



CENTRO POLITECNICO SUPERIOR DE
LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



FABRICACION DE ANODOS PARA MEMBRANAS CERAMICAS SOPORTADAS EN ANODO, PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO.

Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Industrial

Ciencia de los Materiales e Ingeniería de la Metalurgia

Curso Académico 2010-2011

Zaragoza, Mayo 2011

Autor: **Jesús Francisco Beltrán López**

Director: **Dr. D. Jonas Gurauskis**

Codirector: **Dr. D. Miguel Angel Laguna Bercero**

Ponente: **Dr. D. José Ignacio Peña Torre**

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



TOMO 2/2



ANEXOS

A. Interés de las pilas de combustible

La utilización de forma masiva de recursos energéticos de origen fósil, que ha permitido el desarrollo de la civilización de la forma en que la conocemos actualmente, además de estar agotando las reservas de los mismos dado su carácter no renovable, está cambiando la composición de la atmósfera peligrosamente, provocando un cambio climático de consecuencias previsiblemente catastróficas a todos los niveles (Ilustración 1).

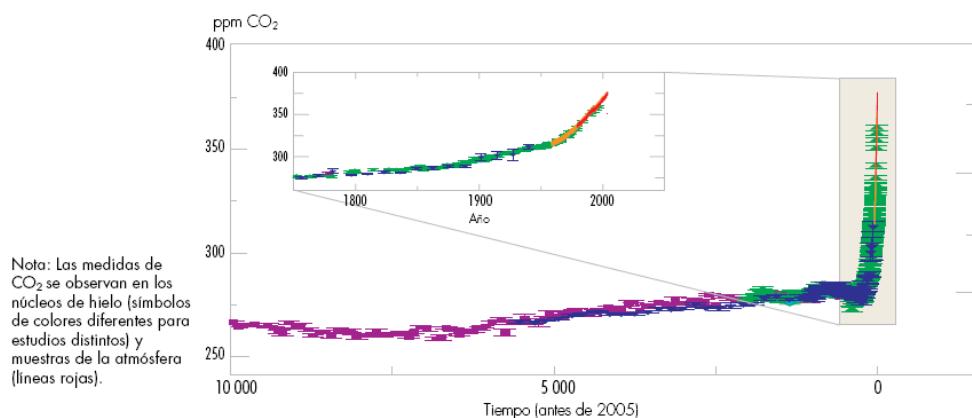


Ilustración 1: Concentraciones de CO₂ en la atmósfera durante los últimos 10.000 años. Fuente: (37).

La producción de energía ha estado siempre ligada a la polución del aire. Esta polución se manifiesta de muchas formas, pero la Organización Mundial de la Salud (OMS) lista los seis contaminantes clásicos: monóxido de carbono, plomo, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre, ozono troposférico y partículas en suspensión (Ilustración 2). Según la Agencia Internacional de la Energía, las principales fuentes de estos contaminantes son la quema de combustibles fósiles y biomasa (38).

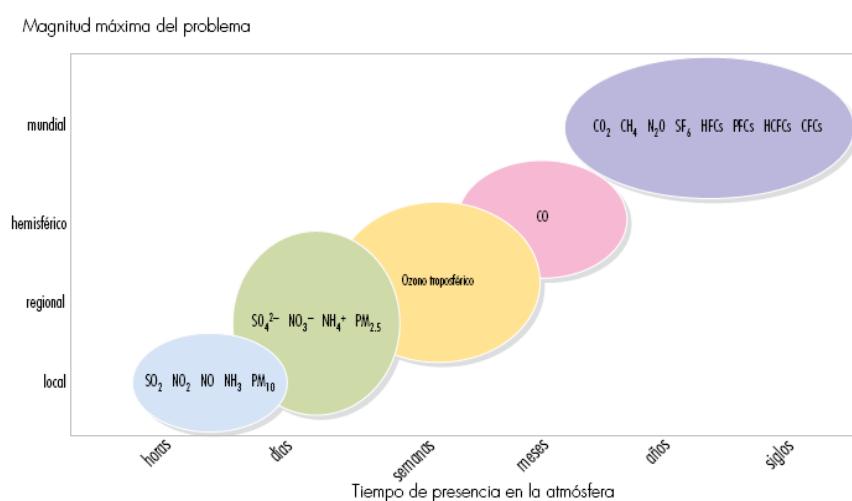


Ilustración 2: Contaminantes específicos, media del tiempo de permanencia en la atmósfera Fuente: (37).

La insostenibilidad de los métodos de obtención de energía, la cercanía en el horizonte temporal del agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, la concentración de las reservas de estos combustibles en países políticamente y socialmente convulsos, la reticencia de muchos países a utilizar la energía nuclear y la cada vez mayor demanda energética, ha hecho que durante décadas se busque una forma alternativa de obtener energía.

A.1. Aplicación de las Pilas de combustible

Dentro de los dispositivos que pueden utilizar combustibles alternativos como el hidrógeno para la obtención de una energía más limpia, se encuentran las pilas de combustible. Las pilas de combustible se perfilan como los equipos de mayor interés tecnológico, dado que su uso supone la conversión directa de energía química en energía eléctrica, obteniendo un elevado rendimiento, libre de las limitaciones de las máquinas de tipo térmico. Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico constituido por varias celdas individuales apiladas, conectadas eléctricamente entre sí, que convierte de forma directa la energía química de un combustible, en energía eléctrica, sin que realmente tenga lugar una combustión. Cada celda está constituida por dos electrodos separados por un electrolito (ver Ilustración 3 e Ilustración 4).

Emisiones de CO₂ (g/kWh)

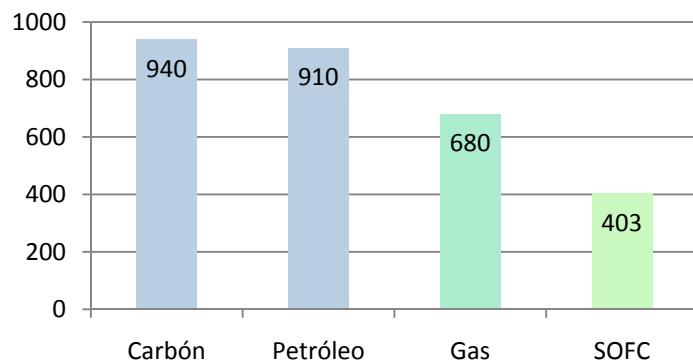


Ilustración 3: Adaptado de Acumentrics Corporation (39).

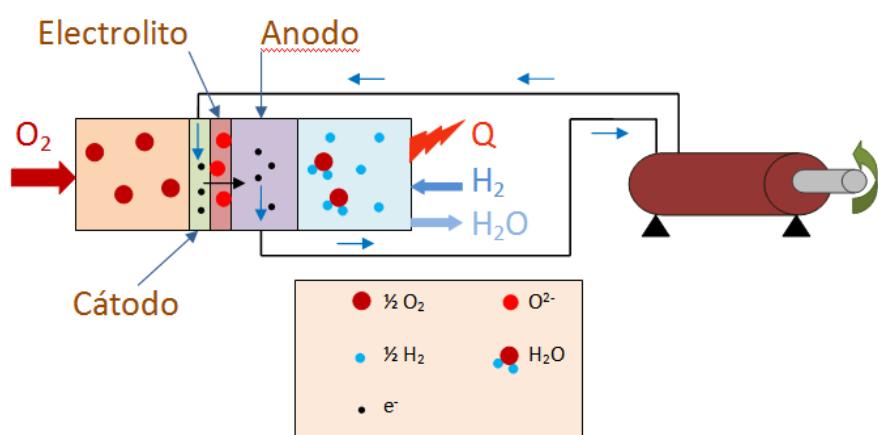


Ilustración 4: Esquema de funcionamiento de una SOFC. Si bien las disociaciones del O₂ y del H₂ se producen ya en el cátodo y el ánodo, respectivamente, se ha obviado esto en el dibujo, para una mayor claridad.

No existe un sistema completamente perfecto para realizar un cometido. Las pilas de combustible, al igual que cualquier otro sistema tecnológico, tienen sus ventajas y sus desventajas. Como se puede apreciar en el Esquema 1, las ventajas son mayores que las desventajas.

PILAS DE COMBUSTIBLE	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
Disminuyen la polución causada por el uso de combustibles fósiles. Pueden llegar a tener sólo agua como emisión si se usa hidrógeno para alimentarlas.	El uso de hidrógeno como combustible adolece de dificultades de producción, distribución y almacenamiento.
Si el hidrógeno proviene de la电解 of agua, la emisión de gases de efecto invernadero puede ser nula.	El reformado de hidrocarburos para producir hidrógeno es contaminante.
Pueden eliminar la dependencia económica de países políticamente inestables, al no necesitar combustibles fósiles.	Las pilas de combustible son generalmente más voluminosas que baterías o motores comparables.
La producción de hidrógeno como combustible no precisa ser centralizada.	Actualmente, su precio es elevado, ya que los medios de producción son normalmente manuales.
La instalación de pequeños puntos de generación estacionaria supone una red de distribución eléctrica más estable y descentralizada.	La tecnología no está totalmente desarrollada y hay poca oferta de productos. Especialmente en España.
Las pilas de combustible son más eficientes que los motores diesel o de gas.	
Son silenciosas, comparadas con los motores de combustión interna.	
Los tiempos de operación son mucho mayores que con baterías. Doblar el tiempo de operación supone doblar el suministro de combustible y no su capacidad.	
No tienen efecto memoria.	
Disponen de muy pocos elementos móviles, lo que supone un mantenimiento muy simple.	

Esquema 1: Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. (40).

A.2. Pilas de óxido sólido

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, con distintas características constructivas y de funcionamiento. Debido a esto, cada tipo de pila se ajusta mejor a un tipo de aplicación u otro, y presenta distintas opciones en lo que se refiere al combustible utilizado (Esquema 2).

