas se embuten en un porta de resina epoxi. Para ello, las muestras se colocan ordenadamente en un molde que posteriormente se llena de resina epoxi y se deja polimerizar 12 horas.
- A continuación se llevan a cabo sucesivas etapas de devastado, seguidas por etapas de pulido. Durante estas etapas las muestras se colocan en una pulidora automática con una sucesión de papeles de pulido de carburo de silicio que barren un rango de 26 a 10 micras de tamaño de grano. A continuación se utilizan paños de pulido conjuntamente con suspensiones de diamante de 3 y 1 micra en base aceite y finalmente con sílice coloidal. Entre estas etapas es necesario lavar las muestras con detergente en un baño de ultrasonidos para eliminar los restos de partículas que pueden ocasionar rayas en etapas posteriores del pulido.
- Una vez pulidas las muestras es necesario recubrirlas con una fina película de un material conductor para su observación en el SEM. En este caso se utiliza carbono. Para ello se utiliza un equipo BALZERS en el servicio de microscopía electrónica de la Universidad de Zaragoza.

**A10. Micrografías seleccionadas**

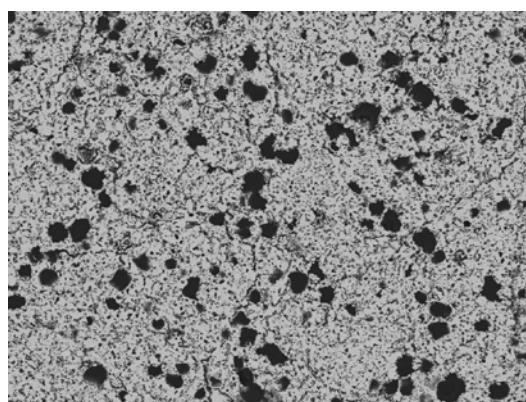
M1.1 x30



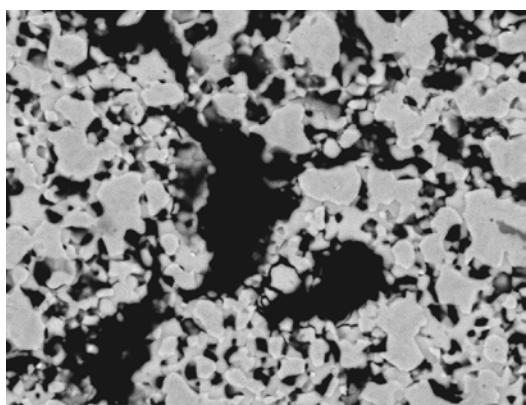
M1.4 x30



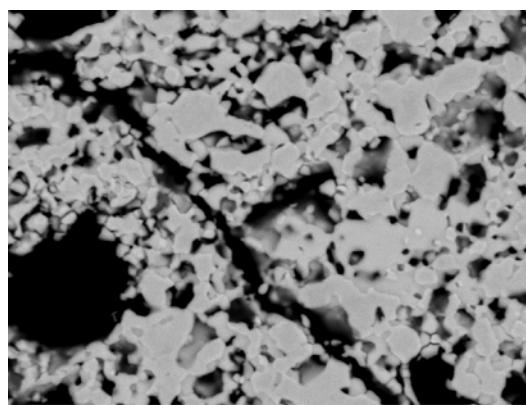
M1.1 x400



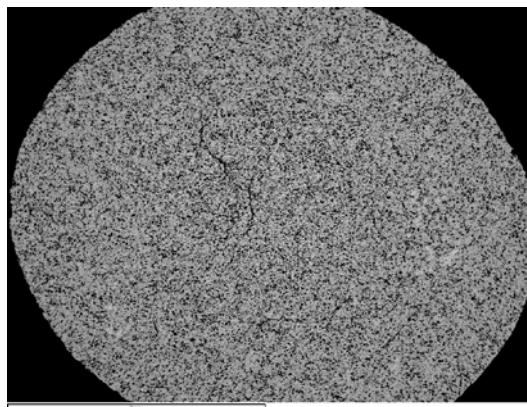
M1.4 x400