	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Hidróxido de potasio	Ácido fosfórico	Membrana polimérica	Carbonatos fundidos	Cerámica
Portador de carga habitual	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	(CO ₃) ₂ ⁻	O ₂ ⁻
Electrodos	Ni, Ag, metales nobles	Pt-C	Pt-C	Ni	Ni-SrO
Temperatura típica de operación	90° C	200° C	80° C	650° C	1000° C
Eficiencia	45-60%	35-40%	40-60%	45-60%	50-65%
Posibles aplicaciones	Submarinos, espacio, militar	Generación estacionaria y portátil	Vehículos, Generación estacionaria y portátil	Generación estacionaria	Generación estacionaria
Aplicación del calor producido	Gas de proceso + medio refrigerador independiente	Gas de proceso + medio refrigerador independiente o generación de vapor	Gas de proceso + medio refrigerador independiente	Reformado interno + Gas de proceso	Reformado interno + Gas de proceso
¿Reformador externo para metano?	SI	SI	SI	NO	NO
Gestión del agua producida	Evaporativo	Evaporativo	Evaporativo	Gas	Gas

Esquema 2: Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. (40).

Entre los diversos tipos de pilas de combustible existentes, son las pilas de tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) las que presentan unas características más adecuadas para su uso en pequeños sistemas de generación estacionaria y de cogeneración, sin los problemas de corrosión y dificultad de mantenimiento de otros tipos de pilas utilizadas en generación estacionaria, gracias a que utiliza un electrolito sólido y materiales cerámicos en su construcción. En las SOFC, una membrana cerámica hace de electrolito y transporta iones, típicamente O²⁻, que se combinan en el ánodo con protones para generar agua (ver Ilustración 5). Su temperatura de funcionamiento típica se sitúa entre 650 y 1.000°C, para lograr el transporte iónico necesario. Esto permite un proceso de reformado de combustibles en su interior y una menor emisión de óxidos de nitrógeno en caso de no utilizar hidrógeno puro como combustible. La utilización del reformado interno puede complicar configuración de la pila y conlleva algún problema adicional de mantenimiento, aunque se mejora la eficiencia del sistema. La elevada temperatura de operación logra además que las emisiones de NO_x y otros contaminantes sean muy bajas.

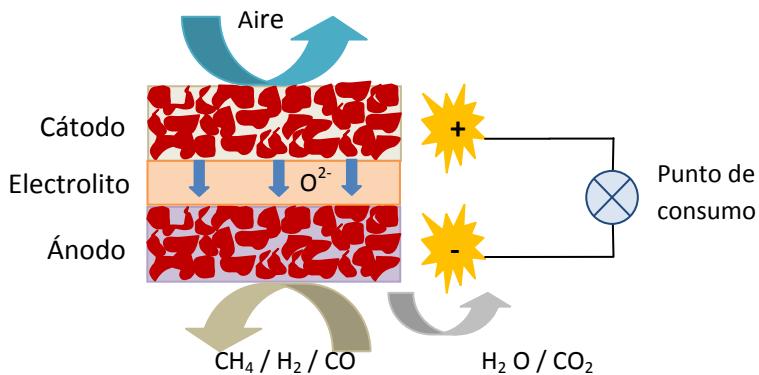


Ilustración 5: En el cátodo tiene lugar la reducción electroquímica del oxígeno que pasa a través de la membrana de electrolito, por un mecanismo de vacantes, al ánodo. En el ánodo tiene lugar la oxidación del hidrógeno, el cual es provisto puro o por el reformado de gas natural u otro hidrocarburo.

Las pilas de tipo SOFC funcionan a temperaturas elevadas por lo que pueden utilizarse como fuente de calor, además de cómo fuente de electricidad. Por otro lado, son capaces de funcionar con distintos combustibles, presentando una sensibilidad mucho menor a la presencia de impurezas en el combustible, que el resto de pilas de combustible, por lo que esta tecnología tiene una flexibilidad de utilización que resulta muy ventajosa, puesto que facilita su introducción en el mercado aún cuando la economía del hidrógeno no esté aún implantada. El uso de combustibles de origen fósil o de otro tipo, distintos del hidrógeno en pilas de combustible, ya es de por sí una ventaja frente a los sistemas tradicionales de conversión de energía, dado que el rendimiento que se obtiene es mayor (típicamente del 50% en potencia eléctrica y del 85% con cogeneración), por lo que el consumo de combustible es menor y las emisiones de gases residuales son también menores.

La capacidad de cada tipo de pila de combustible para aceptar la presencia de distintas especies químicas habituales en los combustibles, es diferente en cada caso, lo que también influye en la idoneidad de cada tipo de pila para cada aplicación concreta (ver Esquema 3).

	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
H ₂	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible
CO	Veneno (>10ppm)	Veneno (<1%)	Veneno	Combustible	Combustible
CH ₄	Veneno	Disolvente	Disolvente	Disolvente	Combustible
CO ₂ y H ₂ O	Veneno	Disolvente	Disolvente	Disolvente	Disolvente
S, H ₂ S, COS	Veneno	Veneno (>50ppm)	Veneno (>1ppm)	Veneno (>0,5ppm)	Veneno (>1ppm)

Esquema 3: Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. (40).

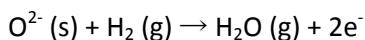
La temperatura de funcionamiento de la pila depende fundamentalmente de la conductividad iónica y del grosor del electrolito, aunque la naturaleza del cátodo y el ánodo también influyen. Dado que la membrana que se utiliza en este tipo de pilas es cerámica, existe en su diseño el problema de los distintos coeficientes de dilatación entre los diferentes materiales utilizados y,

por otro lado, la poca resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos. Este último problema es el que hace que las SOFC no sean idóneas en sistemas con frecuentes arranques o paros, ya que la puesta en marcha del dispositivo requiere una rampa programada de calentamiento que puede durar horas.

B. Anodo de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC)

B.1. Características generales

En el ánodo, se produce la reacción de oxidación del combustible:



Los requerimientos que debe cumplir un ánodo SOFC son:

- alta actividad catalítica para la oxidación del combustible,
- buena estabilidad química, térmica y mecánica a temperaturas elevadas y bajo atmósfera reductora,
- buena conductividad eléctrica bajo condiciones de operación para minimizar las pérdidas óhmicas,
- compatibilidad con el resto de componentes (similar coeficiente de expansión térmica, CTE),
- porosidad adecuada para permitir el paso del gas hacia el electrodo.

El material comúnmente más utilizado como ánodo en SOFC es el cermet poroso de Ni-YSZ. Este material es estable químicamente bajo atmósferas reductoras y su CTE es similar al del electrolito de YSZ. El níquel actúa como un excelente catalizador para la oxidación electroquímica del hidrógeno y además, aporta la conductividad electrónica en el ánodo. La YSZ constituye el esqueleto para la dispersión de las partículas de níquel y actúa como inhibidor ante el engrosamiento del níquel, tanto durante la fabricación como en operación. Además contribuye con la parte iónica de la conductividad, necesaria en los TPBs (puntos triples de metal, YSZ y poro donde se producen las reacciones electroquímicas). El Ni y la YSZ son prácticamente inmiscibles en un amplio rango de temperaturas, y para fabricar el cermet es necesario partir de un composite de NiO + YSZ. La posterior reducción del NiO generará níquel metálico y poros.

El níquel se emplea por sus buenas propiedades catalíticas, por su estabilidad a temperaturas elevadas y en atmósferas reductoras, así como por su baja reactividad con el resto de componentes de la pila y por su bajo coste. Sin embargo, en caso de producirse algún fallo en el sistema SOFC, la re-oxidación del níquel (se expande más de un 30% en volumen) provocaría la fragmentación de la pila dejándola inservible.

Además, a temperaturas elevadas y altas presiones parciales de agua, se pueden formar especies volátiles $\text{Ni}(\text{OH})_2$, empeorando la estabilidad del ánodo con el tiempo. Otro problema de los cermets Ni-YSZ es que no toleran el metano como combustible, ya que la deposición de carbón sobre el níquel durante la operación (coquización), hace que disminuya su actividad catalítica. Así pues, al emplear gas natural en una SOFC necesitaremos un reformador de vapor interno o externo. Además, impurezas en la corriente del combustible, particularmente sulfuros, también

inhiben la funcionalidad del ánodo. Por otro lado, la baja mojabilidad del níquel metálico con la fase cerámica de YSZ, hace que las partículas de níquel tienden a engrosarse en partículas más grandes durante el funcionamiento de la celda.

Las investigaciones más recientes se centran en mejorar estas limitaciones de los ánodos basados en níquel. Por un lado se debe mejorar la actividad catalítica en la oxidación del metano y otros hidrocarburos, por otro lado, evitar el engrosamiento de las partículas de níquel a temperaturas elevadas, y por otro, mejorar la estabilidad del ánodo en los ciclos redox.

Además del Ni-YSZ, se están investigando otros materiales como alternativa para los ánodos SOFC. En primer lugar, se puede sustituir el níquel por otros metales también activos como el cobalto o el rutenio. El uso del cobalto en los ánodos puede ser una alternativa muy interesante. Presenta una mejor tolerancia al sulfuro, contaminante del gas natural, y además tiene un potencial de oxidación mayor, con lo que su actividad catalítica es superior a la del níquel. Por el contrario, su precio es más elevado. Aleado con otros metales, como el cobre, puede presentar resultados satisfactorios. Por otro lado, el Ru es menos susceptible al engrosamiento ya que su temperatura de fusión es mucho mayor que la del níquel ($T_f(Ni)=1453\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_f(Ru)=2310\text{ }^{\circ}\text{C}$), aunque también su precio es más elevado.

Otra posibilidad es emplear materiales totalmente distintos, como los basados en ceria o incluso algunos titanatos. La ceria dopada con gadolinio (GDC) es un material muy prometedor, ya que es mucho más estable frente a la deposición de carbón, aunque también presenta cambios de volumen frente a los ciclos redox.

A continuación, describiremos con mayor detalle las propiedades del ánodo Ni/YSZ que es el material más utilizado hasta el momento y el utilizado en este proyecto.

B.2. Microestructura y fabricación

El buen funcionamiento de un ánodo SOFC depende fundamentalmente de su microestructura, que estará determinada por el método de fabricación. En primer lugar, hay que tener en cuenta que las tres fases (níquel, YSZ y poros) deben percolar.