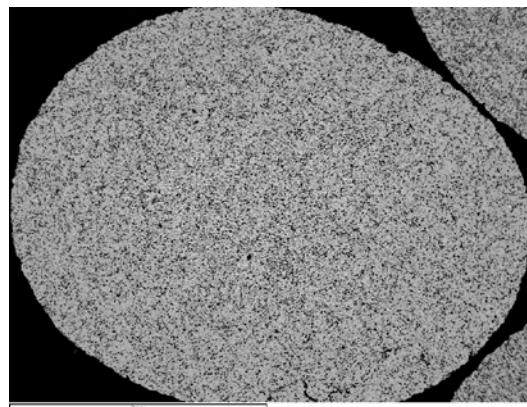
M1.1 x3500



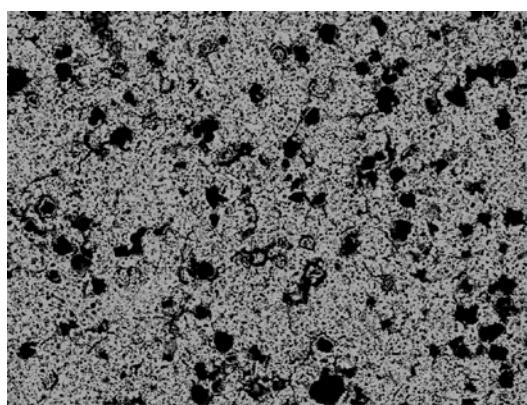
M1.4 x3500



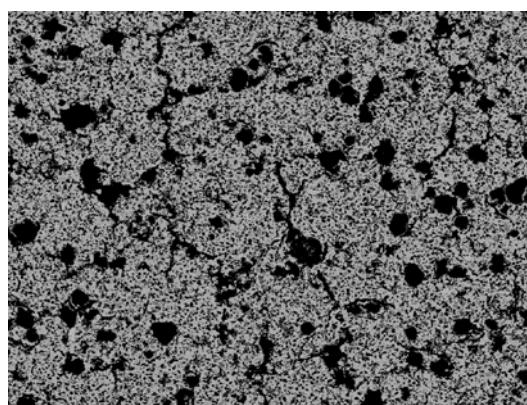
M1.6 x30



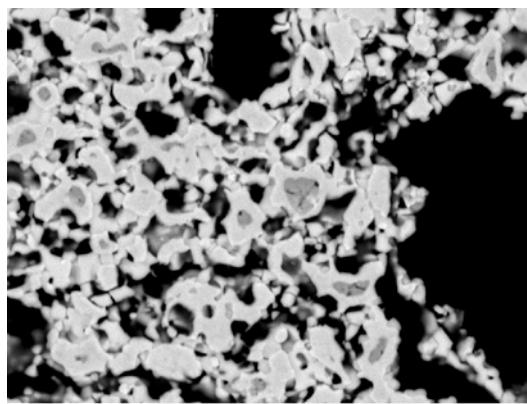
M1.8 x30



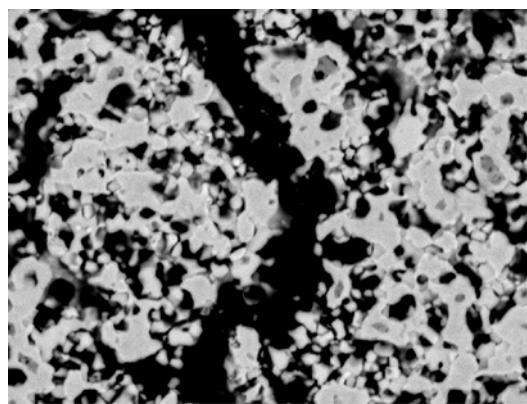
M1.6 x400



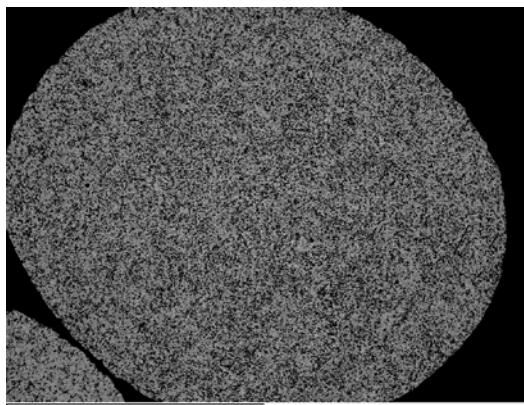
M1.8 x400



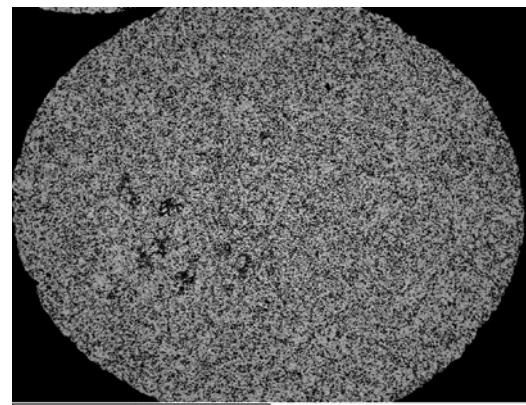
M1.6 x3500



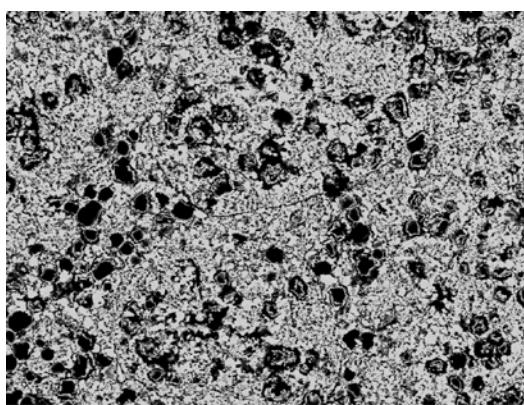
M1.8 x3500



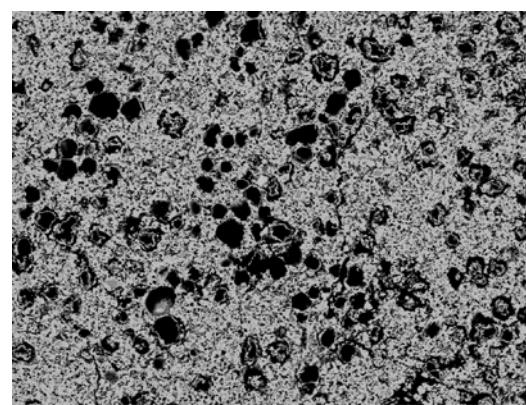
M2.1 x30



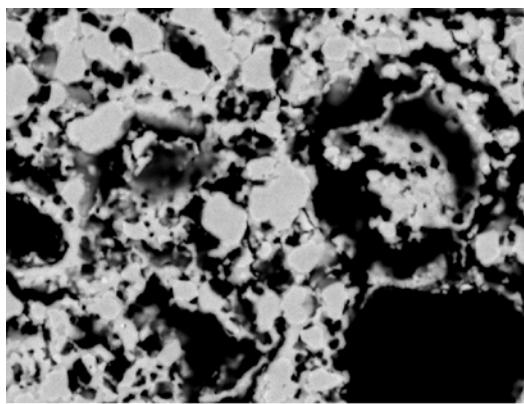
M2.3 x30



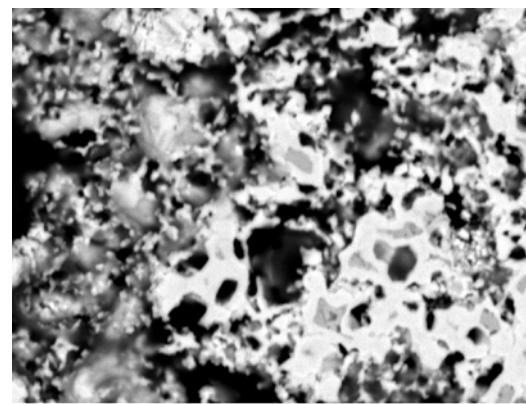
M2.1 x400



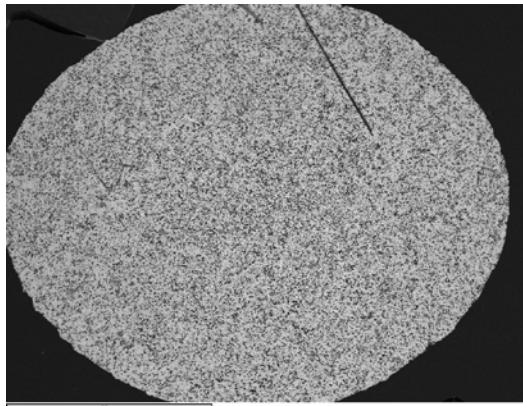
M2.3 x400



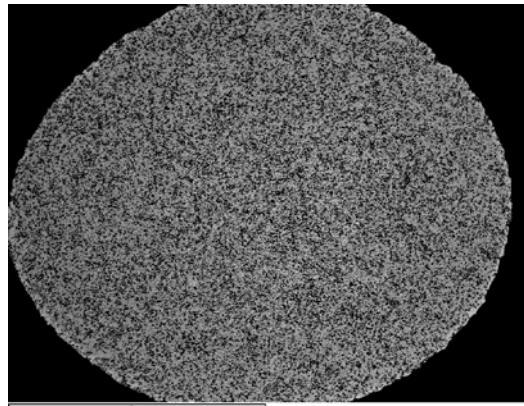
M2.1 x3500



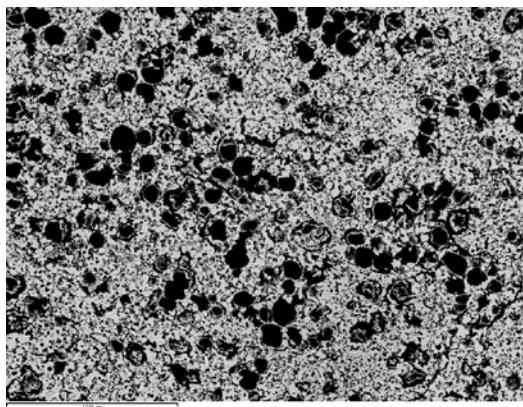
M2.3 x400



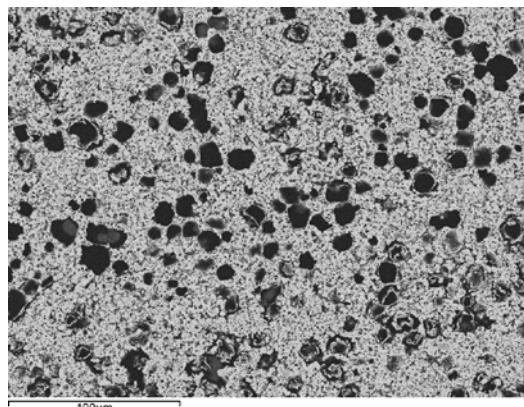
M2.5 x30



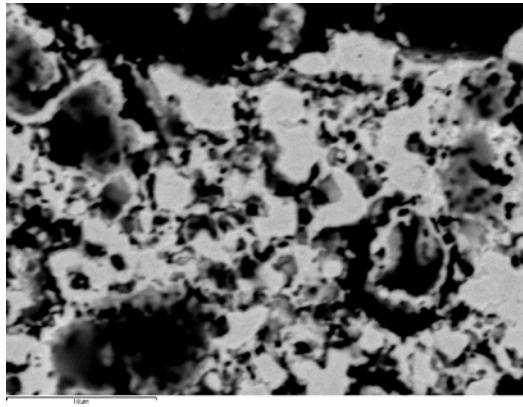
M2.7 x30



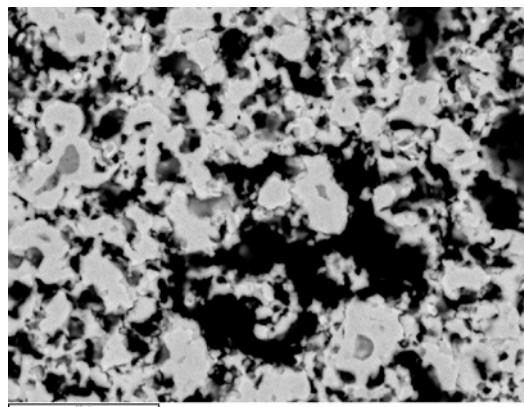
M2.5 x400



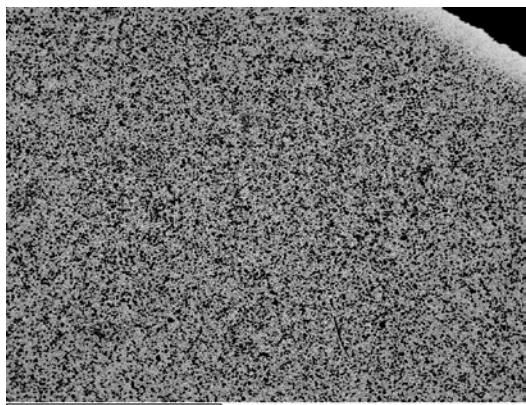
M2.7 x400



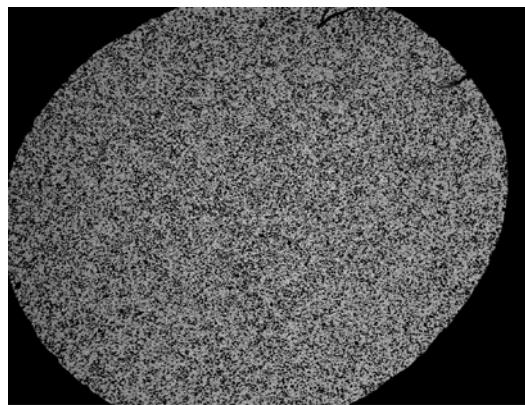
M2.5 x3500



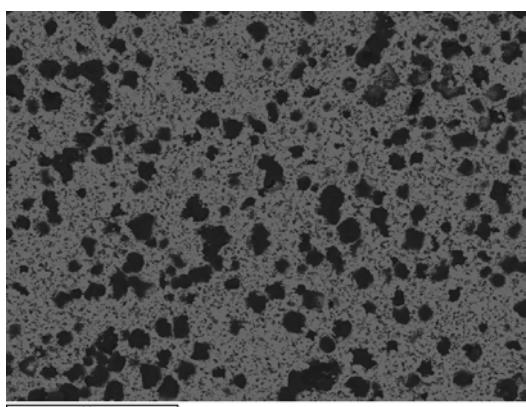
M2.7 x3500



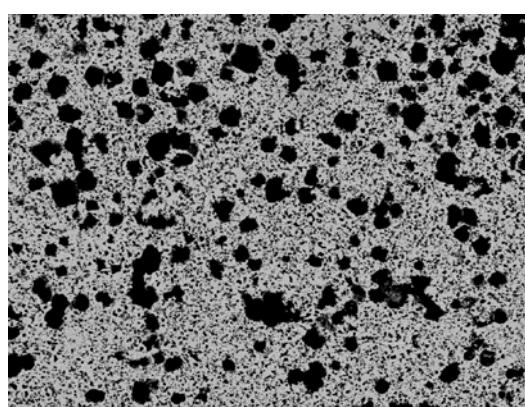
M3.2 x50



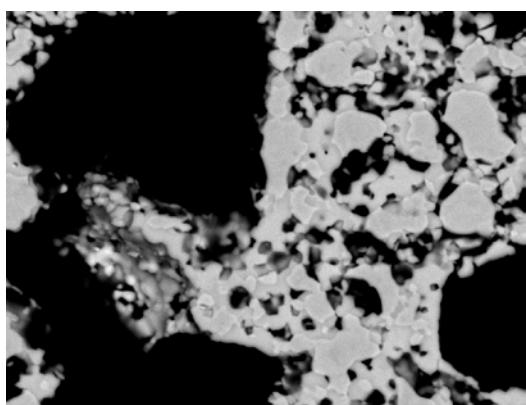
M3.3 x30



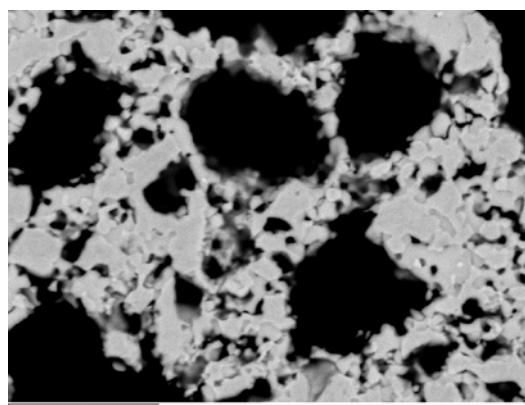
M3.2 x400



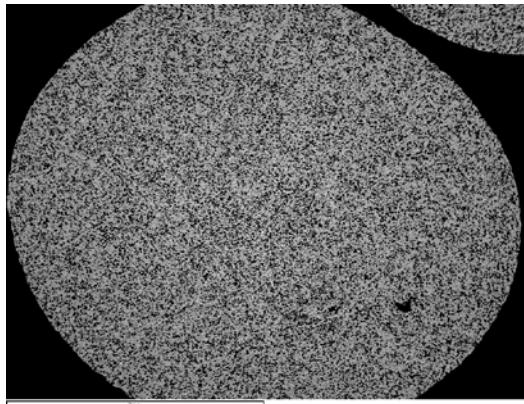
M3.3 x400



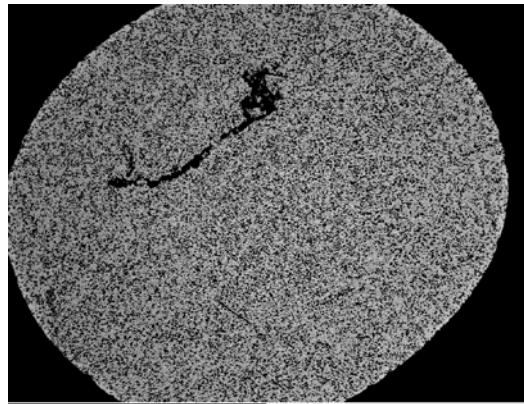
M3.2 x3500



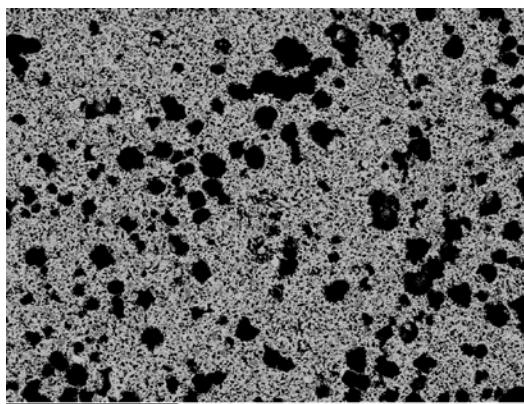
M3.3 x3500



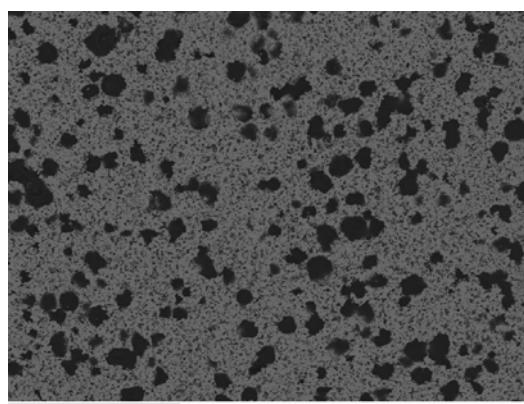
M3.5 x30



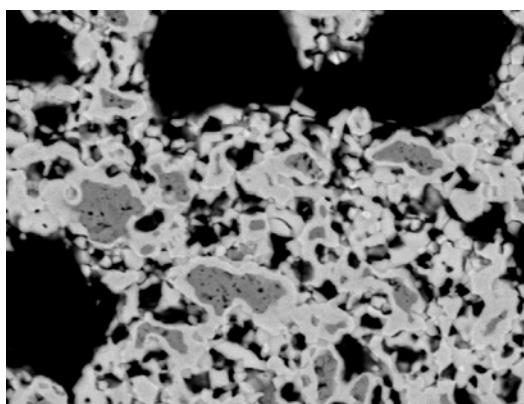
M3.7 x30



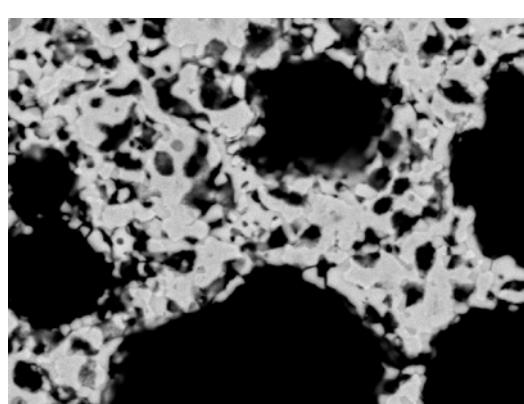
M3.5 x400



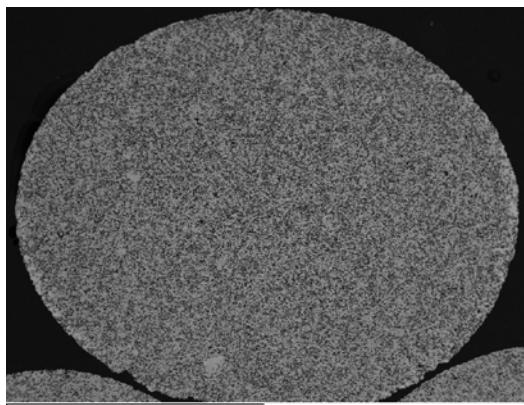
M3.7 x400



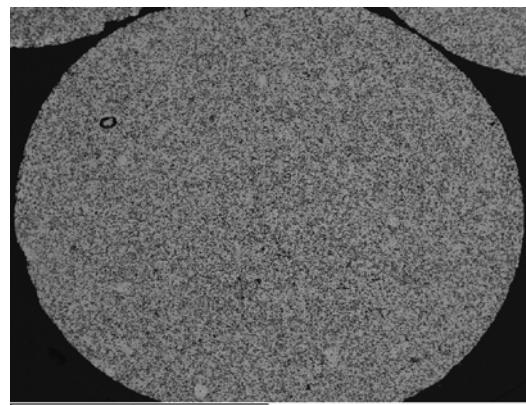
M3.5 x3500



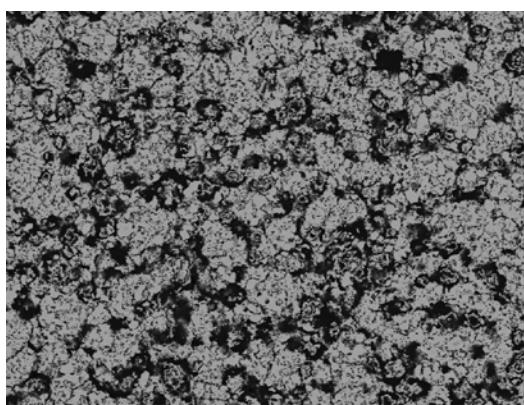
M3.7 x3500



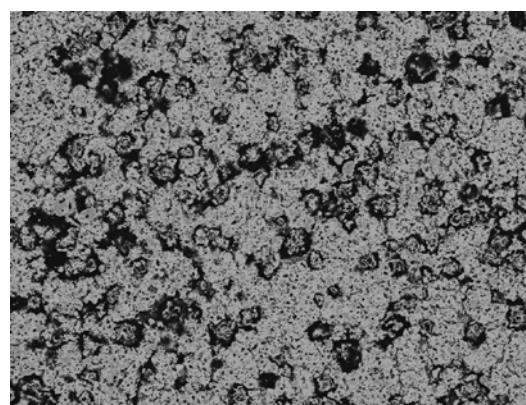
M4.1 x30



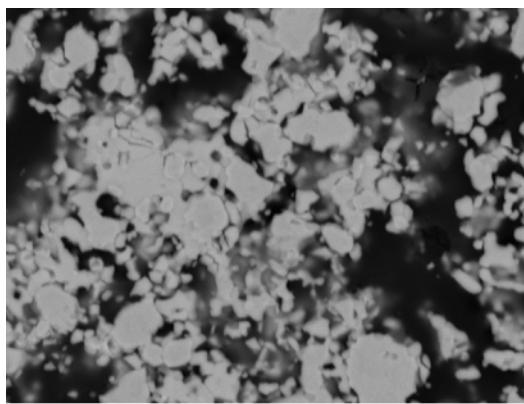
M4.3 x30



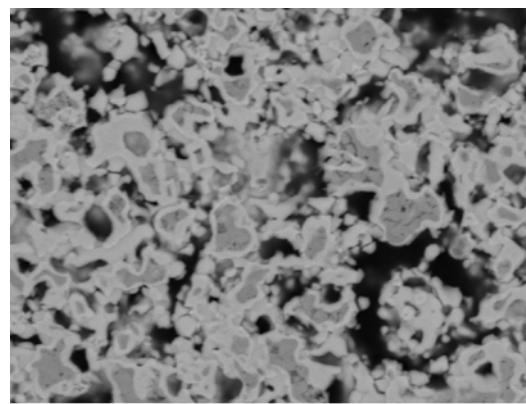
M4.1 x400



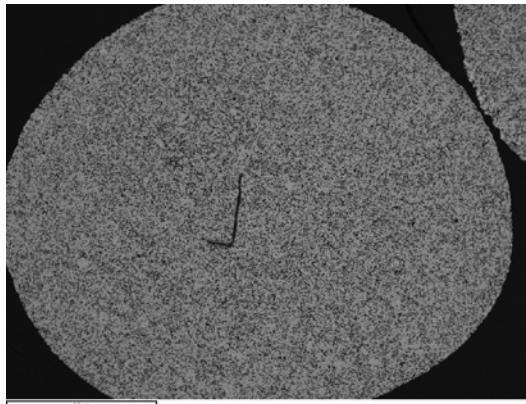
M4.3 x400



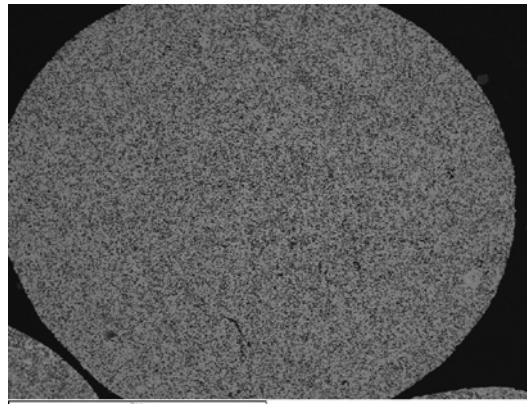
M4.1 x3500



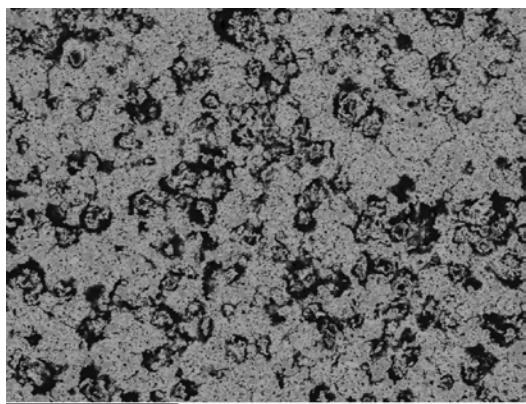
M4.3 x3500



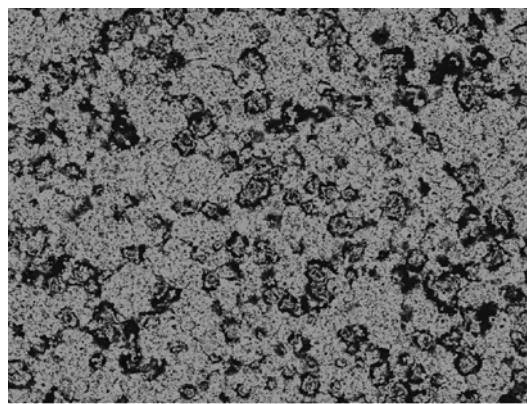
M4.5 x30



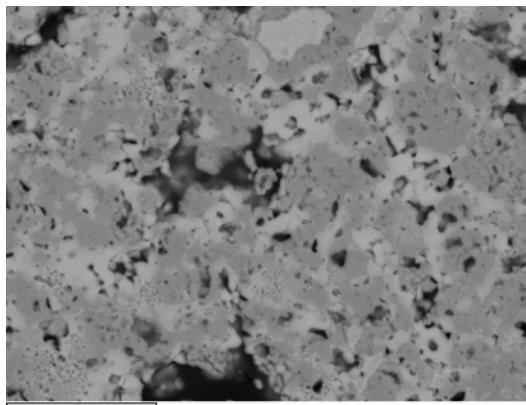
M4.7 x30



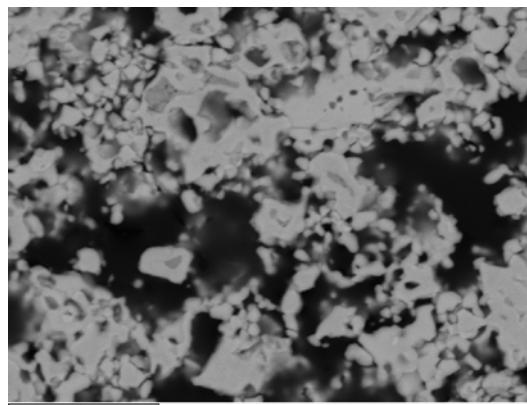
M4.5 x400



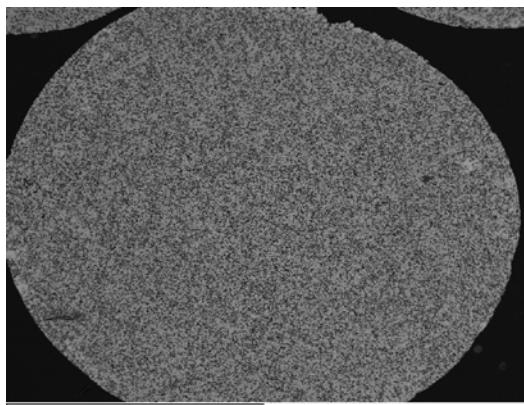
M4.7 x400



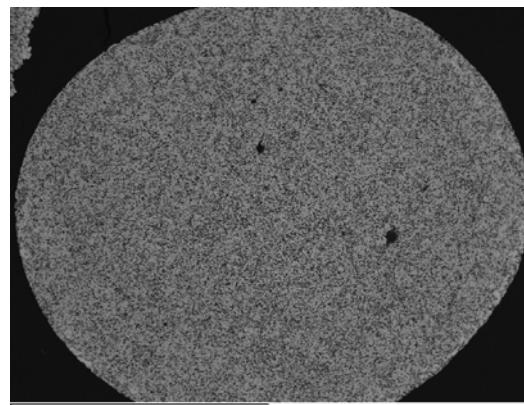
M4.5 x3500



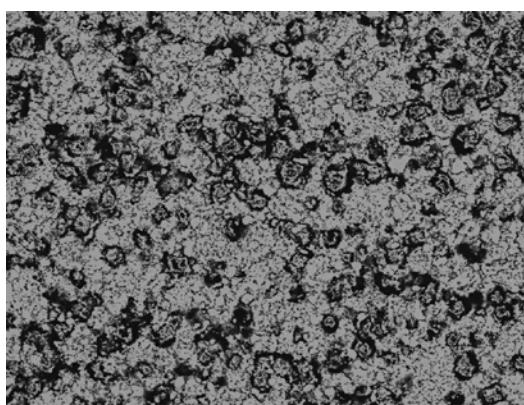
M4.7 x3500



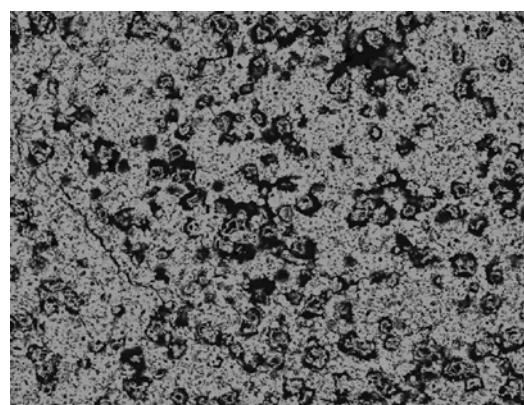
M5.1 x30



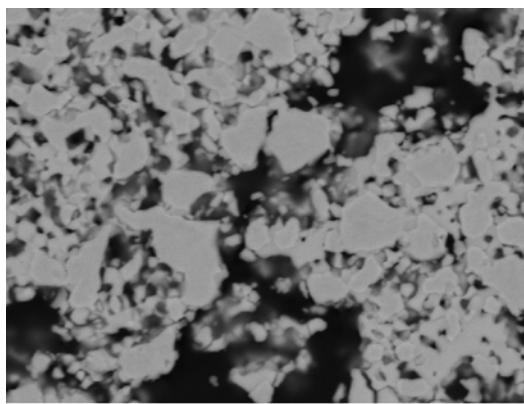
M5.3 x30



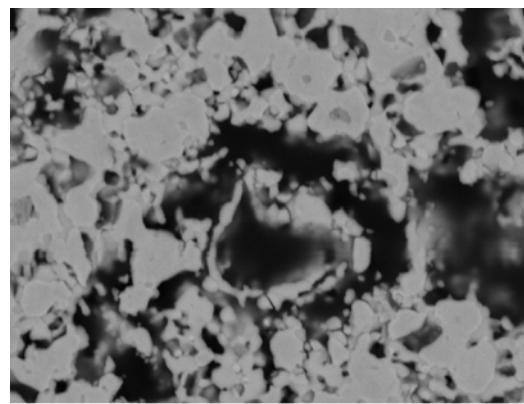
M5.1 x400



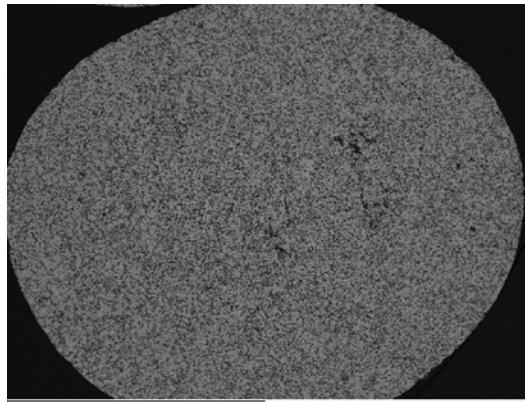
M5.3 x400



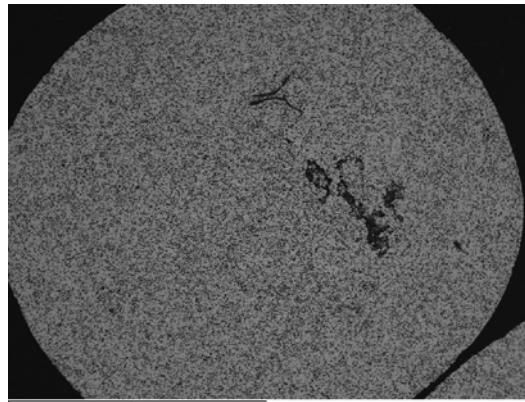
M5.1 x3500



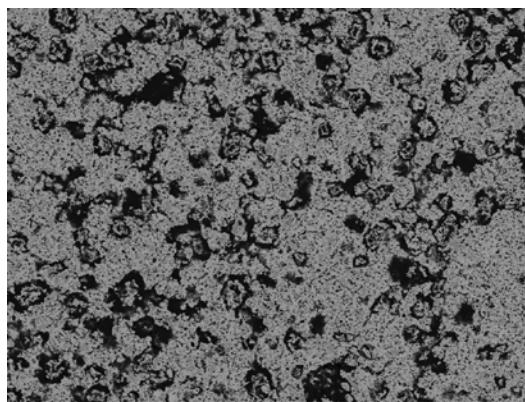
M5.3 x3500



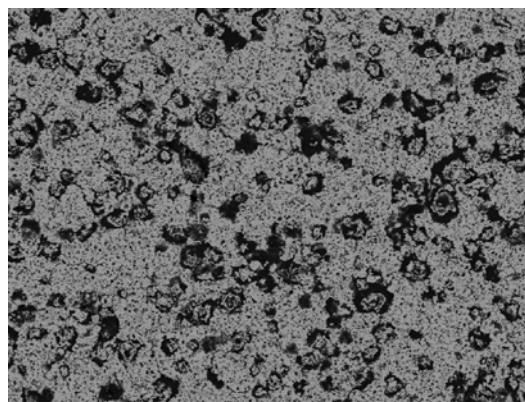