Además, la zona electroquímicamente activa, formada por una capa de unas $20\text{ }\mu\text{m}$ próxima al electrolito, se conoce como ánodo funcional y debe tener el mayor número de TPB posibles para que se produzcan las reacciones electroquímicas con eficiencia.

En algunos modelos, se ha demostrado que la conductividad del ánodo está relacionada con la longitud de los TPB. En el caso de los cermets Ni/YSZ, es difícil conocer con exactitud la cantidad de puntos triples, debido a que la microestructura está conectada de forma tridimensional, aunque recientemente se han realizado algunos modelos geométricos que permiten calcular el número de TPB para cerámicas convencionales.

Así pues, para tratar de aumentar el número de TPB, y con ello el rendimiento del ánodo, deberemos controlar la microestructura del cermet. La utilización de polvos cerámicos submicrométricos consigue rebajar la temperatura de sinterización por debajo de los $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, y también disminuye la cantidad de metal empleado en el cermet. Al aumentar el contenido en cerámica, minimizamos el estrés durante la fabricación, reducción y operación, con lo que disminuyen las microfisuras que contribuyen al envejecimiento del ánodo. El tamaño de grano empleado para el NiO está en torno a $1\text{ }\mu\text{m}$, mientras que el de la cerámica puede contener una proporción de grano grueso de unas $25\text{ }\mu\text{m}$ para formar el esqueleto estructural del ánodo y evitar la agregación del níquel, mezclado con grano submicrométrico fino ($0,25\text{ }\mu\text{m}$) que facilite el

sinterizado. Estos procesos se aplican en la configuración convencional soportada en el electrolito, donde el sustrato es una capa de YSZ, de al menos 150 μm que debe conferir integridad estructural a la celda. El relativamente grande espesor del electrolito obliga, según vimos anteriormente, a utilizar temperaturas de operación elevadas ($T > 800^\circ\text{C}$).

Una alternativa consiste en fabricar celdas soportadas en el ánodo con espesores para el electrolito inferiores a las 10 μm , que nos permite bajar la temperatura de operación hasta los 600 $^\circ\text{C}$. Bajo estas condiciones de baja temperatura, las especificaciones de los materiales no son tan estrictas y se podrá mejorar significantemente la durabilidad de la celda, permitiendo también el reformado interno del gas. Sin embargo, la disminución de las temperaturas de trabajo disminuye también la actividad de las reacciones, lo cual implica un aumento en las pérdidas por polarización.

Para evitar este problema será conveniente que la capa funcional tenga un mayor número de TPB. Una posibilidad es conseguir una microestructura gradual en el ánodo (más fina en la interfase con el electrolito para tener un mayor número de TPB), logrando disminuir la resistencia por polarización en el ánodo, lo que se atribuye a la buena adherencia en la interfase ánodo-electrolito.

Otra posibilidad es realizar una estructura en dos capas. Además, una buena capa funcional puede reducir la diferencia en el valor del CTE entre el ánodo y el electrolito. Con una capa funcional de un espesor entre 10 y 50 μm y la capa inferior, de composición algo diferente, presenta una mayor porosidad con objeto de facilitar el paso de los gases.

B.3. Electroquímica básica de un ánodo de SOFC

Un tratamiento detallado de la cinética de la pila incluiría el de las reacciones químicas y electroquímicas, así como las velocidades de reacción, especies superficiales, parámetros electroquímicos como las constantes cinéticas de las reacciones, etc. A pesar de que existen diversos estudios cinéticos, los detalles del mecanismo que determina la oxidación del hidrógeno en los cermets Ni/YSZ bajo las condiciones de trabajo de una SOFC, no están aún del todo claros. La dificultad principal es la tridimensionalidad de la microestructura interconectada, así como las múltiples reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar durante la operación de una SOFC.

Existen diferentes modelos electroquímicos que describen la cinética de las reacciones que trascurren en el ánodo de una SOFC. Todos ellos tienen en cuenta la adsorción y desorción del hidrógeno, así como la formación de grupos hidroxilo en el proceso. Las principales diferencias entre los modelos se relacionan con los distintos lugares físicos donde se producen estas reacciones (bien únicamente en la superficie del níquel o simultáneamente en las superficies del Ni e YSZ).

Según el modelo más ampliamente aceptado, en el ánodo de una SOFC, la reacción electroquímica tiene lugar en una región muy concreta denominada TPB (Triple Phase Boundary). Como su nombre en inglés indica, estos puntos los forman la confluencia de las tres fases presentes en el ánodo: conductor iónico (YSZ), catalizador (Ni) y el poro. Esto significa que para obtener un ánodo que presente un buen rendimiento, es indispensable generar una estructura que maximice el número de TPB presentes. La reacción anódica depende fuertemente de la

actividad catalítica del material del ánodo y de la longitud de los TPB (41). Por otro lado, la máxima actividad se presenta en una estrecha franja de unos 10 μm , adyacente a la capa de electrolito.

Al cerrar el circuito por el exterior de la pila, se obtiene una corriente:

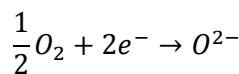
$$I = -n_e F = -2n_H F$$

Siendo F el número de Faraday: $F = 96.485,309 \pm 0,029 \text{ C/mol}$, y n_x , el número de portadores (electrones o moléculas de hidrógeno).

En el ánodo de una pila de combustible, se producen las siguientes reacciones:



De este modo, se cierra el circuito con el cátodo, en el que se han generado los iones O^{2-} que pasan a través del electrolito y se recombinan en el ánodo para obtener agua en forma de vapor. La reacción catódica es pues:



La reacción anódica da lugar a un incremento de entropía, lo que conlleva su irreversibilidad. Si la reacción fuera ideal, el potencial de la reacción sería:

$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G(T)}{n \times F}$$

Siendo G la energía libre de Gibbs, que es función de la temperatura, T , $n=n_e=n_H$ el número de portadores y F la constante de Faraday.

Hay una irreversibilidad asociada a la mezcla de gases en el ánodo, que afecta al rendimiento de la pila y que puede expresarse en función de las presiones parciales de los mismos. Tomando la aproximación de gas ideal: $\Delta G(T, P) = \Delta G(T) - RT \ln(K)$.

De este modo, el potencial de Nernst para la oxidación del hidrógeno queda:

$$V_N = E^0 + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

En base a la ecuación anterior, queda patente que el potencial decrece al aumentar la temperatura y que aumenta al aumentar las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno.

En la pila se producen varios tipos de pérdidas o polarizaciones, que corresponden a procesos irreversibles dependientes de la densidad de corriente, y constituyen pérdidas de voltaje en la misma. La Ilustración 6 muestra las pérdidas asociadas al funcionamiento de una celda.

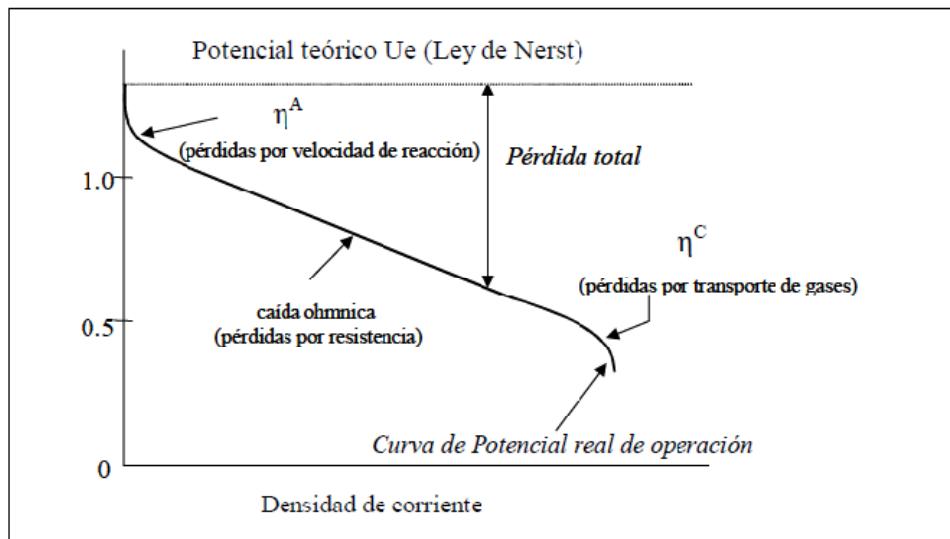


Ilustración 6: Mecanismos de pérdidas asociados al funcionamiento de una celda de pila de combustible. (Fuente: (7)).

Así, el potencial de una celda viene dado por la expresión:

$$V = V_N - \eta^A - \eta^C - IR$$

donde η^A son las pérdidas por activación, η^C la polarización por concentración e IR es la caída óhmica del potencial asociado a la resistencia interna de las componentes de la pila.

En una pila de combustible, existen pérdidas óhmicas asociadas a los ánodos, cátodos, electrolitos, interconectores y contactos eléctricos. Estas pérdidas dependen de los factores geométricos de los componentes de la pila. Por otro lado, existe una resistencia al transporte de los gases a través de los electrodos porosos hasta los TPB, agravada por el hecho de que en el ánodo se mezclan reactivos ("combustible") con productos de la reacción (agua), lo cual se asocia a las pérdidas por concentración, η^C . Los parámetros que determinan el transporte de los gases dependen mayormente del tamaño de la porosidad y su tortuosidad y como norma, se puede establecer que a menor fracción volúmica de poro, mayor tortuosidad y mayor espesor del electrodo, mayores son las pérdidas por concentración. η^C también disminuye con el incremento de la presión del gas.