M5.5 x30



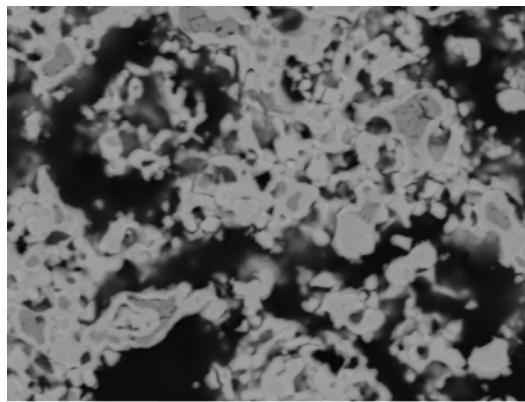
M5.8 x30



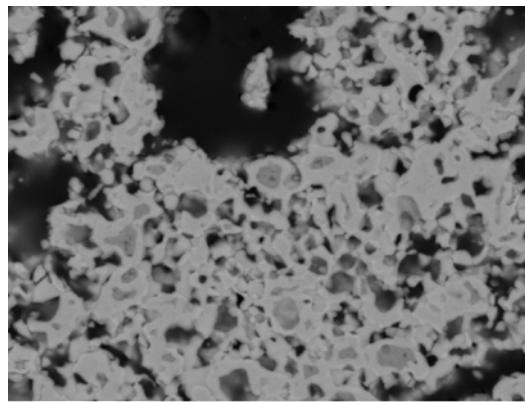
M5.5 x400



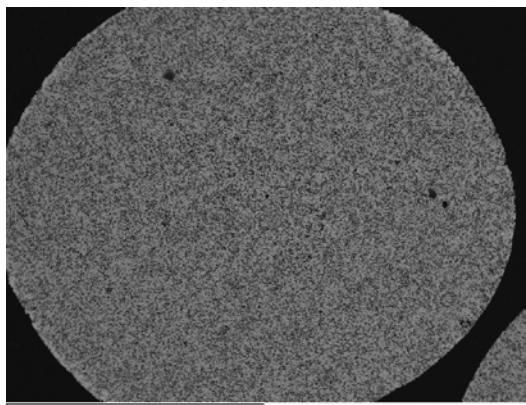
M5.8 x400



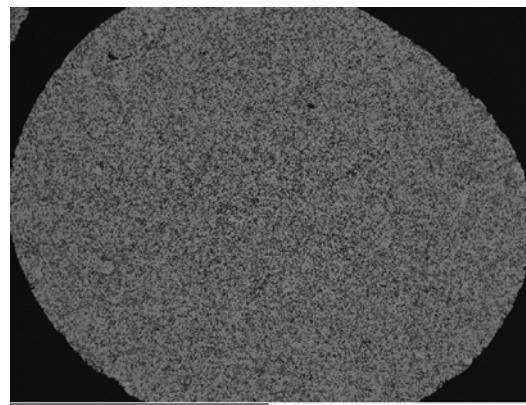
M5.5 x3500



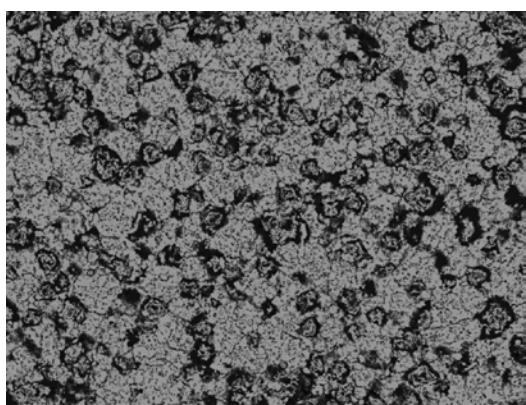
M5.8 x3500



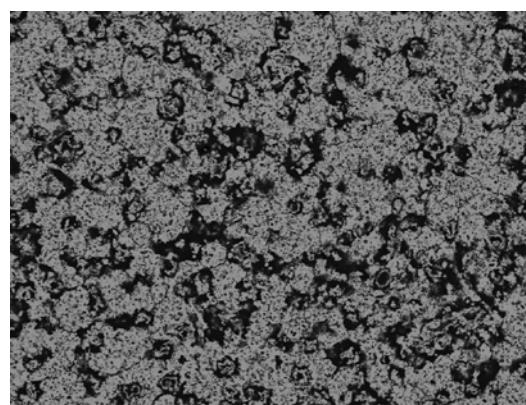
M6.2 x30



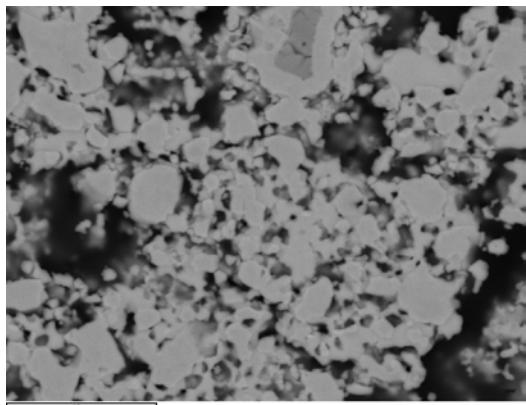
M6.3 x30



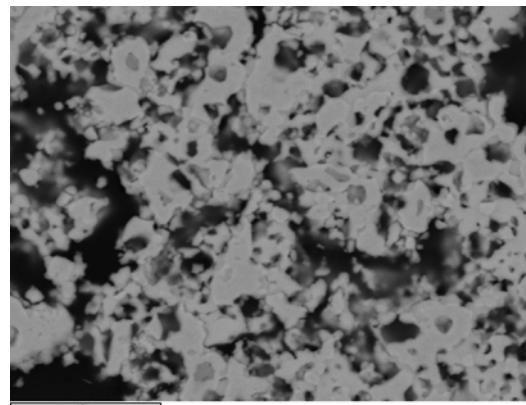
M6.2 x400



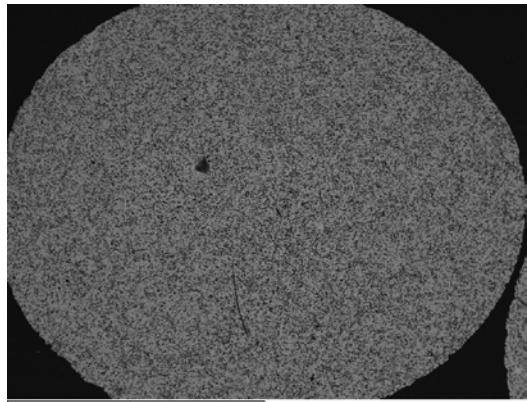
M6.3 x400



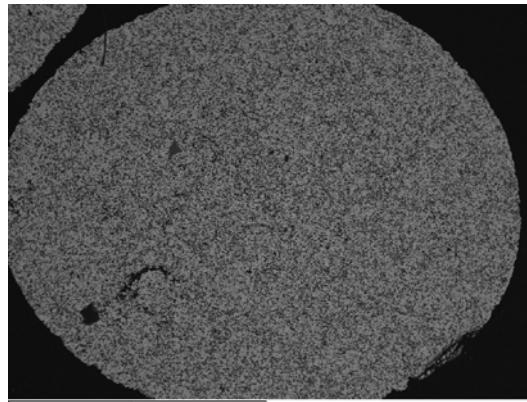
M6.2 x3500



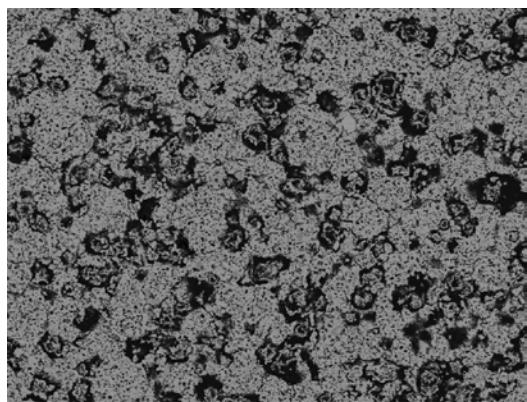
M6.3 x3500



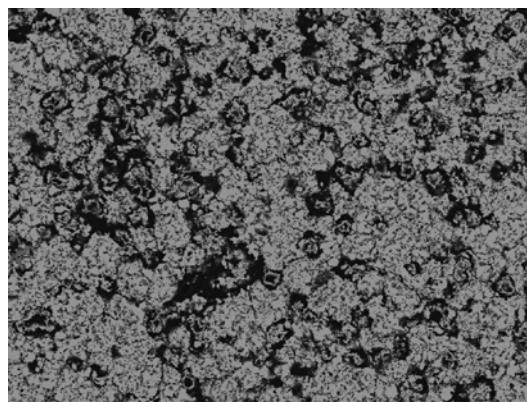
M6.5 x30



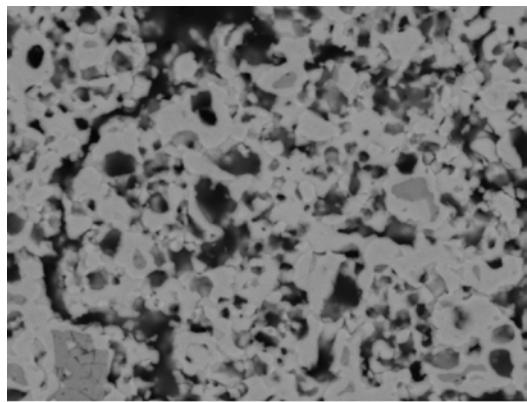
M6.8 x30



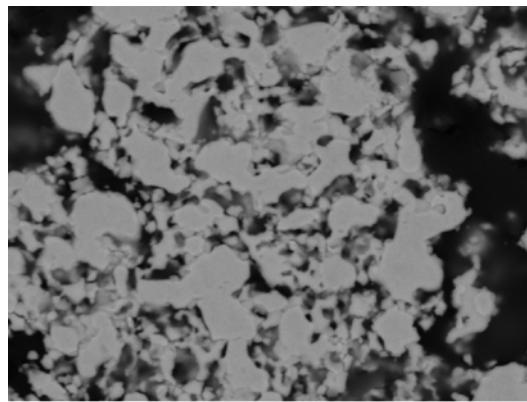
M6.5 x400



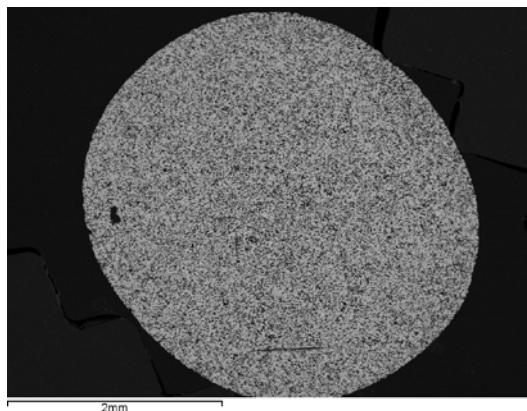
M6.8 x400



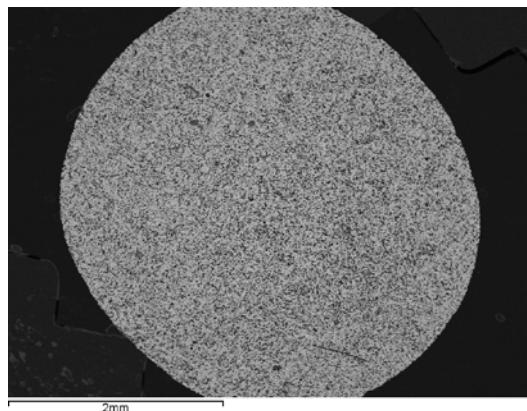
M6.5 x3500



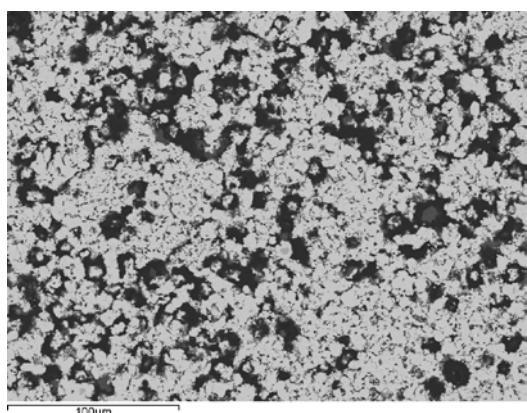
M6.8 x3500



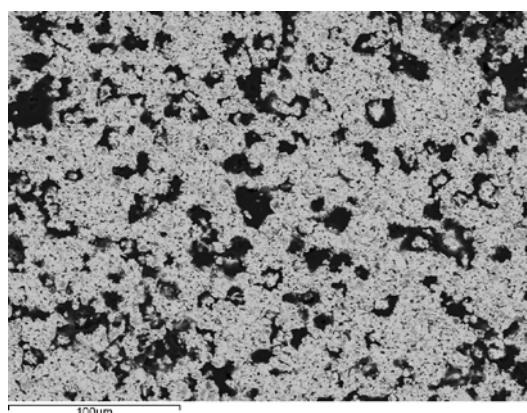
M1'.1 x25



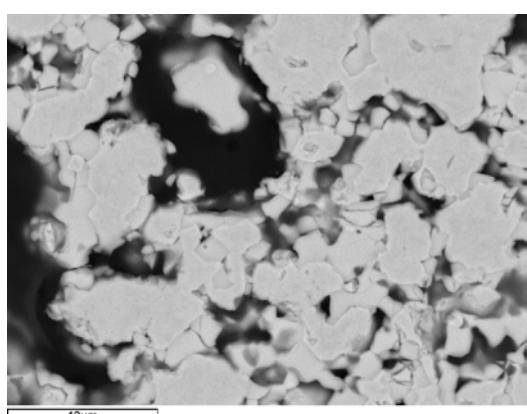
M1'.3 x25



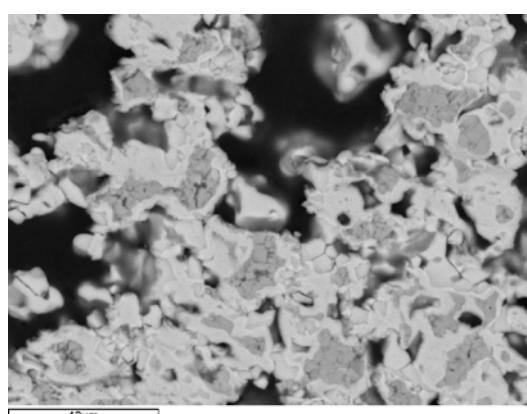
M1'.1 x400



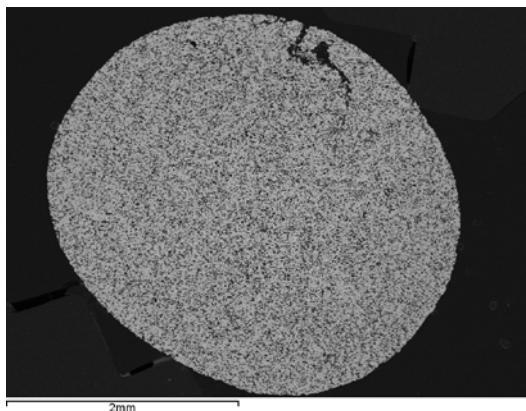
M1'.3 x400



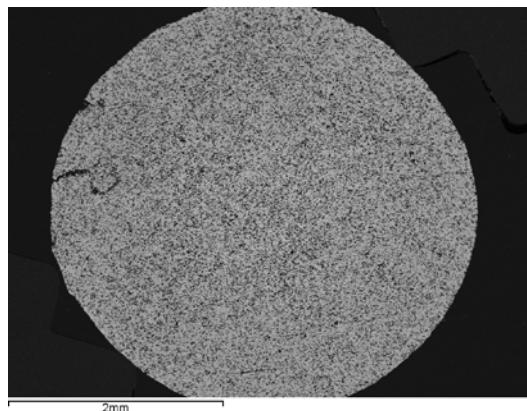
M1'.1 x3500



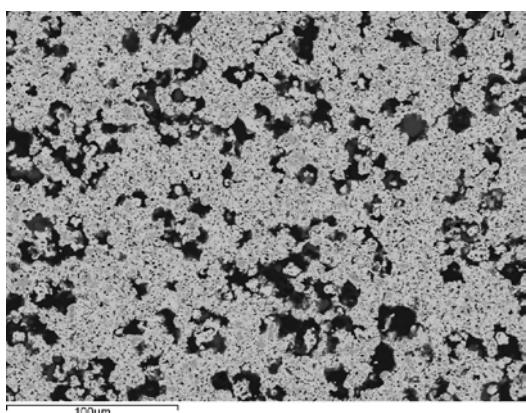
M1'.3 x3500



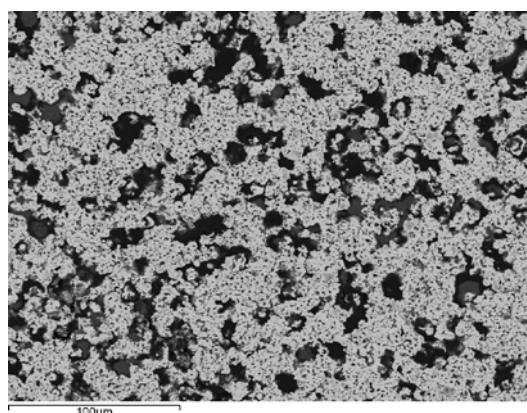
M1'.5 x25



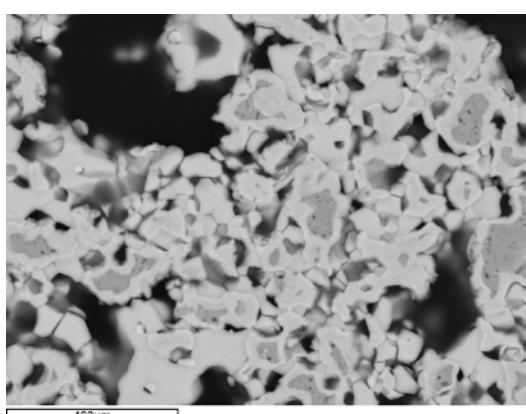
M1'.7 x25



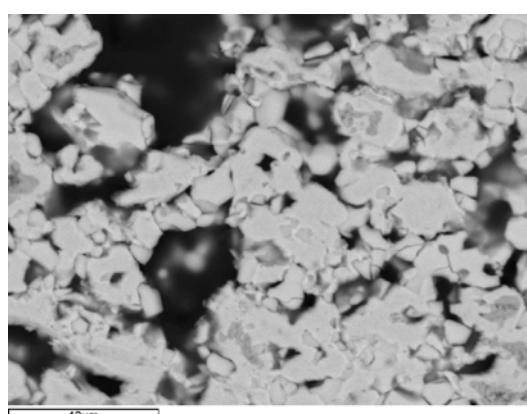
M1'.5 x400



M1'.7 x400



M1'.5 x3500



M1'.7 x3500

### A11. *Medidas de microdureza*

Para cada muestra se realizaron 9 indentaciones, que era el máximo que la geometría de la misma permitía manteniendo la distancia mínima entre indentaciones que exige la norma<sup>5</sup>. La figura siguiente muestra los valores promedio calculados para cada muestra, así como el valor de desviación estándar en cada medida.

Nombre	HV (MPa)	$\sigma_{\text{HV}}$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$
MUESTRA 1.1	64.1	2.54	3.92	0.529
MUESTRA 1.4	67.7	3.50	3.92	0.529
MUESTRA 1.6	55.2	5.43	3.92	0.529
MUESTRA 1.8	54.9	4.12	3.92	0.529
MUESTRA 2.1	47.9	2.54	3.26	0.434
MUESTRA 2.3	52.6	3.08	3.26	0.434
MUESTRA 2.5	52.6	3.34	3.26	0.434
MUESTRA 2.7	73.7	8.80	3.26	0.434
MUESTRA 3.2	71.8	3.38	3.88	0.524
MUESTRA 3.3	74.8	5.39	3.88	0.524
MUESTRA 3.5	74.1	5.18	3.88	0.524
MUESTRA 3.7	109.5	7.83	3.88	0.524
MUESTRA 4.1	44.4	2	3.58	0.483
MUESTRA 4.3	50.3	6.32	3.58	0.483
MUESTRA 4.5	65.3	15.44	3.58	0.483
MUESTRA 4.7	41.1	2.74	3.58	0.483
MUESTRA 5.1	45.7	2.46	3.66	0.492
MUESTRA 5.3	42.7	3.63	3.66	0.492
MUESTRA 5.5	51.1	7.36	3.66	0.492
MUESTRA 5.7	50.7	9.36	3.66	0.492
MUESTRA 6.1	48.5	2.46	3.55	0.476
MUESTRA 6.3	40.1	3.98	3.55	0.476
MUESTRA 6.5	53.3	2.80	3.55	0.476
MUESTRA 6.7	41.6	2.44	3.55	0.476