La necesidad de minimizar los efectos de la polarización, hace que sea necesaria la búsqueda de alternativas de diseño para los distintos componentes de la membrana de la pila, con vistas a obtener pilas lo más eficientes y duraderas posibles. Así, por ejemplo, la polarización por activación se puede disminuir mediante la utilización de catalizadores, subiendo la temperatura de la reacción, incrementando el área del electrodo, incrementando la concentración de reactantes o incrementando la presión de los gases. En el caso de las SOFC de alta temperatura, la temperatura de operación asciende por lo general a temperaturas entre los 600 °C y los 1.000 °C, que son temperaturas suficientemente altas como para que se produzca una conducción suficiente de iones O²⁻ a través de la membrana. A pesar de que en las SOFC las mayores pérdidas se asocian a la resistencia óhmica del electrolito, el hecho de operar a una temperatura elevada, hace ya que una SOFC tenga unas pérdidas óhmicas inferiores a las de otros tipos de pilas de combustible a su temperatura de operación (7). El área del electrodo, se puede incrementar de dos formas: aumentando la sección transversal de la pila y generando una porosidad adecuada en los electrodos, de modo que aumente la superficie de contacto entre las caras de la membrana y las especies químicas que intervienen en la reacción. También se hace uso de catalizadores con

una granulometría fina, para optimizar la superficie de contacto de estos con las especies químicas a reaccionar. La concentración de los reactantes dependerá del combustible y el comburente utilizados. Por otro lado, un incremento de la presión consumiría una gran cantidad de energía bien en la propia pila de combustible, bien en la planta de generación del combustible.

C. Técnicas Experimentales

C.1. Estabilidad de las suspensiones y potencial ζ

Cuando las partículas de óxidos cerámicos se sumergen en una suspensión, la superficie de dichas partículas se carga superficialmente. Esta carga superficial va a determinar el comportamiento y la estabilidad de la suspensión, que va a depender del signo y magnitud de las energías de interacción entre partículas. Las energías de interacción están formadas por fuerzas atractivas (generalmente fenómenos de London-Van der Waals) y fuerzas repulsivas (electrostáticas, estéricas y electrostáticas).

Para el caso de los óxidos cerámicos, generalmente la superficie se encuentra cargada de partículas negativas debido a que el anión oxígeno es más voluminoso y además se encuentra en mayor número. Al sumergir las partículas en un líquido polar, se genera una diferencia de potencial entre la partícula y el líquido. En consecuencia, la superficie de la partícula se rodea de iones de signo contrario para mantener la neutralidad eléctrica, formándose a su alrededor la doble capa eléctrica. Stern propuso un modelo de doble capa, ampliamente aceptado, donde identificó tres valores de potencial que determinan el estado de la doble capa:

- 1) Potencial de Nernst, que determina el potencial superficial de la partícula.
- 2) Potencial de Stern, que define el potencial en el plano paralelo a la superficie que pasa por el centro de los iones hidratados.
- 3) Potencial electrocinético o potencial zeta (ζ), que es el potencial entre la capa rígida y la capa difusa de la doble capa Ilustración 7.

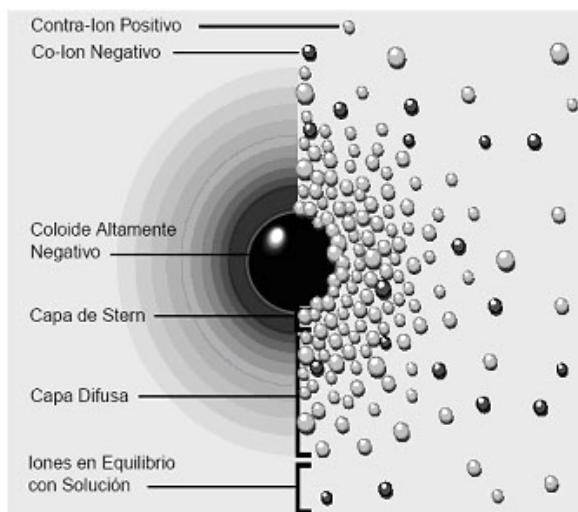


Ilustración 7: Esquema del modelo de doble capa propuesto por Stern.

Ante la imposibilidad de medir el espesor de la doble capa eléctrica ni del potencial de Stern, se recurre a otro parámetro que dé una idea del valor de la carga de la partícula en suspensión, como es el potencial zeta (ζ). Con esta medida se puede regular la estabilidad de las suspensiones.

El potencial ζ se ha utilizado en este proyecto como apoyo para determinar la cantidad adecuada de dispersante a utilizar en la suspensión precursora del cermet.

C.2. Reología de las suspensiones

La propiedad más característica de la reología es la viscosidad, que mide la resistencia interna que ofrece un líquido al movimiento de sus distintas partes. Este parámetro está relacionado con el potencial ζ , y ambos van a ser dos parámetros muy importantes a la hora de determinar la estabilidad de una suspensión.

Las siguientes ilustraciones (Ilustración 9 a Ilustración 20), muestran diferentes ensayos reológicos realizados para ajustar la cantidad de dispersante en las suspensiones (las curvas verdes son las de bajada). Los ensayos se realizaron en un reómetro rotacional Haake Mars (Thermo Scientific) dotado del software Rheowin 4 (ver Ilustración 8).

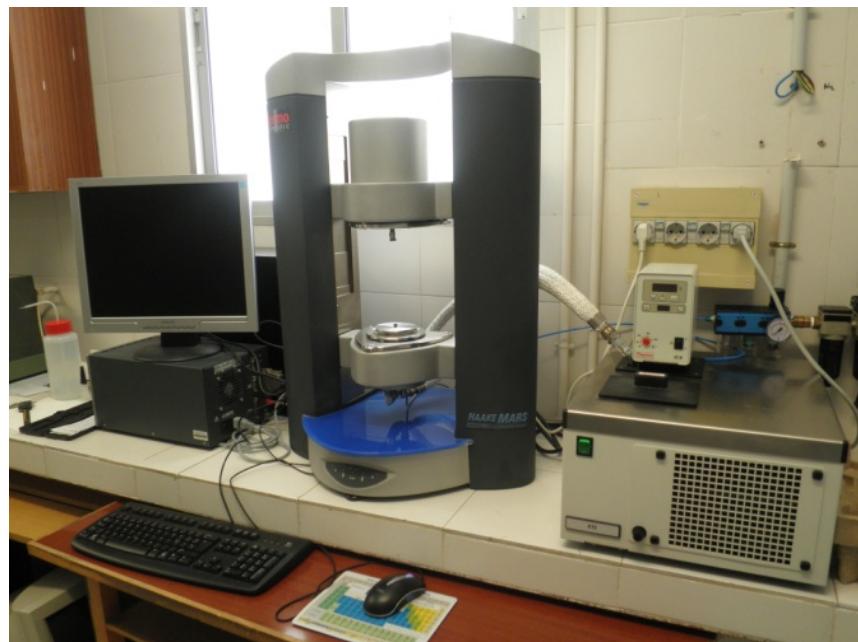


Ilustración 8: Reómetro rotacional Haake Mars con sistema de control de temperatura del ensayo.