Figura A.9: *Medidas de microdureza de las muestras.*

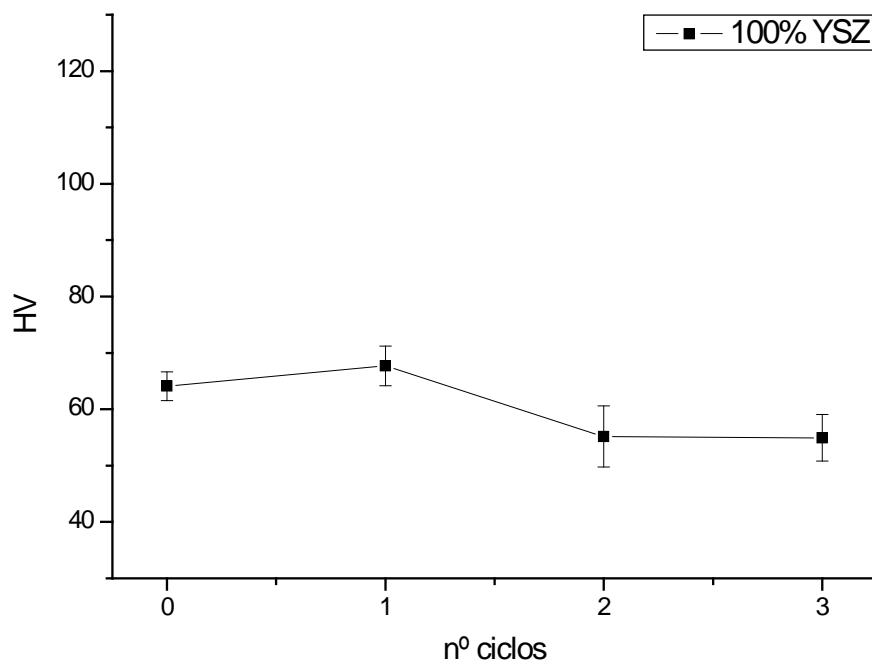


Figura A.10: Medidas de microdureza M1

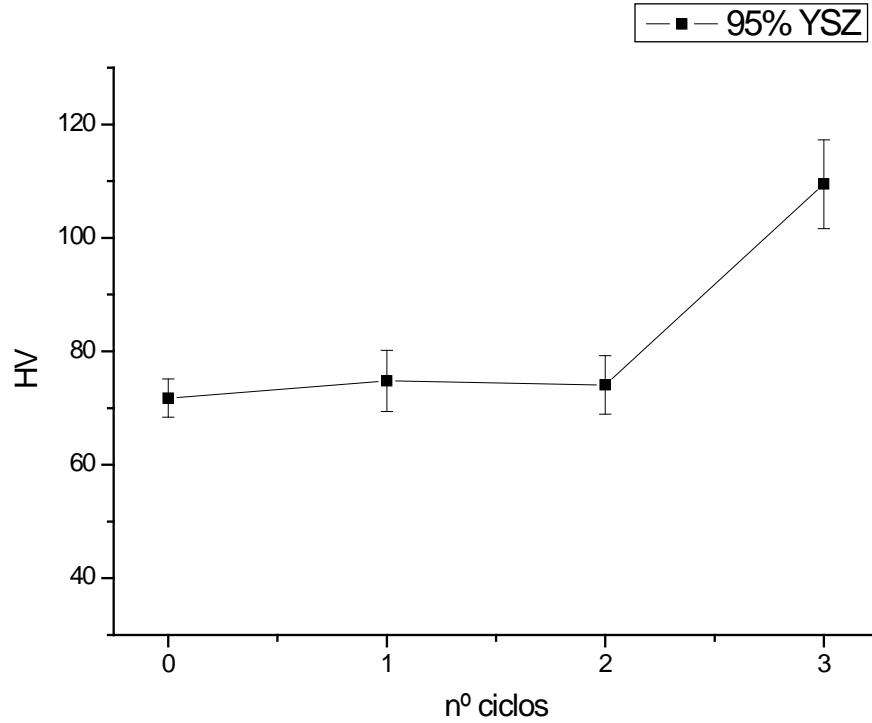


Figura A.11: Medidas de microdureza M3

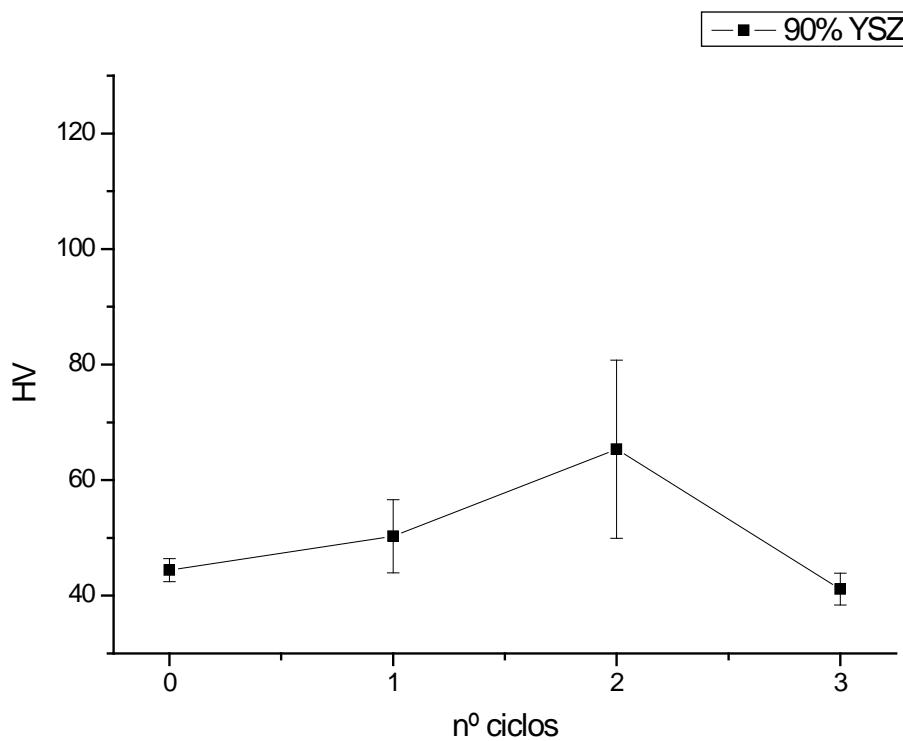


Figura A.12: Medidas de microdureza M4

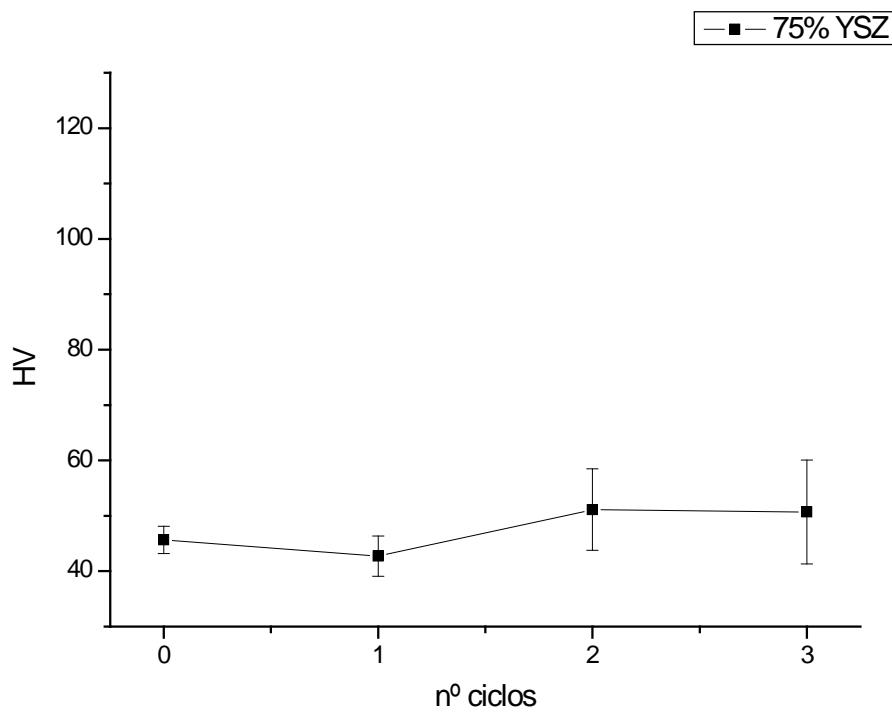


Figura A.13: Medidas de microdureza M5

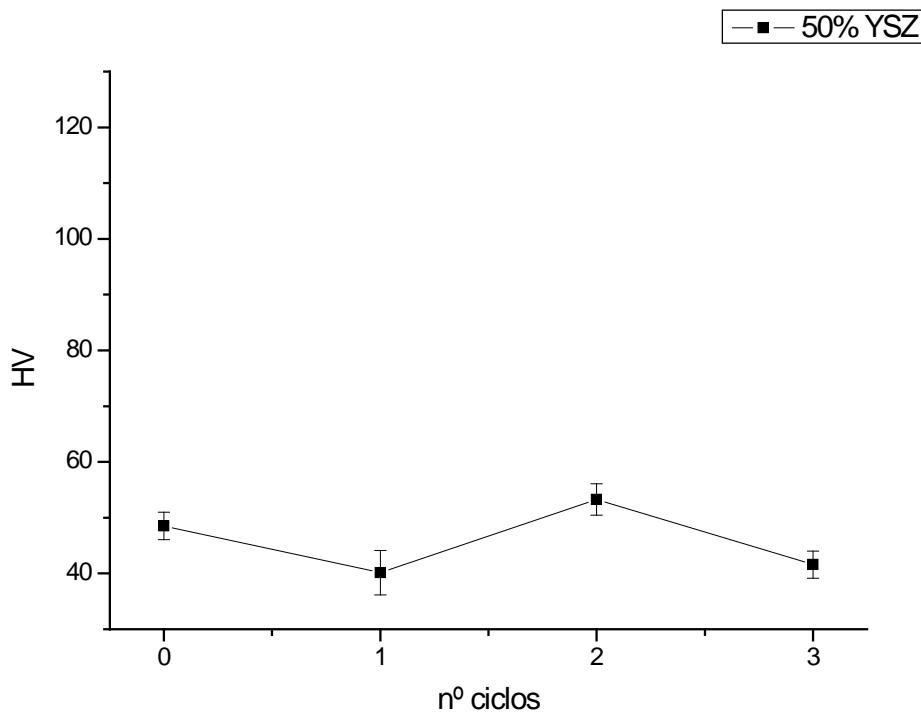


Figura A.14: Medidas de microdureza M6

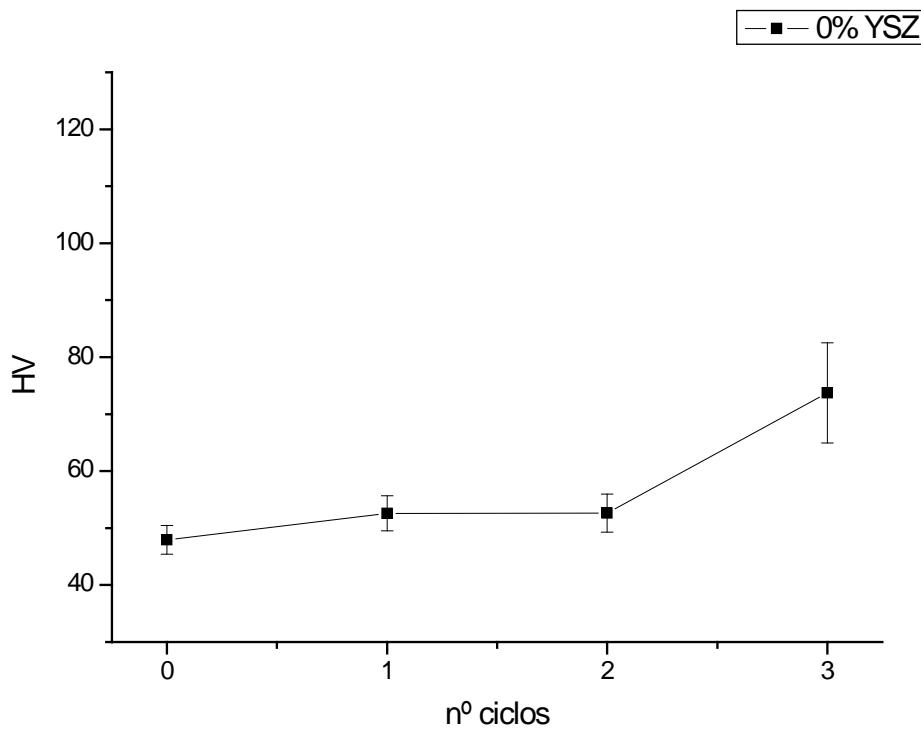


Figura A.15: Medidas de microdureza M5

### A12. Gráficas de los coeficientes de expansión térmica

El software del dilatómetro cuenta con la posibilidad de calcular el coeficiente de expansión térmico promedio para un rango de temperaturas. Para ello se debe procesar la información registrada de una rampa de subida o de bajada de temperatura en la muestra. Para calcular el valor  $DL/L_0$  simplemente se dividió la deformación de la muestra por su longitud inicial. A continuación se presentan las gráficas de los datos registrados para cada muestra.

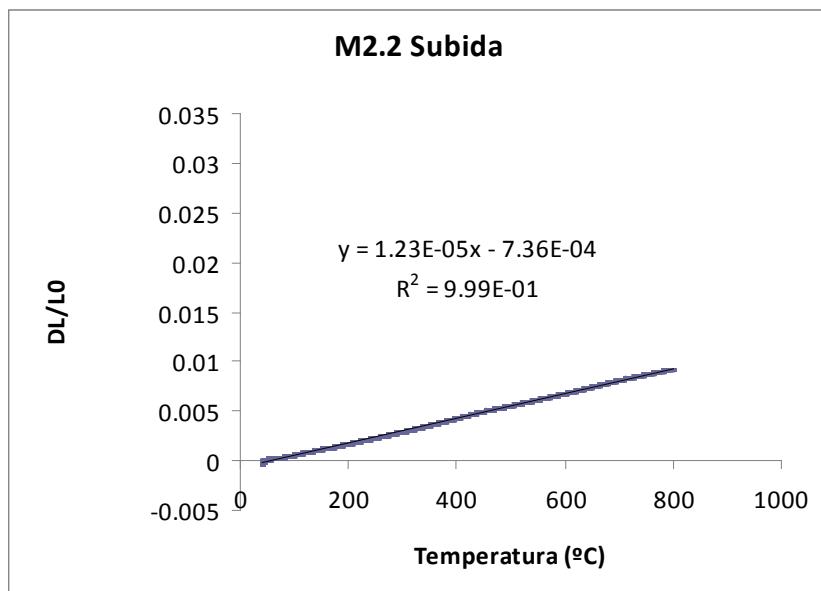


Figura A.16: CET de la muestra M2.2 antes ciclos

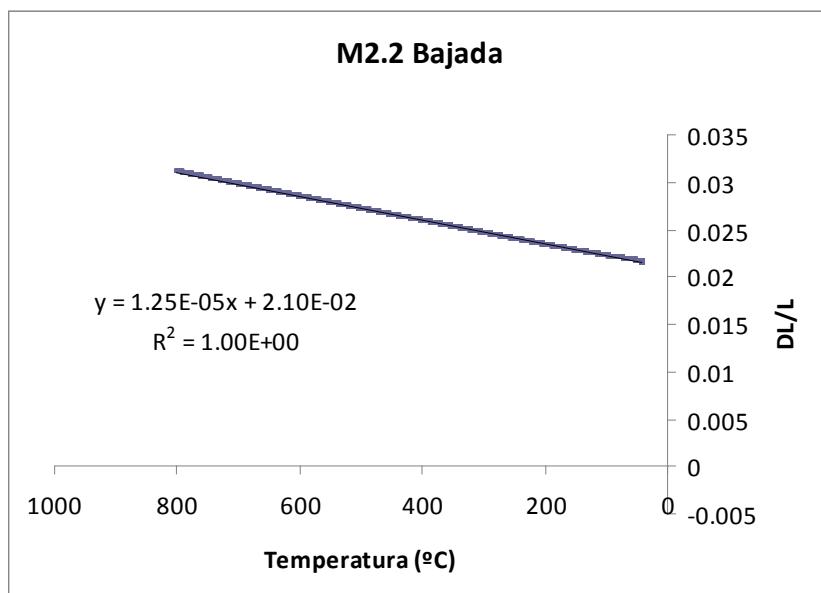


Figura A.17: CET de la muestra M2.2 después ciclos

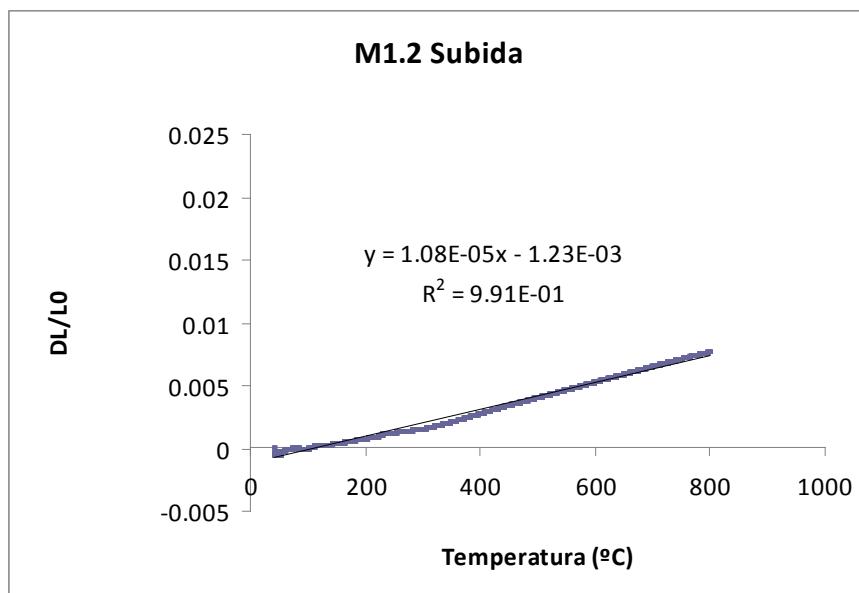


Figura A.18: CET de la muestra M1.2 antes ciclos

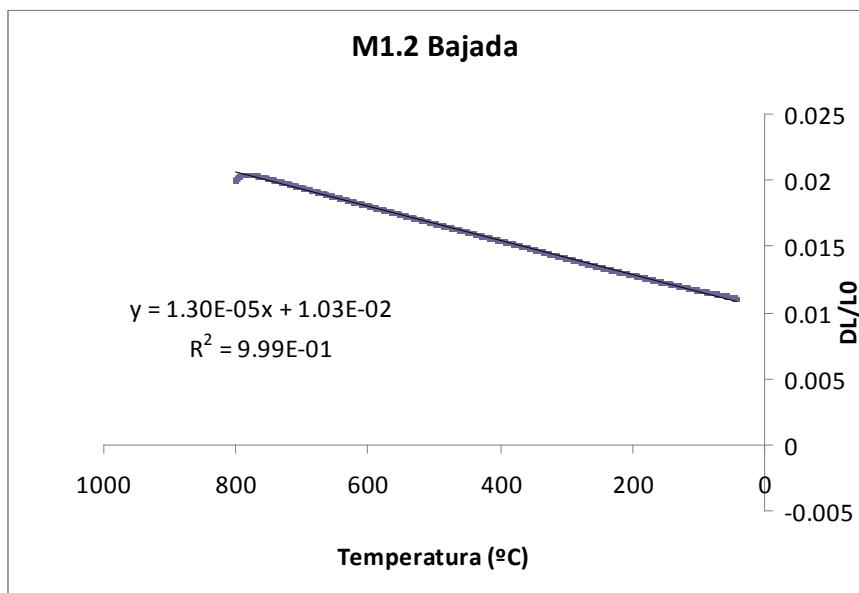


Figura A.19: CET de la muestra M1.2 después ciclos

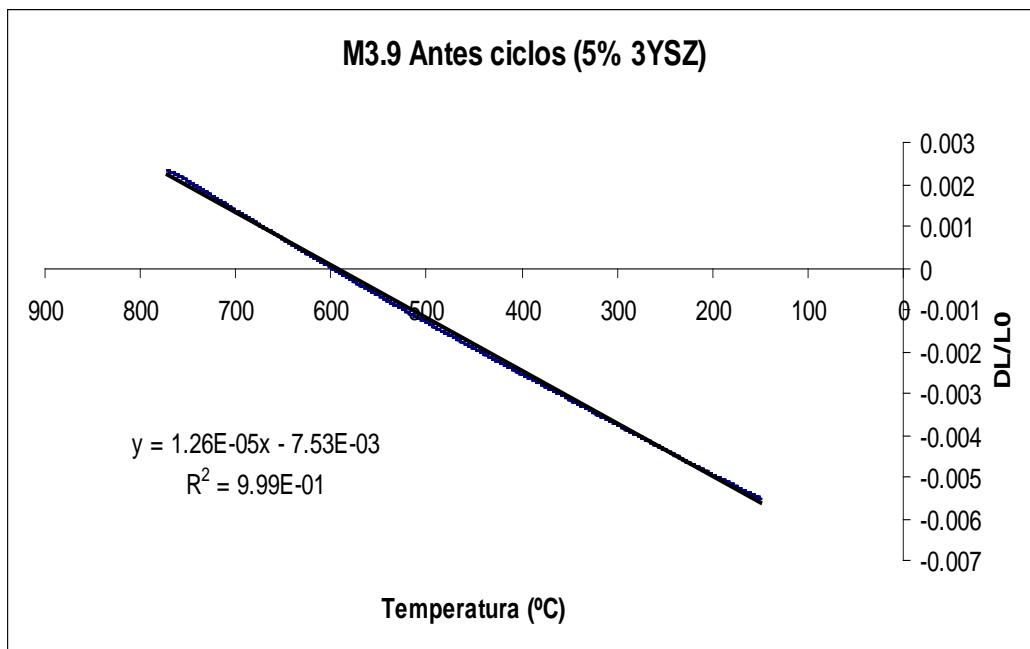


Figura A.20: CET de la muestra M3.9 antes ciclos

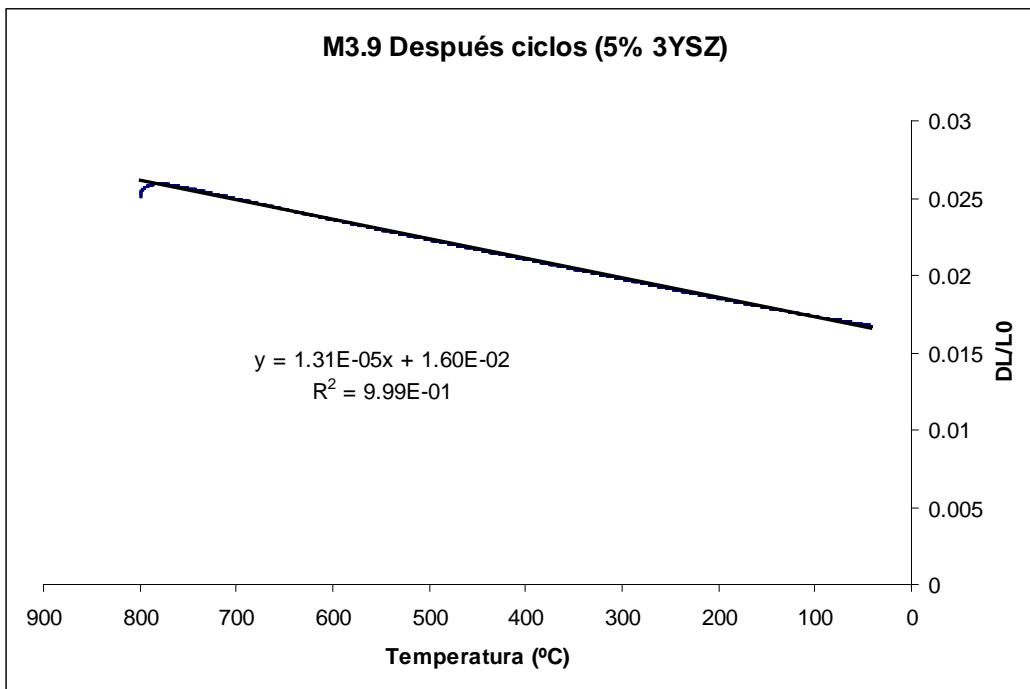


Figura A.21: CET de la muestra M3.9 después ciclos

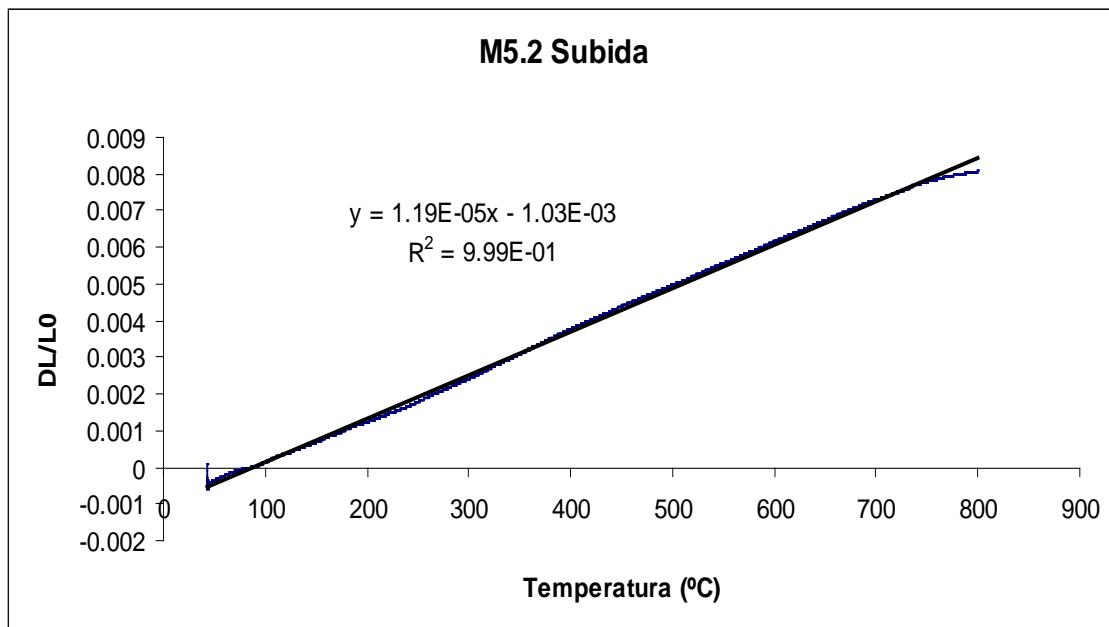


Figura A.22: CET de la muestra M5.2 en subida

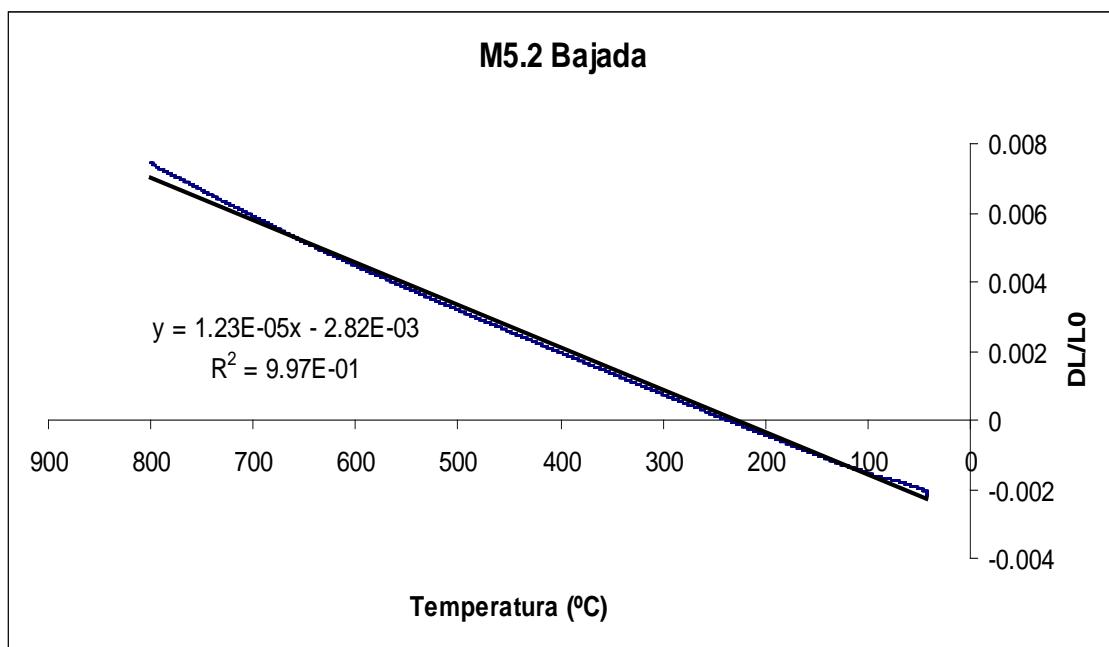


Figura A.23: CET de la muestra M5.2 en bajada