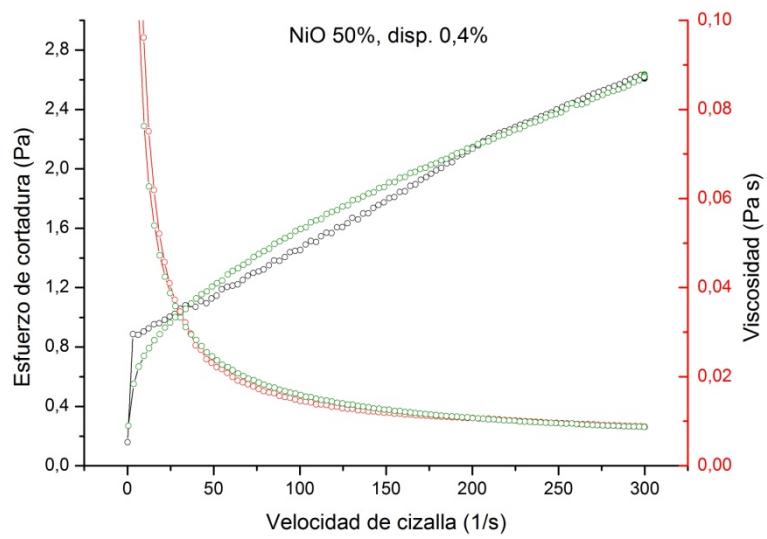


Ilustración 9

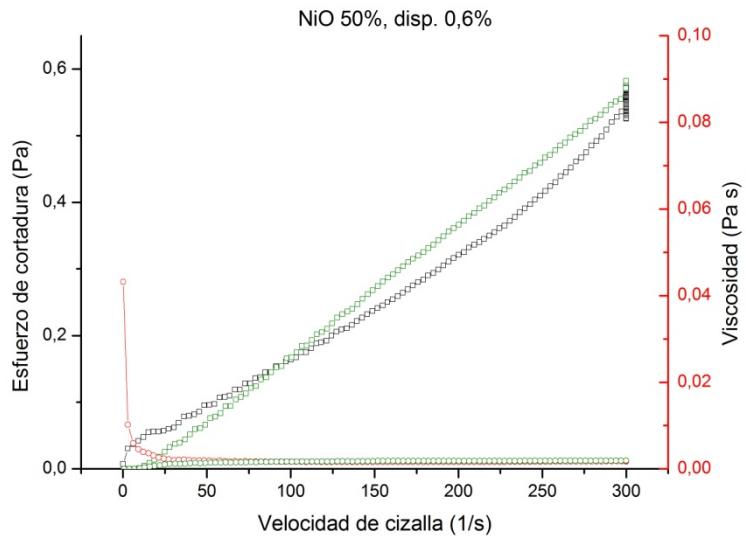


Ilustración 10

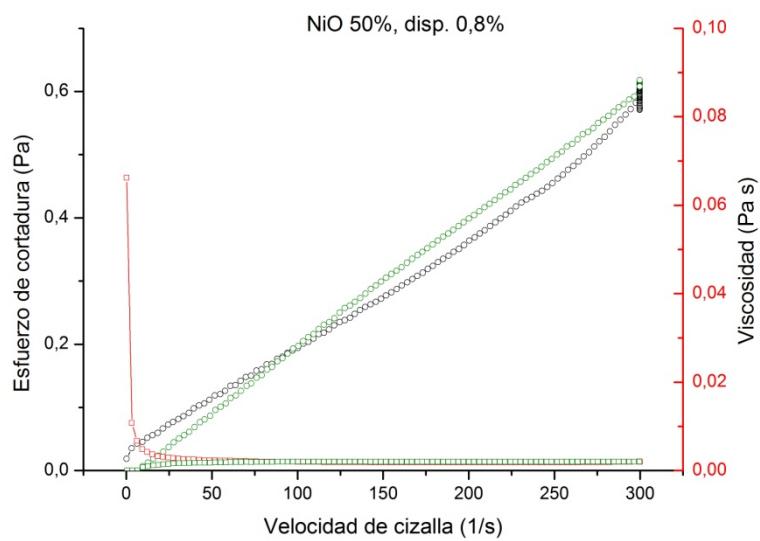


Ilustración 11

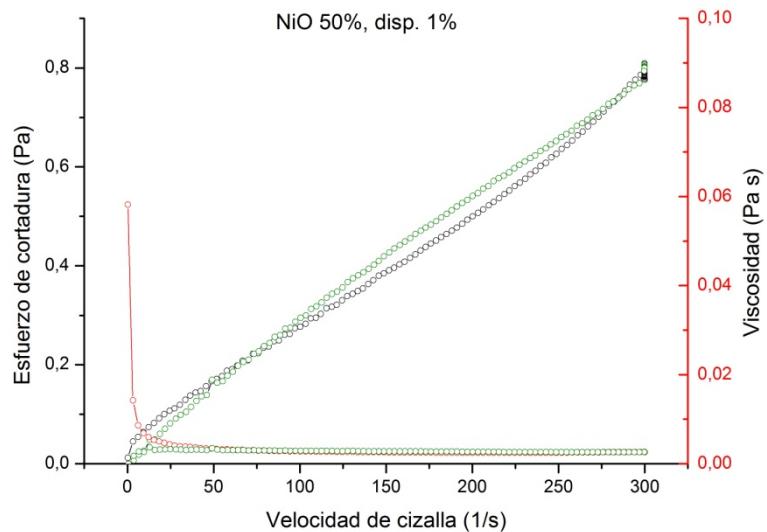


Ilustración 12

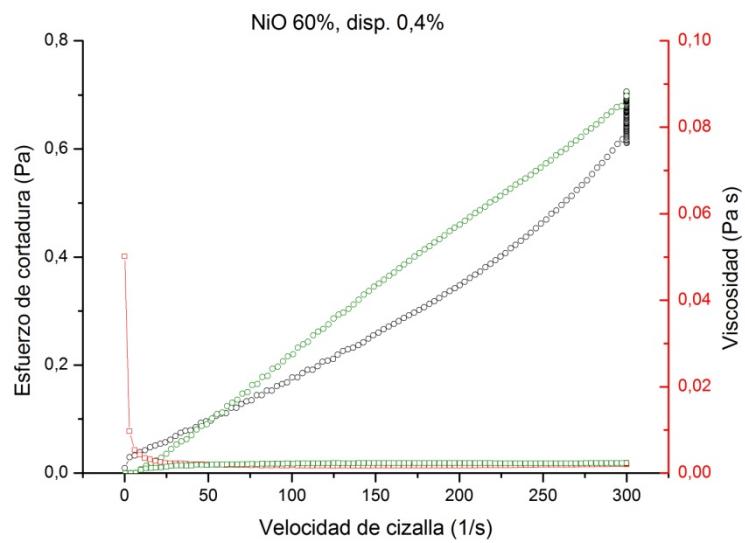


Ilustración 13

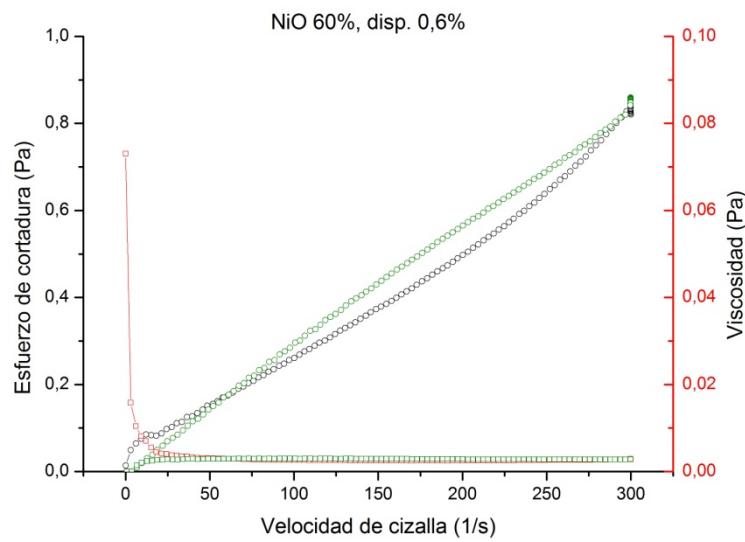


Ilustración 14

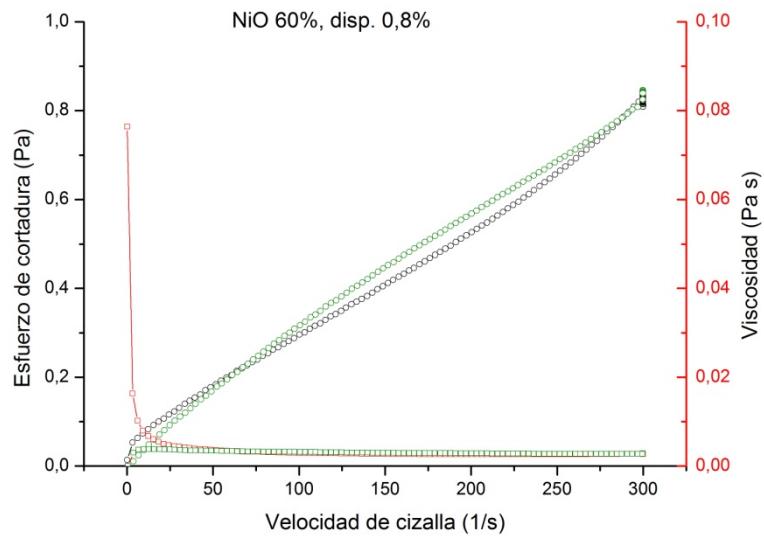


Ilustración 15

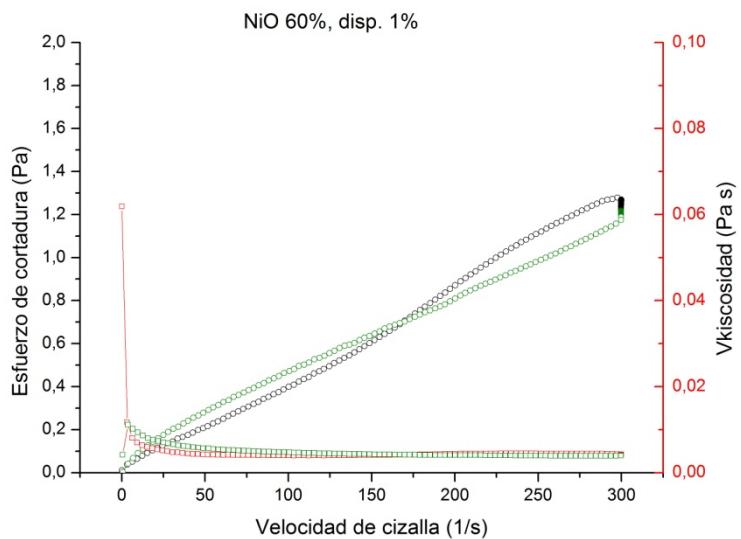


Ilustración 16

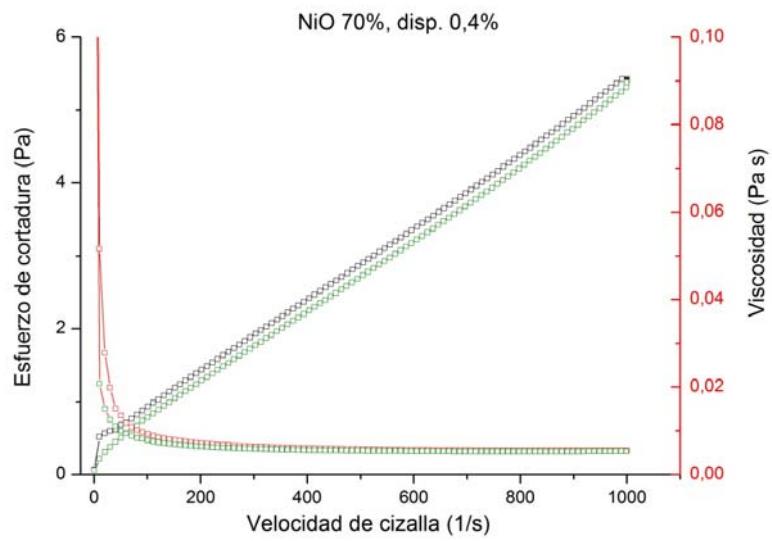


Ilustración 17

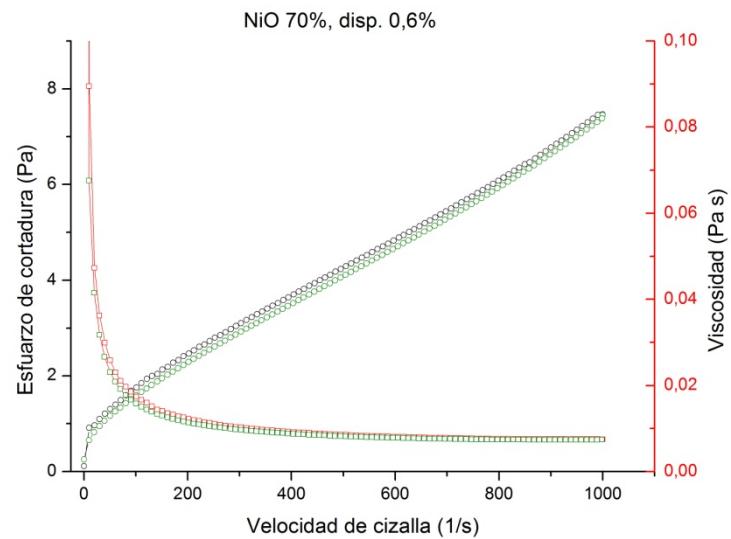


Ilustración 18

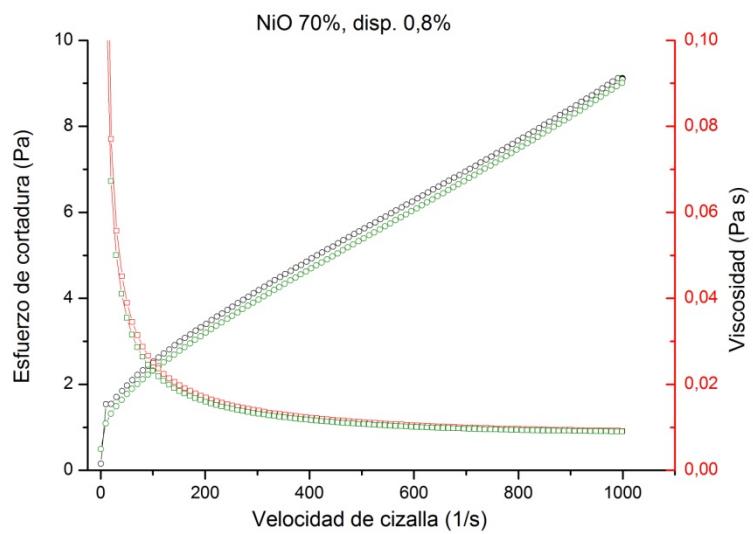


Ilustración 19

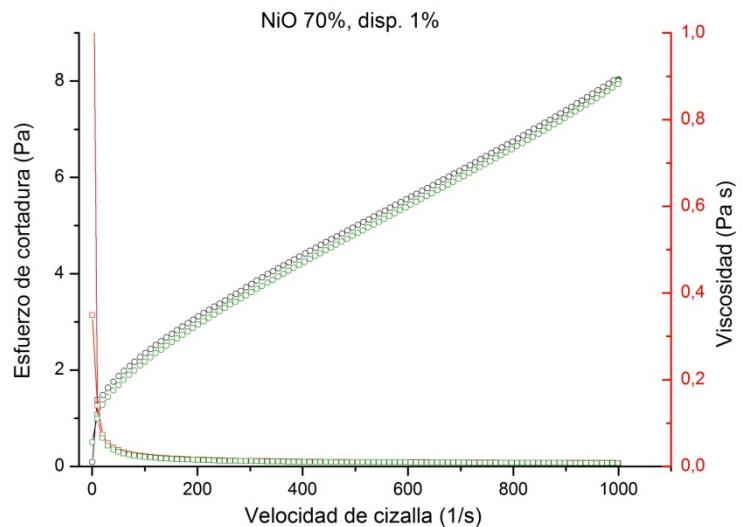


Ilustración 20

La Ilustración 21 muestra algunos resultados de los ensayos realizados para intentar obtener una mejora del ánodo utilizando polvos de NiO de menor tamaño. En la Ilustración 22 se puede ver un intento fallido de obtener una lámina: cuando comienza a secar la muestra, se manifiesta un

problema de ajuste de la tensión superficial de la suspensión con la del sustrato y alguna grieta, probablemente causada por una insuficiente homogeneidad de la mezcla.

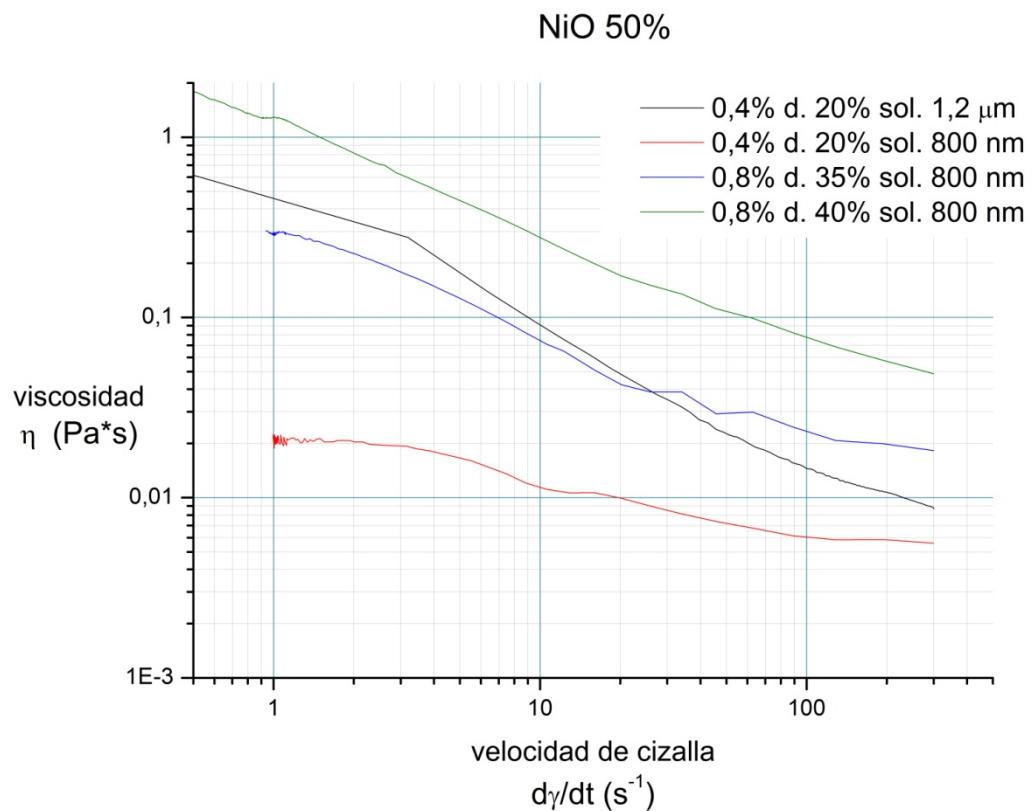


Ilustración 21: Comparativa de la viscosidad de distintas suspensiones con X% de dispersante, Y% de sólidos en volumen y un tamaño medio de partícula de unos Z nm o μm .



Ilustración 22: Cinta realizada por tape-casting, con problemas de ajuste en la suspensión.

C.3. Determinación de la densidad por el método Arquímedes

El método Arquímedes utiliza el principio del mismo nombre, para determinar la densidad de un material. Según el principio de Arquímedes, cualquier cuerpo sumergido en un líquido pierde tanto peso como pesa el volumen de líquido por el desplazado, por lo que este procedimiento de medición dependerá del líquido en el que sumergimos el cuerpo.

Teniendo en cuenta que trabajamos con un material con porosidad abierta, debe procurarse que las medidas en mojado se realicen después de que el líquido de prueba haya penetrado lo máximo posible en los poros del material. Esto se puede lograr metiendo un recipiente con la muestra en una campana con un sistema de vacío. Después de realizar el vacío, se incorpora el líquido de prueba, que en este caso es agua destilada.

- El proceso de medida es el siguiente:
- Se pesa la muestra en seco (masa en seco).
- Se mete la muestra en la campana de vacío y se agrega el agua, una vez que se ha hecho el vacío.
- Una vez que se han eliminado las posibles burbujas adheridas a la muestra, se vuelve a pesar ésta dentro del recipiente con agua destilada, tomando como valor de referencia de la pesada, el peso del recipiente contenido sólo el agua destilada (masa en mojado).
- Finalmente, se extrae la muestra del recipiente y se seca levemente su superficie, de forma que se elimine sólo el agua que está sobre la superficie de la misma y no la contenida en los poros abiertos, y se vuelve a pesar la muestra (masa en húmedo).

Con estos datos, para obtener la densidad del material, se aplica la ecuación:

$$\rho_{seco} = \frac{m_{seco} \times \rho_{agua}}{m_{húmedo} - m_{mojado}}$$

Con estos datos se puede realizar un cálculo aproximado del volumen de los poros abiertos del material, aplicando:

$$V = \frac{m_{húmedo} - m_{seco}}{\rho_{agua}}$$

Los resultados obtenidos durante el trabajo experimental son los mostrados en el

Esquema 4 y el Esquema 5.

MUESTRAS SIN REDUCIR

Densidad del agua a 25°C = **0,997** g/cm³

NiO 50

valores en gramos

Muestra	1	2	3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_{medio}	
en seco	0,478	0,79	1,06	5,67	5,75	5,71	5,71	g/cm ³
en agua	0,398	0,656	0,88	Vol _{Poros 1}	Vol _{Poros 2}	Vol _{Poros 3}	Vol _{medio poros}	
húmeda	0,482	0,793	1,065	0,00401	0,00301	0,00502	0,00401	cm ³

NiO 60

valores en gramos

Muestra	1	2	3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_{medio}	
en seco	1,332	0,56	0,616	5,80	5,76	5,85	5,80	g/cm ³
en agua	1,115	0,466	0,516	Vol _{Poros 1}	Vol _{Poros 2}	Vol _{Poros 3}	Vol _{medio poros}	
húmeda	1,344	0,563	0,621	0,01204	0,00301	0,00502	0,00669	cm ³

NiO 70

valores en gramos

Muestra	1	2	3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_{medio}	
en seco	1,114	0,554	0,567	5,64	5,64	5,71	5,66	g/cm ³
en agua	0,935	0,465	0,478	Vol _{Poros 1}	Vol _{Poros 2}	Vol _{Poros 3}	Vol _{medio poros}	
húmeda	1,132	0,563	0,577	0,01805	0,00903	0,01003	0,01237	cm ³

Esquema 4: Resultados de las mediciones de densidad por el método Arquímedes en muestras sin reducir.