### A13. Gráficas de los ciclos redox *in situ* en dilatómetro

Durante los experimentos redox realizados en el diatómetro se registró el valor de la deformación que experimentaba la muestra en cada momento. A partir de las deformaciones y conociendo la longitud inicial de la muestra, puede calcularse el valor de  $DL/L_0$  análogamente al apartado anterior. La representación de los valores de  $DL/L_0$  frente al tiempo nos permite observar la deformación que experimenta la muestra en cada etapa de una forma muy visual. Adicionalmente se realizó un tarado del valor de  $DL/L_0$  a 0 previo a la primera oxidación para mayor simplicidad.

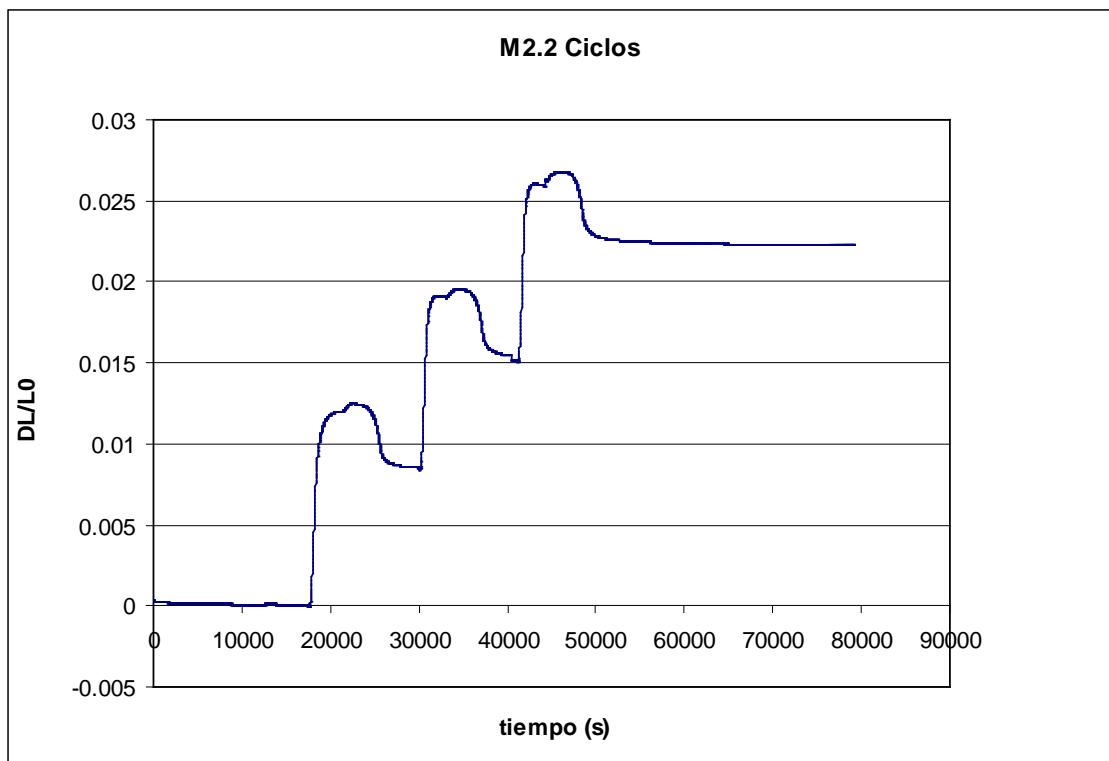


Figura A.22: Deformación de la muestra M2.2 durante los ciclos redox

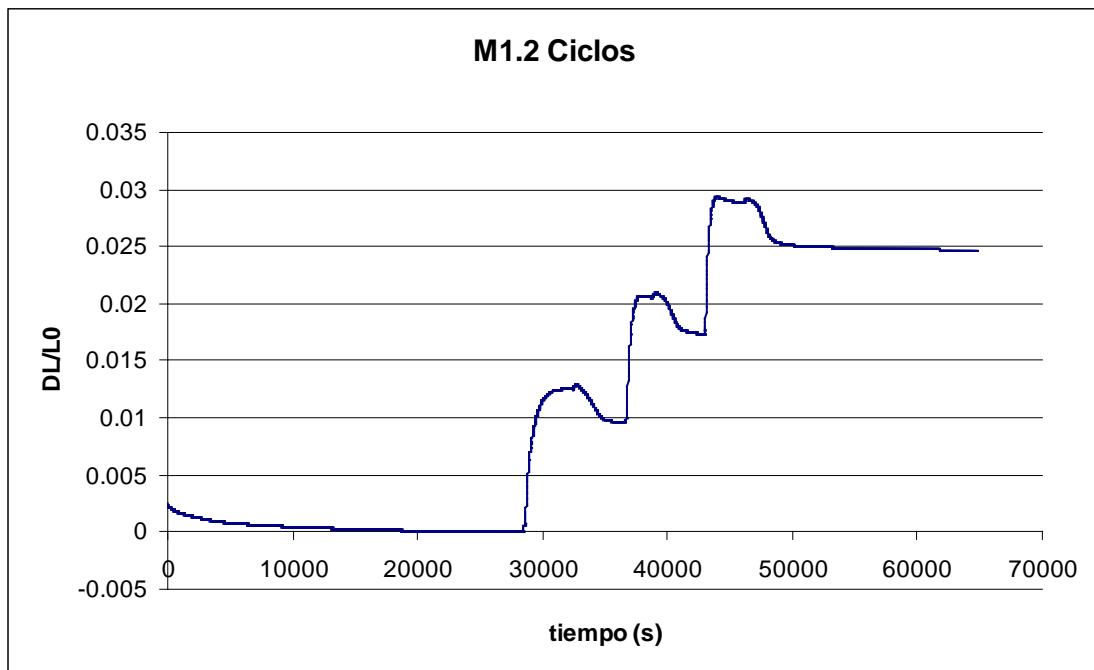


Figura A.23: Deformación de la muestra M1.2 durante los ciclos redox

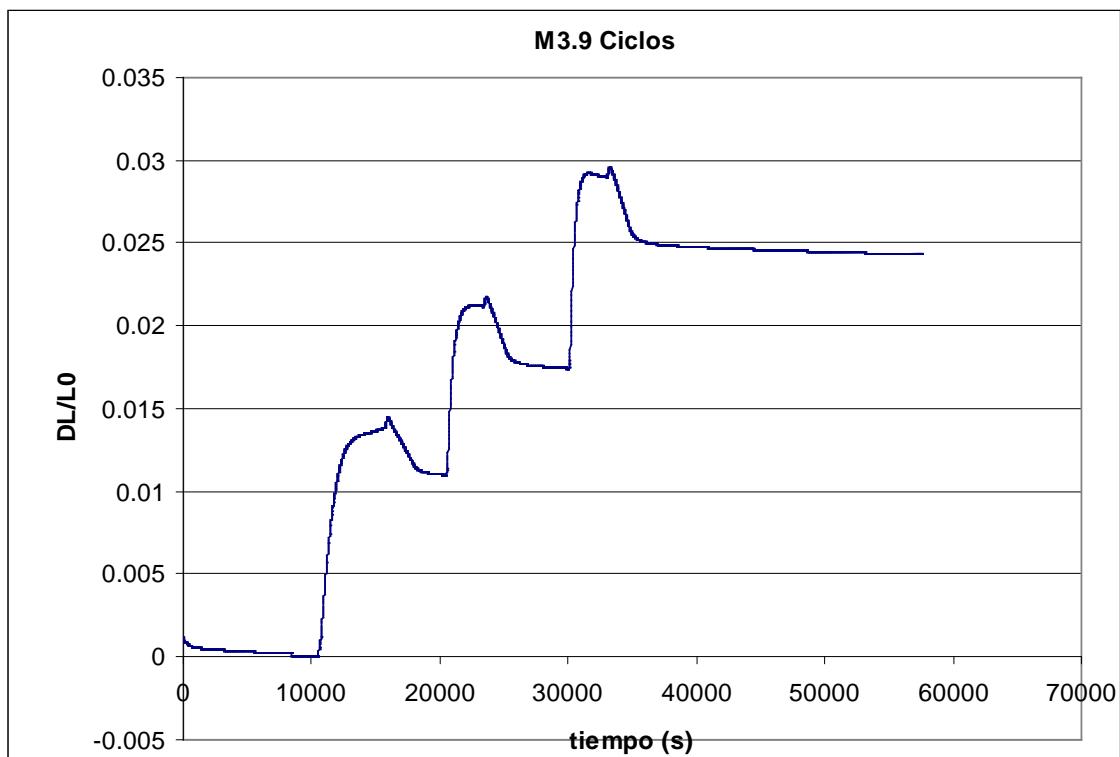


Figura A.24: Deformación de la muestra M3.9 durante los ciclos redox