MUESTRAS REDUCIDAS

Densidad del agua a 25°C = **0,997** g/cm³

NiO 50

valores en gramos

Muestra	1	2	3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_{medio}	
en seco	0,942	0,701	0,425	5,05	4,85	4,76	4,89	g/cm ³
en agua	0,806	0,599	0,363	Vol _{Poros 1}	Vol _{Poros 2}	Vol _{Poros 3}	Vol _{medio poros}	
húmeda	0,992	0,743	0,452	0,05015	0,04213	0,02708	0,03979	cm ³

NiO 60

valores en gramos

Muestra	1	2	3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_{medio}	
en seco	1,157	0,486	0,535	4,95	4,85	4,76	4,85	g/cm ³
en agua	0,997	0,418	0,462	Vol _{Poros 1}	Vol _{Poros 2}	Vol _{Poros 3}	Vol _{medio poros}	
húmeda	1,23	0,518	0,574	0,07322	0,03210	0,03912	0,04814	cm ³

NiO 70

valores en gramos

Muestra	1	2	3	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_{medio}	
en seco	0,944	0,48	0,47	4,44	4,31	4,38	4,38	g/cm ³
en agua	0,818	0,401	0,416	Vol _{Poros 1}	Vol _{Poros 2}	Vol _{Poros 3}	Vol _{medio poros}	
húmeda	1,03	0,512	0,523	0,08626	0,03210	0,05316	0,05717	cm ³

Esquema 5: Resultados de las mediciones de densidad por el método Arquímedes en muestras reducidas.

C.4. Ensayos de flexión

Para la evaluación de la resistencia mecánica de materiales cerámicos, es de uso habitual la aplicación de la norma ASTM 1161-02c: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. Esto es debido a la gran dificultad que entraña la realización de ensayos de tracción en materiales cerámicos, pues es necesario sujetar la probeta mediante mordazas, lo que origina grietas en la cerámica y hace que se rompa en las sujetaciones.

El método descrito por la norma consiste en el uso de un sistema de apoyo mediante dos cilindros por debajo de la muestra, separados una distancia l . La fuerza se aplica en el punto medio de separación de los apoyos, por la parte superior de la muestra.

La ecuación que determina la resistencia a flexión según la mencionada norma es:

$$\sigma_f = \frac{3 \times F \times l}{2 \times a^2 \times b}$$

Siendo:

σ_f = resistencia a flexión

F = fuerza de rotura

I = separación entre los apoyos de la muestra

a = grosor de la muestra

b = anchura de la muestra

Los resultados de los ensayos realizados se detallan en los Esquema 6 y Esquema 7.

MATERIAL DE LA PROBETA:	Probeta número	1	MATERIAL DE LA PROBETA:	Probeta número	2	MATERIAL DE LA PROBETA:	Probeta número	3
SIN REDUCIR								
MEDIDAS DE LA PROBETA:								
MEDIDAS DE LA PROBETA:			MEDIDAS DE LA PROBETA:			MEDIDAS DE LA PROBETA:		
grosor=	0,49	mm	grosor=	0,48	mm	grosor=	0,48	mm
ancho=	3,8	mm	ancho=	3,85	mm	ancho=	3,69	mm
SEPARACIÓN APOYOS:			SEPARACIÓN APOYOS:			SEPARACIÓN APOYOS:		
separación=	30	mm	separación=	30	mm	separación=	30	mm
ENSAYO:			ENSAYO:			ENSAYO:		
	Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)		Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)		Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)
	9,1483	451,2		6,8030	345,1		7,4120	392,3

MATERIAL DE LA PROBETA:	Probeta número	4	MATERIAL DE LA PROBETA:	Probeta número	5
SIN REDUCIR					
MEDIDAS DE LA PROBETA:					
MEDIDAS DE LA PROBETA:			MEDIDAS DE LA PROBETA:		
grosor=	0,5	mm	grosor=	0,49	mm
ancho=	3,79	mm	ancho=	3,8	mm
SEPARACIÓN APOYOS:			SEPARACIÓN APOYOS:		
separación=	30	mm	separación=	30	mm
ENSAYO:			ENSAYO:		
	Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)		Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)
	7,0702	335,8		6,8349	337,1

Esquema 6: Resultados de los ensayos a flexión de muestras sin reducir, según ASTM 1161-02c.

MATERIAL DE LA PROBETA: Ni60-YSZ	Probeta número 1	MATERIAL DE LA PROBETA: Ni60-YSZ	Probeta número 2	MATERIAL DE LA PROBETA: Ni60-YSZ	Probeta número 3
SIN REDUCIR					
MEDIDAS DE LA PROBETA:					
grosor=	0,52	mm	grosor=	0,5	mm
ancho=	2,85	mm	ancho=	3,65	mm
SEPARACIÓN APOYOS:			SEPARACIÓN APOYOS:		
separación=	20	mm	separación=	20	mm
ENSAYO:			ENSAYO:		
Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)		Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)	
10,8127	420,9		14,4003	473,4	

MATERIAL DE LA PROBETA: Ni60-YSZ	Probeta número 4
SIN REDUCIR	
MEDIDAS DE LA PROBETA:	
grosor=	0,47
ancho=	3,73
SEPARACIÓN APOYOS:	
separación=	20
ENSAYO:	
Fuerza máxima (N)	Tensión máxima a flexión, σ_f (Mpa)
14,0500	511,6

Esquema 7: Resultados de los ensayos a flexión de muestras reducidas, según ASTM 1161-02c.

C.5. Técnicas de caracterización microestructural

C.5.1. Preparación de muestras para 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 (Ilustración 23).



Ilustración 23: Corte de una muestra con disco de diamante.

- Una vez cortadas las muestras, éstas se embuten en un porta de resina epoxi (ver Ilustración 24). Para ello, las muestras se colocan ordenadamente en un molde que posteriormente se llena de resina epoxi y se deja polimerizar 12 horas.



Ilustración 24: molde con muestras para embutir en resina.

- 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 (ver Ilustración 25) 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.



Ilustración 25: Pulidora en funcionamiento.

- 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.

C.5.2. Microscopía Óptica (MO)

Las observaciones de microscopía óptica han sido realizadas con un microscopio óptico OLYMPUS BH2-MA-2 con objetivos de x10, x50 y x100. El microscopio está acoplado a una cámara CCD OLYMPUS, con el que se tomaron las micrografías ópticas. La Ilustración 26 y la Ilustración 27 muestran defectos no repetitivos y no debidos a una falta de unión entre capas.



Ilustración 26: Extremo de ánodo elaborado con un 50% de compresión. Se aprecia la falta de unión en el borde de la lámina debido a irregularidades en el grosor de los bordes del sandwich en verde, lo que contrasta con la inexistencia de una unión visible entre capas en cuanto nos alejamos del extremo.

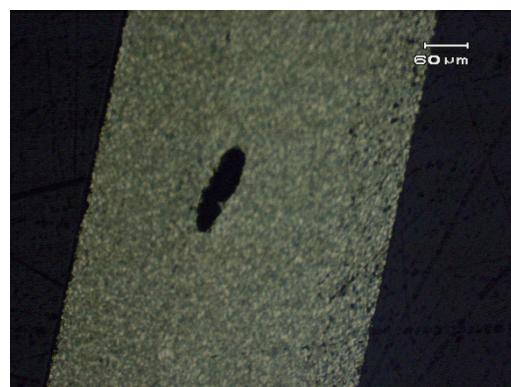


Ilustración 27: Defecto en ánodo fabricado con un 65% de compresión. El defecto no es debido a un problema de unión entre las capas laminadas. Se puede ver que el cambio de tono entre la lámina de NiO 50% y la NiO 60% queda ligeramente a la izquierda del defecto y no en su superficie.

C.5.3. Microscopía Electrónica

La óptica de un microscopio electrónico es similar a la de un microscopio óptico, pero se diferencia en que usa un haz de electrones en vez de un haz de luz visible y lentes magnéticas para focalizar el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, con lo que tiene que existir un buen vacío (del orden de 10⁻⁵ Pa) en el interior del microscopio. Por último, un sistema registra la imagen que producen los electrones.

La principal ventaja de las técnicas de microscopía electrónica en comparación con la microscopía óptica es la resolución. Esto es debido a que la longitud de onda asociada a los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es mucho más pequeña (alrededor de 0.5 Å), mientras que la longitud de onda de la luz visible más corta está en torno a 4000 Å. Mediante microscopía óptica podemos llegar a una resolución máxima de ~0.2 μm, mientras que con la microscopía electrónica de barrido se llega hasta ~1 nm y con la microscopía electrónica de transmisión la resolución es aproximadamente 0.2 nm. Además, las técnicas de microscopía electrónica permiten realizar análisis elementales en regiones micrométricas de la muestra, utilizando detectores de rayos-X característicos acoplados al microscopio.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En esta técnica, la muestra se coloca en una cámara de vacío, y sobre ella incide un haz concentrado de electrones (generalmente entre 0.2 y 40 KeV) que barre toda la muestra (ver Ilustración 28). Al incidir sobre la muestra, los electrones emiten una señal que es recogida por el detector para formar la imagen. Cuanto mayor sea el número de electrones registrados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel correspondiente en la imagen SEM. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el MO, que iluminan simultáneamente toda la zona de la muestra que se quiere observar.

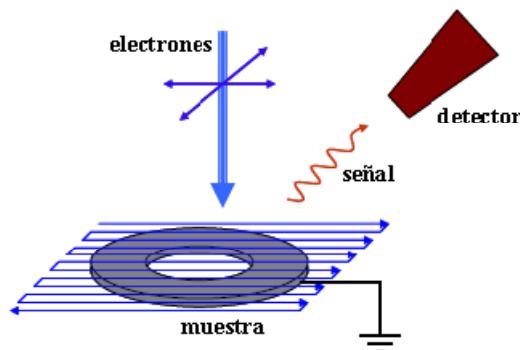


Ilustración 28: Esquema del funcionamiento de un SEM.

El tipo de detector utilizado en el SEM condiciona el tipo de imagen obtenida. Para las observaciones sobre muestras pulidas empleamos imágenes construidas con electrones retrodispersados. Todos los estudios se han realizado en un SEM modelo Jeol 6400. En la Ilustración 29 se puede ver el diagrama de un equipo SEM.

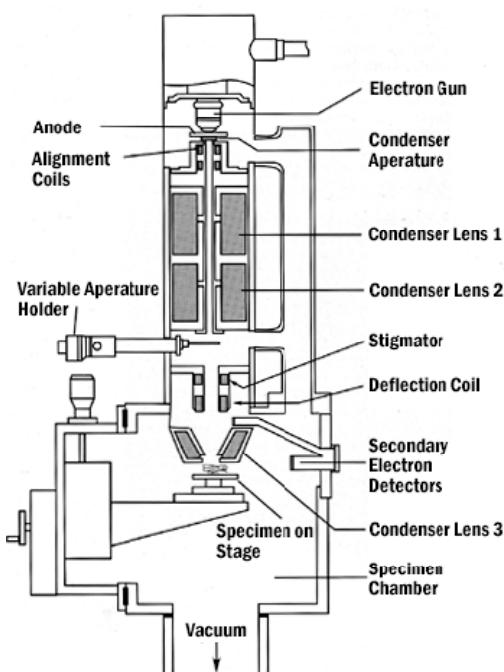


Ilustración 29: Diagrama de un SEM.

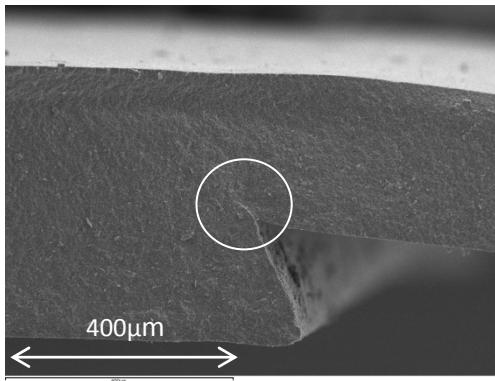


Ilustración 30: Prueba de laminado realizada con un 70% de compresión. Extremo de la muestra en el que se aprecia un defecto en la unión en punto de cambio de grosor al laminar.

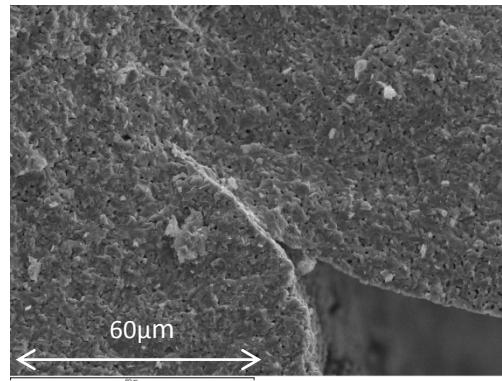


Ilustración 31: Detalle del defecto de la Ilustración 30.

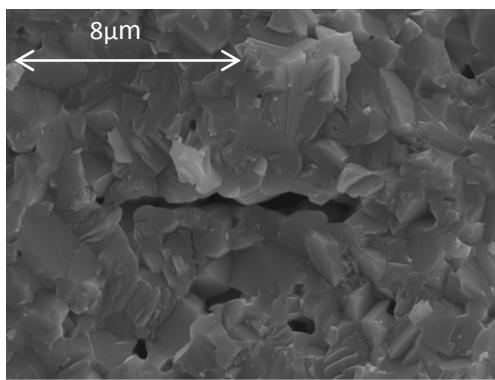


Ilustración 32: Detalle en donde se puede apreciar la porosidad abierta del cermet.

C.6. Técnicas de caracterización eléctrica

C.6.1. Conductividad DC: Resistividad Eléctrica

Uno de los problemas que surgen al medir la resistividad de una muestra es la caída de potencial que tiene lugar en la entrecara de los contactos eléctricos, en los cables y la propia fuente de alimentación, al pasar la corriente. Una forma común de minimizar este problema es utilizando el método de las cuatro puntas. Por ejemplo, para medir la conductividad en un cilindro, tal y como se describe en el esquema de la Ilustración 33, deberemos de realizar cuatro contactos eléctricos, dos para el flujo de corriente y otros dos para medir el voltaje. De esta forma, la caída de potencial en las sondas de voltaje es despreciable, al transportar éstas una corriente muy pequeña.

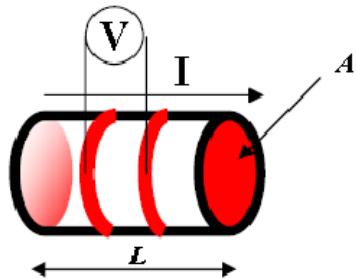


Ilustración 33: Esquema del método de las cuatro puntas en un cilindro. El método se puede aplicar también a otras topologías.

Así pues, al introducir una corriente DC conocida por los dos extremos de la muestra, si medimos la diferencia de potencial entre las otras dos puntas, a través de la ley de Ohm ($V=IR$) podemos calcular la resistencia R . Una vez obtenida la resistencia eléctrica, obtenemos la resistividad mediante la siguiente expresión:

$$\rho = RA/L$$

donde R es la resistencia de la muestra, A el área de la sección transversal al paso de la corriente y L la longitud entre los electrodos.

Para realizar las medidas de resistividad eléctrica en DC se ha empleado una fuente de corriente 220 Keithley Programmable y un microvoltímetro Hewlett Packard 34401A. En la Ilustración 34 se muestra el montaje de una de las muestras para la medida de resistividad.

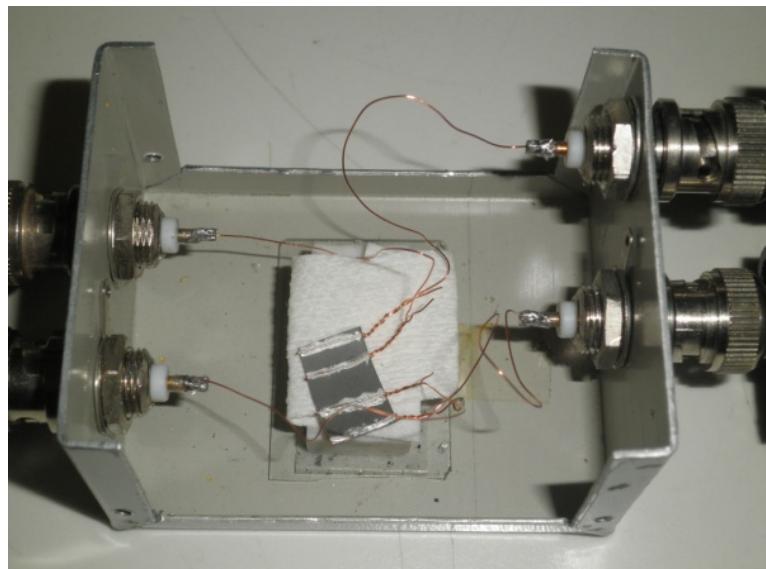


Ilustración 34: Montaje para la medición de la resistividad de un ánodo.

D. Indices de los Anexos

D.1. Indice de Ilustraciones

Ilustración 1: Concentraciones de CO ₂ en la atmósfera durante los últimos 10.000 años. Fuente: (37).	41
Ilustración 2: Contaminantes específicos, media del tiempo de permanencia en la atmósfera Fuente: (37).	41
Ilustración 3: Adaptado de Acumentrics Corporation (39).	42
Ilustración 4: Esquema de funcionamiento de una SOFC. Si bien las disociaciones del O ₂ y del H ₂ se producen ya en el cátodo y el ánodo, respectivamente, se ha obviado esto en el dibujo, para una mayor claridad.	42
Ilustración 5: En el cátodo tiene lugar la reducción electroquímica del oxígeno que pasa a través de la membrana de electrolito, por un mecanismo de vacantes, al ánodo. En el ánodo tiene lugar la oxidación del hidrógeno, el cual es provisto puro o por el reformado de gas natural u otro hidrocarburo.	45
Ilustración 6: Mecanismos de pérdidas asociados al funcionamiento de una celda de pila de combustible. (Fuente: (7)).	50
Ilustración 7: Esquema del modelo de doble capa propuesto por Stern.....	51
Ilustración 8: Reómetro rotacional Haake Mars con sistema de control de temperatura del ensayo.	52
Ilustración 9	53
Ilustración 10	53
Ilustración 11	54
Ilustración 12	54
Ilustración 13	55
Ilustración 14	55
Ilustración 15	56
Ilustración 16	56
Ilustración 17	57
Ilustración 18	57
Ilustración 19	58
Ilustración 20	58
Ilustración 21: Comparativa de la viscosidad de distintas suspensiones con X% de dispersante, Y% de sólidos en volumen y un tamaño medio de partícula de unos Z nm o µm.	59
Ilustración 22: Cinta realizada por tape-casting, con problemas de ajuste en la suspensión.	59
Ilustración 23: Corte de una muestra con disco de diamante.	65
Ilustración 24: molde con muestras para embutir en resina.	65
Ilustración 25: Pulidora en funcionamiento.....	65
Ilustración 26: Extremo de ánodo elaborado con un 50% de compresión. Se aprecia la falta de unión en el borde de la lámina debido a irregularidades en el grosor de los bordes del sandwich en verde, lo que contrasta con la inexistencia de una unión visible entre capas en cuanto nos alejamos del extremo.....	66

Ilustración 27: Defecto en ánodo fabricado con un 65% de compresión. El defecto no es debido a un problema de unión entre las capas laminadas. Se puede ver que el cambio de tono entre la lámina de NiO 50% y la NiO 60% queda ligeramente a la izquierda del defecto y no en su superficie.....	66
Ilustración 28: Esquema del funcionamiento de un SEM.	67
Ilustración 29: Diagrama de un SEM.	67
Ilustración 30: Prueba de laminado realizada con un 70% de compresión. Extremo de la muestra en el que se aprecia un defecto en la unión en punto de cambio de grosor al laminar.....	68
Ilustración 31: Detalle del defecto de la Ilustración 30.....	68
Ilustración 32: Detalle en donde se puede apreciar la porosidad abierta del cermet.....	68
Ilustración 33: Esquema del método de las cuatro puntas en un cilindro. El método se puede aplicar también a otras topologías.....	69
Ilustración 34: Montaje para la medición de la resistividad de un ánodo.....	69

D.2. Indice de esquemas

Esquema 1: Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. (40).....	43
Esquema 2: Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. (40).....	44
Esquema 3: Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. (40).....	45
Esquema 4: Resultados de las mediciones de densidad por el método Arquímedes en muestras sin reducir.....	61
Esquema 5: Resultados de las mediciones de densidad por el método Arquímedes en muestras reducidas.....	62
Esquema 6: Resultados de los ensayos a flexión de muestras sin reducir, según ASTM 1161-02c. 63	
Esquema 7: Resultados de los ensayos a flexión de muestras reducidas, según ASTM 1161-02c.. 64	